



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# Mémoire

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de

**Master en Chimie**

Spécialité: Système Macromoléculaire et leurs Applications

Par

**BOUZID Soumia**

Sur le thème

---

## **Détermination de la constante de temps de gonflement de réseaux de polymères interpénétrés**

---

Soutenu publiquement le 20 Juin 2016 à Tlemcen devant le jury composé de

M <sup>me</sup> ABDOUNE Fatima Zahra	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mr DALI-YOUCHEF Boumédiène	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr BOUDRAA Kamel Eddine	Maître de Conférences A	Université de Saida	Encadreur

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chetouane*



# Remerciement

*J'aimerais en premier lieu remercier mon Dieu Allah qui m'a 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-BEKR BELKAID-Tlemcen, sous la direction de Mr K. Boudraamaître de conférences à l'Université de SAIDA que je tiens à remercier infiniment pour ses précieux conseils et critiques.*

*De même, je remercie Madame F. Z. ABDOUNE, maître de conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté la présidence de ce jury.*

*Je remercie également Monsieur B.DALI-YOUCHEF maître de conférences à l'Université de Tlemcen, d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les membres du laboratoire de macromolécules et tous ceux qui m'ont aidé.*



# *Dédicaces*

❖ *Mes parents que dieu me les garde.*

❖ *à mes très chers frères.*

❖ *à mes tantes, oncles, cousine et à toute ma famille.*

❖ *à tous ceux qui porte le nom : Bouzid et Bougarn.*

❖ *à tous mes amis que je connais ou que j'ai connus durant ces deux  
dernières années.*

❖ *à tous ceux qui travaillent pour le bien de l'humanité.*

## Liste des figures

### Chapitre I : Bibliographie

Figure1 : a: homopolymère, b: copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé.....	06
Figure 2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	06
Figure 3 : Copolymères greffés .....	06
Figure4: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	07
Figure4: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	07
Figure 6 .1 : Interaction de type « association .....	11
Figure 6 .2 : Interaction de type « transition de phase .....	11
Figure 6.3 : liaisons covalentes.....	12
Figure7 : synthèse d'IPNs par la méthode séquencée.....	14
Figure 8 : synthèse d'IPNs par la méthode in situ.....	14

### Chapitre II : Synthèse des réseaux de polymères et étude de gonflement

Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement.....	24
Figure II.2 : dispositif UV contenant la source lumineuse.....	25
Figure II.3 : Agitateur magnétique utilisé.....	25
Figure II.4 : Dispositif FTIR utilisé.....	27
Figure II.5 : Spectre infrarouge du mélange n-ABu/0.5% HDDA.....	28
Figure II.6 : Spectre infrarouge du mélange n-EHA/0.5% HDDA.....	29
Figure II.7 : Spectre infrarouge de la bande 810 cm <sup>-1</sup> du mélange PolyABu/HDDA.....	30
Figure II.8 : Spectre infrarouge de la bande 1637 cm <sup>-1</sup> du mélange PolyABu/HDDA.....	31
Figure II.9 : Spectre infrarouge de la bande 810 cm <sup>-1</sup> du mélange PolyEHA/HDDA.....	32
Figure II.10 : Spectre infrarouge de la bande 1637 cm <sup>-1</sup> du mélange PolyEHA/HDDA.....	32
Figure II.11 : Taux de conversions des différents monomères en fonction du temps.....	33
Figure II.12 : Balance utilisée pour l'étude du gonflement.....	34
Figure II.13 : Gonflement du réseau PolyEHA dans la solution contenant le mélange n-ABu/HDDA.....	35

<b>Figure II.14</b> : Gonflement du réseau PolyABu dans la solution contenant le mélange n-EHA/HDDA.....	36
--	----

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>Figure III.1</b> : Courbes théoriques obtenues pour le réseau PolyABu gonflé dans la solution contenant le mélange n-EHA/HDDA.....	40
---	----

<b>Figure III.3</b> : Evolution de la constante du temps de gonflement avec le taux de réticulation.....	42
--	----

<b>Figure III.4</b> : Illustration de la taille des mailles du réseau.....	43
--	----

## **Liste des tableaux**

### **Chapitre I Bibliographie**

**Tableau (V.1, n ° 1):** Les premiers brevets sur les IPNs.....15

### **Chapitre II Synthèse des réseaux de polymères et étude de gonflement**

**Tableau II.1 :** Matériaux utilisés en vue de la synthèse des réseaux de polymères.....23

**Tableau II.2 :** tableau récapitulatif des mélanges préparés.....26

**Tableau II.3 :** Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges.....29-30

### **Chapitre III Résultats et discussions**

**Tableau III.1 :** Les différents paramètres extraits à partir de l'équation (III.2).....41

**Figure III.2 :** Courbes théoriques obtenues pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le mélange n-ABu/HDDA.....41

**Tableau III.2 :** Les différents paramètres extraits à partir des équations (III.3) et (III.4).....44

# *SOMMAIRE*

# *Introduction générale*

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant, ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Un Réseau Interpénétré de Polymères (RIP ou en anglais Interpenetrating Polymer Network IPN) est défini comme étant une combinaison intime de deux polymères, tous les deux sous forme de réseaux, au moins l'un d'eux est synthétisé en présence immédiate de l'autre. La synthèse de cette nouvelle classe de matériaux permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ.

L'étude du gonflement d'un réseau de polymère réticulé par un solvant de bas poids molaire est intéressante à plus d'un titre. Sur le plan fondamental, le gonflement ne dépend pas seulement de la nature chimique et de la compatibilité des constituants du mélange mais aussi de l'architecture du réseau et la méthode de préparation pour maîtriser ses performances dans des applications concrètes et éventuellement mettre au point une stratégie d'amélioration de la quantité du produit.

Le travail entrepris vise dans un sens à développer et à caractériser des réseaux de polymères « idéaux » en absence de solvants, et puis étudier les interactions polymère / solvant qui dépendent des propriétés physiques et chimiques du réseau.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présentons les polymères de façon générale, puis nous introduisons le concept des réseaux de polymères et les réseaux de polymères interpénétrés et décrivons quelques propriétés de tels matériaux. En second lieu, nous donnons un bref aperçu sur les techniques expérimentales utilisées en vue de la caractérisation de nos échantillons de polymères.

Le deuxième chapitre traite une étude de gonflement des réseaux de polymères élaborés par photo-polymérisation dans des solvants anisotropes. Une attention particulière est portée sur la conversion des monomères de l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier. Une étude de cinétique de gonflement en fonction du temps de ces réseaux est également analysée avec une technique de mesure spéciale nous permettant ainsi de comprendre les interactions du type Polymère/Solvant.

Le troisième chapitre donne une exploitation théorique des différents résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent avec un modèle théorique adéquat.

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

# *Chapitre I*

## **Bibliographie**

## I. Les polymères<sup>[1]</sup>

### I.1 Définition

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

Les polymères, sont formés de très grosses molécules (jusqu'à des centaines de milliers d'atomes) se présentant sous forme de chaînes reliées entre elles par des liaisons de faible intensité.

Ces chaînes se forment par polymérisation c'est à dire. par adjonction de petites unités (**monomère**) les unes aux autres.<sup>[2]</sup>

### I.2 Les types de polymère

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être au moins partiellement, cristallisés.

On peut classer les polymères suivant leur :

#### I.2.1 Les types de chaîne :

Les différents arrangements de molécules sont possibles (linéaire, branché et réticulé), on peut définir les structures comme suit:

**A. Linéaire :** Structure monodimensionnelle, longue et flexible (Thermoplastiques).

Dans la structure linéaire les polymères en chaîne linéaire sont exclusivement issus de monomères di-fonctionnels donc les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères et on distingue dans ces structures les types suivant :<sup>[3]</sup>

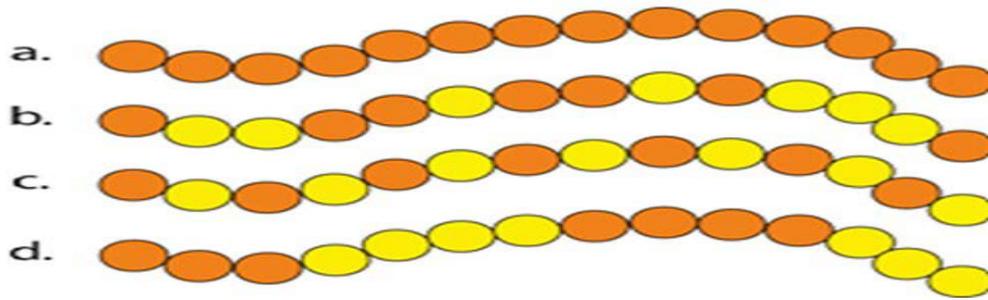
**Homopolymère:** Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un seul type de monomère (-M1-M1-M1-M1-).

**Copolymère:** Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un arrangement de deux ou plusieurs types de Monomères.

**Copolymères Alternés :** -M1-M2-M1-M2-M1-M2-

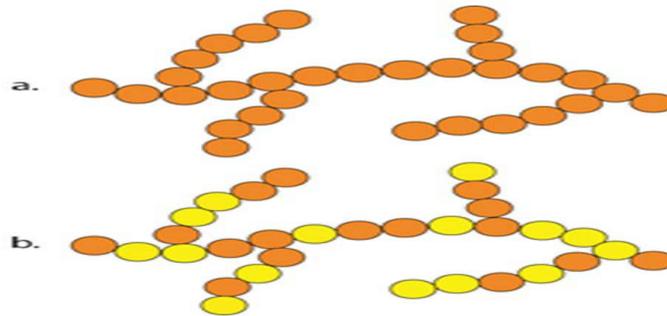
**Copolymères Blocs :** -M1-M1-M1-M2-M2-M2-

**Copolymères Statistiques :** -M1-M1-M2-M1-M2-M1-



**Figure1** :(a: homopolymère, b: copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)

**B. Branché** :dans la structure branchée (ou ramifiée) les chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

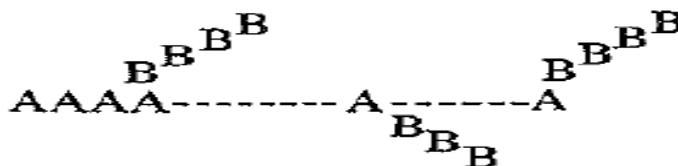


**Figure 2** : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

Le Branchement de molécules est possible sur les monomères d'une chaîne de fonctionnalité supérieure à 2 (Fonctionnalité = Nombre de liaisons possibles ou libres) qui a une influence importante sur les propriétés de ces polymères, donc on distingue deux types pour cette structure :

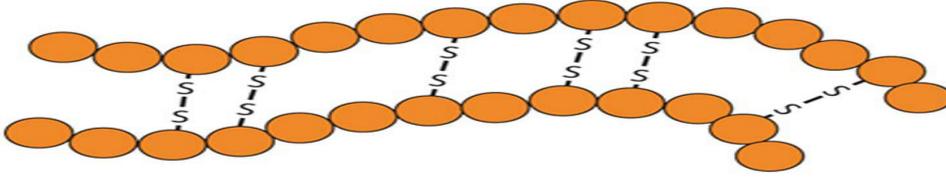
**Homopolymère**: Les chaînes moléculaires contiennent des chaînes ramifiées de même motif monomère.

**Copolymères greffés** : Des branches formées par l'unité structurale B peuvent se greffer sur un tronc d'unités A alignées.



**Figure 3** : Copolymères greffés

**C. Réticulé :**La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une Polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.



**Figure4:** Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

Il existe deux manières de former un polymère réticulé :

-En initiant une polymérisation à partir d'un grand nombre de monomères qui contiennent 3 groupes fonctionnels ou plus.

-En réticulant un polymère à structure linéaire ou branchée via une opération de réticulation.

En ajoutant un agent réticulant.

### ***1.2.2 Structure des polymères :***

Il existe plusieurs grandes catégories de polymère :

**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.



**Figure 5 :** Polymère amorphe avec des cristallites<sup>[2]</sup>

## **II. La photo-polymérisation<sup>[1]</sup>**

## **II.1 Définition :**

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

L'activation photochimique est l'une méthode 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 du polymère que cette technologie, très flexible alliée a un cout d'exploitation relativement faible, a connu son développement industriel le plus important.

## **II.2 Avantage :**

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 et n'utilise aucun solvant, la réduction de l'émission de produits polluants.

## **II.3 Photo amorceur :**

### ***II.3.1 Définition :***

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

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-initiateurs de Type 2 subit une réaction biomoléculaire ou l'état excité de la photo-initiateur interagit avec une seconde molécule (un co-initiateur) pour générer des radicaux libres.

### ***II.3.2 Les critères d'une photo amorceur :***

Pour être efficace, une photoamorceur doit satisfaire un certain nombre de critères :

- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée, en générale une lampe à vapeur de mercure.
- Les états excités singuliers et triples 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 .

### III. La synthèse des polymères :

La polymérisation est la synthèse pour l'élaboration du polymère. Il y a deux types de polymérisation : la polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique) et la polycondensation.

#### III.1 Polymérisation radicalaire :

Un photo-amorceur 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. 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. 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.

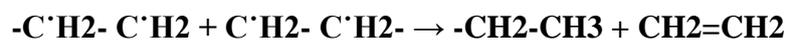
**L'amorçage**  $A+h\nu \rightarrow 2R^{\cdot}$

$R^{\cdot} + M \rightarrow M^{\cdot}$

**La propagation**  $M_n + M^{\cdot} \rightarrow M_{n+1}^{\cdot}$

**La terminaison**  $M_n^{\cdot} + M_m \rightarrow M_{n+m}$

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



#### III.2 Polycondensation:<sup>[4]</sup>

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau,

un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

### **03 types de réaction de polycondensation sont distingués :**

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

## **IV. Réseaux de polymère<sup>[5]</sup>**

### **IV.1 Les réseaux de polymères :**

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomère multifonctionnels, dans le cas de monomère di fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant ; ils 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.

### **IV.2 Les gels de polymères .<sup>[6]</sup>**

Un liquide de composition donnée peut devenir un gel de plusieurs manières, qui diffèrent par la connectivité et par la répartition spéciale des unités du gélifiant.

Une fois la connectivité établie, le gel reste néanmoins libre d'explorer toutes les configurations qui sont autorisées par cette connectivité. C'est cette exploration limitée des configurations accessibles qui détermine les valeurs des propriétés macroscopiques du gel.

Les gels sont des systèmes qui peuvent gonfler en absorbant un liquide et en même temps résister à l'écoulement, cependant le gonflement ainsi que la quantité de solvant absorbée dépend du type de jonctions. Les gels formés des macromolécules associées via des jonctions temporaires ont un comportement qui change qualitativement suivant le nombre ou la force de ces jonctions.

La connexion entre chaînes polymère peut être de deux sortes, permanente (liaison covalentes) ou réversible (liaison hydrogènes, interaction de type van der Waals, enchevêtrements ...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels physiques et les gels chimiques.

### IV.2.1 Gels physiques :

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui de la solution aqueuse de gélatine.

Les connexions appelées nœuds de réticulation sont dans le cas des gels physiques non permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, en induisant une réversibilité de la gélification. Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures :

#### Interaction de type « association »<sup>[7]</sup>

- Interactions coulombiennes
- Dipôle / dipôle
- Van der Waals
- Liaisons H

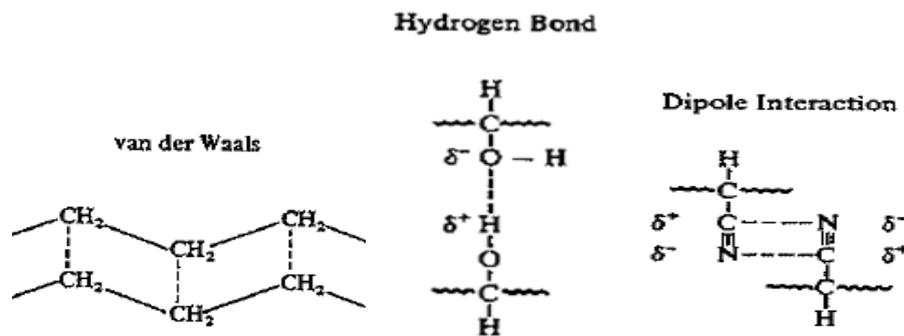


Figure 6.1 : Interaction de type « association »

#### Interaction de type « transition de phase »

- Interactions de type colloïdales
- Zones cristallines ou vitreuses
- Enchevêtrements

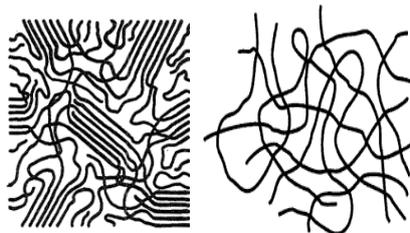


Figure 6.2 : Interaction de type « transition de phase »

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et ce caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant

une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs.<sup>[6]</sup>

#### IV.2.2 Gels chimiques :

Par opposition aux gels précédents, les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique ...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, l'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation.

#### Primary Covalent

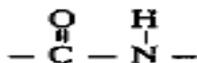


Figure 6.3 : Liaisons covalentes

## V. Réseaux de polymères interpénétrés (IPN)

### V.1 Introduction :

Un réseau polymère interpénétrant, IPN, est défini comme un mélange de deux ou plusieurs polymères dans une forme de réseau, au moins une de ce qui est synthétisée et / ou réticulés en présence immédiate de l'autre (s). Un IPN peut être distinguée de mélanges de polymères, de blocs, ou des greffes de deux façons: un IPN gonfle, mais ne se dissout pas dans les solvants, et fluage et flux sont supprimées.<sup>[8]</sup>

### V.2 Définitions :

Un réseau de polymère interpénétré (IPN) est défini comme une combinaison de deux polymères qui ont les deux caractéristiques suivantes: d'une part, l'un des polymères doit être synthétisé ou réticulés en présence immédiate de l'autre, et d'autre part la combinaison fournit la possibilité de produire efficacement les systèmes polymères multi-composants avancés avec des profils de propriétés nouvelles. Récemment, IPN ont gagné l'acceptation répandue dans les applications industrielles et IPN récents montrant la possibilité d'une plus large gamme d'applications apparaissent chaque jour. Les études d'hydrogels sont intéressantes non seulement d'un point de vue chimique, mais ils sont également utilisés dans les produits pharmaceutiques, la transformation des aliments, de la biochimie, de la biologie et de la médecine.

### V.3 Méthode de synthèse : <sup>[9]</sup>

Il y a plusieurs sortes d'IPN:

**IPNs séquentiels** : Premièrement, le réseau I de polymère est synthétisé. Puis on gonfle dans un mélange constitué du monomère II, d'un agent réticulant et d'un activateur (photoamorceur par exemple) et polymérise in situ.

**IPNs Simultanés** : Les monomères et/ou les pré-polymères, les agents réticulants et les activateurs sont mélangés. Il se produit une polymérisation simultanée par l'intermédiaire de réactions non interférentes entre elles.

**IPNs Latex** : Une graine enchevêtrée de Latex du polymère I est synthétisée en premier. Puis le monomère III, l'agent réticulant et l'activateur sont ajoutés, généralement sans nouvel agent tensioactif. Si le mélange du monomère II est ajouté rapidement, le gonflement du polymère I par le monomère II est alors favorisé, avec une très grande interpénétration.

**IPNs Gradient** : Dans ce cas-ci, la composition globale ou la densité de réticulation du matériel change d'un endroit à un autre au niveau macroscopique. La seule méthode de préparation de ces matériaux implique le gonflement partiel du réseau I par le mélange du monomère II, suivi de polymérisation rapide avant que l'équilibre de diffusion ait lieu. Des films peuvent être faits avec le réseau I prédominant sur une face, et le réseau II sur l'autre face avec une composition en gradient existant dans tout l'intérieur.

**IPNs thermoplastiques** : Quand les réticulations physiques plutôt que les réticulations chimiques sont utilisées, les matériaux peuvent couler à des températures élevées. En tant que tels, ils sont des hybrides entre les mélanges de polymères et d'IPNs. De telles réticulations impliquent généralement des blocs copolymères, des ionomères, et/ou la semi-cristallinité.

**Semi IPNs (SIPN)** : Ce sont des compositions où un ou plusieurs polymères sont réticulés, et un ou plusieurs polymères sont linéaires ou branchés.

### V.4 Modes de synthèse : <sup>[10]</sup>

Plusieurs modes de synthèse des IPNs sont envisageables, le seul impératif étant qu'aucune interférence n'existe entre les deux mécanismes de réticulation pour obtenir une architecture finale contrôlée.

#### V.4.1 Synthèse séquentielle :

Lors d'une synthèse séquentielle (figure 7), un premier réseau est d'abord préparé. Il est ensuite gonflé avec les précurseurs du second réseau dont la formation est ensuite déclenchée au sein du premier réseau.

Polymérisation



monomère Polymérisation



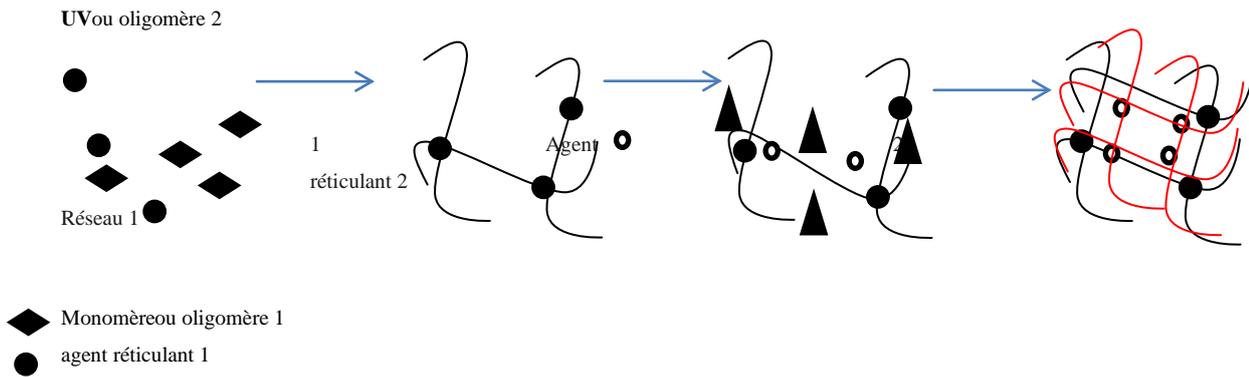


Figure 7 : Synthèse d'IPNs par la méthode séquentielle

Le gonflement du premier réseau par précurseurs du second réseau (monomère, agent réticulant, amorceur et / ou catalyseur) impose généralement la morphologie finale d'IPN, gent et al. ont montré que les premières chaînes formées sont fortement gonflées, réduisant la miscibilité des polymères réticulés. Cet effet peut être réduit en utilisant des monomères de la masse molaire élevée.

#### V.4.2 Synthèse *in situ* « simultanée »

Lors d'une synthèse *in situ* (figure 8) les précurseurs des deux réseaux sont initialement mélangés et les réactions de polymérisation / réticulation conduisant à leur formation sont déclenchées simultanément ou non.

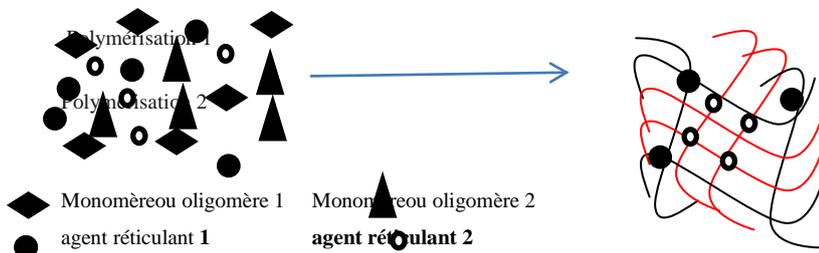


Figure 8 : Synthèse d'IPNs par la méthode *in situ*

Les mécanismes de formation des deux doivent être différents au risque d'obtenir un réseau de copolymère ou co-réseaux. Toutefois, dans certains cas très particuliers, les deux réseaux partenaires peuvent être synthétisés suivant le même mécanisme de polymérisation. Par exemple, derrough et al. ont synthétisé deux réseaux indépendants selon un processus radicalaire, à partir de monomères diacryliques et diallyliques de réactivités très différentes et de deux amorceurs thermiquement sélectifs. Les monomères diacryliques étant 100 fois plus réactifs que les dérivés allyliques, le 2,2-azobisisobutyronitrile (ABIN) amorce leur polymérisation à 50°C mais est inerte vis-à-vis de monomères diallyliques.

L'augmentation de la température à 90°C provoque ensuite la décomposition du peroxyde de benzoyle (POB) et la polymérisation des monomères diallyliques formant le second réseau.

Les réseaux étant préparés l'un après l'autre, la synthèse des IPNs est qualifiée de « in situ » séquentielle. Lorsque les formations des deux réseaux ont lieu plus ou moins en même temps, donc selon des réactions de polymérisation de natures différentes, la synthèse des IPNs est appelée in situ simultanée. Suivant l'ordre dans lequel les réseaux sont synthétisés dans les IPNs, la morphologie finale du matériau peut être très différente.

### V.5 Histoire d'IPN

Malgré que le domaine d'investigation des IPNs soit assez récent par rapport à celui des mélanges de polymères, des blocs de polymères et les polymères greffés, la littérature indique que les IPNs ont été inventés à plusieurs reprises, un bref sommaire est donné dans le tableau ci-dessous.

N°	Polymère1	Polymère2	Application	Inventeur	N° brevet
1	Phenolformaldehyde	Caoutchouc Naturel	Durcir les disques de phonographe	J. W. Aylsworth	U.S. Pat., 1,111,284 ;1914
2	Caoutchouc Naturel	PVC	Matières Plastiques	H. Hopff	Ger.Pat., 623,351; 1935
3	Poly (methylméthacrylate)	PMMA	Lissez les plastiques apprêtés	J. J. P. Staudinger et H. M. Hutchinson	U.S.Pat., 2,539,377; 1951
4	Réseaux chargés positivement	Réseaux chargés négativement	Résines d'échange ioniques	G. S. Solt	Br.Pat., 728,508; 1955

Tableau (V.1, n° 1): Les premiers brevets sur les IPNs

La première invention de ce genre était par Aylsworth en 1914, qui était dans le temps le chimiste en chef de Thomas A. Edison. Il était également un inventeur indépendant, travaillant à mi-temps dans son propre laboratoire.

Pendant ces années, Edison avait commuté du disque du phonographe de type cylindre au type plateau. Ce dernier était fait du nouveau matériau le phenol-formaldehyde, juste (inventé par Leo Baekeland). Le problème avec ce matériau était sa fragilité, Par conséquent, les nouveaux plateaux requis être très épais. La solution d'Aylsworth était de faire un mélange du caoutchouc naturel et du soufre qui sous chauffage forment un réseau. Puisque les

compositions du phénol-formaldéhyde sont fortement réticulées, la composition globale était un IPN simultanée.

En 1935, Dr Heinrich Hopff fait breveter deux avancées majeures dans la polymérisation d'émulsion et la formation de latex.

Staudinger et Hutchinson sont intéressés par l'inégalité des nouveaux plastiques polymérisés dans des moules. Ils ont remarqué que malgré que les plastiques fussent claires, les objets situés derrière semblaient tordus. Ils ont commencé par le PMMA réticulé et ont ajouté le même mélange du même monomère qu'avant et ont polymérisé le tout *in situ* : ceci a conduit à un homo-IPN. L'intention était celle en étirant le réseau de polymère I par l'intermédiaire de l'action de gonflement du mélange du monomère II que le caractère onduleux extérieur serait réduit, améliorant ainsi les caractéristiques visuelles pour des fenêtres, etc. Il est à noter que J.J.P. Staudinger était le fils d'Hermann Staudinger qui a émis l'hypothèse de la macromolécule en 1920.

En 1955, Solt découvrit qu'un IPN avec deux réseaux, l'un chargé positivement et l'autre négativement, produit une résine d'échange d'ions.

Le terme IPN fut introduit pour la première fois par J. R. Millar, qui étudia les homo-IPNs, là où les réseaux de polymères sont composés du polystyrène réticulé avec le divinylbenzène. Il prépara une série de ces IPNs en laissant le premier réseau du polystyrène réticulé absorber une quantité du mélange du monomère de styrène et de 50% de solution de DVB-Toluène, et polymérisa les monomères absorbés en présence du premier réseau. Il trouva une petite augmentation dans la densité du réseau résultant qui est défini comme IPN.

Shibayama et Suzuki, étudient les propriétés viscoélastiques de quelques homo-IPNs de Polystyrène préparés de la même manière que ceux de Millar, mais ils ne trouvent pratiquement pas de différence en densité entre le réseau polystyrène contrôlé et l'IPN. Par contre, ils trouvent que la densité des enchevêtrements est plus grande dans l'IPN. Ils expliquent cette augmentation dans la densité d'enchevêtrement par l'entrelacement due à la superposition des deux réseaux. Ils trouvent une augmentation du module d'élasticité, une diminution dans la tendance de gonflement, tandis que la  $T_g$  et les propriétés viscoélastiques dans la région de transition verre-caoutchouc n'ont pas vraiment changé.

Un grand nombre de nomenclatures d'IPNs a été introduit par la suite, un simple plan est basé sur la morphologie, la topologie et la méthode de synthèse. Suivant ce plan, la majorité des exemples des S-IPNs sont des IPNs séquentiels. Ces réseaux sont formés par la méthode de gonflement décrite auparavant, c'est-à-dire, ils sont appelés séquentiels lorsqu'un réseau est

entièrement polymérisé et réticulé tandis que l'autre est en solution réactive du deuxième monomère qui permet de gonfler le réseau I.

Depuis 1969, le concept d'IPNs contenant deux polymères, ou plus, chimiquement différents fut développé. Frisch et al., ont produit un Latex IPN (LIPN) en mélangeant le polyuréthane avec un polyacrylate, synthétisés de deux manières différentes ; le polyacrylate réticulé par un processus de radical libre et le polyuréthane réticulé par un processus thermique.

Depuis et jusqu'en 1979, il y'avait eu environ 125 papiers écrits sur les IPNs. Aujourd'hui il y'a environ 400 documents édités chaque année sur ce type de matériau.<sup>[9]</sup>

## **VI- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)<sup>[11]</sup>**

### **VI.1 Généralités**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 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. C'est en outre une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- en IRTF, toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en IRTF.

- Les ouvertures des faisceaux utilisés en IRTF sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit. Compte tenu de ces deux propriétés de l'IRTF, il est possible d'enregistrer l'ensemble du spectre IR ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) en 20 ms environ avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **VI.2 Appareillage, préparation d'échantillon et paramètres d'enregistrement**

Durant notre étude nous allons utiliser un IRTF, IFS 66 de la société Bruker, qui permet à la fois d'enregistrer des spectres ponctuels ainsi qu'une série des spectres en fonction du temps pour un matériau donné. Pour les poudres, les échantillons ont été préparés à une faible proportion dans le KBr (2-3 mg dans 100 mg du KBr) sous forme d'une pastille. Pour le

mélange argile/polymère, les échantillons ont été préparés sur une pastille de  $\text{BaF}_2$  sous forme d'un film de faible épaisseur (24  $\mu\text{m}$ ).

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes : détecteur MCT, le nombre de scans est 8 avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### VI.3 Intérêt

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En évaluant l'aire d'une bande de vibration on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons. De même si on a une composition constante il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Au cours de notre étude la FTIR nous permettra de caractériser qualitativement et quantitativement les argiles avant et après modification chimique.

## VII. La photopolymérisation

La Technologie "UV-Curing" repose sur le principe des polymérisations photoamorcées, soit la transformation d'une résine liquide en un matériau polymère insoluble sous l'irradiation d'une source lumineuse (dans ce cas, le rayonnement ultra-violet).

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. On dispose en effet d'un processus ultrarapide, transformant quasi-instantanément (en moins d'une seconde) un ensemble de molécules monomères en un matériau polymère (réseau tridimensionnel). La sélectivité spatiotemporelle du procédé permet en outre de polymériser uniquement les zones éclairées. Enfin, 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 et n'utilise aucun solvant, d'où la

réduction de l'émission de produits polluants. La technologie de séchage UV des peintures est ainsi 10 à 1 000 fois plus rapide que le séchage thermique traditionnel. Sachant qu'en 2010, les procédés de revêtement devront, dans le cadre de la directive européenne 1999/ 13/ CE, réduire de 57% leurs émissions de solvants et composés organiques volatils (COV), majorité de secteurs du traitement de surface, notamment les fabricants et applicateurs de peinture, se trouveront obligés de remplacer leurs procédés de polymérisation thermique conventionnels par des technologies sans solvant.

La photopolymérisation réticulante 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, la microlithographie et le traitement de surface de matériaux par des revêtements protecteurs. Une résine photoréticulable est constituée d'un monomère ou d'un oligomère possédant plusieurs fonctions polymérisables et d'un photoamorceur qui libère des espèces actives lors de l'exposition à la lumière (radicaux libres ou acide protonique). L'un des points communs à tous les systèmes photopolymérisables actuellement employés réside dans la rapidité du processus qui se déroule en une fraction de seconde sous illumination intense. Il est en général difficile de suivre quantitativement ces réactions ultrarapides en vue de déterminer les paramètres cinétiques fondamentaux. La spectroscopie infrarouge résolue dans le temps (RTIR) [inventée par Prof C.Decker en 1988] est à l'heure actuelle la seule méthode qui permette d'enregistrer en continu l'évolution du taux de conversion en fonction de la durée d'exposition dans une échelle de temps inférieure à la seconde [2]. L'influence des facteurs chimiques (photoamorceur, monomère, additifs) et physiques (intensité lumineuse, température) sur la cinétique de polymérisation a ainsi pu être étudiée pour divers types de monomères

### **VIII. Gonflement d'un réseau élastomère<sup>[1]</sup>**

Le gonflement est une des propriétés les plus intrigantes d'un gel. Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme font les molécules non réticulées. Or, les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons permanentes entre les chaînes. Il va s'en suivre une compétition entre les forces tentant à disperser les chaînes et les forces tendant à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre, c'est-à-dire sans étirage. Dans ce manuscrit, nous sommes intéressées au gonflement dans des solvants nématiques. Le

degré de gonflement à l'équilibre dépend de l'architecture du réseau et de l'affinité du réseau pour le solvant. L'élastomère sec plongé dans un bon solvant se met à gonfler. Il absorbe le solvant jusqu'à atteindre un volume d'équilibre qui peut être plusieurs centaines de fois supérieur à son volume initial.

Le gonflement de gel est souvent introduit en termes de pression de gonflement, ce dernier se compose d'une partie osmotique  $\pi_{osm}$ , et une partie élastique  $\pi_{el}$ .

$$\pi = \pi_{osm} + \pi_{el}$$

En raison de la concentration élevée en polymère dans le réseau, une pression osmotique entre le solvant à l'extérieur et à l'intérieur du gel est produite. Cette pression osmotique entraîne les molécules du solvant à l'intérieure du réseau, ce qui conduit à l'augmentation de son volume.

La différence majeure entre un réseau gonflé et une solution de polymère est que les réseaux sont limités dans leur capacité de disperser en raison des liens permanents entre les chaînes. Néanmoins, le réseau essayera d'étendre aussi loin que possible par des quantités appropriées du solvant absorbé, cette dilation entraîne une déformation du réseau, la réaction élastique est exprimée comme  $\pi_{el}$  et agit contre le gonflement. Tant que le  $\pi$  est positif, le réseau gonflera mais il se rétrécira pour des valeurs négatives de  $\pi$ .

Si  $\pi=0$ , l'équilibre de gonflement est atteint, caractérisé par un degré d'équilibre de gonflement. Au commencement la contribution de mélange domine la pression de gonflement, car la concentration en polymère dans le gel est encore élevée. Dès que le gonflement commence, la concentration en polymère diminue en fur et à mesure, ainsi sa contribution devient moins importante et entre temps, la force élastique augmentera progressivement en raison d'étirement des chaînes. En excès du solvant, le gel continuera à absorber le solvant jusqu'à ce que les forces élastiques dans les chaînes équilibrent avec la pression d'extérieur.

### VIII.1 Degré de gonflement :

L'état de gonflement est généralement caractérisé par le degré de gonflement,  $Q$  est défini comme le quotient du volume final (gonflé)  $V_f$  et initial (sec)  $V_i$ .

$$Q = V_f / V_i$$

plus le solvant est absorbé par le gel et plus Le degré de gonflement augmente.

Cependant, l'absorption est limitée par un maximum, nommé degré d'équilibre de gonflement  $Q_{eq}$ . Pour le gonflement libre,  $Q_{eq}$  est atteint quand la pression de gonflement est égale zéro et dépend des caractéristiques de réseau et de l'interaction entre le solvant et le réseau.

Ce taux de gonflement peut être utilisé pour caractériser le nombre de monomère entre les points de réticulation  $N_c$  et donner ainsi une évaluation de la masse molaire entre ces points.

# *Chapitre II*

**Synthèse des réseaux de polymères et  
étude de gonflement**

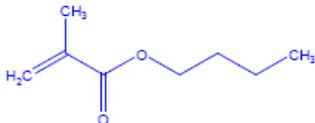
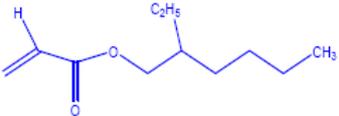
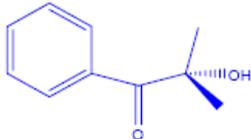
## II. 1 But du travail :

Dans ce chapitre, on met l'accent sur la méthodologie de préparation des échantillons. La conversion des bandes acrylates a été vérifiée par la technique de spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR) en fonction de la dose de rayonnement. La compatibilité qui existe entre les deux réseaux de polymères est investie en étudiant le gonflement de chaque réseau dans la solution réactive (Solvant) contenant le mélange monomère/Agent réticulant. L'exploitation des résultats de gonflement à l'équilibre et de la cinétique de gonflement sous différentes conditions nous permettra de déduire des informations très utiles pour la compréhension des interactions réseau de polymère/solvant.

## II. 2 Synthèse des réseaux de polymères (PolyEHA et PolyABu)

### II. 2. 1 Monomères utilisés :

Les monomères choisis pour cette étude sont le n-Butyle acrylate (ABu) et le 2-ethyl-hexylacrylate (EHA) de chez Aldrich avec une pureté de 99% et 98% respectivement. L'agent réticulant 1.6-Hexanedioldiacrylate (HDDA) est fourni par CrayValley (France). Le 2-hydroxy- 2-méthyl-1-phenyl-propane-1 (DAROCUR 1173) de Ciba-Geigy est utilisé comme un photo-amorceur.

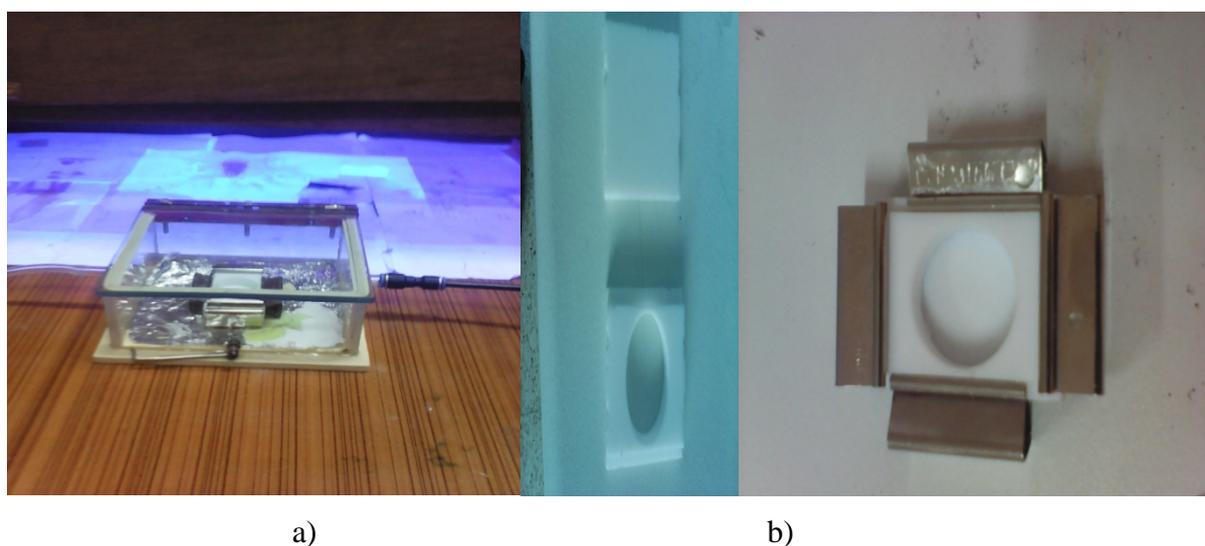
<i>Nom</i>	<i>Masse (g/mol)</i>	<i>Formule chimique</i>
n-butyl-acrylate (ABu)	128,17	
l'acrylate de 2-éthylehexyle (2-EHA)	184,28	
1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA)	226,27	
2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173)	164,20	

**Tableau II.1 :** Matériaux utilisés en vue de la synthèse des réseaux de polymères

## II. 2. 2 Matériel utilisé :

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est représenté dans la figure (II.1). Il 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 recouvert d'une autre plaque en verre. La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans cette chambre un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

Dans 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.1 :** Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV, a) Dispositif complet contenant la source lumineuse et la Chambre réactionnelle, b) 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  $\lambda=365 \text{ nm}$  et une intensité  $I_0=1.5 \text{ mW/cm}^2$ . Le dispositif est conçu pour recevoir la chambre réactionnelle (voir figure II.2). Par mesure de sécurité une porte frontale peut se fermer pendant que la polymérisation a lieu pour éviter que les radiations ne soient émises en dehors du dispositif.



**Figure II.2 :** Dispositif UV contenant la source lumineuse

### **II. 2. 3 Synthèse des réseaux de polymères :**

La première étape de cette synthèse est la formulation des solutions photo-réactives. Dans le cas de notre étude, chaque solution réactive initiale est composée d'une quantité d'éléments qui sont: le monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur. Etant donné que les monomères n-ABu et n-EHA sont liquides à température ambiante, cette synthèse est réalisée en masse (Voir Tableau II.2), c'est-à-dire sans l'ajout de solvant. Il faut donc formuler ces différents composés dans le but de préparer des réseaux possédant des architectures variées. Pour ce faire, la quantité de chaque constituant dans la solution est variable en gardant la quantité du photoamorceur constante. La pesée des trois constituants se fait dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Enfin, les solutions obtenues après pesée sont mises dans des piluliers enrobés d'aluminium qui sont placés dans un agitateur magnétique (Figure II.3) pour une période de 12h afin d'assurer l'obtention de solutions parfaitement homogènes avant de passer à l'étape de polymérisation.



**Figure II.3 :** Agitateur magnétique utilisé

Une fois les solutions initiales préparées et agitées durant un temps suffisamment long pour être complètement homogènes, on peut alors entamer l'étape de polymérisation de ces solutions par le

rayonnement UV dans le but d'obtenir des réseaux. Pour cela on verse la quantité de 1 gramme environ d'une solution dans le moule en téflon décrit auparavant. D'un point de vue pratique, il est important de signaler ici que la quantité de solution que l'on verse dans le moule en téflon peut avoir une influence sur l'homogénéité des réseaux obtenus après la polymérisation. En effet, la dose de rayonnement reçu par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon à polymériser est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus importante que la partie inférieure et le réseau résultant ne sera pas réticulé de façon homogène. Pour éviter de former des gradients de polymérisation dans les échantillons, nous prêtons une attention particulière à ne pas synthétiser des réseaux dont l'épaisseur soit supérieure à 3 mm.

On place ensuite le moule en téflon dans la chambre réactionnelle : on laisse passer un flux d'azote pendant 5 minutes et ce pour éviter toute inhibition des processus radicalaires provoqués par l'Oxygène, puis on place la chambre réactionnelle dans le dispositif contenant la source lumineuse où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Au bout de 5 minutes déjà, on observe la formation des pastilles, mais pour s'assurer d'une conversion totale des monomères, on continue l'opération jusqu'à 30 minutes. Une fois la polymérisation achevée, l'échantillon liquide au départ se solidifie et devient un élastomère transparent. Cet échantillon est alors extrait de la chambre de polymérisation puis du moule en téflon.

Les Mélanges (%)	Mélange 1			Mélange 2		
	n-ABu Wm %	Darocur Wm %	HDDA Wm %	2-EHA Wm %	Darocur Wm %	HDDA Wm %
Réseaux 1	99.4	0.5	0.1	99.4	0.5	0.1
Réseaux 2	99.25	0.5	0.25	99.25	0.5	0.25
Réseaux 3	99	0.5	0.50	99	0.5	0.50
Réseaux 4	98.5	0.5	1	98.5	0.5	1

**Tableau II.2 :** Tableau récapitulatif des mélanges préparés

#### II. 2. 4 Synthèse des réseaux interpénétrés de polymères (IPN) à base des réseaux PolyABu et PolyEHA :

Après avoir synthétisé et caractérisé plusieurs échantillons différents de réseaux de polymères, l'étape suivante est la préparation des réseaux de polymères interpénétrés (IPN) à base de réseaux

de polymères PolyABu et PolyEHA. La méthode de préparation est celle utilisée pour la synthèse d'IPNs séquentiels (p 14), c'est-à-dire que le premier réseau formé est mis en contact avec un excès de la solution réactive du deuxième réseau contenant le mélange du deuxième monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur pour une période de 72 heures pour s'assurer d'un maximum de gonflement et d'une complète saturation du réseau solide, puis le mélange est placé sous la lampe UV pour un temps de 30 minutes. Deux types d'IPNs sont ainsi élaborés :

- Le premier est constitué de réseau de polymère PolyABu constitué de n-ABu+ HDDA+ 0,5% Darocur 1173 synthétisé par photo-polymérisation puis gonflé dans une solution constituée de n-EHA+ HDDA+ 0,5% Darocur 1173.
- Le deuxième réseau est obtenu de la même manière précédente, sauf que les mélanges initiaux sont inversés. Ainsi, le premier réseau est le PolyEHA synthétisé à partir du mélange de n-EHA+ HDDA+ 0,5% Darocur 1173, gonflé par la suite dans une solution constituée de n-ABu+ HDDA+ 0,5% Darocur 1173.

### II. 3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Du point de vue de la caractérisation spectroscopique des monomères, une analyse par spectroscopie infrarouge des monomères est réalisée.

#### II. 3. 1 Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier « FTIR » 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.



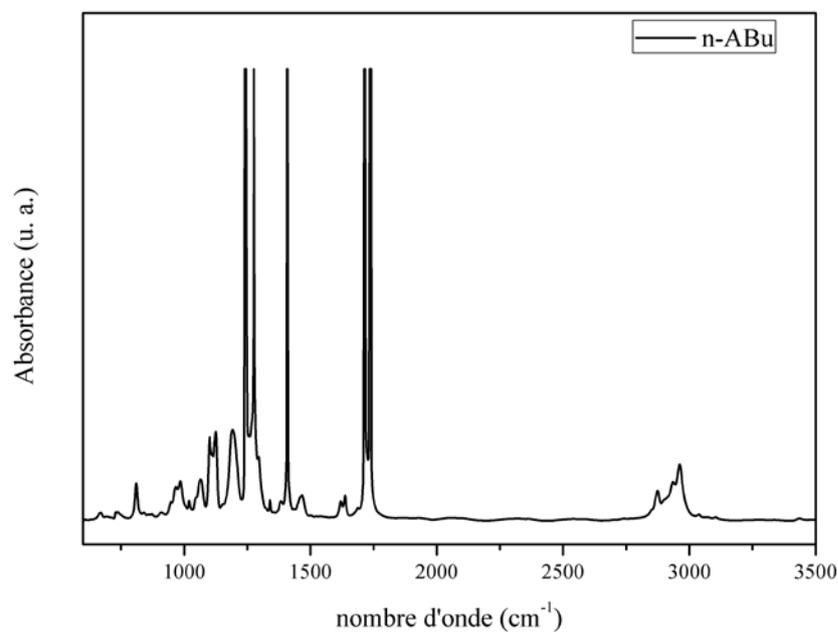
Figure II.4 : Dispositif FTIR utilisé

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 alors une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

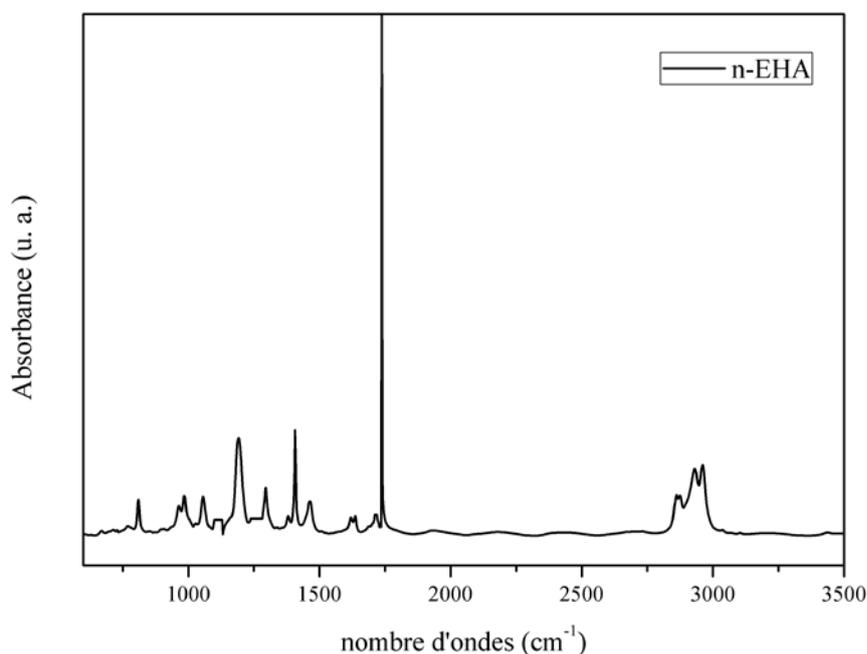
L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR – Voir Figure II.4) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25 $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

### II. 3. 2 Spectres infrarouges des monomères :

Les figures II.5 et II.6 montrent les spectres infrarouges du n-ABu et n-EHA respectivement pour lesquels nous avons attribué la valeur des principales bandes d'absorption en se basant sur le tableau II.3.



**Figure II.5 :** Spectre infrarouge du mélange n-ABu/0.5% HDDA



**Figure II.6 :** Spectre infrarouge du mélange n-EHA/0.5% HDDA

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
3400	$\nu$ OH	Elongation d'O-H
2970	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>3</sub>	Elongation asymétrique du CH <sub>3</sub>
2920	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>2</sub>	Elongation asymétrique du CH <sub>3</sub>
2860	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>2</sub>	Elongation symétrique du CH <sub>2</sub>
2226	$\nu$ C≡N	Elongation du C≡N
1730	$\nu$ C=O	Elongation du C=O acrylique
1605	C=C-C	Elongation de =CH du phényle
1410	$\delta_{\text{asym}}$ =C-H	Déformation dans le plan de vinyle
1300-1200	$\nu_{\text{asym}}$ C=C=O et C=O	Elongation du CO et asymétrique du CCO acrylique
1060	$\nu$ C-C	Elongation du squelette C-C torsion du CH <sub>2</sub> déformation du CH et balancement du CH <sub>2</sub>

985	$\delta$ C=O	Déformation hors du plan
1637-810	$\nu$ C=C	Elongation de l'acrylate

**Tableau II.3 :** Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges

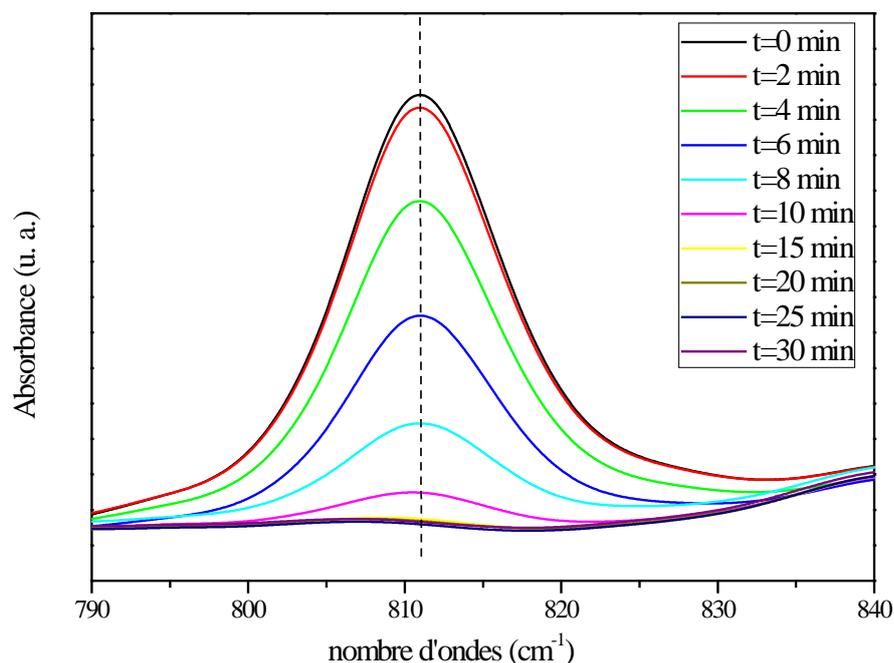
### II. 3. 2 Suivre de la cinétique de polymérisation :

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques à 810 et à 1637 $\text{cm}^{-1}$ .

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose  $D$ , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

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

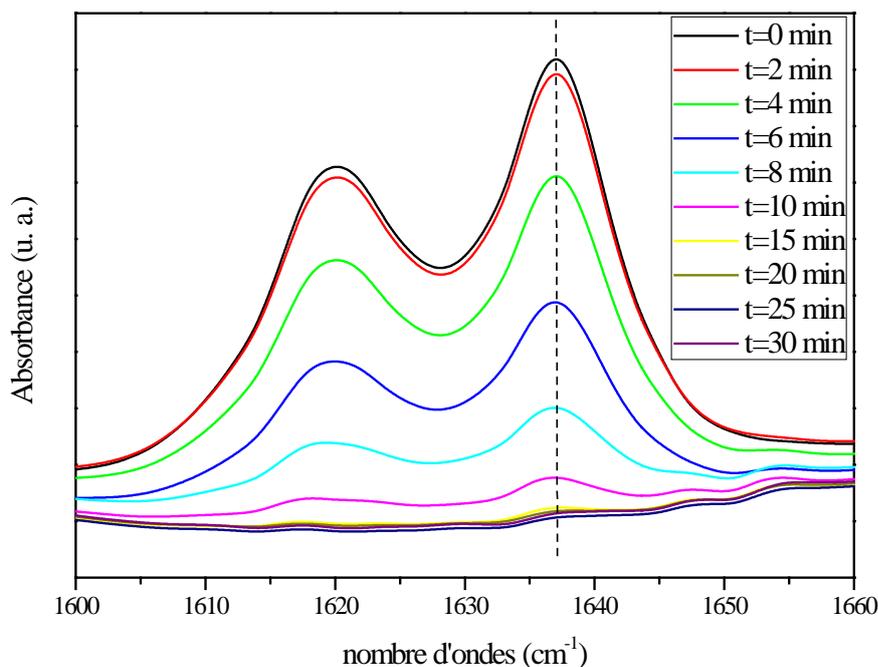
#### II.3.2.1 Cas du réseau PolyABu : (99ABu ; 0.5Darocur ; 0.5 HDDA)%



**Figure II.7 :** Spectre infrarouge de la bande 810  $\text{cm}^{-1}$  du mélange PolyABu/HDDA

Pour mieux représenter les liaisons acryliques, nous effectuons un agrandissement des bandes à 810  $\text{cm}^{-1}$  (Voir Figure II.7) et à 1637  $\text{cm}^{-1}$  (Voir Figure II.8).

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 15 minutes. La faible amplitude des pics observés après temps de 15min jusqu'à 30 min, indique qu'il reste une quantité minimale de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.



**Figure II.8 :** Spectre infrarouge de la bande 1637 cm<sup>-1</sup> du mélange PolyABu/HDDA

### II.3.2.1 Cas du réseau PolyEHA :

Les figures II.9 et II.10, représentent le suivi de la cinétique de polymérisation du mélange PolyEHA/HDDA sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée.

Comme pour le cas du mélange précédent, nous effectuons un agrandissement pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. On voit que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement UV.

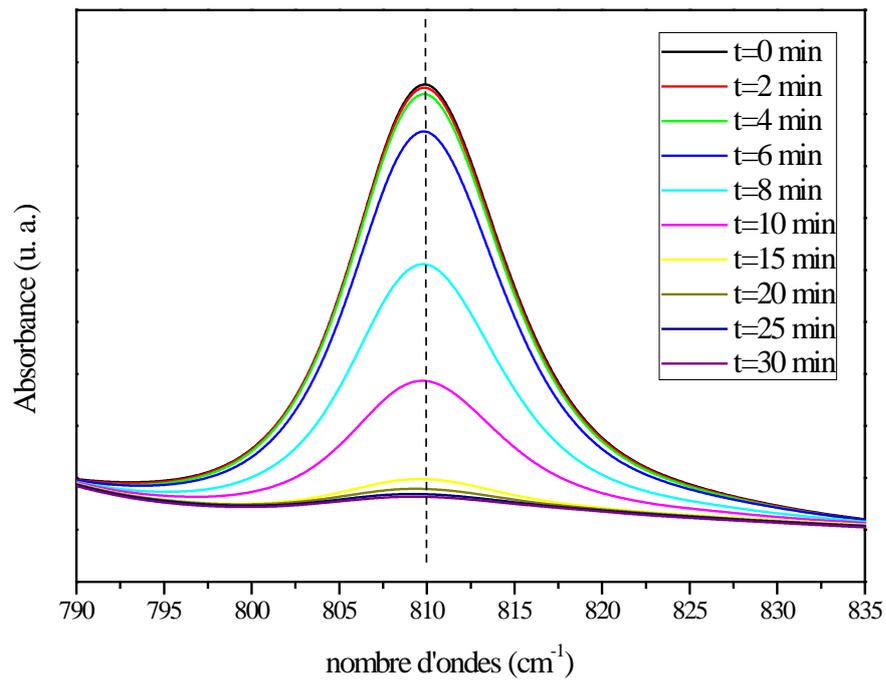


Figure II.9 : Spectre infrarouge de la bande  $810\text{ cm}^{-1}$  du mélange PolyEHA/HDDA

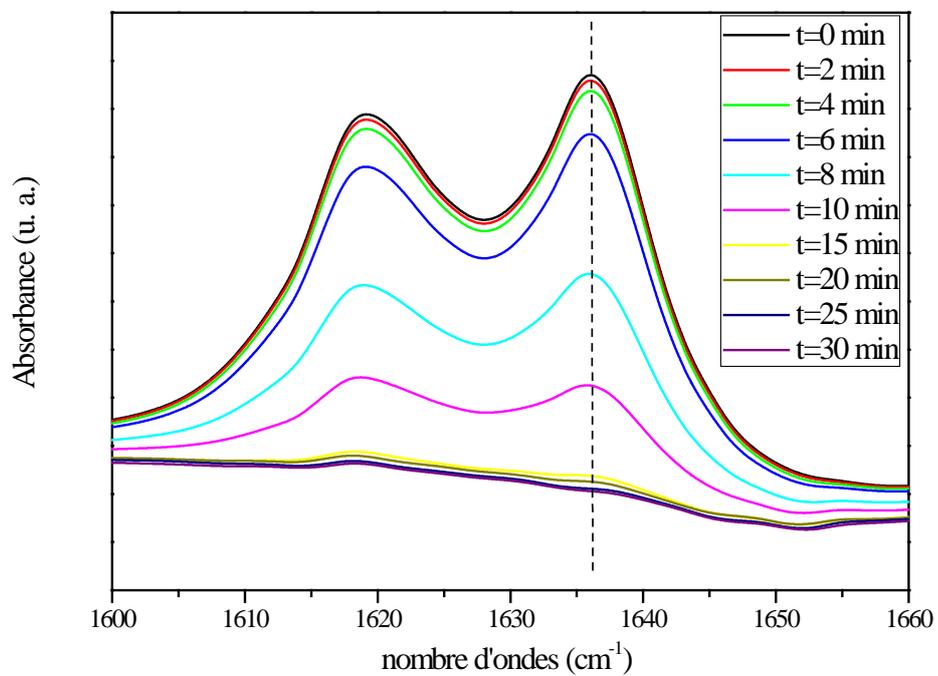


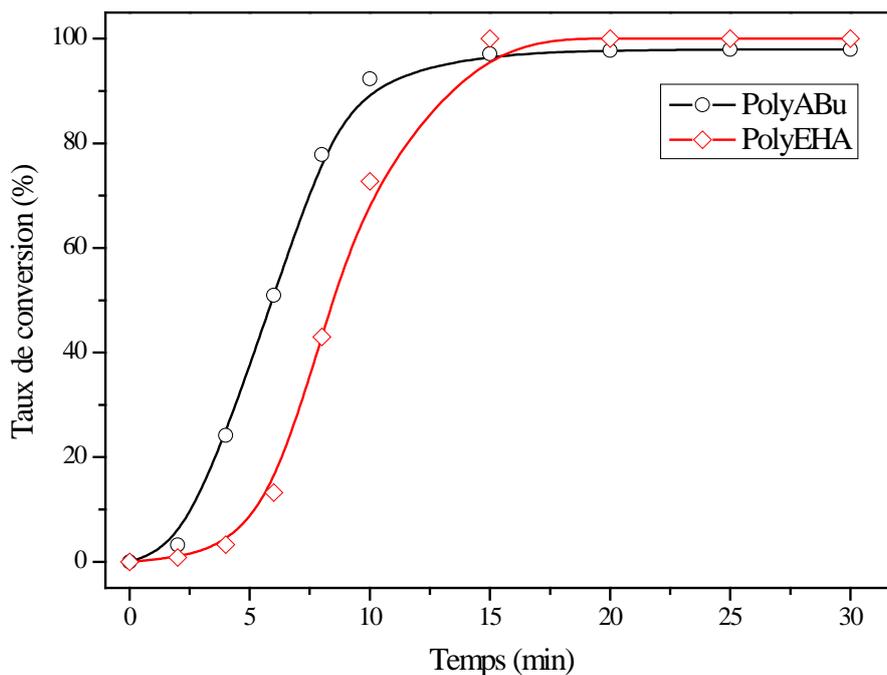
Figure II.10 : Spectre infrarouge de la bande  $1637\text{ cm}^{-1}$  du mélange PolyEHA/HDDA

### II. 3. 3 Interprétation des résultats :

La figure II.11 représente le taux de conversion des monomères en fonction du temps.

le taux de conversion est :

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



**Figure II.11 :** Taux de conversions des différents monomères en fonction du temps

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

Pour le PolyABu, nous remarquons que la polymérisation est très rapide, à deux minutes ensuite elle devient lente pour atteindre un plateau au bout de 15 minutes. Pour le PolyEHA, la polymérisation est moins rapide que celle du PolyABu au départ, puis elle augmente rapidement pour atteindre le plateau au bout de 25 minutes.

### II. 4 Etude du gonflement :

Afin d'utiliser les réseaux interpénétrés de polymère pour des applications pratiques, la compréhension des différentes propriétés de tels systèmes est exigée. Les expériences de gonflement sont des techniques simples et peu coûteuses pour caractériser un réseau de polymère. En effet,

l'étude du gonflement d'un réseau de polymère réticulé par un solvant de bas poids moléculaire est intéressante à plus d'un titre. Sur le plan fondamental, le gonflement ne dépend pas seulement de la nature chimique et de la compatibilité des constituants du mélange mais aussi de l'architecture du réseau et la méthode de préparation pour maîtriser ses performances dans des applications concrètes et éventuellement mettre au point une stratégie d'amélioration de la quantité du produit.

La technique de gonflement consiste à peser une pastille du réseau de PolyABu (OubienPolyEHA) à sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant (Solution réactive contenant le deuxième mélange du monomère) en excès à température ambiante. Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée et on procède à la pesée de cette dernière sur une balance de précision. Ensuite l'échantillon est remis dans le bêcher pour continuer son phénomène de gonflement.

#### II. 4. 1 Matériel utilisé :

Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance électronique (Figure II.12).



Figure II.12 : Balance utilisée pour l'étude du gonflement

#### II. 4. 2 Protocole expérimentale :

L'étude de gonflement et plus particulièrement de la cinétique de gonflement consiste à faire plonger le réseau de polymère dans un excès de la solution réactive contenant le mélange du

deuxième monomère (Solvant): Après avoir mesuré la masse sèche du réseau, on pèse ensuite la masse du réseau rempli de solvant toutes les 5 minutes pendant 2 heures, 10 mn pendant 1 heure puis 15mn pour l'heure qui suit; ensuite les mesures de masses sont faites toutes les heures jusqu'à ce que le plateau de saturation du réseau soit atteint de façon clair et net. Le plateau atteint représente ici un équilibre thermodynamique de saturation du réseau en solvant

### II. 4. 3 Résultats et discussion :

Les études de gonflement ont été menées pour étudier la dépendance du comportement du gonflement du réseau réticulé isotrope de PABu avec le temps. Ce gonflement, exprimé en termes de pourcentage, est donné par la relation :

$$\text{Taux de gonflement} = Q = \left( \frac{m_t - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où  $m_t$  est la masse de la pastille à l'état gonflé et  $m_i$  est la masse initiale de la pastille (sèche).

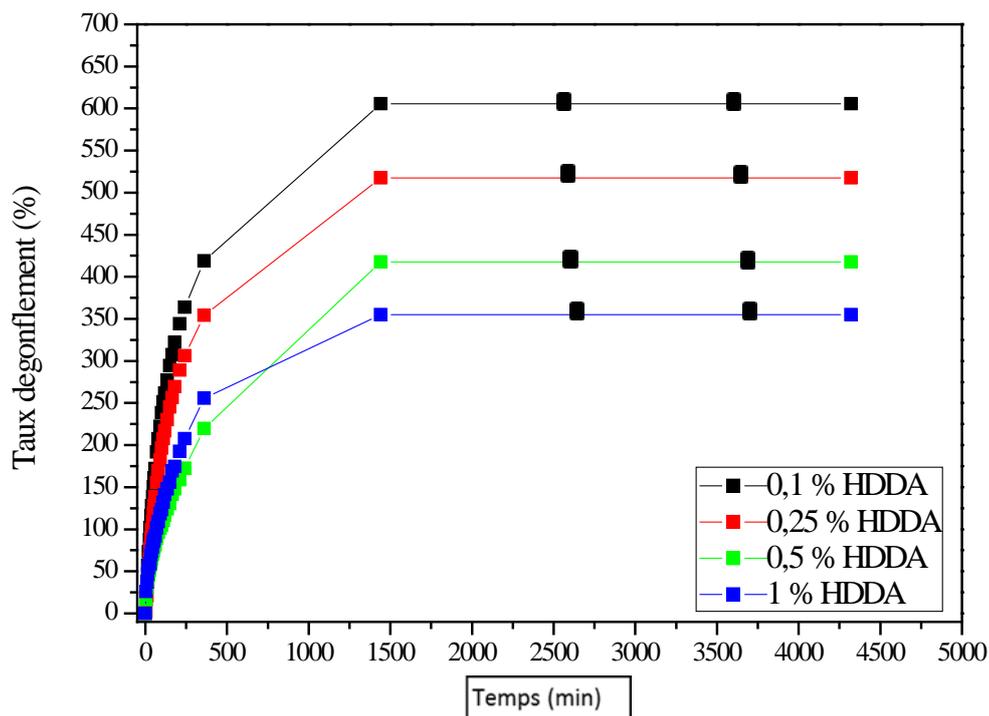
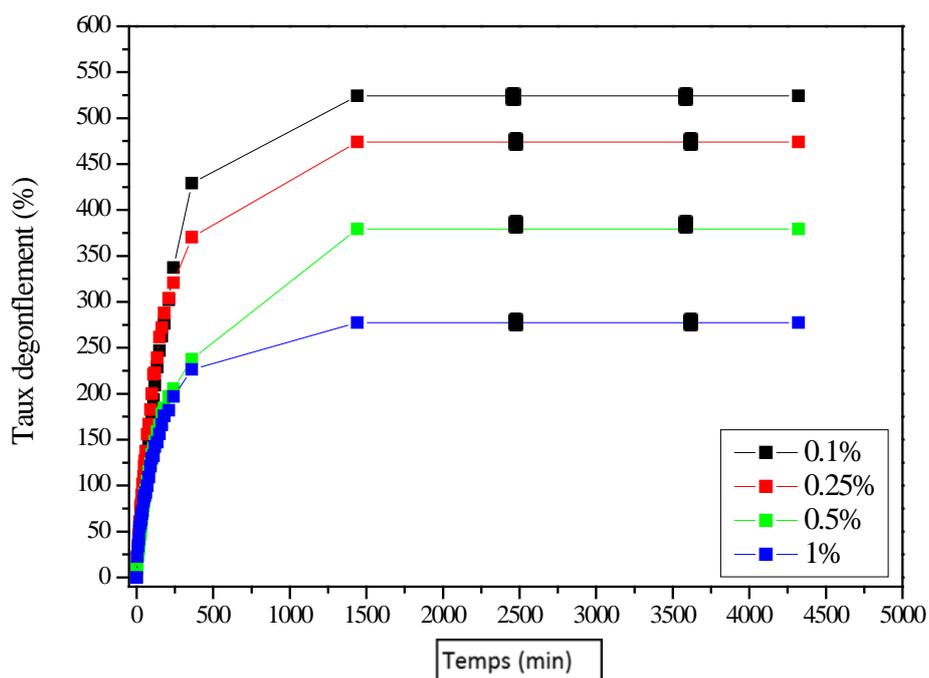


Figure II.13 : Gonflement du réseau PolyEHA dans la solution contenant le mélange n-ABu/HDDA



**Figure II.14 :** Gonflement du réseau PolyABu dans la solution contenant le mélange n-EHA/HDDA

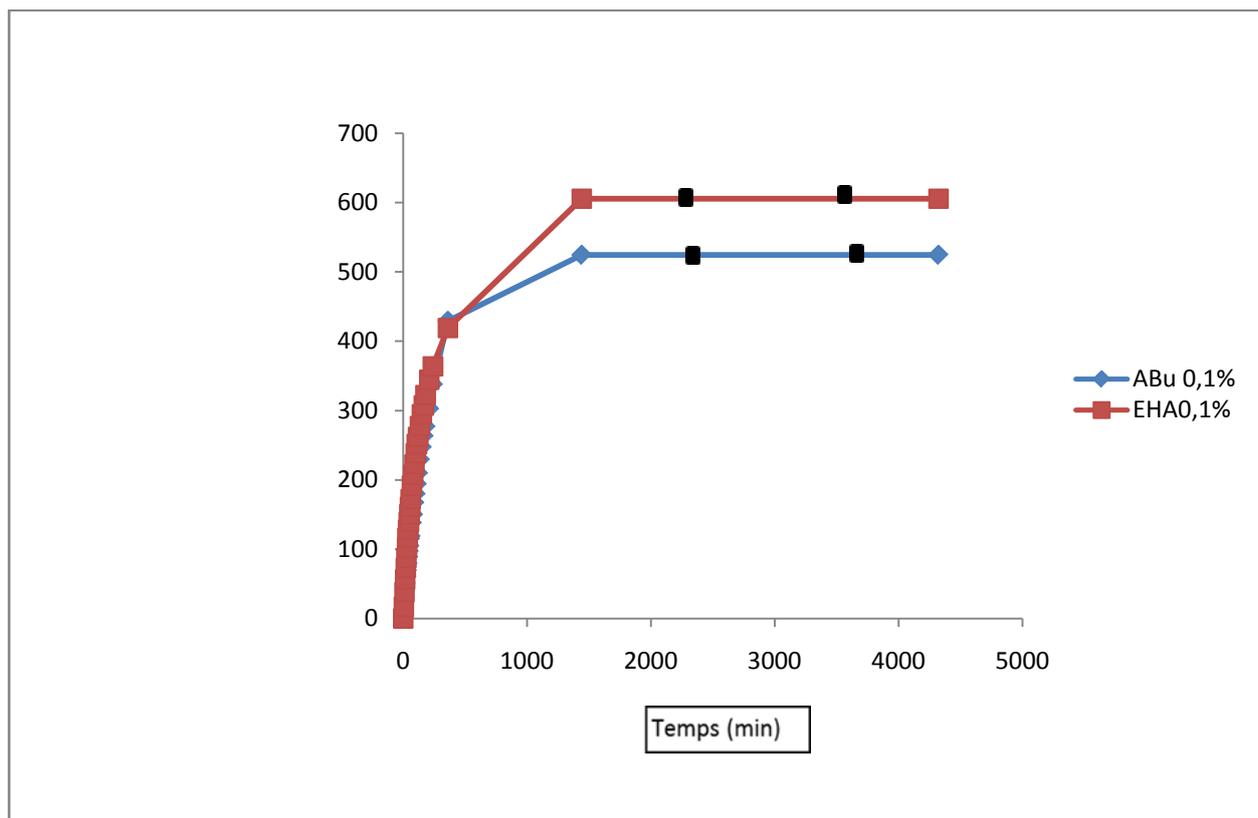
Les figures II.13 et II.14 représentent les taux de gonflement des deux réseaux de polymères dans les deux solutions réactives pour une période de 72 Heures (4320 minutes).

Ces courbes constituent une mesure de la quantité de la solution réactive absorbée par les différents réseaux de polymère. Pendant que le temps procède, les deux solutions réactives diffusent dans les réseaux à cause du gradient de concentration, l'effet d'osmose cesse et le mélange domine ayant pour résultat un gonflement exponentiel du réseau de polymère. De plus, on remarque aussi que le taux gonflement dépend fortement de la concentration de l'agent réticulant HDDA. Pour les réseaux de polymères lâches, on observe un taux de gonflement élevé, atteignant approximativement les (550-600)%. Ce rapport diminue quand la rigidité du réseau de polymère augmente atteignant de ce fait approximativement (350-450)% pour les réseaux ayant 0.5% HDDA, pour réaliser approximativement (250-350)% pour les réseaux ayant 1% d'HDDA.

## II. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux interpénétrés (IPN) à base de monomères n-EHA et n-ABu, élaborés par photopolymérisation radicalaire sous UV, dont on a étudié les propriétés mécaniques (gonflement). Le suivie de la cinétique de polymérisation des deux réseaux de polymères par

infrarouge (FTIR) nous a montré une disparition des bandes acryliques entre 15 min et 25min ce qui révèle une polymérisation complète des monomères acryliques. En étudiant le gonflement de chaque réseau de polymère dans la solution réactive contenant le deuxième monomère et ceci pour dans but de la synthèse des réseaux interpénétrés de polymères, on a constaté que le PolyEHA gonfle beaucoup plus par rapport le PolyABu dans une période de 72h .



# *Chapitre III*

## **Résultats et discussions**

### III.1 : Introduction :

L'utilisation des gels de polymère a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs pendant plusieurs décennies, due à leurs applications industrielles potentielles. L'attention particulière a été concentrée sur l'innovation et le développement de nouveaux matériaux performant à partir de ces systèmes.

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

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude comparative de courbes de gonflement obtenue théoriquement en appliquant un modèle mathématique présenté par Li Tanaka et al. [12]. L'analyse des résultats nous permet d'obtenir les informations utiles sur les interactions mélange de polymères/Solvants.

### III.2 Modèle mathématique :

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

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

$$Q = \left( \frac{m_t}{m_i} \right) \quad (\text{III.1})$$

Où :

$m_t$  est la masse du réseau contenant le solvant,

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

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

$$Q = Q_{\max} - A_s \exp\left(\frac{-t}{\tau_s}\right) \quad (\text{III.2})$$

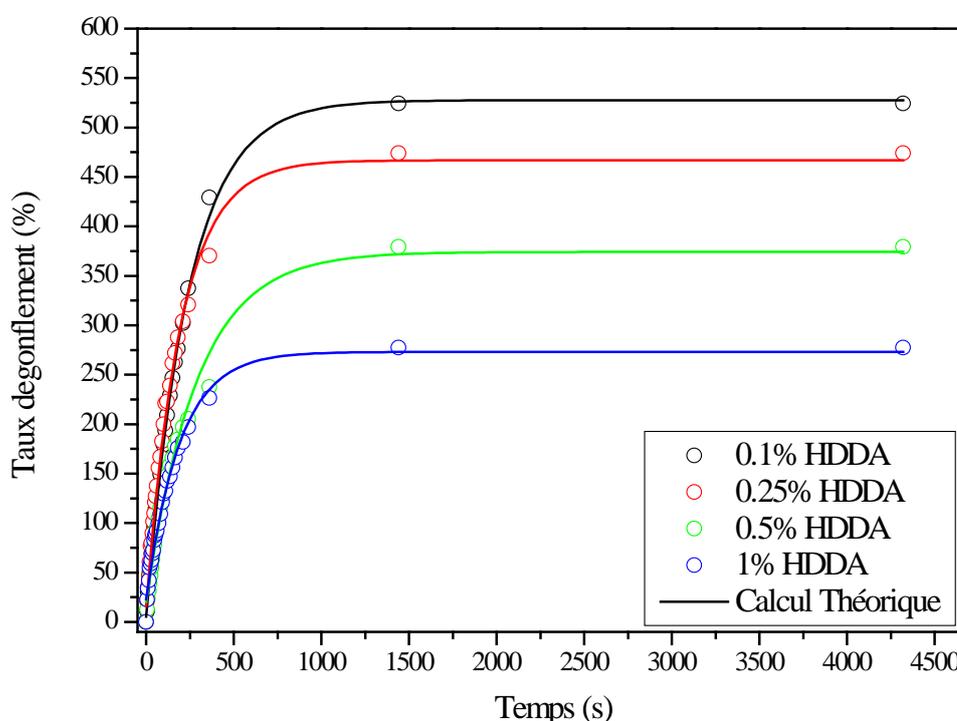
Où :

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

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

$\tau_s$  est la constante du temps de gonflement,

### III.3 Résultats et interprétation :



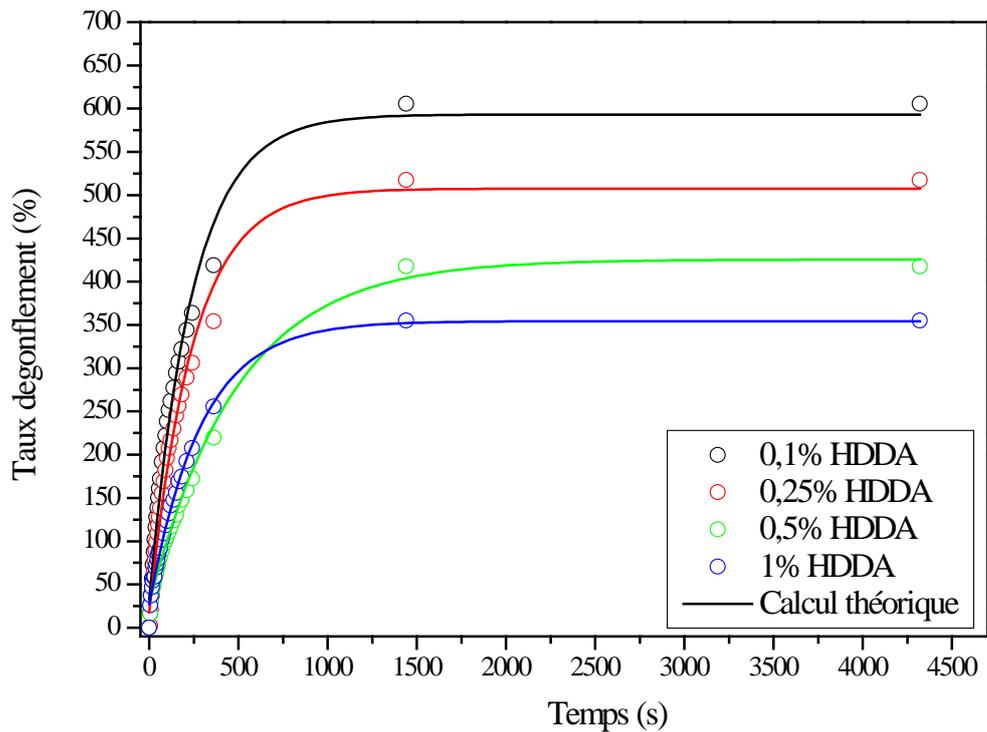
**Figure III.1** : Courbes théoriques obtenues pour le réseau PolyABu gonflé dans la solution contenant le mélange n-EHA/HDDA

Dans les figures III.1 et III.2, nous avons tracé les courbes théoriques obtenues à partir des courbes expérimentales données dans le chapitre précédent, en faisant recours à l'équation (III.2) décrite précédemment, pour les réseaux de polymères gonflés dans la solution réactive contenant le mélange monomère/HDDA. Et nous avons reporté dans le tableau III.1 les différents paramètres obtenus.

Il apparaît clairement que le modèle choisi correspond très bien aux résultats obtenus expérimentalement et une bonne corrélation est signalée pour tous les réseaux de polymères.

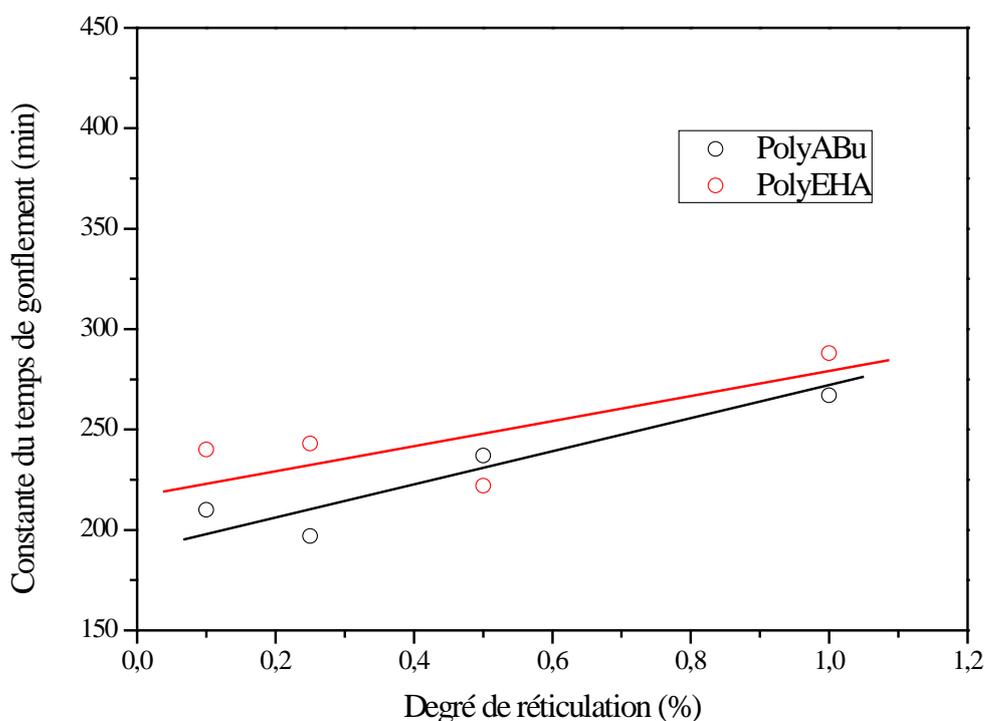
		$Q_{max}$	$A_s$	$\tau_s$
PolyABu	0.1%	527.59	522.16	210.57
	0.25%	466.81	450.62	197.53
	0.5%	374.19	353.60	237.13
	1%	273.13	250.11	267.68
PolyEHA	0.1%	593.24	560.49	240.45
	0.25%	507.49	489.39	243.13
	0.5%	425.65	396.94	222.48
	1%	354.30	327.31	288.43

**Tableau III.1** : Les différents paramètres extraits à partir de l'équation (III.2)



**Figure III.2** : Courbes théoriques obtenues pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le mélange n-ABu/HDDA

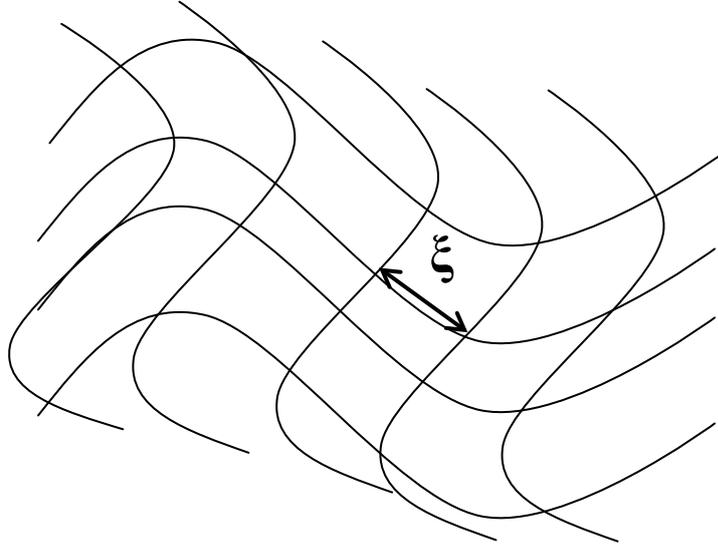
Dans la figure III.3, nous avons tracé la constante du temps de gonflement donnée dans le tableau précédent en fonction du degré de réticulation du réseau de polymère. On remarque bien que la constante du temps de gonflement augmente avec le taux de réticulation, ce qui veut dire que plus le système est enchevêtré, plus il met moins de temps pour atteindre la saturation, chose qui est confirmée en comparant les valeurs des deux réseaux avec le même taux de réticulation. En effet, on remarque que les valeurs de la constante du temps de gonflement du réseau PolyEHA sont plus élevées que celles présentées par le PolyABu, ce qui veut dire que le PolyABu a vite atteint sa saturation en le comparant avec le PolyEHA. Ceci était attendu puisque le réseau PolyABu est beaucoup plus dense en le comparant avec le réseau PolyEHA, à cause de la structure chimique des deux réseaux.



**Figure III.3 :** Evolution de la constante du temps de gonflement avec le taux de réticulation

Pour comprendre ce comportement, nous effectuons une détermination expérimentale de la taille des mailles du réseau, illustré dans la figure (III.4),  $\xi$ , et le poids moléculaire des chaînes de polymère entre deux nœuds consécutifs,  $M_c$ , des différents systèmes, et nous rapportons sur le tableau III.2 les différentes valeurs dérivées de l'expérience de gonflement. La connaissance de ces deux paramètres est cruciale pour nous aider à comprendre la nanostructure du réseau

réticulé. Ces deux paramètres ont été rapportés en littérature [13-15] par beaucoup de chercheurs et peuvent être liés au rapport de gonflement.



**Figure III.4 :** Illustration de la taille des mailles du réseau

Pour des gels avec des conditions de gonflement élevées ( $Q > 10$ ), ces paramètres peuvent être écrits comme :

$$Q = \left[ \frac{\bar{v}(1/2 - 2\chi_{12})\bar{M}_c}{V_1} \right]^{3/5} = \beta (\bar{M}_c)^{3/5} \quad (\text{III.3})$$

Où :

$\bar{v}$  est le volume spécifique du polymère,

$V_1$  est le volume molaire du solvant,

$\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction polymère-solvant,

$$\xi = v_{2,s}^{-1/3} (\bar{r}_0^2)^{1/2} = Q^{1/3} (\bar{r}_0^2)^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

Ici  $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$  est la racine carrée de la distance bout à bout des chaînes de réseau entre deux réticulations adjacentes dans l'état sec. Il peut être déterminé en utilisant le rapport suivant :

$$(\bar{r}_0^2)^{1/2} = l (C_n N)^{1/2} = l \left( C_n \frac{2\bar{M}_c}{M_r} \right)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Où

$C_n$  est le rapport caractéristique de Flory,

$l$  est la longueur des liaisons le long du squelette du polymère,

$N$  est le nombre de liaisons entre réticulations adjacentes,

$M_r$  est le poids moléculaire des unités de répétition du polymère.

En combinant ces deux équations, on peut facilement calculer la taille de la maille du réseau de polymère ainsi que le poids moléculaire des chaînes de polymère entre deux nœuds consécutifs.

	PolyABu		PolyEHA	
	$M_c$ (g/mol)	$\xi$ (°A)	$M_c$ (g/mol)	$\xi$ (°A)
0.1 % HDDA	34447.75	1499.71	41884.24	1719.62
0.25 % HDDA	28090.98	1300.15	32288.34	1433.27
0.5 % HDDA	19430.63	1004.47	24085.42	1167.42
1 % HDDA	11497.82	695.70	17739.93	942.46

**Tableau III.2 :** Les différents paramètres extraits à partir des équations (III.3) et (III.4)

Comme nous pouvons le voir, les deux paramètres  $M_c$  et  $\xi$  sont principalement affectés par le degré de réticulation des deux réseaux de polymère. En effet, ils diminuent avec l'augmentation du rapport de réticulation et sont devenus plus petits pour les réseaux plus ou moins réticulés. Ceci a été prévu parce qu'au fur et à mesure que nous augmentons la quantité de l'agent réticulant dans le réseau de polymère, nous augmentons la densité de ce dernier et la taille des chaînes diminuent ainsi. La taille de maille ( $\xi$ ) joue le rôle des obstacles pour le solvant et contrôle par conséquent la diffusion de la solution de monomère dans le réseau.

### III.4 Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude théorique de courbes de gonflement de réseaux de polymères dans des solutions réactives, ainsi qu'une détermination expérimentale de la taille des mailles du réseau,  $\xi$ , et le poids moléculaire des chaînes de polymère entre deux nœuds consécutifs,  $M_c$ . Il s'est avéré que les modèles théoriques appliqués concordent bien avec l'expérience.

# *Conclusion générale*

Dans ce manuscrit nous avons considéré deux approches différentes mais complémentaires pour caractériser le comportement des réseaux interpénétrés de polymères et comprendre le mécanisme de leur formation :

La première approche consiste à considérer la matrice de réseau de polymère élaborée sans solvant et de voir son comportement en étudiant son gonflement dans un excès de la solution réactive contenant le mélange du deuxième monomère, agent réticulant et photo-amorceur (Considérée comme solvants). Pendant la synthèse des réseaux, le mélange est placé sous une lampe UV pour procéder ainsi à la photo-polymérisation. 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 permet de vérifier la conversion des monomères en un réseau réticulé isotrope transparent. En étudiant le gonflement de chaque réseau de polymère dans la solution réactive contenant le deuxième monomère, on a constaté que le PolyEHA gonfle plus que le PolyABu et son taux de gonflement à l'équilibre est atteint en une période plus longue que celle du réseau PolyABu. Le taux de gonflement de chaque réseau de polymère dépend aussi de son taux de réticulation. En effet, à chaque fois qu'on fait augmenter le taux de l'agent réticulant HDDA dans le réseau, ce dernier devient plus rigide et son taux de gonflement diminue.

La deuxième approche consiste à examiner les différents résultats obtenus par un modèle théorique adéquat. Ainsi, les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux trouvés.

## Références bibliographiques

- [1] N. Bouchikhi ; thèse Doctorat , option Chimie et Physico-chimie Macromoléculaire; département de chimie ; UABB Tlemcen ; Juin 2014
- [2] Pr .J .tecomt - beckres ; physique des matériaux , distinction des polymères .
- [3] p .WEISS ; la chimie des polymères, société francophone de biomatériaux dentaires ; université médicale virtuelle francophone , 2009-2010 .
- [4] J.P.Mercier , E . Mréchal ; chimie des polymères presse polytechniques ; universitaires romandes , 1996 .
- [5] K. Boudraa ; thèse doctorat , option physique des polymères ; département de physique ; UABB Tlemcen ; Juin 2010 .
- [6] S. Bouadjela ; mémoire magister ; option physique des polymères ; département de physique ; UABB Tlemcen ; juillet 2011
- [7] Pr .J .tecomt - beckres ; physique des matériaux , état structurale .
- [8] L.H. Sperling and R . Hu ; interpenetrating polymère Networks ;lehigh university , bethlehem , Pa , USA and Elf .
- [9] K. Boudraa ; Mémoire Magister, option physique des polymères ; département de physique ; UABB Tlemcen ; Juillet 2006.
- [10] Daviaud R. & Filliatre C., Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, éditions du CNRS, Institut des matériaux composites (1987)
- [11] S.N. Derrough, C. Rouf, J.M. Widmaier, G.C. Meyer, J. Appl. Polym. Sci.,48, 1183 (1993)
- [12] Y Li and T Tanaka, *J. Chem. Phys.* **92**, 1365, 1990
- [13] T. Canal, N.A. Peppas, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 1183–1193 (1989)
- [14] Chien-Chi Lin, Andrew T. Metters, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1379-1408 (2006)
- [15] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, and E. Vasheghani-Farahani, *Iranian Polymer Journal*, **19**, 375-398 (2010)

**Résumé :** Dans ce travail, on présente une étude expérimentale de réseaux de polymères interpénétrés avec différents taux de réticulation, élaborés par photo-polymérisation. La matrice de polymère est constituée d'un réseau de PolyEHA (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) et d'un réseau de PolyABu (Poly-Acrylate de Butyle) polymérisés respectivement par photopolymérisation UV en présence d'agent réticulant et d'un photamorçeur. L'accent est mis sur la méthodologie de préparation des échantillons, et sur la technique utilisée pour étudier leur gonflement. L'exploitation théorique des résultats de gonflement nous permet d'en déduire des informations très utiles pour comprendre la formation des réseaux interpénétrés de polymères (Constante du temps de gonflement, la taille de la maille du réseau et le poids moléculaire des chaînes de polymère entre deux nœuds consécutifs).

**Mots clé :** Réseaux de polymères interpénétrés, Photopolymérisation, FTIR, Gonflement, Constante du temps de gonflement

**Summary:** In this work, we present an experimental study of interpenetrating polymer networks with different degree of crosslinking, prepared by photo-polymerization. The polymer matrix is constituted of network of PolyEHA (Poly-ethyl-hexyl-acrylate) and a PolyABu network (poly-butyl acrylate) obtained respectively by UV-Curing in the presence of crosslinking agent and a photamorçeur. The focus is on the sample preparation methodology, and the technique used to study their swelling. The theoretical operating of swelling results allows us to deduce useful information for understanding the formation of interpenetrating polymer networks (Swelling time constant, the mesh network and molecular weight of the polymer chains between two consecutive crosslinks).

**Keywords:** interpenetrating polymer networks, UV-Curing, FTIR, swelling, swelling time constant

**ملخص:** في هذا العمل، نقدم دراسة تجريبية لشبكات البوليمر المتشابكة مع درجة مختلفة من تشابك PBuA بولي إيثيل هيكسيل-أكريلات) وشبكة PolyEHA مصفوفة البوليمر هي شبكة متكونة من بولي بوتيل اكريليت) مبلمرة على التوالي بواسطة التبلر الضوئي وذلك بحضور عامل مشبك و محفز ضوئي. ينصب التركيز على منهجية إعداد العينات، والتقنية المستخدمة لدراسة إنتفاخ هذه الشبكات التشغيل النظري لنتائج الإنتفاخ يتيح لنا أن نستنتج معلومات مفيدة لفهم تكوين شبكات البوليمر المتشابكة ((ثابت وقت الإنتفاخ، وحجم شبكة والوزن الجزيئي لسلاسل البوليمر بين عقدتين متتاليتين

**كلمات البحث:** شبكات البوليمر المتشابكة، التبلر الضوئي، الأشعة تحت الحمراء، الإنتفاخ، ثابت وقت الإنتفاخ