



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

**M<sup>lle</sup> Belarbi Narimene**

Sur le thème

---

## **Etude du gonflement d'un élastomère à base d'acrylate d'isobornyle dans des mélanges de solvants organique**

---

Soutenu publiquement le 03 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> SID LAKHDAR Esma  
M<sup>me</sup> BOURICHE Amina  
M<sup>me</sup> MERAH Dounya  
M<sup>me</sup> BEDJAOUI Lamia

Professeure  
Maitre de conférence B  
Maitre Assistante  
Professeure

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Présidente  
Examinatrice  
Encadrante  
Co-encadrante

*Année Universitaire : 2023 ~ 2024*

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail :*

***A ma très chère mère***

*Quai que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.  
Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a  
toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

***A mon très cher père***

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.*

***A mes chères sœurs Mayaar, Manel, Meriem et Inès***

***A mon fiancé SELKA Abdelmalek***

*Pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce  
travail. Je remercie le bon dieu qui a croisé nos chemins, puisse le bon dieu nous  
procure santé et longue vie*

***A ma chère grand-mère Benmansour Fatima Zohra***

*Pour ses prières et son soutien pendant toute la durée de ce travail.*

***A ma belle-mère Azaoui Habiba***

*À toute ma famille, la famille de mon fiancé et mes amis.*

**BELARBI Narimene**

## **Remerciements**

***Nous Remercions Allah Notre Créateur, Grand et Miséricordieux, le Tout Puissant Pour le Courage, la Patience et la Foi qui Nous a Donné Pour Mener à Bien ce Travail.***

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen.*

*Cette travail n'aurait pu voir le jour sans mes directrices de mémoire :*

- **M<sup>lle</sup> Dounya Merah**, Docteur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen qui m'a fait confiance et m'a laissé une large liberté dans le travail. Je la remercie également pour leur ouverture d'esprit face à mes élucubrations scientifiques... leur conseils et bien sûr leur compétences m'ont guidée et m'ont permis de m'interroger sur ce à quoi doit ressembler un bon chercheur.
- **M<sup>me</sup> Lamia Bedjaoui** Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, son soutien et son suivi de la progression du travail. J'admire en elle sa qualité de pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur.

*Mes vifs remerciements vont également à M<sup>me</sup> SID LAKHDAR Esma, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de présider le jury. Nos remercions aussi M<sup>lle</sup> BOURICHE Amina de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner.*

*Nos remerciements vont ensuite à Mr BENABDELLAH Sid Ahmed et M<sup>me</sup> BELDJILALI Samira Ingénieurs de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour ses disponibilités et son aide précieuse.*

*Nos remerciements s'adressent à tous les membres du laboratoire de macromolécules, pour leurs aides et leurs orientations, .et plus particulièrement à Ms ZEHOUANI Mouhamed Aymen*

*Un grand merci à tous les professeurs qui nous ont enseigné.*

*Enfin, toutes les personnes qui de près ou loin qui ont aidé et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

## Table des matières

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction Générale.....</b>                                    | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I : Partie Bibliographie.....</b>                        | <b>5</b>  |
| <b>I.1. Le concept des polymères : .....</b>                         | <b>6</b>  |
| <b>I.1.1 Polymère : .....</b>                                        | <b>6</b>  |
| <b>I.1.2 Homopolymère : .....</b>                                    | <b>6</b>  |
| <b>I.1.3 Copolymère : .....</b>                                      | <b>7</b>  |
| <b>I.1.4 Différentes méthodes de polymérisation :.....</b>           | <b>9</b>  |
| <b>I.1.4.1 Polymérisation radicalaire : .....</b>                    | <b>9</b>  |
| <b>I.1.4.2 Polycondensation :.....</b>                               | <b>9</b>  |
| <b>I.1.5 Domaines d'utilisation :.....</b>                           | <b>11</b> |
| <b>I.1.6 Les élastomères : .....</b>                                 | <b>12</b> |
| <b>I.3.1 Définition : .....</b>                                      | <b>12</b> |
| <b>I.3.2 Gonflement d'un réseau élastomère en bon solvant :.....</b> | <b>13</b> |
| <b>I.3.3 Taux de gonflement : .....</b>                              | <b>14</b> |
| <b>I.4 Définition de la mesure gravimétrique : .....</b>             | <b>14</b> |
| <b>I.5 Thermodynamique du gonflement :.....</b>                      | <b>14</b> |
| <b>I.5.1 Le paramètre de solubilité : .....</b>                      | <b>15</b> |
| <b>I.5.2 Le paramètre d'interaction :.....</b>                       | <b>16</b> |
| <b>I.6. Conclusion :.....</b>                                        | <b>18</b> |
| <b>Chapitre II : Synthèse de réseau de copolymère .....</b>          | <b>19</b> |
| <b>II.1 Introduction :.....</b>                                      | <b>20</b> |
| <b>II.2 Produit chimique utilisée :.....</b>                         | <b>20</b> |
| <b>II.2.1 Les monomères : .....</b>                                  | <b>21</b> |
| <b>II.2.2 L'agent réticulant :.....</b>                              | <b>21</b> |
| <b>II.2.3 Photo amorceur : .....</b>                                 | <b>21</b> |
| <b>II.2.4 Les solvants utilisés : .....</b>                          | <b>22</b> |
| <b>II.2.5 Le colorant utilisé : .....</b>                            | <b>22</b> |
| <b>II.3 La photo-polymérisation : .....</b>                          | <b>23</b> |
| <b>II.3.1 Principe : .....</b>                                       | <b>23</b> |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.3.2 Elaboration des réseaux poly (isobornyle-co-2-éthylhexyle) acrylate (poly (IBOA-co-2- EHA) : | 24 |
| II. 4 Caractérisation physico-chimique des réactifs :                                               | 26 |
| II.4.1Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :                            | 26 |
| Informations qualitatives                                                                           | 27 |
| Informations quantitative                                                                           | 28 |
| II.5.3 Analyse gravimétrique :                                                                      | 30 |
| II. 5.3.1 Caractérisation par le refractomètre :                                                    | 31 |
| II. 5.4 Solution colorée :                                                                          | 33 |
| II. 5.4.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible :                                       | 34 |
| II.6 Conclusion :                                                                                   | 36 |
| Chapitre III : Etude de gonflement                                                                  | 37 |
| III .1. Introduction :                                                                              | 38 |
| III .2. Etude du gonflement dans les solvants purs (Toluène, Méthanol et l'Heptan-1-ol) :           | 38 |
| III .2.1. Paramètre de solubilité :                                                                 | 40 |
| III .2.2 Cinétique de gonflement :                                                                  | 41 |
| III .3. Etude du gonflement dans les mélanges de solvants :                                         | 47 |
| III .3.1. Toluène/Méthanol :                                                                        | 43 |
| III .3.1.1. Paramètre de solubilité :                                                               | 44 |
| III .3.1.2 Cinétique de gonflement :                                                                | 46 |
| III .3.2 Toluène/Heptan-1-ol :                                                                      | 49 |
| III .3.2 .1 Paramètre de solubilité :                                                               | 50 |
| III .3.2 .2 Cinétique du second ordre :                                                             | 52 |
| III .3.3 Heptan-1-ol/Méthanol :                                                                     | 54 |
| III .3.3.1 Paramètre de solubilité :                                                                | 56 |
| III .3.3.2 Cinétique de second ordre :                                                              | 59 |
| III .4 Etude de gonflement dans les solutions colorées :                                            | 60 |
| III .4 .1 Préparation de solution du Méthanol :                                                     | 60 |
| III .4 .2 Préparation de solution du Heptan-1-ol :                                                  | 61 |
| III.5. Conclusion                                                                                   | 63 |
| Conclusion Générale                                                                                 | 66 |

## **LISTE DES FIGURES :**

|                                                                                                                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>FIGURE I.1:</b> TYPES DES HOMOPOLYMERES.....                                                                                                                                                     | <b>12</b> |
| <b>FIGURE I.2:</b> TYPES DES COPOLYMERES.....                                                                                                                                                       | <b>13</b> |
| <b>FIGURE I.3:</b> SCHEMA REPRESENT LES TYPES ET LES VOIES DE POLYMERISATION. ....                                                                                                                  | <b>14</b> |
| <b>FIGURE I.4:</b> IMAGE PRESENTE UN POLYMERE A L'ETAT SEC ET A L'ETAT GONFLE. ....                                                                                                                 | <b>16</b> |
| <b>Figure II.1:</b> Structure chimique de l'isobornyle acrylate (IBOA).....                                                                                                                         | <b>16</b> |
| <b>Figure II. 2:</b> Structure chimique du monomère 2-éthylhexyl acrylate (2EHA).....                                                                                                               | <b>17</b> |
| <b>Figure II.3:</b> 10 :1.6-Hexanediol diacrylate(HDDA).....                                                                                                                                        | <b>18</b> |
| <b>Figure II.4:</b> Structure chimique du Darocur 1173.....                                                                                                                                         | <b>18</b> |
| <b>Figure II.5:</b> illustration des zones de virage de colorant en fonction de pH.....                                                                                                             | <b>19</b> |
| <b>Figure II.6:</b> Structure chimique de colorant.....                                                                                                                                             | <b>20</b> |
| <b>Figure II.7:</b> Mécanisme de décomposition du Photo-amorceur Darocur 1173.....                                                                                                                  | <b>21</b> |
| <b>Figure II 8 :</b> Illustration de l'aspect finale d'un réseau de copolymère.....                                                                                                                 | <b>22</b> |
| <b>Figure II.9:</b> Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....                                                                                                                   | <b>23</b> |
| <b>Figure II.10:</b> Spectre Infrarouge du poly(IBOA-co-2-EHA) avant et après polymérisation.....                                                                                                   | <b>24</b> |
| <b>Figure II.11:</b> Refractomètre Abbemat 300.....                                                                                                                                                 | <b>27</b> |
| <b>Figure II.12:</b> L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique pour les mélange binaire (toluène /méthanol), (Toluène /heptan-1-ol) et(heptan-1-ol/ méthanol)..... | <b>28</b> |
| <b>Figure II.13:</b> l'absorbance maximale ( $\lambda_{max}$ ) des solutions initiales pour : A : méthanol, B : heptan-1-ol.....                                                                    | <b>39</b> |
| <b>Figure II.14:</b> Illustration de l'appareillage UV-Visible.....                                                                                                                                 | <b>30</b> |
| <b>Figure III.1:</b> Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans : Toluène, Méthanol et l'Heptan-1-ol.....                                                                            | <b>33</b> |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.2:</b> La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans : A : Méthanol et L'heptan-1-ol, B : Toluène à 22°C.....                                                                                       | 36 |
| <b>Figure III.3:</b> Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le mélange (Toluène/méthanol) à T=22°C ; A : pour les mélanges 60T ,40 T, 20 T et Méthanol pur ; B : pour les mélanges 70T ,80 T, 90 T et Toluène pur..... | 38 |
| <b>Figure III.4:</b> La différence entre le paramètre de solubilité et le taux de gonflement.....                                                                                                                                         | 41 |
| <b>Figure III.5 :</b> La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Toluène/ Méthanol) : A pour 20T,40T,60T ,80T et B pour 70T, 90T, T= 22°C.....                                                   | 42 |
| <b>Figure III.6 :</b> Caractérisation de mélange 80% toluène/ 20% méthanol par FTIR.....                                                                                                                                                  | 44 |
| <b>Figure III.7:</b> l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique.....                                                                                                                                      | 54 |
| <b>Figure III.8:</b> Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le mélange du Toluène/L'heptan-1-ol pour différents pourcentages à T=22°C.....                                                                             | 45 |
| <b>Figure III.9:</b> la différence entre la solubilité et le taux de gonflement.....                                                                                                                                                      | 45 |
| <b>Figure III.10:</b> La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Toluène/ Heptan-1-ol), T= 22°C.....                                                                                             | 46 |
| <b>Figure III.11:</b> Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans les mélange des solvants l'heptan-1-ol/méthanol.....                                                                                                      | 48 |
| <b>Figure III.12 :</b> La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Heptan-1-ol/Méthanol), T= 22°C.....                                                                                            | 51 |
| <b>Figure III.13:</b> l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique ne % de l'heptan-1-ol.....                                                                                                               | 51 |
| <b>Figure III.14:</b> L'évolution du gonflement de copolymère IBOA avec 2-EHA avec UV-visible dans le méthanol avec colorant rouge neutre à T=22°C.....                                                                                   | 54 |
| <b>Figure III.15:</b> L'évolution du gonflement de copolymère IBOA avec 2-EHA avec UV-visible dans heptan-1-ol avec colorant rouge neutre à T=22°C.....                                                                                   | 55 |

**Figure III.16:** Photo du copolymère et de la solution de heptan-1-ol après un  
semaine.....56

### **Listes des tableaux :**

|                                                                                                                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tableau 1 :</b> Les structures et les solvants isotropes utilisés.....                                                                                                                       | <b>19</b> |
| <b>Tableau 2 :</b> Composition des échantillons de copolymères, poly(IBOA) et poly(2-EHA) .....                                                                                                 | <b>21</b> |
| <b>Tableau 3 :</b> Les bandes caractéristiques des monomères en infrarouge .....                                                                                                                | <b>24</b> |
| <b>Tableau 4 :</b> Le taux de conversion et la température de transition vitreuse.....                                                                                                          | <b>25</b> |
| <b>Tableau 5 :</b> Paramètre de solubilité de rouge neutre .....                                                                                                                                | <b>29</b> |
| <b>Tableau 6 :</b> La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans le toluène, le méthanol et l'heptan-1-ol, paramètre de solubilité et d'interaction à $T=22^{\circ}\text{C}$ ..... | <b>35</b> |
| <b>Tableau 7 :</b> Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère .....                                                                                                                 | <b>37</b> |
| <b>Tableau 8 :</b> La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Toluène/Méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à $T=22^{\circ}\text{C}$ .....                       | <b>41</b> |
| <b>Tableau 9 :</b> Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère.....                                                                                                                  | <b>43</b> |
| <b>Tableau 10 :</b> Le pourcentage du solvant avant et après gonflement (Toluène/Méthanol) .....                                                                                                | <b>46</b> |
| <b>Tableau 11 :</b> La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Toluène/Heptan-1-ol), paramètre de solubilité et d'interaction à $T=22^{\circ}\text{C}$ .....                   | <b>47</b> |
| <b>Tableau 12 :</b> Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère.....                                                                                                                 | <b>48</b> |
| <b>Tableau 13 :</b> Le pourcentage du toluène avant et après gonflement.....                                                                                                                    | <b>50</b> |
| <b>Tableau 14 :</b> La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Heptan-1-ol/méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à $T=22^{\circ}\text{C}$ .....                  | <b>52</b> |
| <b>Tableau 15 :</b> Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère .....                                                                                                                | <b>53</b> |
| <b>Tableau 16 :</b> Le pourcentage du solvant avant et après gonflement (Heptan-1-ol/Méthanol) ...                                                                                              | <b>55</b> |

## Liste des Abréviations

|             |                                               |
|-------------|-----------------------------------------------|
| IBOA :      | Acrylate d'isobornyl                          |
| 2-EHA :     | Acrylate de 2-éthylhexyle                     |
| Darocur:    | 1173 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one |
| HDDA:       | 1.6-Hexanediol diacrylate                     |
| FTIR :      | Infra Rouge à Transformée de Fourier          |
| $T_g$ :     | Température de transition vitreuse            |
| $T_c$ :     | Température de cristallisation                |
| $T_f$ :     | Température de fusion                         |
| $T_{N_I}$ : | Température de transition Nématique-Isotr     |

## Caractères Grecs

|                    |                                             |
|--------------------|---------------------------------------------|
| $\lambda$ :        | Degré de gonflement unidirectionnel         |
| $\varphi$ :        | Fraction volumique                          |
| $\chi$ :           | Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins |
| $\delta$ :         | paramètres de solubilité                    |
| M:                 | Méthanol                                    |
| H:                 | Heptan-1-ol                                 |
| T:                 | Toluène                                     |
| $TG_{\text{éq}}$ : | Taux de gonflement à l'équilibre            |



**Introduction Générale**

La technologie contemporaine exige le développement de systèmes efficaces pour des applications hautement spécialisées telles que les membranes, la séparation de phase et la dépollution. Les gels polymères sont cruciaux dans ces avancées, servant de matériaux fonctionnels dans diverses applications telles que les écrans d'affichage, les capteurs, les muscles artificiels et l'encapsulation de médicaments. Ces gels sont composés de réseaux de polymères réticulés, qui sont gonflés par un solvant ou un mélange de solvants. Les organogels sont des liquides solides, non cristallins et non vitrés qui peuvent contenir une quantité importante de solvant organique tout en restant insolubles dans des solutions. La combinaison de deux polymères différents crée de nouveaux matériaux avec des performances supérieures, telles que la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique.

Dans ce travail de mémoire, De nouveaux systèmes polymérique performants ont été élaboré pour des applications spécifiques, **L'objectif principal de ce travail sera d'étudier le gonflement des réseaux de copolymères élaborés dans les solvants organiques purs, des mélanges de solvants et dans une solution colorée. Ces systèmes peuvent trouver leur application dans la séparation des solvants et la dépollution.** Pour réaliser ce but un système copolymère a été élaboré avec deux monomères acrylique ont été choisi sont :

L'acrylate isobornyle (IBOA) est un monomère acrylique hydrophobe [1], il possède un aspect transparent avec une faible viscosité [2], et une Tg très élevée vers 98 °C.

L'acrylate isobornyle possède une structure bicyclique, ce qui lui donne une grande rigidité. En raison de sa réactivité des groupes acrylique [3]. On utilise ce monomère dans différents secteurs tels que la médecine, l'optique et les revêtements [4]. Pour des applications spécifiques, il est déconseillé d'utiliser le monomère acrylate isobornyle seul en raison de sa température de transition vitreuse élevée. Il est recommandé de le copolymériser avec d'autres monomères acryliques comme MMA, styrène, AA, n-Abu [4, 5].

Dans le même cadre, le deuxième monomère acrylique est le 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA). Grâce à sa souplesse, sa température de transition vitreuse est faible (-66°C) [6]. De plus, les résultats de cette étude peuvent proposer un choix de monomères acryliques en fonction d'un objectif visé.

Ce travail de mémoire fait au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen. Il s'inscrit dans la thématique « **Etude du gonflement d'un élastomère à base d'acrylate d'isobornyle dans des mélanges de solvants organique** ».

L'ensemble de ce travail sera exposé en trois chapitres :

- ❖ Au début du premier chapitre, quelques généralités sont rappelées concernant les gels. Par la suite, nous abordons les concepts des réseaux d'homopolymères et de copolymères, ainsi que quelques caractéristiques remarquables de ces matériaux. On accorde une attention particulière à l'analyse du gonflement des copolymères dans des solvants organiques et aux différentes méthodes de mesure du gonflement, paramètre de solubilité et d'interaction.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, on s'intéresse d'abord à présenter les produits chimique (monomère, agents réticulant, photo-initiateur, solvants et leur mélange) et toutes les étapes de préparation et d'élaboration utilisées pour réaliser cette tâche. Les diverses techniques d'analyse et de caractérisation avancée des matériaux sont à la fois détaillées et précises.
- ❖ Dans le troisième chapitre, on fait une cinétique du gonflement du poly (IBOA -Co -2-EHA) dans les solvants organiques purs (toluène, méthanol et l'heptan-1-ol) et leur mélanges (Toluène/Méthanol), (Toluène/Heptan-1-ol) et (Heptan-1-ol/Méthanol) afin d'analyser leur miscibilité. En utilisant la méthode de FEDORS et la théorie de Flory-huggens pour les systèmes étudier. Pour déterminer les paramètres de solubilité et d'interaction entre le polymère et le solvant, ainsi On détermine leur constante de vitesse. On termine par une étude du gonflement du copolymère dans une solution colorée à base de heptan-1-ol et le colorant rouge neutre.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant les différents travaux réalisés dans cette mémoire. Il met également en évidence les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

## **Chapitre I : Partie Bibliographie**

## **I.1. Le concept des polymères :**

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent (un peu tard) de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales. Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié dans les années 1930 par les études de Mark et Meyer sur la structure des polymères naturels, ainsi que par Carothers sur la préparation de polyamides et de polyesters. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'un rendement important, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules. [7].

### **I.1.1 Polymère :**

Le mot Polymère fait référence à une molécule de haut poids moléculaire « une **macromolécule** », généralement organique ou semi-organique. Une macromolécule constituée d'une chaîne d'un grand nombre d'unités répétitives, appelé « monomère », liées entre elles par des liaisons covalentes.

### **I.1.2 Homopolymère :**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité répétitive « un seul type de monomère ». Parmi les homopolymères on a les homopolymères linéaires, les homopolymères ramifié (branché) et les réticulés.

#### **➤ Homopolymère linéaire :**

Toute une réaction qui produit une chaîne linéaire. Flexibles et solubles Typiquement, ce cas est celui des polymères thermoplastiques [8, 9].

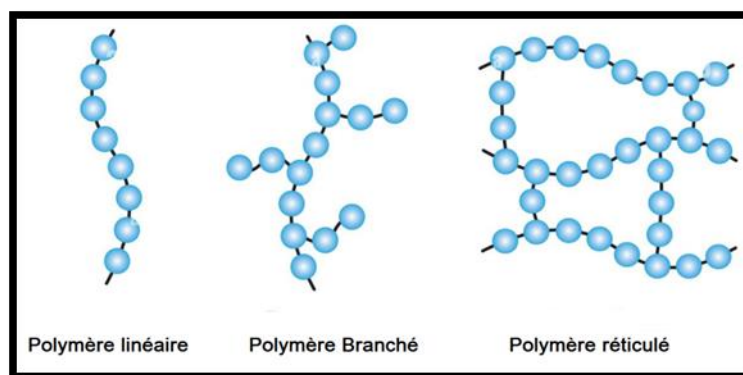
#### **➤ Homopolymère ramifié :**

Un polymère ramifié (ou ramifié) est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification (appelé aussi point de

ramification) étant un point d'une chaîne auquel est rattachée une chaîne latérale, également appelée branche ou chaîne pendante.

➤ **Polymère réticulé :**

Formant un réseau tridimensionnel via des processus chimiques ou physiques, sont insolubles et infusibles. Ils constituent une vaste catégorie de matériaux élastiques qui maintiennent aisément leur forme et leur architecture moléculaire, grâce à la présence des liaisons covalentes au sein de leur structure du réseau [10].



**Figure I.1:** Types des Homopolymères

**I.1.3 Copolymère :**

Un copolymère est un mélange des deux monomères différents ou des deux polymères par liaisons covalentes. Ces copolymères combinent les propriétés des polymères purs (homopolymères) qu'ils forment, permettant ainsi de fabriquer de grosses molécules aux propriétés adaptées. [11]. Selon l'organisation des molécules de chaque polymère dans la macromolécule, plusieurs types de copolymères existent : les copolymères statistiques, les copolymères alternés et les copolymères à blocs. La copolymérisation est fréquemment employée pour ajuster les propriétés des polymères afin de répondre à des besoins spécifiques, tels qu'une meilleure solubilité et des propriétés de surface modifiées.

➤ **Copolymère statistique :**

Dans ce type les macromolécules sont arrangées aléatoirement. Tout copolymère statistique présente, en plus de la polydispersité en masse, des fluctuations dans sa composition chimique qui correspondent à une hétérogénéité en composition [12] (Fig.I.2).

➤ **Copolymère alterné :**

Copolymère constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance (Fig.I.2).

➤ **Copolymère à Bloc :**

Dans ce type de copolymère, les macromolécules sont arrangés en séquences ou en blocs (Fig.I.2) [13].

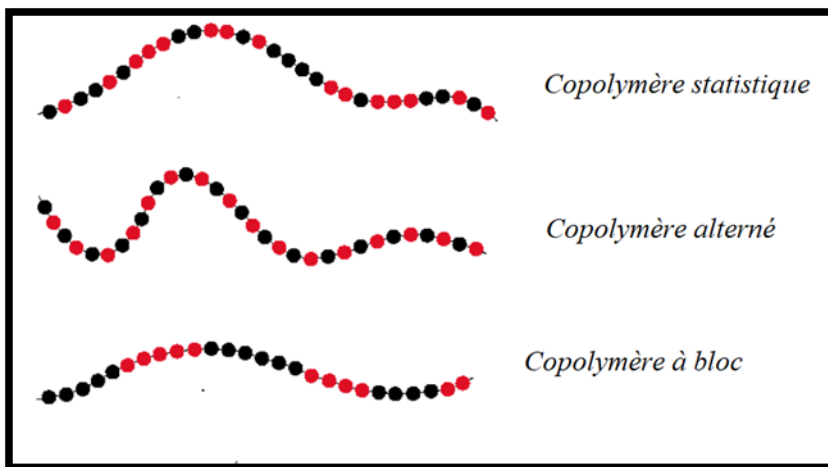


Figure I.2: Types des copolymères

**I.1.4 Différentes méthodes de polymérisation :**

**I.1.4.1 Polymérisation radicalaire :**

Il s'agit d'un type de polymérisation en chaîne, initié par des photoinitiateurs. Sous l'excitation de la lumière UV d'une lampe à photopolymériser, ces photoinitiateurs libèrent des radicaux libres, qui sont capables d'initier la polymérisation des monomères (Fig.I.3).

Les réactions en chaîne se déroulent en 3 étapes principales :

- **L'amorçage** qui conduit à la formation du premier radical actif.
- **La propagation** pendant laquelle les macromolécules croissent.
- **La terminaison** qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

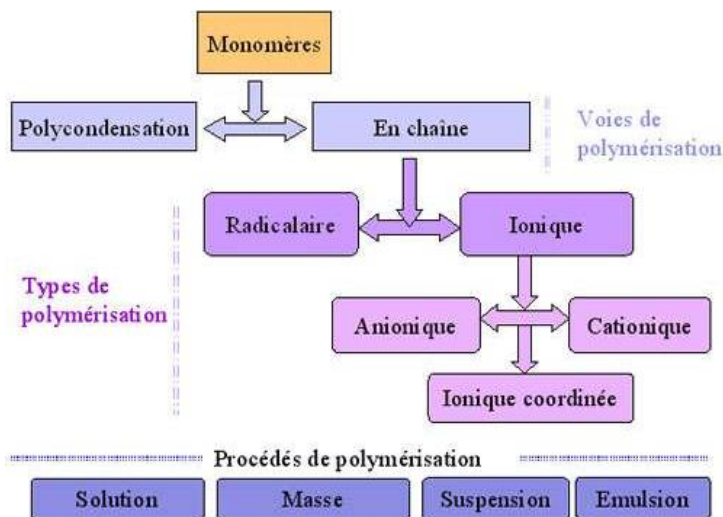
Les terminaisons déterminent la taille des chaînes polymères. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se produit par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut soit être une addition, conduisant à une très longue chaîne

macromoléculaire, soit une dismutation, produisant deux chaînes macromoléculaires : l'une avec une fin de chaîne saturée et l'autre avec une fin de chaîne insaturée.

### I.1.4.2 Polycondensation :

La formation de la macromolécule résulte de réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di- ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que  $H_2O$ , en fonction des monomères présents. Dans ce processus de polymérisation, la chaîne peut croître par addition de monomères ou d'oligomères. Cette polymérisation est un processus long, pouvant durer plusieurs heures (Fig.I.3).

Cette technique est utilisée par John F. et Brown, Jr. [14] Ils ont réalisé une polycondensation du phénylsilanetriol. Ainsi T. Heitz et al [15] pour préparer une macromolécule de polystyrène. Ensuite par T. Fujimaki [16] dans le but de synthétiser un polyester. G. Sheng et Timothy M. Swager [17] dans le but de préparer un poly(éther d'arylène) polyvalent et poreux via la polycondensation C–O.



**Figure I.3: schéma représente les types et les voies de polymérisation.**

La technologie de photopolymérisation ultraviolette est largement utilisée avec succès. En fait, la photopolymérisation UV de monomères ou oligomères multifonctionnels est bien connue pour assurer la formation de matrices polymères thermodurcissables grâce à un processus rapide et respectueux de l'environnement [18, 19]. Cette technologie est utilisée depuis longtemps, K.

Kaeriyama et al utilisation de la photopolymérisation avec de dichlorure de titanocène comme sensibilisateur [20]. P. Ghosh, et al dans le but de synthétiser un poly méthyle méthacrylate à 40°C avec l'utilisation de d'iode comme photoinitiateur [21]. Ainsi H. Niederwald et al pour l'étudier la cinétique de la photopolymérisation UV dans les monocristaux de diacétylène [22] et actuellement comme la photopolymérisation en cuve par Ian Gibson et al [23].

Les polymères, qu'ils soient naturels ou synthétiques, jouent un rôle essentiel dans la vie quotidienne [24], sont créés par la polymérisation de nombreuses petites molécules (monomère). Il existe plusieurs classes de polymères, définies notamment par la composition chimique de leur chaîne squelettique. Leurs propriétés thermomécaniques, la stéréosélectivité et l'isomérisation cis-trans, etc.

### **I.1.5 Domaines d'utilisation :**

Les polymères et les copolymères revêtent une importance considérable dans notre vie quotidienne, étant largement utilisés dans divers domaines d'application. Les exemples ci-dessous ne représentent qu'une fraction de leur utilisation réelle.

- Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements [25] .
- bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextile.
- Hygiène : couches [26].
- Agriculture [27] : irrigation, arrosage, serres, bâches.
- Médecine et domaine pharmaceutique : verres de lunettes et lentilles de contact [28], les muscles artificiels [29-31], système de la libération du médicament [32, 33], actionneurs et capteurs.
- Vêtements [34] et textiles : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés,
- Industrie électrique et électronique [35, 36] : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.

### **I.1.6 Les élastomères :**

Un élastomère se définit comme un réseau tridimensionnel de polymères possédant de propriétés "élastiques". Ces matériaux se composent de longues chaînes polymères faiblement réticulées. Selon le type de liaison dans le réseau, les élastomères se divisent en deux grandes catégories de réseaux

#### **➤ Réseaux chimiques :**

Sont composés de chaînes de polymères reliées entre elles par des liaisons covalentes. Les points de réticulation du réseau sont permanents et ne dépendent pas des conditions environnementales (concentration, température, pH, ...). Ce type de réticulation rend le matériau obtenu insoluble quel que soit le solvant. Toutefois, leur compatibilité avec le solvant et leur taux de gonflement dépendent de la concentration et de la nature des points de réticulation. Les gels chimiques peuvent gonfler en absorbant des quantités plus ou moins importantes de solvant.

#### **➤ Réseaux physiques :**

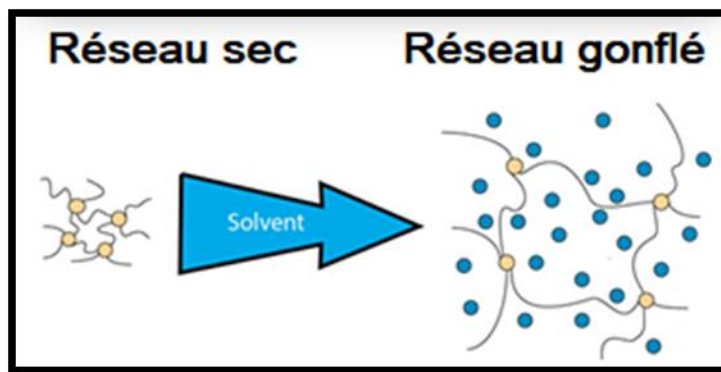
Les liaisons entre les polymères sont réversibles et non permanentes, comme les liaisons hydrogène, Van der Waals, les interactions dipôle/dipôle ou simplement les enchevêtrements entre les chaînes.

## **I.3 Les gels de polymère :**

### **I.3.1 Définition :**

Les gels polymères sont des systèmes composés de deux éléments : un polymère et un solvant. Ils se caractérisent par un réseau tridimensionnel de polymères réticulés. Cette structure en réseau 3D permet aux gels polymères d'absorber des quantités importantes de solvant, comme l'eau, leur conférant ainsi des propriétés de déformation quasi illimitées.

Ces polymères sont communément désignés sous le nom de "polymères souples". Les gels peuvent se dilater (gonflés) ou se rétracter (dégonflés) jusqu'à mille fois leur taille initiale, comme illustré dans la figure I.4.



**Figure I.4:** Image présente un polymère à l'état sec et à l'état gonflé.

Les élastomères possèdent plusieurs caractéristiques spécifiques, notamment une faible température de transition vitreuse ( $T_g$ ), une élasticité caoutchouteuse à température ambiante, une structure généralement amorphe et un réseau tridimensionnel. Pour ajuster leurs propriétés en fonction des besoins, il est essentiel de comprendre en profondeur leur composition chimique, leur morphologie à l'échelle macro et microstructurale, leur processus de fabrication ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

### **I.3.2 Gonflement d'un réseau élastomère en bon solvant :**

Essentiellement, le processus de gonflement ne repose pas uniquement sur la nature chimique et la compatibilité des composants du mélange, mais également sur l'architecture du réseau et la méthode de préparation. Maîtriser ces paramètres est crucial pour optimiser les performances dans des applications concrètes et, éventuellement, pour développer des stratégies visant à améliorer le rendement du produit.

Le processus de gonflement des polymères se déroule en deux étapes. Initialement, les molécules de solvant pénètrent lentement dans le polymère, formant ainsi un gel gonflé. À l'équilibre, en présence d'un excès de solvant, le réseau polymère contiendra une quantité déterminée de solvant, reflétant ainsi un équilibre thermodynamique entre la réduction de l'énergie libre induite par le mélange et l'augmentation de l'énergie libre élastique du réseau résultant du gonflement. Si les forces intermoléculaires entre polymères (comme la réticulation ou les liaisons hydrogène) sont suffisamment puissantes, le polymère ne fera que gonfler. Cependant, si ces forces peuvent être contrecarrées par l'introduction d'interactions plus fortes entre le polymère et le solvant, la dissolution du polymère peut alors se produire.

### **I.3.3 Taux de gonflement :**

L'état de gonflement est généralement caractérisé par le degré, ou le taux, de gonflement, qui est déterminé par le volume des gels et est généralement lié à leur capacité à retenir un solvant. Dans le cas des gels thermosensibles, cette capacité peut varier en fonction de la température. Pour mesurer cela, on utilise le taux de gonflement, défini comme la masse de solvant contenue dans le gel (à une température T), divisée par la masse de l'échantillon sec [37].

$$TG_t = \frac{M_t - M_s}{M_s} \dots\dots\dots I.1$$

Avec :  $M_t$  et  $M_{sec}$  : sont respectivement les masses du gel à l'état gonflé et à l'état sec. L'augmentation de taux de gonflement est proportionnellement avec la quantité de solvant absorbé par le gel. Cependant, l'absorption maximale est atteinte lorsque le gel ne peut plus absorber de solvant supplémentaire, appelé taux de gonflement à l'équilibre (eq.I.2).

$$TG_{eq} = \frac{M_{eq} - M_s}{M_s} \dots\dots\dots I.2$$

### **I.4 Définition de la mesure gravimétrique :**

Le taux de gonflement en fonction du temps est généralement utilisé pour caractériser le comportement de gonflement des gels ou des hydrogels dans divers solvants. La mesure gravimétrique est largement employée en raison de sa simplicité et de sa facilité de mise en œuvre.

### **I.5 Thermodynamique du gonflement :**

#### **I.5.1 Le paramètre de solubilité :**

Le paramètre de solubilité est principalement utilisé dans l'industrie des revêtements pour faciliter la sélection des solvants. Dans d'autres secteurs, ils sont employés afin de prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique et la pénétration des additifs. Les liquides ayant le même paramètre de solubilité sont miscibles et les polymères se dissolvent dans des solvants ayant des paramètres de solubilité similaires [38].

L'affinité des polymères avec les solvants peut être quantifiée en utilisant le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant. Le paramètre de solubilité est une valeur numérique dérivée de la densité d'énergie cohésive du solvant, elle-même dérivée de la chaleur de vaporisation. Comme Fedors a calculé les contributions à l'énergie de cohésion pour un grand nombre de groupes structuraux ainsi que les contributions de groupe au volume molaire  $V$ . Son modèle devient le plus répandu car il n'exige que la connaissance de la structure chimique de la molécule [39]. Le paramètre de solubilité est calculé en utilisant l'équation I.3.

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta V_i}} \dots\dots\dots \text{I.3}$$

$\Delta e$  : est l'énergie de cohésion.  $\Delta v$  : est le volume molaire.

On s'attend à ce que les solvants ayant des valeurs de solubilité similaires à celles des polymères dissolvent complètement le polymère s'il n'est pas suffisamment réticulé. Le comportement de gonflement d'un polymère dans un solvant pourrait être prédit en utilisant le paramètre de solubilité sans avoir besoin de connaître d'autres informations sur le solvant.

Des paramètres de solubilité similaires indiquent une bonne compatibilité entre le polymère et le solvant. Selon Hildebrand, l'enthalpie de mélange peut être calculée par l'équation I.4.

$$\Delta H_M = V_M (\delta_p - \delta_s)^2 \varphi_p \varphi_s \dots\dots\dots \text{I.4}$$

Où  $\Delta H_M$  est l'enthalpie de mélange,  $V_M$  est le volume molaire du mélange,  $\delta_s$  et  $\delta_p$  sont les paramètres de solubilité du solvant et du polymère respectivement,  $\varphi_s$  et  $\varphi_p$  sont les fractions volumiques du solvant et du polymère dans le mélange. Pour que deux composants soient solubles l'un dans l'autre (c'est-à-dire pour que le gonflement se produise dans un système polymère-solvant), le changement de l'énergie libre de mélange doit être favorable ( $\Delta G_M < 0$ ).

L'énergie libre de mélange est liée au changement d'enthalpie de mélange selon l'équation I.5

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \dots\dots\dots \text{I.5}$$

où  $\Delta S_M$  est le changement d'entropie de mélange et T est la température à laquelle le mélange se produit. L'entropie de mélange est toujours positive (en raison de l'augmentation du désordre lors du mélange). Une enthalpie de mélange réduite doit être obtenue si les substances sont miscibles, donc le gonflement est maximal lorsque  $(\delta p - \delta s)$  est égal à 0.

De plus, le paramètre de solubilité pourrait être utilisé pour prédire la séparation dans un système ternaire qui contient un polymère et deux solvants ou un polymère, solvant et soluté.

### **I.5.2 Le paramètre d'interaction :**

On a également développé des études d'équilibre de gonflement afin d'évaluer le paramètre d'interaction entre le copolymère et le solvant. Dans cette optique, on a pris en compte la théorie traditionnelle de Flory-Huggins car elle s'est révélée être applicable à de nombreux systèmes de copolymères-solvants, notamment pour les matériaux élastomères gonflés avec de bons solvants [40, 41]. La théorie suppose que le transport à travers les polymères nécessite un volume libre, qui est lié à l'espace entre les chaînes polymériques ; ces volumes sont disponibles pour le transfert de masse, où les molécules absorbées peuvent diffuser [42].

$$\ln a_s = \ln \varphi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \varphi_p + \chi_{sp} \varphi_p^2 \dots\dots\dots \text{I.6}$$

où  $a_s$  est l'activité du solvant,  $\varphi_s$  et  $\varphi_p$  sont les fractions volumiques du solvant et du polymère,  $V_p$  est le volume molaire du polymère,  $V_s$  est le volume molaire du solvant, et  $\chi_{sp}$  est connu sous le nom de paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Le volume molaire du polymère est considéré comme significativement plus grand que le volume molaire du solvant, et donc leur rapport est négligeable ; par conséquent, l'Équation I.6 se réduit à l'Équation I.7.

$$\ln a_s = \ln \varphi_s + \varphi_p + \chi_{sp} \varphi_p^2 \dots\dots\dots \text{I.7}$$

L'utilisation de la théorie de Flory-Huggins est limitée aux polymères non cristallins et non réticulés [43] Malgré ces limitations, l'équation de Flory-Huggins a déjà démontré une excellente description du gonflement de solvant dans les polymères réticulés [44] Le paramètre d'interaction est utilisé pour analyser la compatibilité polymère/solvant. Numériquement, si la

valeur du paramètre d'interaction est inférieure à 0,5 pour un polymère et un solvant, alors il existe une affinité entre le polymère et le solvant sur toute la plage de composition.

Cependant, pour des valeurs de paramètres d'interaction supérieures à 1 les interactions sont considérées faibles entre le polymère choisi et le solvant. Le paramètre de Flory-Huggins pour un système binaire peut être également utilisé pour prédire la séparation par la membrane dans un système ternaire.

Le paramètre d'interaction polymer-solvant,  $\chi$  est considéré comme la somme de deux composantes  $\chi = \chi_H + \chi_s$  où  $\chi_H$  est la composante enthalpique des interactions polymère-solvant et  $\chi_s$  est la composante entropique.

$$\chi_H = \frac{V_s}{RT} ((\delta_p - \delta_s)^2) \dots\dots\dots \text{I.8}$$

La contribution entropique  $\chi_s$  est généralement considérée comme une constante de l'ordre de  $0,35 \pm 0,1$  et pour les systèmes non polaires,  $\chi_s = 0,34$  est généralement utilisé.

Ainsi le paramètre d'interaction peut être calculé à l'aide de la théorie des solutions régulières, représentée par l'équation [45]

$$\chi = 0,34 + \frac{V_s}{RT} ((\delta_p - \delta_s)^2) \dots\dots\dots \text{I.9}$$

## **I.6. Conclusion :**

Dans ce premier chapitre d'étude bibliographique, nous avons décrit les polymères, leurs classifications, leurs méthodes de préparation et leurs nombreux domaines application ont été décrits d'une façon détaillée, ont lieu dans la deuxième partie du ce chapitre les élastomères ont été définis, taux de gonflement et mesure par gravimétrie. On termine par des définitions sur les paramètres de solubilité et d'interaction.

## **Chapitre II : Synthèse de réseau de copolymère**

## II.1 Introduction :

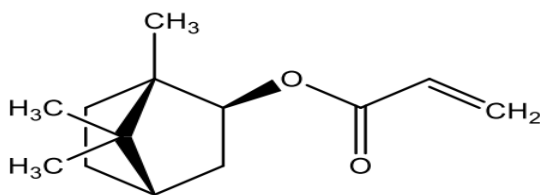
Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les divers produits utilisés (**monomères, agent réticulant, photo amorceur**) utilisés pour l'élaboration des matériaux polymères, les solvants et une solution de colorant modèle Pour l'étude de la cinétique de gonflement. Par la suite, nous exposons la méthode employée pour obtenir des réseaux de copolymères (2-EHA/IBOA) en utilisant la technique de photo polymérisation sous rayonnement UV, Ensuite, dans la deuxième partie, nous caractérisons les matériaux obtenus à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV et la DSC.

## II.2 Produit chimique utilisée :

Pour l'élaboration de réseau de copolymères nous avons utilisé deux monomères monofonctionnels : acrylate d'isobornyl (IBOA) et le 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA), l'agent réticulant L'Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). et un photo amorceur le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur1173).

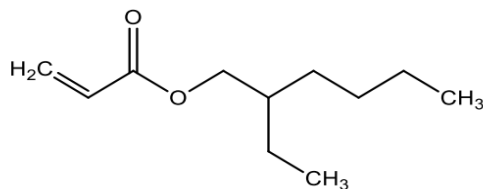
### II.2.1 Les monomères :

Les monomères sélectionnés pour créer des réseaux transparents est l'isobornyle acrylate, également connu sous le nom d'ester d'isobornyle d'acide acrylique (IBOA), dont la structure est illustrée dans la figure II. 1.



**Figure II.1: Structure chimique de l'isobornyle acrylate (IBOA)**

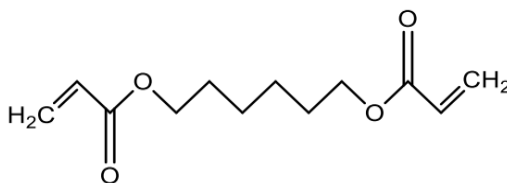
Le 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA) est le deuxième monomère sélectionné pour la fabrication des copolymères, sa structure est illustrée dans la figure II. 2.



**Figure II. 2 : Structure chimique du monomère 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA)**

### **II.2.2 L'agent réticulant :**

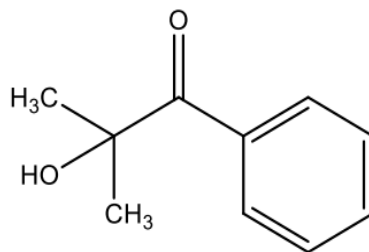
Afin d'obtenir des réseaux polymères, un agent réticulant doit être ajouté au mélange initial. Deux agents ont été utilisés, dont l'un est le 1.6-Hexanediol di acrylate (HDDA).sa structure chimique et représentée dans la figure II. 5 .



**Figure II.3: 10 :1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA).**

### **II.2.3 Photo amorceur :**

La préparation des réseaux polymères s'est faite en irradiant les mélanges (monomère, agent réticulant) en présence de photo amorceur qui a permis d'amorcer la production de polymères. Pour cela « 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one » connu sous le nom commercial Darocur1173 a été utilisé, sa structure chimique et présentée dans la figure II. 6 .

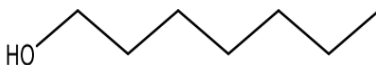
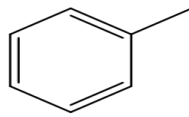


**Figure II.4: Structure chimique du Darocur 1173**

**II.2.4 Les solvants utilisés :**

Les solvants choisis pour l'étude de gonflement sont : Le méthanol, l'heptan-1-ol et le toluène qui sont fournis par Sigma Aldrich.

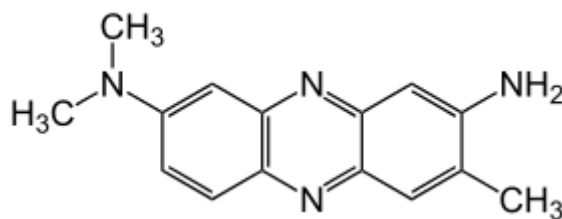
**Tableau 1 : Les structures et les solvants isotropes utilisés**

| Solvant     | Structure                                                                         | $\delta_s(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ | $V_m(\text{cm}^3/\text{mol})$ |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| Méthanol    | <b>CH<sub>3</sub>-OH</b>                                                          | 28.2                                   | 40.7                          |
| Heptan-1-ol |  | 21.4                                   | 141.6                         |
| Toluène     |  | 18.7                                   | 106.8                         |

**II.2.5 Le colorant utilisé :**

Le rouge neutre (ou rouge de toluyène ou rouge basic V, ou Basic Red 5) est un composé chimique non toxique (aromatique hétérocyclique), souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes.

|                          |                                    |                                          |                                             |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Couleurs du rouge neutre | <i>forme acide</i><br><b>rouge</b> | <i>zone de virage</i><br>pH 6.8 à pH 8.0 | <i>forme basique</i><br><b>jaune-orangé</b> |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|

**Figure II.5: illustration des zones de virage de colorant en fonction de pH.****Figure II.6: Structure chimique de colorant**

On a utilisé dans les solvants : Le méthanol et l'heptan-1-ol, Dans le toluène n'est pas soluble pour cette raison qu'on a négligée. Sont paramètre de solubilité et présenté dans le tableau 3.

### **II.3 La photo-polymérisation :**

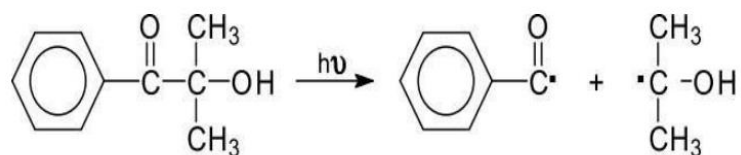
Notre étude utilise la photopolymérisation par voie radicalaire comme méthode de polymérisation.[46] Cette méthode a réalisé des avancées significatives dans l'industrie. Il existe de nombreuses applications industrielles importantes, telles que le séchage des peintures, des adhésifs, des colles...[47] .

#### **II.3.1 Principe :**

Le concept de photo-polymérisation désigne la conversion d'un liquide visqueux en un solide élastique à l'aide d'une source lumineuse (ici un rayonnement ultraviolet) [48]. L'étape d'initiation de la photo-polymérisation radicalaire est déclenchée par un photo-initiateur lors d'une réaction de polymérisation par addition. L'addition de monomère est une réaction en chaîne qui conduit à la création de polymères à partir de molécules simples (monomères). L'activation implique la rupture de la double liaison carbone-carbone de l'un des monomères. Il y a trois étapes dans la réaction, à savoir l'initiation, la propagation et la terminaison [4] .

La photo polymérisation implique généralement l'utilisation de petites molécules connues sous le nom de photo-amorceur. Ces molécules (photo-amorceur) sont à l'état fondamental sans irradiation. Lorsque les molécules absorbent un photon avec une énergie adéquate, elles se retrouvent dans un état excité, ce qui se traduit par un transfert d'électron d'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) à LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [49].

Ces photo-amorceurs sont coupés homolytiquement sous irradiation UV (figure II. 7), ce qui entraîne la formation de deux radicaux qui peuvent amorcer la polymérisation des composés vinyliques et acryliques de manière plus ou moins efficace. La figure illustre le processus de décomposition des photo-amorceurs de type 1.



**Figure II.7: Mécanisme de décomposition du Photo-amorceur Darocur 1173**

Le processus de polymérisation est directement influencé par la composition de la solution réactive initiale (la nature du photo-amorceur, le milieu réactionnel,). Il est nécessaire que le photo-amorceur soit très absorbant dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisé [50]. Il est essentiel que le milieu réactionnel reste inerte en raison de la réactivité élevée de l'oxygène dans l'air à l'égard des radicaux libres ( $R^\bullet$ ).

Les radicaux libres produites par le photo-amorceur sont réagies par l'oxygène et forment des radicaux peroxydiques et hydroperoxydes ( $ROOH$ ), qui ne sont pas utilisés pour la polymérisation. Il est possible que ces réactions secondaires entraînent une surface peu réticulée, voire non réticulée.

### **II.3.2 Elaboration des réseaux poly (isobornyle-co-2-éthylhexyle) acrylate (poly (IBOA-co-2-EHA) :**

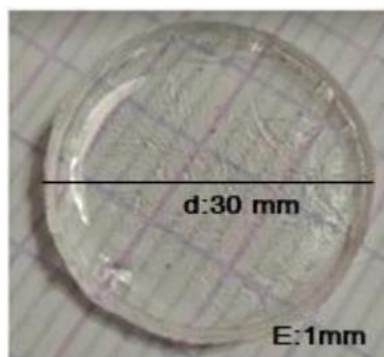
La première étape de pré-polymérisation implique la création de solutions interactives initiales qui comprennent principalement trois éléments : un monomère ou un mélange de monomères ( $M1$  : IBOA+  $M2$  : 2-EHA), un agent réticulant (HDDA) et un photo-amorceur (Darocur1173).

Les masses des différents composants des mélanges recensés dans le tableau. En ce qui concerne l'expérience, la pesée commence par les masses faibles, telles que le HDDA en premier, puis le Darocur 1173, puis le monomère 2-EHA et enfin l'IBOA.

**Tableau 2 : Composition des échantillons de poly (IBOA 60% –co-2-EHA 40%)**

|         | %molaire | Masse calculé (mg) | $\phi_w$ | Masse pesée(mg) | $\phi_w$ |
|---------|----------|--------------------|----------|-----------------|----------|
| IBOA    | 56,7     | 600                | 59,64    | 602,3           | 59,65    |
| 2-EHA   | 42,7     | 400                | 39,76    | 401,3           | 39,74    |
| Darocur | 0,5      | 5                  | 0,49     | 5,1             | 5,05     |
| HDDA    | 0,1      | 1                  | 0,09     | 1               | 0,09     |

On a pesé les composants à l'aide d'une balance de précision de  $10^{-4}$  g. Ensuite les mélanges obtenus sont mis dans les piluliers. Qui suite recouverts d'une couche de para film, pour éviter la modification de la composition du mélange suit à une évaporation. Par ailleurs, il faut ajouter une couche de papier d'aluminium contre la lumière UV, afin d'éviter le risque de photo-polymérisation précoce. Ces piluliers sont disposés sur un agitateur pendant une durée d'environ 24 heures afin d'homogénéiser les mélanges de solution. Après 24h de l'agitation on verse notre mélange dans le moule démontable, Ce moule est composé de deux plaques, Ensuite l'ensemble est placé dans une chambre réactionnelle où un balayage à l'azote a été effectuée pendant 10min pour quant soit sûr que toute les molécules d'oxygène sont éliminées. La chambre de réaction a été placée sous une lampe UV pendant 30min afin de garantir la transformation totale des monomères en un réseau solide.



**Figure II.8: Illustration de l'aspect finale d'un réseau de copolymère**

## **II. 4 Caractérisation physico-chimique des réactifs :**

### **II.4.1Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infrarouge active les groupements [51], est une étude basée sur les interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Est une technique utilisée pour la caractérisation de nos échantillons est le modèle Agilent Technologies – Cary 640 FTIR (figure II.15). La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser ; Elle est utilisée pour obtenir les spectres d'absorption, d'émission, d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire pour la caractérisation des produits initiaux et finaux.



**Figure II.9: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).**

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions Chimiques dans le matériau [52], 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 réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25 micromètres) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [53]. Les informations obtenues à partir des spectres sont de deux types :

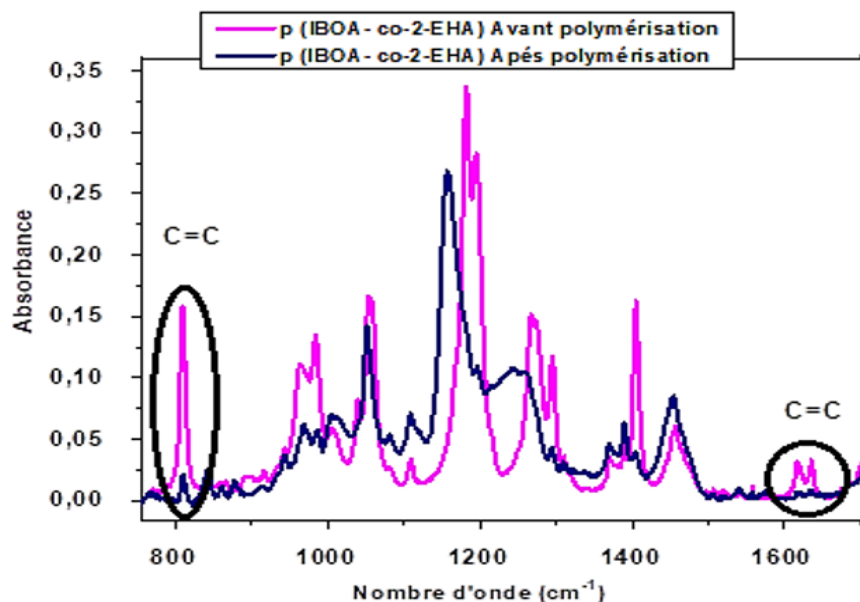
**Informations qualitatives** : Les caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé peuvent être analysées en utilisant la longueur d'onde absorbée par l'échantillon. On peut utiliser des tableaux pour modifier les absorptions en fonction de divers groupements chimiques.

**Informations quantitative** : La conversion du groupement chimique responsable de l'absorption est associée à l'intensité d'absorption à la longueur d'onde spécifique [54].

Avec cette analyse on peut déterminer les différentes structures chimiques des échantillons, ainsi que la cinétique de polymérisation des monomères. On dépose directement l'échantillon sur le cristal réfléchissant de l'accessoire ATR à analyser [55].

Tableau 3 : Les bandes caractéristiques des monomères en infrarouge.

| Unité ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Bande           | Explication                         |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 1617-1636                  | C=C             | Bande caractéristique des acrylates |
| 810                        | C=C             | Bande caractéristique des acrylates |
| 1050                       | C-O             | C-O : Saturé cyclique (2 bandes)    |
| 1200                       | C-C             | >C< : IBOA (squelette carboné, iso) |
| 1725                       | C=O             | Fonction d'ester                    |
| 2875                       | CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> de la chaîne        |
| 2955                       | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> de la chaîne        |

**Figure II.10: Spectre Infrarouge du poly(BOA-co-2-EHA) avant et après polymérisation**

La figure (II.10) représente le spectre infrarouge du poly (BOA-co-2-EHA) avant et après une polymérisation de 30min, on observe la chute de l'absorbance à 810 et 1636  $\text{cm}^{-1}$  à cause de la

disparition de la double liaison [56-58]. Ainsi, le taux de conversion est lié directement à la réduction de dans l'IR [56]. La conversion de la double liaison d'acrylate après un temps d'irradiation donné(t) a été calculée en utilisant l'équation (1) [56, 59].

$$\text{Conversion(\%)} = \left( \frac{A(810)_0 - A(810)_t}{A(810)_0} \right) \times 100 \dots \dots \dots (II.1)$$

Où  $A(810)_0$  : l'aire du pic ou l'intensité de 810 cm<sup>-1</sup> avant irradiation.

Où  $A(810)_t$  : l'aire du pic ou l'intensité de 810 cm<sup>-1</sup> à l'instant t.

**Tableau 4 : Le taux de conversion et la température de transition vitreuse :**

|             | Taux de conversion (FTIR-ATR) a 810nm | Tg(DSC) |
|-------------|---------------------------------------|---------|
| Poly(2-EHA) | 95%                                   | -66 °C  |
| Copolymère  | 88%                                   | 4 °C    |
| Poly(IBOA)  | 85%                                   | 48 °C   |

Le tableau 4 représente Le taux de conversion et la température de transition vitreuse, on a observé que le taux de conversion il est d'environ 88 % pour notre copolymère au bout de 30 min même si après 50 min de polymérisation nous n'avons pas remarqué un grand changement. Le copolymère combine les résultats de deux polymère. Ce résultat a été confirmé aussi par la Tg de copolymère.

### **II.5.3 Analyse gravimétrique :**

#### **Principe :**

L'analyse chimique gravimétrique implique de peser une pastille à sec, puis de l'immerger dans un bécher contenant un solvant, mélange de solvants ou une solution en excès à température ambiante. Afin de surveiller le gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps, nous retirons la pastille gonflée par la solution du bécher, puis nous l'essuyons rapidement pour éviter le dégonflement. Ensuite, nous effectuons la pesée de la pastille sur une balance de précision. La pastille gonflée est ensuite remise dans le solvant afin de poursuivre son gonflement.

#### **Diapositive utilisé :**

Pour l'étude du gonflement, on dispose une balance de précision et des béchers de différente capacité sou la haute.

Les échantillons utilisés sont des disques dont le diamètre et l'épaisseur sont de 30 mm et 10 mm respectivement.

### Technique utilisé :

Pour l'étude de gonflement, il est nécessaire de commencer par mesurer le réseau (pastille) à l'état sec avant de le tremper dans la solution étudiée (solvant pur, mélange du solvant ou la solution colorée) en excès, à une température de 22°C.

Afin de suivre la cinétique de gonflement de ce copolymère en fonction du temps, on retire la pastille du bécher puis on essuie l'excédent de la solution étudiée. En utilisant du papier absorbant, puis on la pèse toutes les 5, 10 minutes après 60 minutes, puis on la remet immédiatement dans la solution étudiée, pour poursuivre son gonflement, jusqu'à saturation de notre copolymère.

En général, l'état de gonflement est défini par le taux de gonflement. Le rapport entre la masse finale et la masse Initiale, ou le volume final et initial, est défini par l'équation suivante.

$$TG_t = \frac{M_t - M_s}{M_s} * 100 \quad \dots\dots\dots \text{I.1}$$

Où :

$TG_t$  : taux de gonflement

$M_t$  : La masse de la pastille gonflée à un instant « t » exprimé en minutes.

$M_s$  : la masse de la pastille sèche

Pour vérifier que les pourcentages des mélanges de solvants restent les mêmes après gonflement nous avons fait une analyse par le réfractomètre.

### II. 5.3.1 Caractérisation par le réfractomètre :

Le réfractomètre numérique « Abbemat » offre la possibilité de mesurer rapidement et de manière non destructive l'indice de réfraction, est mesuré en usine conformément aux normes officielles de la « Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB, Institut national de mesure de la physique de l'Allemagne) ». La précision des résultats de l'indice de réfraction d'Abbemat 300/350 est de  $\pm 0.0001$  nD [60].

Indépendamment des propriétés de l'échantillon, vous pouvez mesurer des liquides, des pâtes, des polymères, des solides et des échantillons Troubles, colorés ou opaques. Une vaste gamme de méthodes est disponible pour chaque modèle Abbemat afin de permettre des mesures rapides et précises de la concentration des solutions binaires.



**Figure II.11: Refractomètre Abbemat 300**

- Plus que l'indice de réfraction – une mesure précise de la concentration
- Longue durée de vie des produits
- La température est le principal facteur d'influence sur l'indice de réfraction. Pour garantir la précision des résultats.

Avant gonflement nous avons mesuré indice de réfraction pour les mélanges binaires :

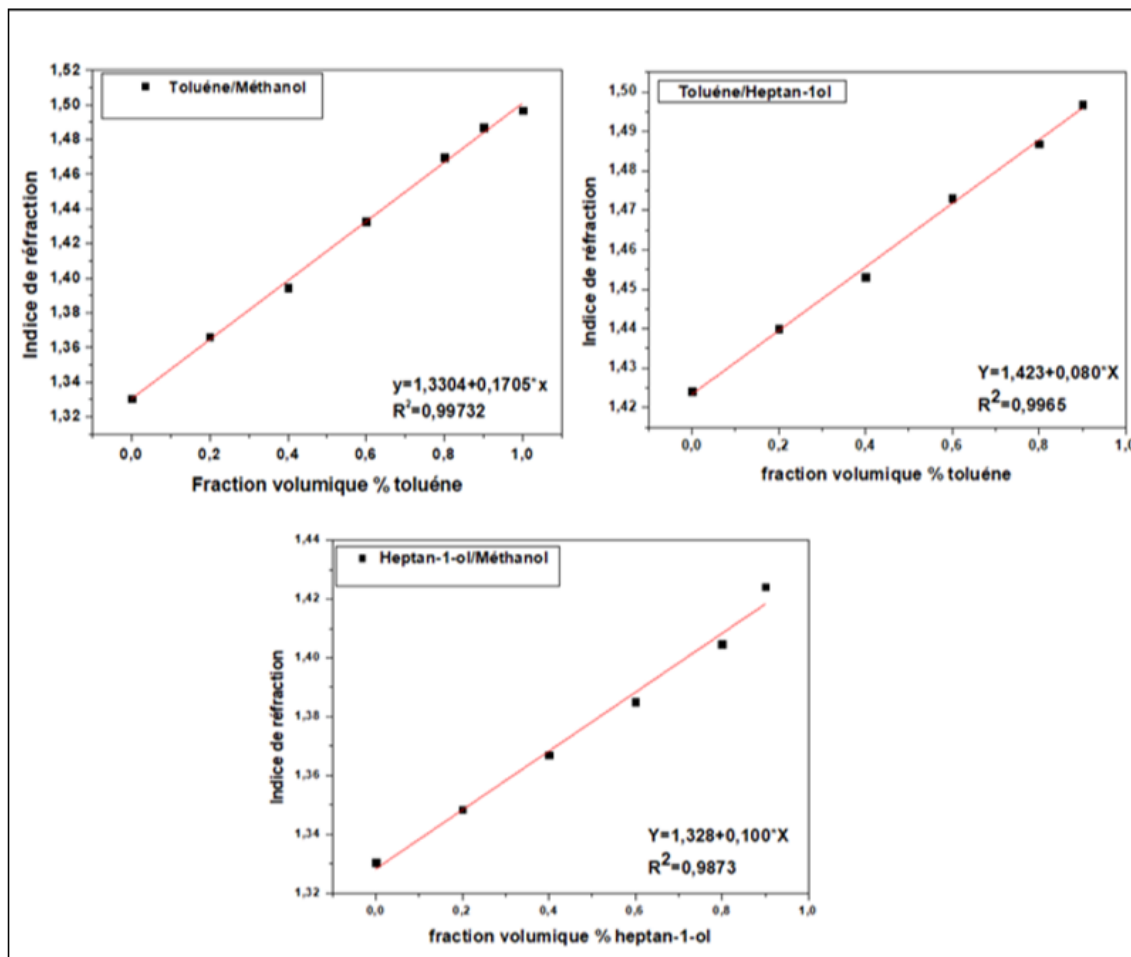


Figure II.12: L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique pour les mélange binaire (toluène /méthanol), (Toluène /heptan-1-ol) et (heptan-1-ol/ méthanol)

#### II. 5.4 Solution colorée :

Après les calculs de paramètres de solubilité de chacune des solvants purs utilisés auparavant ainsi le paramètre de solubilité du colorant. Nous constatons que seul le méthanol et l'heptan-1-ol sont des très bons solvants pour notre colorant.

Tableau 5 : paramètre de solubilité de rouge neutre

| Nombre de Groupement | Nature de Groupement | E Cohésion (J/mol) | V (cm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
| 1                    | -NH <sub>2</sub>     | 12560              | 19,2                     |
| 2                    | -N=                  | 11720              | 5                        |
| 3                    | CH <sub>3</sub>      | 4710               | 33,5                     |
| 1                    | -N<                  | 4190               | -9                       |
| 2                    | phenyl               | 31940              | 71,4                     |
| total                |                      | <b>118200</b>      | <b>263,5</b>             |

On a calculer ce paramètre par l'équation I.3 :  $\delta = \sqrt{\frac{118200}{263,5}} = 21,17$

Une dernière caractérisation a été réalisée à l'aide de la spectrophotomètre UV- visible dans le but de déterminer l'absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de chaque une des solutions colorée (l'heptan-1-ol/ colorant et méthanol/ colorant).

#### II. 5.4.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible :

Les chercheurs étudient depuis longtemps les longueurs d'ondes absorbées par la matière. L'exposition d'une substance au rayonnement électromagnétique entraîne des transformations qui varient en fonction de l'énergie du rayonnement. La technique de l'ultraviolet visible (UV-Visible) joue un rôle essentiel dans la caractérisation. Elle est constituée de deux zones distinctes: l'ultraviolet, qui correspond aux longueurs d'onde de 200 à 400 (nm), et la région visible, qui couvre les longueurs d'onde de 400 à 800 (nm) [61].

La spectrophotométrie UV-Visible convient spécifiquement aux substances colorées qui absorbent la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, étant donné que la quantité de lumière absorbée par l'échantillon analysé varie en fonction de la concentration du colorant[62].

La méthode UV-Visible de spectrophotométrie repose sur la loi de Beer-Lambert [63].



Figure II.13: Illustration de l'appareillage UV- Visible

❖ Loi de Beer-Lambert :

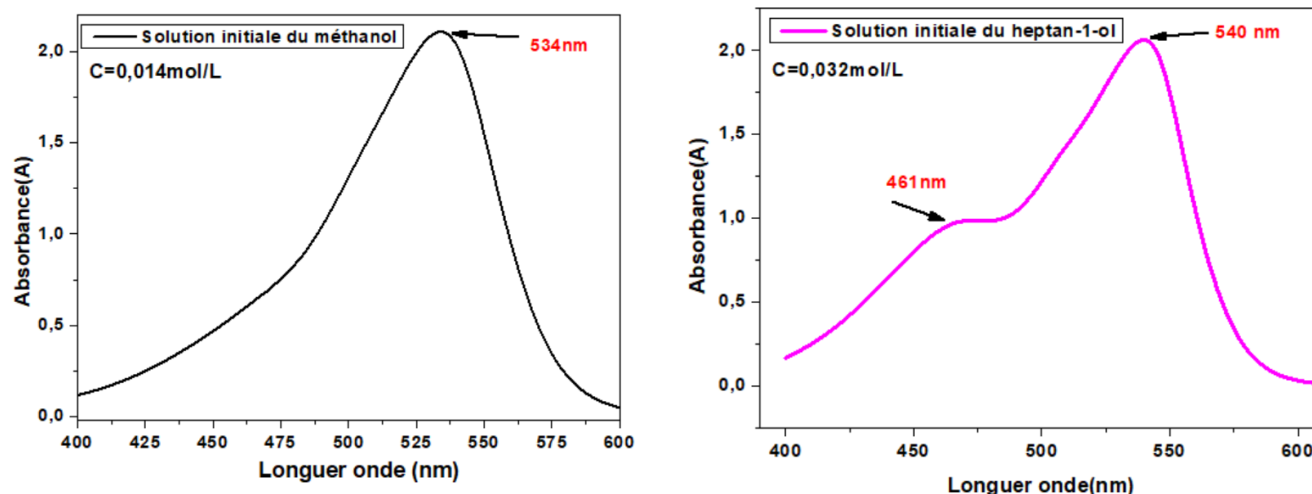
La loi de Beer-Lambert est une relation empirique entre l'absorption de la lumière et la quantité de produit lorsque la lumière traverse l'échantillon en spectrophotométrie UV-Visible. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance (A) est liée à la concentration (C) des substances chimiques absorbant la lumière dans l'échantillon, en se basant sur les éléments suivants [64] :

$$A = \epsilon l C = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

Où :

- $\epsilon$  : absorptivité molaire ou coefficient d'extinction molaire (L/mol/cm) ;
- L : longueur du trajet de la lumière qui traverse l'échantillon ;
- C : concentration de la substance chimique (mol/L) ;
- $I_0$  : l'intensité de la lumière à une longueur d'onde  $\lambda_0$  ;
- I : l'intensité de la lumière à une longueur d'onde  $\lambda$

Ce n'est que pour la lumière d'une longueur d'onde unique ou une lumière monochromatique que la loi de Beer-Lambert est applicable [65]



**Figure II.14: l'absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ) des solutions initiales pour : A : méthanol, B : heptan-1-ol.**

La Figure II.14: l'absorbance maximale ( $\lambda_{\max}$ ) des solutions initiales pour : A : méthanol, B : heptan-1-ol. On remarque que l'absorbance maximale pour le méthanol est 534 nm, en parallèle pour l'heptan-1-ol est de 540 nm et de 461 nm.

## **II.6 Conclusion :**

En s'appuyant sur les objectifs de l'étude, les composants menant à l'élaboration de réseau copolymère ont été identifiés, à savoir l'isobornyle-acrylate (IBOA) et le 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA) comme monomères, l'agent réticulant, le photo-amorceur et les solvants isotropes utilisés : polaire tels que : Heptan-1-ol et Méthanol et non-polaire (Toluène). Dans une deuxième partie, nous avons exposé tous les outils et les techniques d'analyse requis pour caractériser le copolymère élaboré : comme FTIR, mesure par gravimétrie, refractomètre et UV-Visible.

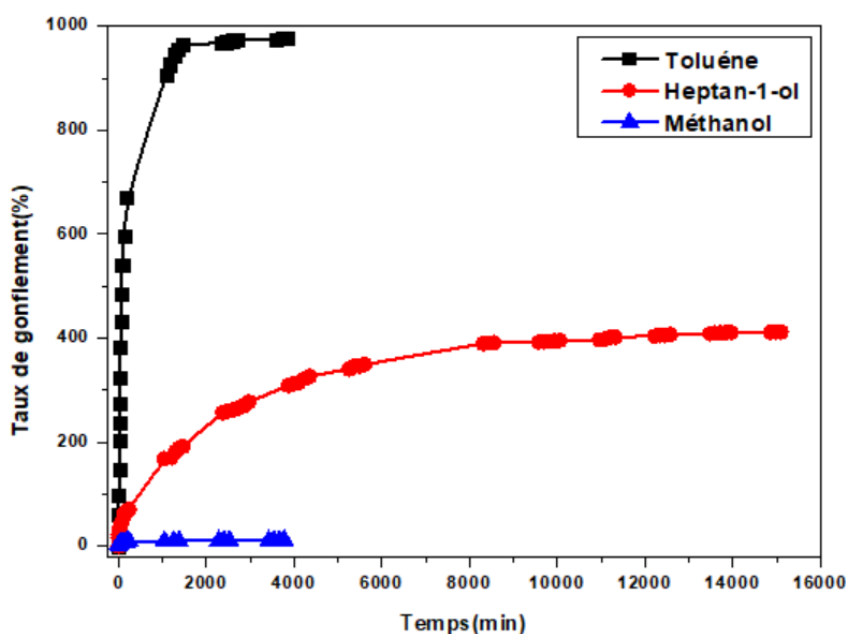
### **Chapitre III : Etude de gonflement**

### III .1. Introduction :

Après avoir élaboré le copolymère et le caractérisé par les différents techniques cités dans le chapitre précédant. Le gonflement par gravimétrie sera étudié dans ce chapitre dans les trois solvants ainsi dans les mélanges des solvants tels que : Toluène/Méthanol, Toluène/ Heptan-1-ol et en fin Heptan-1-ol/Méthanol à différent pourcentage. Ce gonflement peut être contrôlé par la structure du réseau polymère ainsi que par les interactions entre le polymère et le solvant.

Pour mieux comprendre les résultats expérimentaux nous avons calculer les paramètres de solubilité en se basant sur la théorie de FEDORS [66] et les paramètre d'interactions.

### III .2. Etude du gonflement dans les solvants purs (Toluène, Méthanol et l'Heptan-1-ol) :



**Figure III.1: Evolution de taux de gonflement en fonction de temps de réseau du cop (60 IBOA /40-2-EHA) dans : Toluène, Méthanol et l'Heptan-1-ol**

La figure III.1, présente évolution de taux de gonflement en fonction du temps de copolymère pour les solvants (toluène, méthanol et l'heptan-1-ol) à  $T=22^{\circ}\text{C}$ . Nous observons que la cinétique du gonflement est rapide pour toluène, après 550 min devient lente jusqu'à le plateaux attendre . Après la saturation, le gonflement n'a pas pu être poursuivi car le réseau est devenu extrêmement sensible, car le toluène est un bon solvants, est non polaire donc à une affinité pour le copolymère [67, 68] ,

par rapport à l'heptan-1-ol est un solvant alcoolique polaire avec une faible affinité, il atteindra le plateau aux bout de 8 jours pour un taux de gonflement de 412,27 %.

Pour le méthanol on remarque qu'il a un faible taux de gonflement 11,15 % il est atteindra le plateau dans 5 heures, car les molécules de méthanol forme des agrégats entre eux avec sa polarité élevée, c'est agrégats gêne ne peuvent pas pénétrer dans le réseau facilement dans on peut dire que le gonflement est presque négligeable par rapport aux deux autres solvants. Par conséquent, nous pouvons conclure que pour le copolymère le toluène est un très bon solvant par rapport au méthanol qui est un mauvais solvant et l'heptan-1-ol un solvant moyen.

### III .2.1. Paramètre de solubilité :

Le paramètre de solubilité du copolymère est déjà calculer dans des articles précédent [69]

**On a:** 60% IBOA + 40 % 2-EHA + 0,1% HDDA + 0,5% Darocur

$$\delta = \sqrt{\frac{0,6 \cdot \Delta e_i(\text{IBOA}) + 0,4 \cdot \Delta e_i(2\text{-EHA}) + 0,001 \cdot \Delta e_i(\text{HDDA}) + 0,005 \cdot \Delta e_i(\text{Darocur})}{0,6 \cdot \Delta v_i(\text{IBOA}) + 0,4 \cdot \Delta v_i(2\text{-EHA}) + 0,001 \cdot \Delta v_i(\text{HDDA}) + 0,005 \cdot \Delta v_i(\text{Darocur})}} = 17,32$$

**Le tableau 6 : La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans le toluène, le méthanol et l'heptan-1-ol, paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.**

| solvants    | Paramètre de solubilité $\delta$<br>Solvant<br>(J <sup>1/2</sup> . cm <sup>-3/2</sup> ) | $(\delta_{\text{scop}} - \delta_s)^2$<br>(J/cm <sup>3</sup> ) | $\chi_{\text{scop}}$ | TG <sub>éq</sub> (%) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Toluène     | 18,70                                                                                   | 1,90                                                          | 0,42                 | 978,42               |
| Heptan-1-ol | 21,40                                                                                   | 16,64                                                         | 1,30                 | 412,27               |
| Méthanol    | 28,16                                                                                   | 118,37                                                        | 2,30                 | 11,12                |

Les tableaux 6 montre la relation entre le taux de gonflement du copolymère dans le toluène, le méthanol et l'heptan-1-ol, paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C. les résultats montrent que les solvants avec des paramètres de solubilité élevés produisaient des valeurs de gonflement plus faible (Figure III.1). Indiquant que lorsque les paramètres de solubilité du solvant augmentaient, il y

avait des interactions moins favorables avec le copolymère. Ainsi, le plus grand gonflement est obtenu en présence de toluène ( $\delta_s = 18,70 \text{ (J/cm}^3 \text{)}^{1/2}$ ) tandis que le plus faible en présence de méthanol ( $\delta_s = 28,16 \text{ (J/cm}^3 \text{)}^{1/2}$ ). De plus, les données de gonflement dans le toluène montrèrent que le paramètre de solubilité du copolymère devrait être proche ( $\delta_s = 18,70 \text{ (J/cm}^3 \text{)}^{1/2}$ ). Ce n'est pas loin de la valeur obtenue en utilisant la contribution des groupes selon la méthode de Fedors.

### III .2.2 Cinétique de gonflement :

Le taux de gonflement des gels lorsque les valeurs pendant tout le temps de gonflement peut être décrite avec la cinétique de gonflement de second ordre de Schott [70, 71] .

Il est possible de décrire la cinétique de gonflement en utilisant la cinétique de gonflement de second ordre de Schott [70, 71]. Pour toutes les valeurs  $TG/TG_{eq}$  tout au long du processus de gonflement. L'équation est la suivante :

$$\frac{dTG}{dt} = k(TG_{eq} - TG_t)^2 \dots\dots\dots (III .1)$$

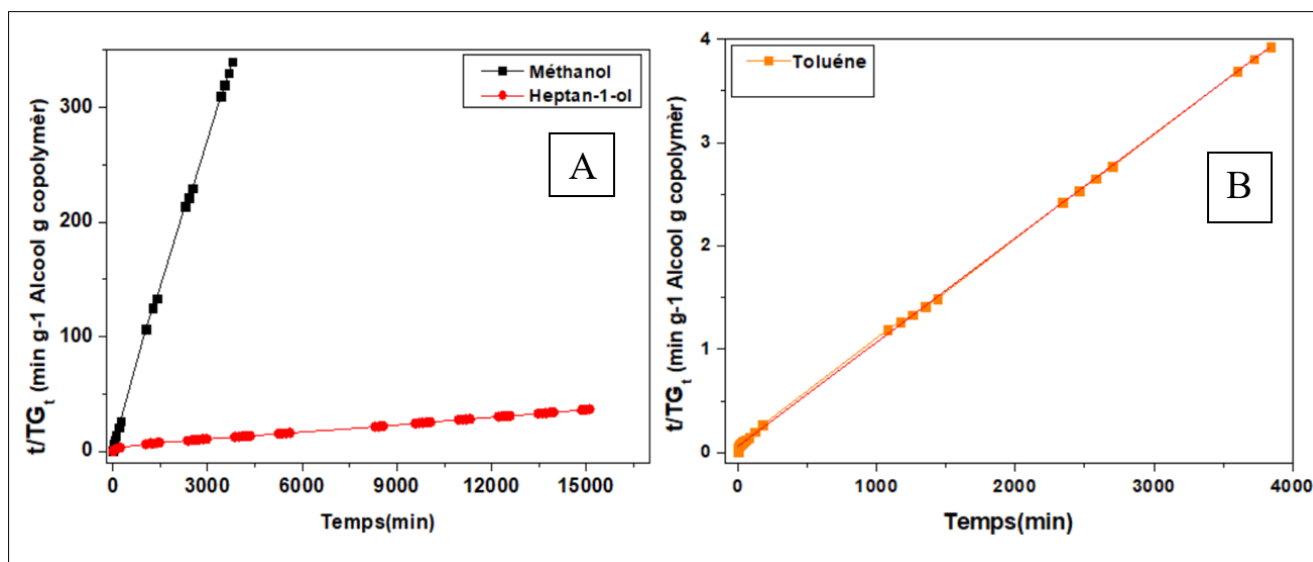
Où  $TG_{eq}$  : est le taux du gonflement à l'équilibre où maximale.  $TG_t$  : est le taux du gonflement à l'instant t.  $k'$  : représente le coefficient de taux de gonflement. L'intégration de l'équation (III .1) entre les limites  $TG_t = 0$  lorsque  $t = 0$  et  $TG_t$  pour t conduit à :

$$K't = \frac{1}{(TG_{eq} - TG_t)} - \frac{1}{TG_{eq}} \dots\dots\dots (III .2)$$

Lorsque l'équation (III .2) est réorganisée, on obtient l'expression suivante : [72-74]

$$\frac{t}{TG_t} = \frac{1}{K' TG_{eq}^2} + \frac{1}{TG_{eq}} t \dots\dots\dots (III .3)$$

Ici,  $k'$  est la constante de la vitesse de gonflement ; et  $k' TG_{eq}^2$  est le taux de gonflement initial. Il est nécessaire que les résultats expérimentaux soient une droite avec une pente de  $1/TG_{eq}$  et une ordonnée de  $1/k' TG_{eq}^2$  [72-74]. Comme indiqué précédemment, les valeurs de  $TG_{eq}$  et de  $k'$  pour chaque solvant étudié ont été calculées en utilisant la pente et l'ordonnée de la droite expérimentale (Tableau 9).



**Figure III.2: La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans : A : Méthanol et L'heptan-1-ol, B : Toluène à 22°C**

Une relation linéaire droite entre l'inverse de taux moyen de gonflement ( $t/TG$ ) et le temps de gonflement est obtenue dans la Figure III.2. Ce résultat démontre que le processus de gonflement de copolymère 60/40 étudiés avec les trois solvants purs suit le modèle théorique de gonflement de Schott. Les paramètres de la cinétique sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 7 : Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère**

| Alcool      | TG <sub>éq</sub> expérimental<br>(mg solvant/mg<br>copolymère) | $k^* \cdot 10^{-3}$ (mg<br>copolymère /<br>(mg solvant min) | TG <sub>éq</sub> Calculer<br>(mg solvant/mg<br>copolymère) | R <sup>2</sup> |
|-------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------|
| Toluène     | 978,42                                                         | 1,01                                                        | 990,09                                                     | 0,9997         |
| Heptan-1-ol | 412,27                                                         | 2,29                                                        | 436,68                                                     | 0,9908         |
| Méthanol    | 11,12                                                          | 89,72                                                       | 11,15                                                      | 0,9991         |

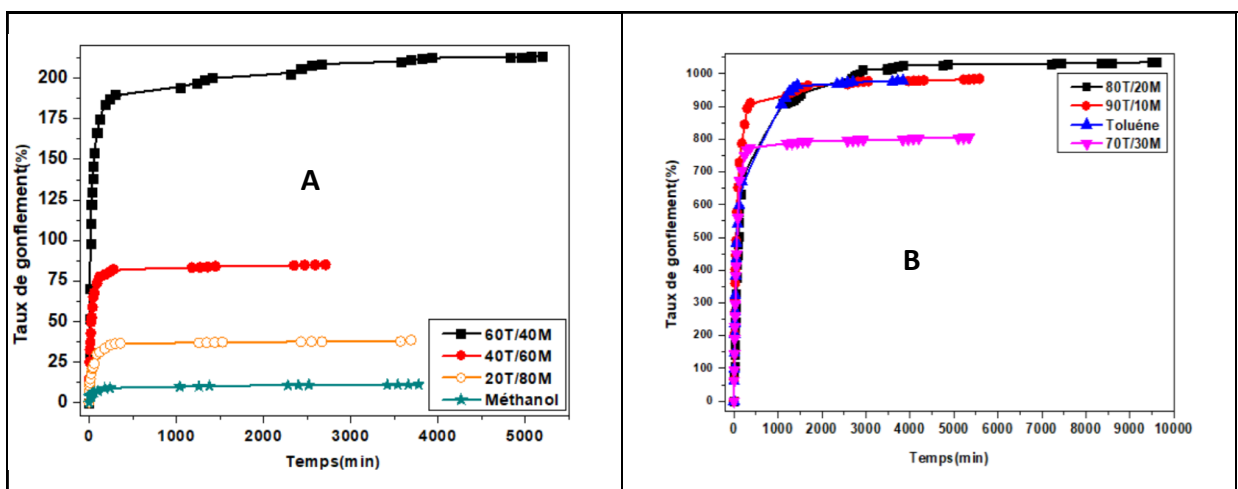
Nous observons que le coefficient de détermination R<sup>2</sup> dans le tableau est supérieur à 0,99 ; le taux de gonflement expérimental TG<sub>éq</sub> il est bien compatible avec le taux de gonflement ; Calculer à Partir de la pente des lignes droites, comme le montre le tableau. Nous remarquons que leur relative

de la valeur théorique avec expérimentale, est faible pour le Méthanol (0,03), alors qu'elle est supérieure pour le Toluène (12,48) et Heptan-1-ol (24,41), Il est possible que cela soit dû au fait que le copolymère doit être immergé dans le Toluène et le méthanol plus qu'une semaine ; La valeur de  $k'$  tend à diminuer drastiquement du Toluène au méthanol.

Une analyse exhaustive a été menée sur le copolymère afin d'élucider la corrélation entre le taux de gonflement et les paramètres de solubilité et d'interaction.

### III .3. Etude du gonflement dans les mélanges de solvants :

#### III .3.1. Toluène/Méthanol :



**Figure III.3: Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le mélange (Toluène/méthanol) à T=22°C ; A : pour les mélanges 60T ,40 T, 20 T et Méthanol pur ; B : pour les mélanges 70T ,80 T, 90 T et Toluène pur**

La figure III.3 représente le taux de gonflement du copolymère en fonction de temps dans les mélanges des solvants (Toluène/Méthanol) pour les compositions du 100% toluène jusqu'à 0 % toluène (100% méthanol).

La cinétique du gonflement est rapide au début de gonflement pour le mélange 80%T/20%M, après  $t=1500\text{min}$  devient lente jusqu'à ce que le plateau soit atteint, après la saturation, nous n'avons pu continuer le gonflement car le réseau est devenu très sensible. Car de la quantité de toluène dans le mélange des solvants (toluène/méthanol) est très importante.

Le plateau est atteint après 3000 min (après 2 jours) pour cette composition (80T/20M), alors que pour les autres compositions (90% et 70% jusqu'à 20% toluène) devient lente, après  $t=600\text{min}$  le

copolymère commence à atteindre plateau. Pour les compositions : 90,80 et 70% toluène, nous avons remarqué le même comportement du gonflement de copolymère que dans le 100% toluène, par contre les reste des compositions 60, 40 et 20% toluène, nous avons le comportement pour le 100% méthanol ainsi la même cinétique dans ce cas on constate que le méthanol domine.

Pour les taux de gonflement de copolymère dans ces des mélanges, on peut dire que les proportions sont entre les limites des deux solvants (toluène et méthanol) alors que pour la composition 80toluène /20méthanol, nous avons le taux de gonflement le plus important (Fig.III.4B) ; Pour cela nous avons confirmé les résultats de gonflement par les calculs de paramètre de solubilité et d'interaction.

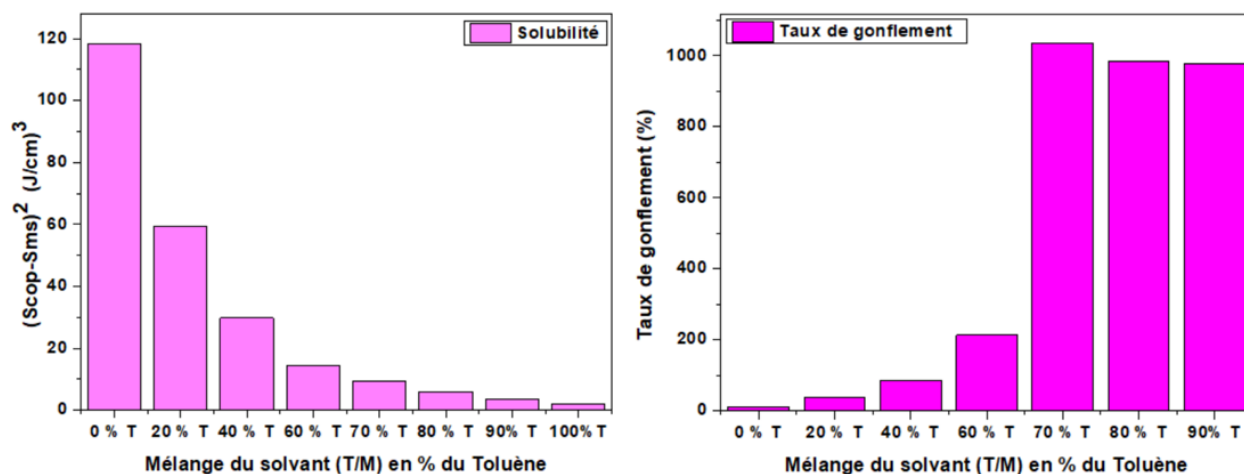
### III .3.1.1. Paramètre de solubilité :

Pour les mélanges de solvants (Toluène/Méthanol) on a calculé le paramètre de solubilité par l'équation 1 :

$$\delta_{ms} = \sqrt{\frac{\Delta E(\text{toluène}) * \% + \Delta E(\text{méthanol}) * \%}{\Delta V \sqrt{(\text{toluène}) * \% + \Delta V(\text{méthanol}) * \%}}} \dots\dots\dots (III .4)$$

Ainsi leur solubilité par l'équation 2 :  $S = (\delta_{cop} - \delta_{ms})^2 \dots\dots\dots (III .5)$

Ils sont déjà calculer le  $\delta_{cop} = 17,32(J/cm^3)^{1/2}$  [69]



**Figure III.4: La différence entre le paramètre de solubilité et le taux de gonflement (Toluène/Méthanol)**

La Figure III.4 représente la différence entre le paramètre de solubilité et le taux de gonflement en fonction de mélange de solvant T/M pour différente %. Nous observons que plus le taux de gonflement

est faible, plus l'affinité entre le copolymère et mélange du solvant est élevé toujours l'exception de mélange 80/20 les résultats ne sont pas en bonne accorde.

**Le tableau 8 : La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Toluène/Méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.**

| % en toluène                                           | Toluène | 90/10  | 80/20   | 70/30  | 60/40  | 40/60 | 20/80 | Méthanol |
|--------------------------------------------------------|---------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|----------|
| TG <sub>éq</sub> (%)                                   | 978,42  | 984,63 | 1035,15 | 804,72 | 213,42 | 85,00 | 38,66 | 11,12    |
| $\delta_{ms}(J/cm^3)^{1/2}$                            | 18,70   | 19,20  | 19,77   | 20,40  | 21,10  | 22,79 | 25,02 | 28,16    |
| $(\delta_{cop}-\delta_{ms})^2$<br>(J/cm <sup>3</sup> ) | 1,90    | 3,53   | 6,00    | 9,48   | 14,28  | 29,79 | 59,29 | 118,37   |
| $\chi$                                                 | 0,42    | 0,48   | 0,56    | 0,67   | 0,80   | 1,15  | 1,64  | 2,30     |

Les tableaux 8 montre la relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (toluène/Méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C. les résultats montrent que les solvants avec des paramètres de solubilité élevés produisaient des valeurs de gonflement plus faible (Figure III.4). Indiquant que lorsque les paramètres de solubilité du solvant augmentaient, il y avait des interactions moins favorables avec le copolymère. Ainsi, le plus grand gonflement est obtenu en présence de 80% ( $\delta_s = 19,77 (J/cm^3)^{1/2}$ ) tandis que le gonflement le plus important de 20%T( $\delta_s=25,79 (J/cm^3)^{1/2}$ ). De plus, les données de gonflement dans le 90% toluène montré que le paramètre de solubilité du copolymère devrait être proche ( $\delta_s = 19,20 (J/cm^3)^{1/2}$ ). Les résultats de solubilité et d'interaction ne se sont en bonne accorde avec celle du gonflement Figure III.4.

## III .3.1.2Cinétique de gonflement :

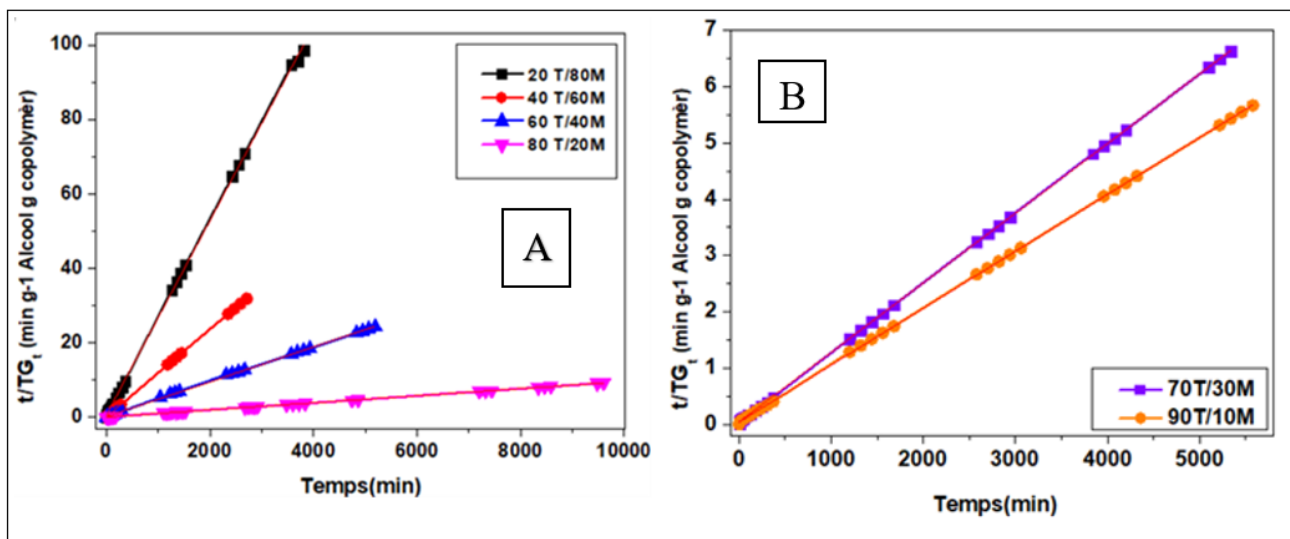


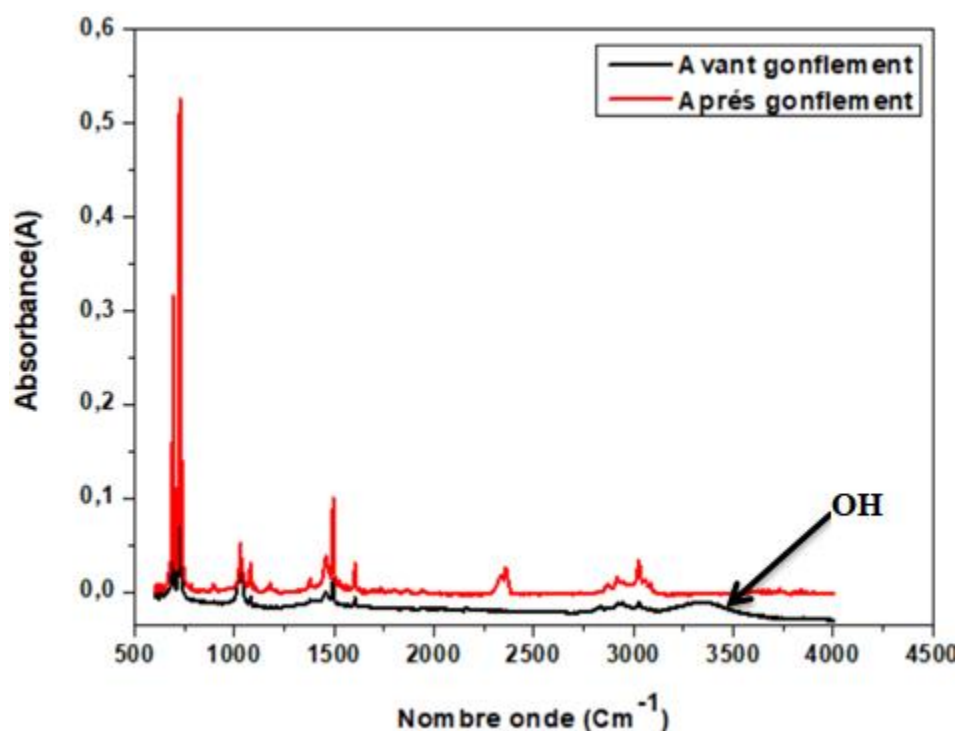
Figure III.5 : La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Toluène/ Méthanol) : A pour 20T,40T,60T ,80T et B pour 70T, 90T, T= 22°C

La figure III.5 montre que de très bonnes lignes droites ont été obtenues pour toutes les compositions de mélange toluène/Méthanol.

Tableau 9 : Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère

| Alcool    | TG <sub>eq</sub> expérimental<br>(mg solvant/mg<br>copolymère) | $k^* \cdot 10^{-3}$ (mg<br>copolymère / (mg<br>solvant min) | TG <sub>eq</sub> Calculer<br>(mg solvant/mg<br>copolymère) | R <sup>2</sup> |
|-----------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------|
| 90%T/10%M | 984,63                                                         | 1,01                                                        | 990,9                                                      | 0,9999         |
| 80%T/20%M | 1035,15                                                        | 1,00                                                        | 1047,01                                                    | 0,9998         |
| 70%T/30%M | 804,72                                                         | 1,24                                                        | 806,45                                                     | 0,9999         |
| 60%T/40%M | 213,42                                                         | 4,68                                                        | 213,67                                                     | 0,9996         |
| 40%T/60%M | 85,00                                                          | 11,3                                                        | 85,17                                                      | 0,9999         |
| 20%T/80%M | 38,66                                                          | 26,00                                                       | 38,34                                                      | 0,9997         |

On remarque que le coefficient de détermination  $R^2$  dans le tableau 9, est supérieur à 0,99. Le taux de gonflement expérimental  $TG_{\text{eq}}$  il est en bon corrélation avec le taux de gonflement calculé à partir de la pente des lignes droites, comme le montre le tableau 9. Nous observons que leur relative de la valeur théorique avec expérimentale, est faible pour les mélanges : 70Toluène/30 Méthanol (1,73) ; 60%Toluène/40% Méthanol (0,25) ; 40%Toluène/60% Méthanol (0,17), 20%Toluène/80% Méthanol (0,32) ; alors qu'il est supérieur pour 90%Toluène/10% Méthanol (6,27), 80Toluène/20Méthanol (11,86). La valeur de  $k'$  tend à diminuer drastiquement du 20%Toluène/80% Méthanol au 80%Toluène/20%Méthanol.



**Figure III.6 : Caractérisation de mélange 80% toluène/ 20% méthanol par FTIR**

Pour expliquer le taux de gonflement le plus important de mélange 80T/20M, , une analyse IR a été réalisée pour le mélange avant et après gonflement, d'après la figure ci-dessus, nous remarquons la disparition de la bande «OH» de méthanol dans le mélange de solvant après le gonflement, ce qui confirme que une quantité importante de méthanol (20%) a pénétré dans le copolymère par rapport au toluène, la pénétration des molécules de méthanol avec le toluène (dans le mélange de solvant) est plus facile que le méthanol pur ainsi que le toluène pur dans le copolymère ; Autrement dit la pénétration et la diffusion de la molécule de petite taille molécule (méthanol) et plus facile en même temps avec les molécules de toluène (le mélange à plus d'affinité avec le copolymère par rapport au toluène pur) ça aussi

a été confirmé par la diminution des interaction copolymère / mélange de solvant au copolymère solvant pur (méthanol), ainsi on a une diminution de l'encombrement stéréochimique par rapport au toluène pur ça explique le taux de gonflement le plus important par rapport au toluène pur.

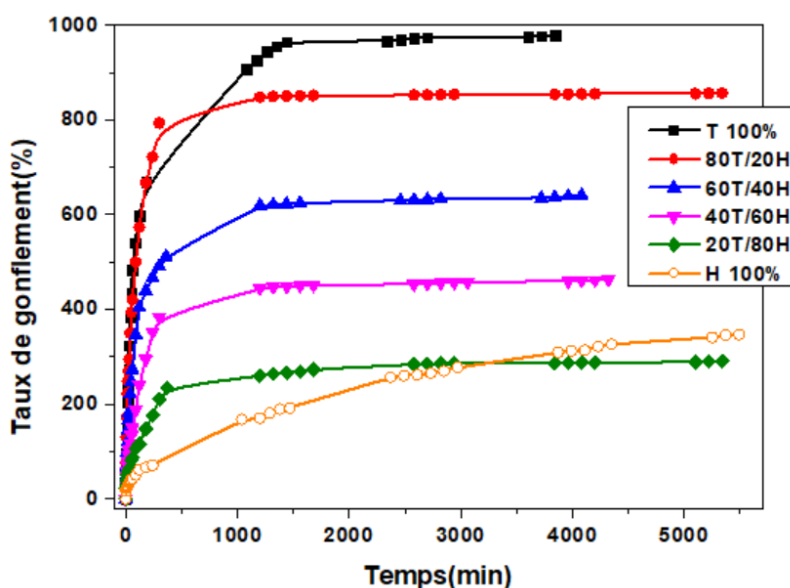
Pour confirmer cette explication des calculs des fractions volumiques des mélanges avant et après le gonflement ont été réalisé par les mesures des indices de réfraction des mélanges de solvant avant et après le gonflement.

**Tableau 10 : Le pourcentage du solvant avant et après gonflement (Toluène/Méthanol)**

|                         |            |           |           |                  |           |
|-------------------------|------------|-----------|-----------|------------------|-----------|
| <b>Avant gonflement</b> | 20%T/80%M  | 40%T/60%M | 60%T/40%M | <b>80%T/20%M</b> | 90%T/10%M |
| <b>Après gonflement</b> | 19% T/81%M | 40%T/60%M | 63%T/37%M | <b>88%T/12%M</b> | 92% T/9%M |

Pour le résultat de composition, une faible variété est notée pour toutes les compositions représentent dans le tableau 13, une légère variation est notée. En revanche le cas du mélange 80%T/20%M montre une variation plus importante.

### III .3.2 Toluène/Heptan-1-ol :



**Figure III.7: Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le mélange du Toluène/L'heptan-1-ol pour différents pourcentages à T=22°C.**

La figure III.7 représente le taux de gonflement du copolymère en fonction de temps dans les mélanges des solvants (Toluène/Heptan-1ol) pour les compositions du 100% toluène jusqu'à 0 % toluène (100% heptan-1-ol).

La cinétique du gonflement est rapide au début de gonflement pour le mélange (80% et 60% jusqu'à 20% toluène), après  $t=410\text{min}$  devient lente jusqu'à ce que le plateau soit atteint, après la saturation, nous n'avons pu continuer le gonflement car le réseau est devenu très sensible. Car de la quantité de toluène dans le mélange des solvants (toluène/heptan-1-ol) est très importante.

Le plateau est atteint après 8000 min pour cette composition l'heptan-1-ol alors que pour le toluène après  $t=1400\text{min}$  le copolymère commence à atteindre plateau. Pour les compositions : 80 et 60% jusqu'à 20% toluène, nous avons remarqué le même comportement du gonflement de copolymère.

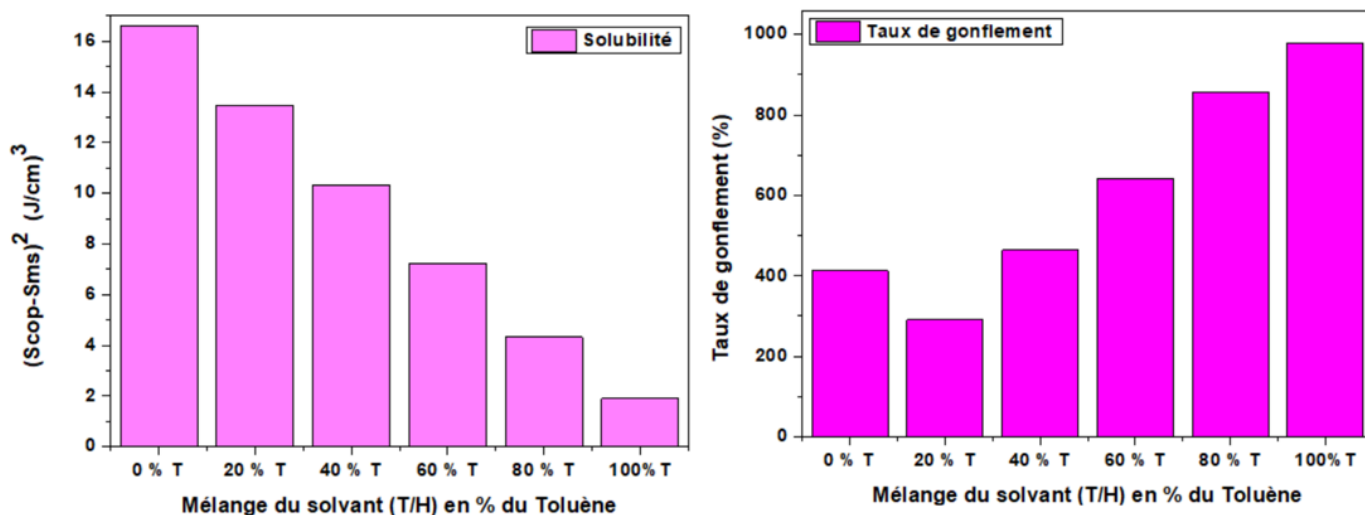
Pour les taux de gonflement de copolymère dans ces des mélanges, on peut dire que les proportions sont entre les limites des deux solvants (toluène et heptan-1-ol), ; Pour cela nous avons confirmé les résultats de gonflement par les calculs de paramètre de solubilité et d'interaction.

### III .3.2 .1 Paramètre de solubilité :

Pour les mélanges du solvants (Toluène/heptan-1-ol) on a calculé le paramètre de solubilité par l'équation 1 :

$$\delta_{ms} = \sqrt{\frac{\Delta E(\text{toluène}) * \% + \Delta E(\text{Heptan-1-ol}) * \%}{\Delta V \sqrt{(\text{toluène}) * \% + \Delta V(\text{Heptan-1-ol}) * \%}}} \dots\dots\dots (III .6)$$

$$\text{Ainsi leur solubilité par l'équation 2 : } S = (\delta_{cop} - \delta_{ms})^2 \dots\dots\dots (III .7)$$



**Figure III.8: la différence entre la solubilité et le taux de gonflement (Toluène/Heptan-1-ol)**

La Figure III 8 représente la différence entre la solubilité et le taux de gonflement. On observe que la solubilité diminue avec l'augmentation du pourcentage du toluène alors que le taux de gonflement augmente avec le pourcentage du toluène. Cette figure elle nous confirme que les résultats de la solubilité et le taux de gonflement dans les mélanges de solvants sont en bonne accorde les résultats de gonflement précédents. Il est possible que cette baisse soit due à une Augmentation de l'affinité entre le copolymère et le mélange du solvant.

**Tableaux 11 : La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Toluène/Heptan-1-ol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.**

| % en toluène                            | Toluène | 80/20  | 60/40  | 40/60  | 20/80  | Heptan-1-ol |
|-----------------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| TG <sub>eq</sub> (%)                    | 978,42  | 856,63 | 641,20 | 463,27 | 290,70 | 412,27      |
| $\delta_{ms}(J/cm^3)^{1/2}$             | 18,70   | 19,40  | 20,01  | 20,53  | 20,99  | 21,40       |
| $(\delta_{cop}-\delta_{ms})^2 (J/cm^3)$ | 1,90    | 4,32   | 7,23   | 10,30  | 13,46  | 16,63       |
| $\chi$                                  | 0,42    | 0,54   | 0,69   | 0,87   | 1,07   | 1,30        |

Le tableaux 11 montre la relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (toluène/ heptan-1-ol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.les résultats montrent que les mélanges de solvants avec des paramètres de solubilité élevés produisaient des valeurs de gonflement plus faible (Figure III.9). Indiquant que lorsque les paramètres de solubilité du solvant augmentaient, il y avait des

interactions moins favorables avec le copolymère. Ainsi, le plus grand gonflement est obtenu en présence de 80 T ( $\delta_{ms} = 19,40 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ) tandis que le plus faible en présence de 20 T ( $\delta_s = 20,99 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ). Les résultats de solubilité et d'interaction sont en bonne accorde avec celle du gonflement

### III .3.2 .2Cinétique du second ordre :

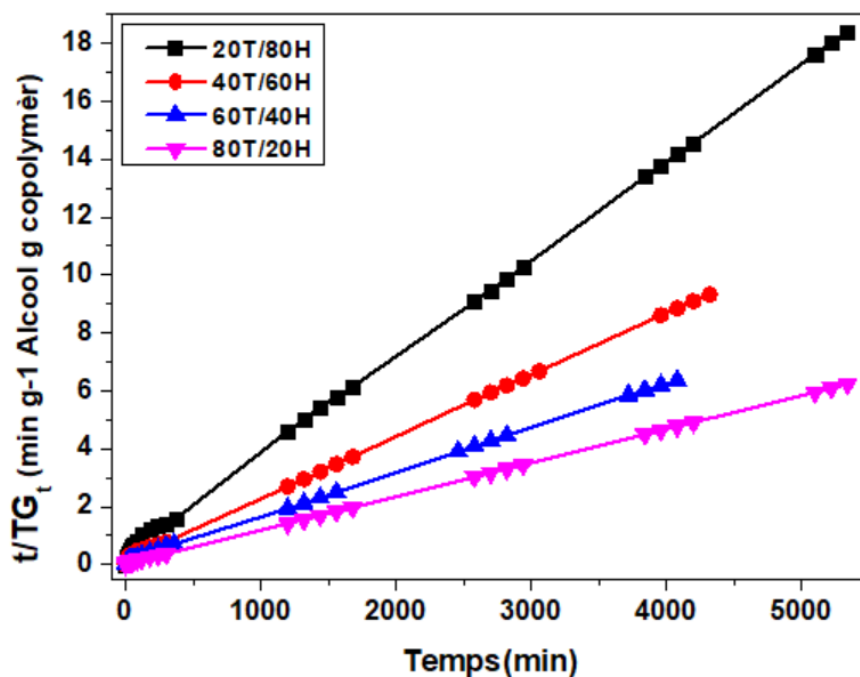


Figure III.9: La cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Toluène/ Heptan-1-ol), T= 22°C

Figure III.9 montre que de très bonnes lignes droites ont été obtenues pour toutes les compositions de mélange toluène/Heptan-1-ol.

Tableau 12 : Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère.

| Alcool  | TGéq expérimental (mg solvant/mg copolymère) | $k' \cdot 10^{-3}$ (mg copolymère / (mg solvant min)) | TGéq Calculer (mg solvant/mg copolymère) | R <sup>2</sup> |
|---------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| 80T/20H | 856,63                                       | 3,46                                                  | 862,06                                   | 0,9999         |
| 60T/40H | 641,20                                       | 10,9                                                  | 649,35                                   | 0,9998         |
| 40T/60H | 463,27                                       | 24,46                                                 | 471,69                                   | 0,9996         |
| 20T/80H | 290,70                                       | 42,3                                                  | 295,85                                   | 0,9994         |

On remarque, le coefficient de détermination R<sup>2</sup> dans le tableau est supérieur à 0,99, le taux de gonflement expérimentale TGéq il est bien compatible avec le taux de gonflement calculer à partir de la pente des lignes droites, comme le montre le tableau. Nous observons que leur relative de la valeur théorique avec expérimentale, est faible pour les mélanges 60 Toluène/40 Heptan-1-ol (8,15), 40 Toluène/60 Heptan-1-ol (8,42), 20 Toluène/80 Heptan-1-ol (5,15), 80 Toluène/20 Heptan-1-ol (5,43) alors qu'elle est supérieure pour Heptan-1-ol (24,41), Toluène (12,48).

Il est possible que cela soit dû au fait que le copolymère doit être immergé dans l'heptan-1-ol pendant plus d'une semaine afin d'atteindre l'équilibre, et pour le toluène plus de 24h, alors que pour 80 Toluène/20 Heptan-1-ol 60 Toluène/40 Heptan-1-ol, 40 Toluène/60 Heptan-1-ol, 20 Toluène/80 Heptan-1-ol une journée est suffisante, la valeur de k' diminue avec l'augmentation du pourcentage de toluène. Il est évident que le toluène se diffuse rapidement au début du gonflement dans le copolymère.

Pour confirmer que les compositions des mélanges de solvants restent les mêmes après gonflement nous avons mesurer leur indice de réfraction comme indiquer dans le chapitre 2.

Tableau 13 : Le pourcentage du toluène avant et après gonflement.

|                  |           |            |           |           |
|------------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Avant gonflement | 20%T/80%H | 40%T/60% H | 60%T/40%H | 80%T/20%H |
| Après gonflement | 18%T/82%H | 40%T/60%H  | 64%T/36%H | 83%T/17%H |

Le tableau 13 montre le pourcentage du toluène avant et après gonflement pour le mélange Toluène/ Heptan-1-ol différent pourcentage ; Nous avons trouvé que le comportement du gonflement toluène pure et 80%T est typique c a d le même comportement que le 1<sup>er</sup> mélange du 100% toluène jusqu'à 70% toluène. Par contre dans les mélanges 60%Toluène, 40%T,20%T et Heptan-1-ol pur pendant toute la durée du gonflement il est homogène avec un faible taux de gonflement.

### III .3.3 Heptan-1-ol/Méthanol :

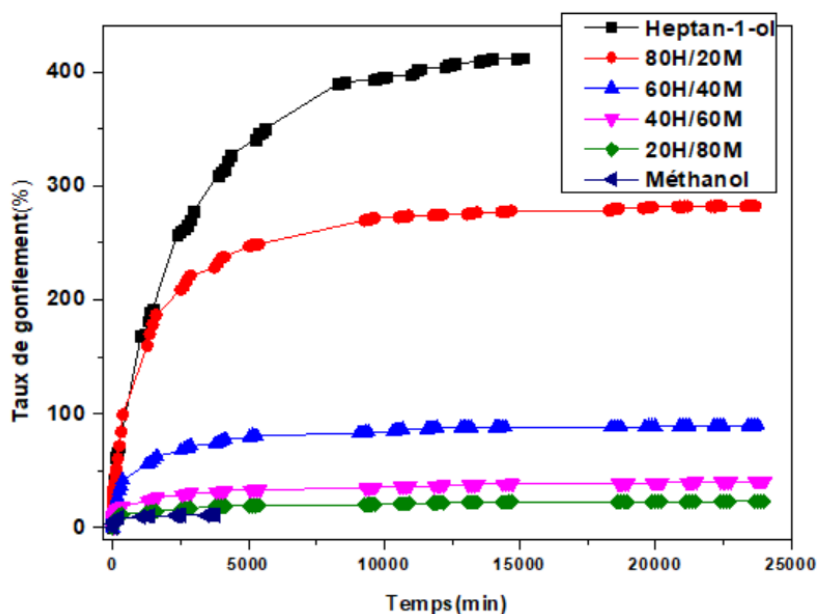


Figure III.10: Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans les mélanges des solvants l'heptan-1-ol/méthanol.

La figure III.10 représente le taux de gonflement du copolymère en fonction de temps dans les mélanges des solvants (toluène/heptan-1-ol) pour les compositions du 100% heptan-1-ol jusqu'à 0 % méthanol (100% méthanol).

La cinétique du gonflement est rapide au début de gonflement pour le mélange 20H et 40H, après  $t=330\text{min}$  devient lente jusqu'à ce que le plateau soit atteint, après la saturation, nous n'avons pu continuer le gonflement car le réseau est devenu très sensible.

Le plateau est atteint après 2400 min pour la composition (60H/40M), alors que pour la compositions (80H/20M) devient lente, après  $t=9400\text{ min}$  le copolymère commence à atteindre plateau. Nous avons remarqué le même comportement du gonflement de copolymère que dans le 100% heptan-1-ol, par contre les reste des compositions 40% et 20% heptan-1-ol, nous avons le comportement du méthanol ainsi la même cinétique dans ce cas on constate que le méthanol domine.

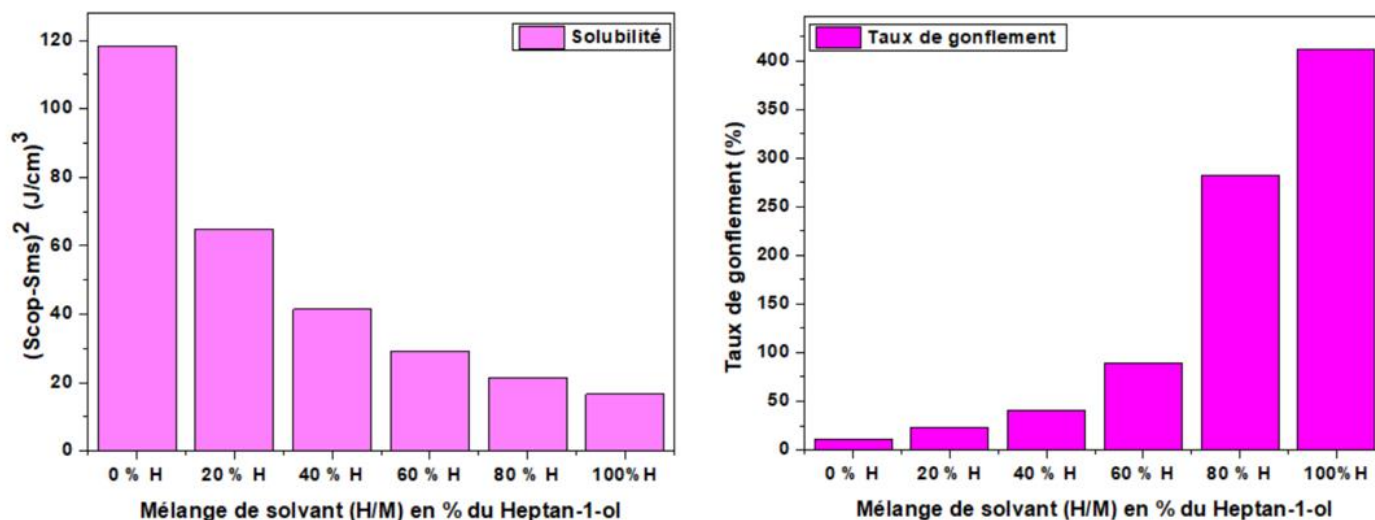
Pour les taux de gonflement de copolymère dans ces mélanges, on peut dire que les proportions sont entre les limites des deux solvants (heptan-1-ol et méthanol) Pour cela nous avons confirmé les résultats de gonflement par les calculs de paramètre de solubilité et d'interaction.

### III .3.3.1 Paramètre de solubilité :

Pour les mélanges du solvants (heptan-1-ol/méthanol) on a calculé le paramètre de solubilité par l'équation 1 :

$$\delta_{ms} = \sqrt{\frac{\Delta E(\text{heptan-1-ol})\% + \Delta E(\text{méthanol})\%}{\Delta V \sqrt{(\text{heptan-1-ol})\% + \Delta V(\text{méthanol})\%}}} \dots\dots\dots (III .8)$$

Ainsi leur solubilité par l'équation 2 :  $S = (\delta_{cop} - \delta_{ms})^2 \dots\dots\dots (III .9)$



La Figure III.11 : La différence entre la solubilité et le taux de gonflement pour les mélanges des solvants (heptan-1-ol/méthanol).

La Figure III.11 représente la différence entre la solubilité et le taux de gonflement pour les mélanges des solvants (heptan-1-ol/méthanol). On observe que la solubilité diminue avec l'augmentation du pourcentage de l'heptan-1-ol alors que le taux de gonflement augmente avec le pourcentage de l'heptan-1-ol. Cette figure elle nous confirme que les résultats de la solubilité et le taux de gonflement dans les mélanges de solvants sont en bonne accorde avec les résultats de gonflement précédents. Il est possible que cette baisse soit due à une Augmentation de l'affinité entre le copolymère et le mélange des solvants.

**Le tableau14 :La relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (Heptan-1-ol/méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.**

| % en heptan-1-ol                        | Heptan-1-ol | 80/20  | 60/40 | 40/60 | 20/80 | Méthanol |
|-----------------------------------------|-------------|--------|-------|-------|-------|----------|
| TG <sub>ég</sub> (%)                    | 412,27      | 282,20 | 89,53 | 40,75 | 23,23 | 11,12    |
| $\delta_{ms}(J/cm^3)^{1/2}$             | 21,40       | 21,95  | 22,70 | 23,75 | 25,37 | 28,16    |
| $(\delta_{cop}-\delta_{ms})^2 (J/cm^3)$ | 16,63       | 21,43  | 28,94 | 41,34 | 64,80 | 118,37   |
| $\chi$                                  | 1,30        | 1,40   | 1,53  | 1,70  | 1,94  | 2,30     |

Le tableau 14 montre la relation entre le taux de gonflement du copolymère dans (heptan-1-ol/méthanol), paramètre de solubilité et d'interaction à T=22°C.les résultats montrent que les mélanges de solvants avec des paramètres de solubilité élevés produisaient des valeurs de gonflement plus faible . Indiquant que lorsque les paramètres de solubilité du solvant augmentaient, il y avait des interactions moins favorables avec le copolymère. Ainsi, le plus grand gonflement est obtenu en présence de 80 H ( $\delta_{ms} = 21,95 (J/cm^3)^{1/2}$ ) tandis que le plus faible en présence de 20 H( $\delta_{ms}=25,37 (J/cm^3)^{1/2}$ ) . Les résultats de solubilité et d'interaction sont en bonne accorde avec celle du gonflement.

### III .3.3.2 Cinétique de second ordre :

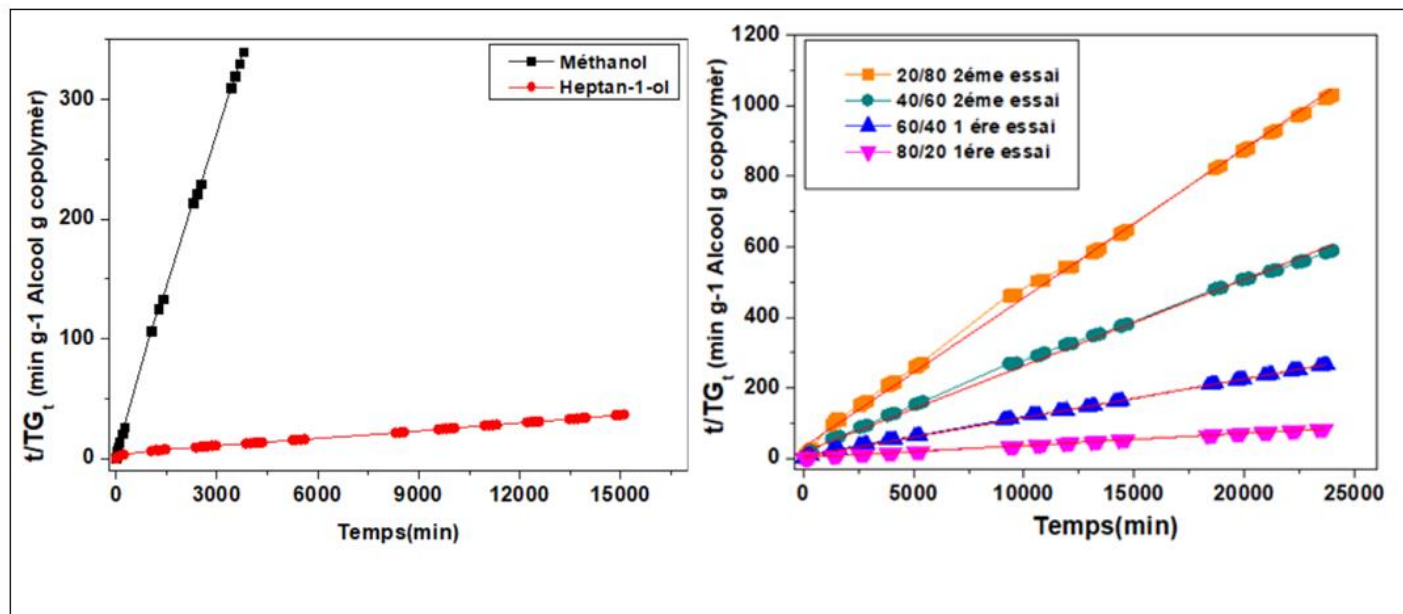


Figure III.12 : La cinétique du second ordre pour le poly (BOA-co-2-EHA) gonflé dans les mélanges (Heptan-1-ol/Méthanol), T= 22°C

Figure III.12 montre que de très bonnes lignes droites ont été obtenues pour toutes les compositions de mélange Heptan-1-ol/Méthanol.

Tableau 15 : Paramètres de la cinétique du gonflement de copolymère.

| Alcool      | <u>TG<sub>ég</sub></u><br>expérimental(mg<br>solvant/mg | $k' \cdot 10^{-3}$ (mg<br>copolymère /<br>(mg solvant min) | <u>TG<sub>ég</sub></u> Calculer<br>(mg solvant/mg<br>copolymère) | R <sup>2</sup> |
|-------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------|
| Heptan-1-ol | 412,27                                                  | 2,29                                                       | 436,68                                                           | 0,9908         |
| 80H/20M     | 282,20                                                  | 3,46                                                       | 289,01                                                           | 0,9992         |
| 60H/40M     | 89,53                                                   | 10,9                                                       | 91,07                                                            | 0,9992         |
| 40H/60M     | 40,75                                                   | 24,46                                                      | 40,88                                                            | 0,9969         |
| 20H/80M     | 23,23                                                   | 42,3                                                       | 23,62                                                            | 0,9977         |
| Méthanol    | 11,12                                                   | 89,72                                                      | 11,15                                                            | 0,9991         |

Le coefficient de détermination R<sup>2</sup> dans le tableau est supérieur à 0,99, le taux de gonflement expérimentale TG<sub>ég</sub> il est bien compatible avec le taux de gonflement calculer à partir de la pente des lignes droites, comme le montre le tableau. Nous observons que leur relative de la valeur théorique avec expérimentale, est faible pour les mélanges 60 Heptan-1-ol/40 Méthanol (1,54), 40% Heptan-1-ol/60 Méthanol (0,13), 20 Heptan-1-ol/80 Méthanol (0,39) et Méthanol (0,03), alors qu'elle est supérieure pour Heptan-1-ol (24,41) et 80 Heptan-1-ol/20 Méthanol (6,81). Il est possible que cela soit dû au fait que le copolymère doit être immergé dans l'heptan-1-ol et 80 Heptan-1-ol/20 Méthanol pendant plus d'une semaine afin d'atteindre l'équilibre, alors que pour, 60 Heptan-1-ol/40 Méthanol, 40 Heptan-1-ol/60 Méthanol, 20 Heptan-1-ol/80 Méthanol une semaine est suffisante, la valeur de k' diminue avec l'augmentation du pourcentage% de Heptan-1-ol. Il est évident que Heptan-1-ol se diffuse rapidement au début du gonflement dans le copolymère.

**Tableau 16 : Le pourcentage du solvant avant et après gonflement (Heptan-1-ol/Méthanol).**

|                         |           |           |           |           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Avant gonflement</b> | 20%H/80%M | 40%H/60%M | 60%H/40%M | 80%H/20%M |
| <b>Après gonflement</b> | 21%H/79%M | 41%H/59%M | 60%H/40%M | 80%H/19%M |

L'étude de gonflement a été faite des réseaux de copolymères les mélanges de solvants isotropes (Heptan-1-ol/Méthanol) pour différent pourcentage, nous avons remarquons que le comportement du gonflement est meilleur pour heptan-1-ol. Au début du gonflement il est inhomogène mais il a une excellente aptitude à absorber ces deux mélanges de solvants. Par contre dans les mélanges 20% Heptan-1-ol pendant toute la durée du gonflement il est homogène avec un faible taux de gonflement.

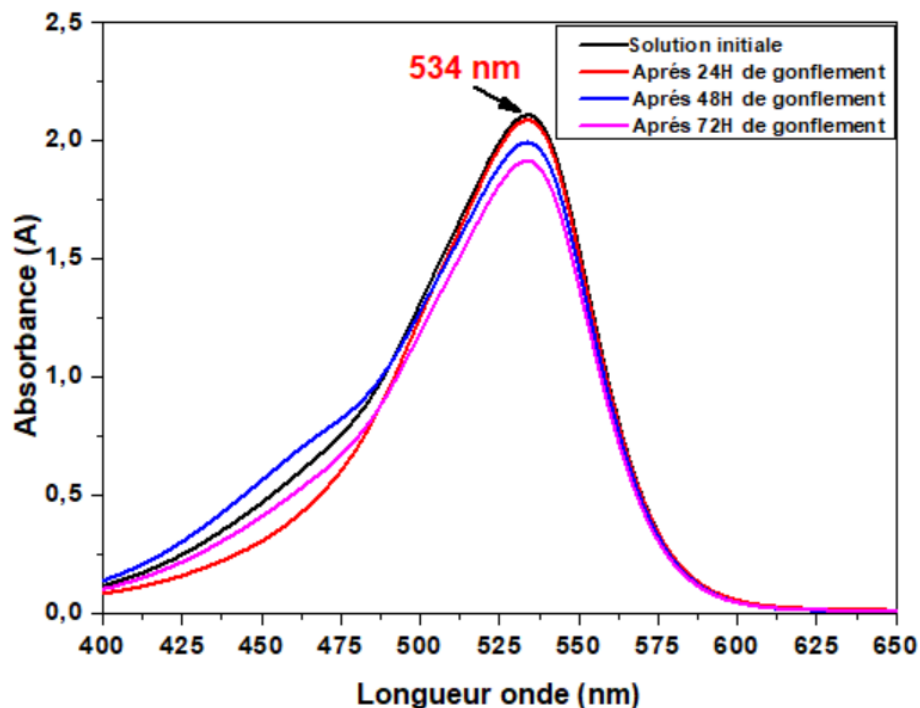
Nous avons observé une corrélation entre le taux de gonflement, le paramètre de solubilité et d'interaction : plus le taux de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) est élevé, plus la différence entre les mélanges du solvant et le paramètre de solubilité du copolymère est faible. Effectivement, le 20% Heptan-1-ol a présenté le gonflement le plus faible au saine du copolymère ainsi que le paramètre d'interaction le plus élevé.

L'équation cinétique de second ordre et L'indice de réfraction peut très bien décrire le processus de gonflement, La diffusion du solvant et la relaxation des chaînes polymères régulent la vitesse de gonflement de la matrice polymère

### **III .4 Etude de gonflement dans les solutions colorées :**

#### **III .4 .1 Préparation de solution du Méthanol :**

On a préparé 0,7mg du colorant rouge neutre dans 50 ml de méthanol, on a laissé agiter pendant 10min. Après l'agitation on a passé notre solution dans UV.

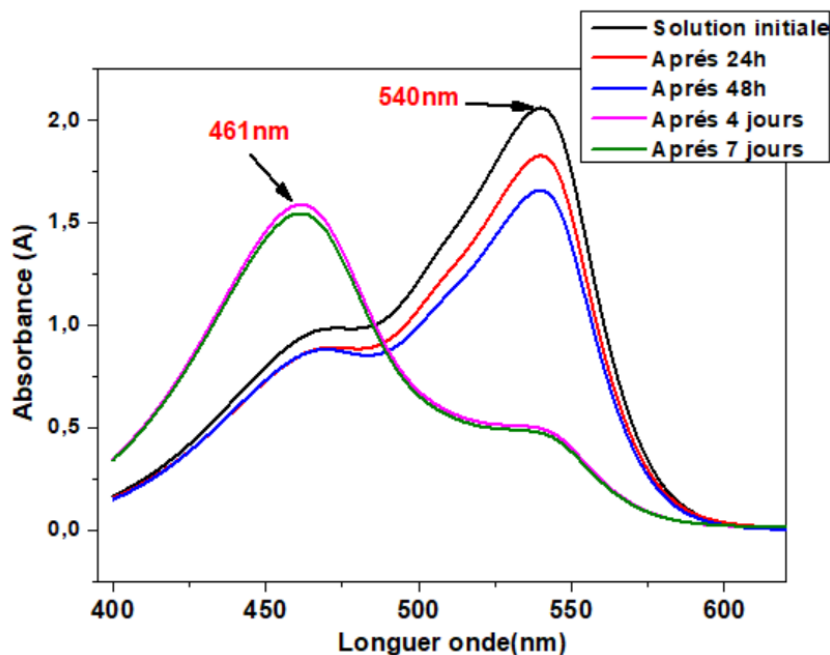


**Figure III.13: L'évolution du gonflement de copolymère IBOA avec 2-EHA avec UV-visible dans le méthanol avec colorant rouge neutre à T=22°C**

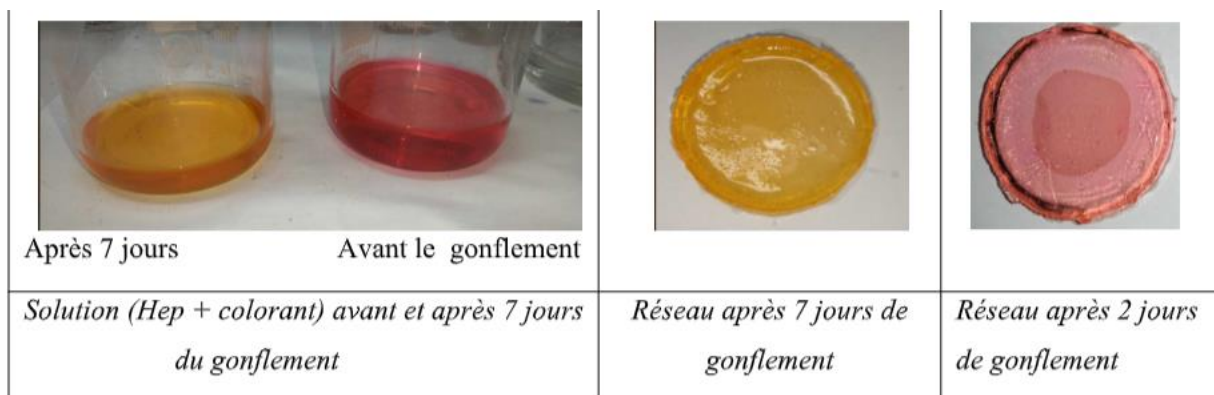
La figure III.13 présente l'évolution du gonflement de copolymère IBOA avec 2-EHA avec UV-visible dans le méthanol avec colorant rouge neutre à T=22°C. On observe que l'absorbance diminue lorsque le temps de gonflement augmente, cette diminution due à la diminution de la concentration.

#### **III .4 .2 Préparation de solution du Heptan-1-ol :**

On prépare 50ml du heptan-1-ol dans 1,6mg du colorant rouge neutre, on a laissé agiter pendant 10min. Après l'agitation on a passé notre solution dans UV.



**Figure III.14 L'évolution du gonflement de copolymère IBOA avec 2-EHA avec UV-visible dans heptan-1-ol avec colorant rouge neutre à T=22°C.**



**Figure III.15: Photo du copolymère et de la solution de heptan-1-ol après une semaine**

La figure III. 14, III. 15 montre le gonflement de Cop (IBOA-2-EHA) dans une solution d'heptan-1-ol en présence de colorant "rouge neutre". En utilisant l'analyse ultraviolette (UV), le spectre UV montre deux absorbances maximales (deux  $\lambda_{\text{max}}$ ), l'une à 540 nm et l'autre à 461 nm. Au fur et à mesure que le gonflement progresse, la bande à 540 nm disparaît et la bande à 461 nm apparaît. Ceci est dû à la dilution du colorant qui a induit un effet **hypsochrome** [75] sur la bande à 540 nm.

Ce résultat a été confirmé par les images de la figure III.21, où l'on constate qu'après 48 heures de gonflement, le réseau a une couleur rouge avec un pH = 3,76, alors qu'après une semaine de

gonflement, la couleur passe au jaune-orange avec un  $\text{pH} = 5,20$ . Ainsi, avec l'augmentation du temps de gonflement, la couleur rouge disparaît progressivement. [76, 77].

Nous pouvons conclure que plusieurs facteurs jouent un rôle important dans le changement de couleur tels que le  $\text{pH}$ , la présence d'oxygène, l'humidité, le changement de la structure de colorant et la concentration. Sur la base de nos résultats, nous pouvons dire que le changement de couleur du copolymère après gonflement est dû à la dilution de la solution colorée initiale (figure III.22), ainsi une réduction de concentration au fur et à mesure que le temps de gonflement augmente [76]

### **III.5. Conclusion**

Dans ce chapitre On a fait un système ternaire pour l'étude de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) d'abord dans les solvants puis à différent polarité (méthanol, heptan-1-ol et toluène), en suite dans les mélanges du solvants (heptan-1-ol /méthanol) (Toluène/ méthanol) (Toluène/ heptan-1-ol), et on termine par un gonflement dans une solution colorée. Nous avons calculé leurs paramètres de solubilité et d'interaction et on conclure qu'il y a une corrélation entre eux, lorsque le taux de gonflement est faible, la solubilité et paramétré d'interaction présente un maximum.

L'équation cinétique de second ordre peut très bien décrire le processus de gonflement, La diffusion du solvant et la relaxation des chaînes polymères régulent la vitesse de gonflement de la matrice polymère .Les proportions des mélanges de solvant après gonflement ont été déterminé à partir des indice de refraction.

En termine avec une petite étude sur la diffusion des colorants,spécialement pour le colorant rouge neutre ,on a fait un gonflement dans le méthanol et heptan-1-ol avec ce colorant par UV-visible ,on a remarqué que le copolymère dans heptan-1-ol a absorbé le colorant,après 7 jours on a un changement de la couleur du copolymère du copolymère gonflé,ce changement est du à leffet de la diminution de la concentration . Dans le cas du méthanol ,nous avons observé que le réseau absorbait peu le colorant.

## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

L'objectif principal de notre travail est l'étude « **Etude du gonflement d'un élastomère à base d'acrylate d'isobornyle dans des mélanges de solvants organique** ».

Trois étapes essentielles ont été suivies dans notre étude :

Nous avons passé la première partie de notre travail à synthétiser et à caractériser les produits et les copolymères obtenus. Par la suite, nous avons exposé la méthode utilisée pour créer des réseaux de polymères réticulés à partir de deux monomères (IBOA et 2-EHA). Ces synthèses ont été effectuées par voie photo-chimique en polymérisant des formulations concentrées réactives sous l'effet d'un rayonnement UV.

Grâce à l'utilisation de diverses méthodes d'analyse, les copolymères obtenus ont été caractérisés de manière précise. La caractérisation par FTIR nous montre la chute des bandes caractéristiques (810 -1636) en raison de la rupture de double liaison après polymérisation.

La deuxième partie concerne les matériaux utilisés ((monomère, agents réticulant, photo-initiateur et solvants isotropes et anisotropes) et toutes les étapes de préparation et d'élaboration utilisées pour réaliser cette tâche. Les diverses techniques d'analyse et de caractérisation avancée des matériaux sont à la fois détaillées et précises.

La troisième partie concerne une étude du gonflement des réseaux de copolymères dans les solvants isotropes et leur mélange pour différents pourcentages (toluène, méthanol, heptan-1-ol) et (toluène/méthanol), (méthanol/heptan-1-ol), (toluène/heptan-1-ol). Nous avons montré que le toluène est un bon solvant, le méthanol est un mauvais solvant et heptan-1-ol est solvant moyen.

Pour les mélanges des solvants (toluène/méthanol) on remarque que les pourcentages 80%T, 90%T, 70%T sont typiques. Ils sont inhomogènes au début du gonflement. Avec un taux de gonflement très important. La même chose pour (toluène/heptan-1-ol) sauf que ce mélange présente un taux de gonflement important à cause de la diminution de la chaîne carbonée dans le méthanol.

(Méthanol/heptan-1-ol) sont tous les deux alcools, elles ont une forte polarité et une capacité de former plusieurs liaisons hydrogène grâce à leur groupement hydroxyle. Elles présentent un taux de gonflement faible par rapport aux autres mélanges.

## Conclusion Générale

---

On a observé une corrélation évidente entre le taux de gonflement, le paramètre de solubilité et d'interaction : plus le paramètre d'interaction et la solubilité du solvant et leurs mélanges du copolymère sont élevés, plus le taux de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) est faible. Le méthanol a montré le plus faible gonflement au sein du copolymère.

L'équation de la cinétique de second ordre peut très bien décrire le processus de gonflement. La vitesse de gonflement de la matrice polymère est contrôlée par la diffusion du solvant et la relaxation des chaînes polymères.

En termine avec la diffusion des colorants, spécialement pour le colorant rouge neutre, on a fait un gonflement dans le méthanol et heptan-1-ol avec ce colorant par UV-visible, On a remarqué que le copolymère dans heptan-1-ol a absorbé le colorant, après 7 jours on a un changement de la couleur du copolymère gonflé, cette changement du a l'effet de la diminution de la concentration. Dans le cas du méthanol, nous avons observé que le réseau n'absorbait pas très bien le colorant.

L'effet de la diminution de la concentration. Dans le cas du méthanol, nous avons observé que le réseau n'absorbait pas très bien le colorant. En conclusion, on peut dire que les objectifs initialement établis dans la stratégie de recherche ont été atteindre.

## **Référence :**

1. Back, A.J. and F.J.J.o.a.p.s. Schork, *Emulsion and miniemulsion polymerization of isobornyl acrylate*. 2007. **103**(2): p. 819-833.
2. López-García, M.d.C., D. Beebe, and W.J.J.o.a.p.s. Crone, *Characterization of poly (isobornyl acrylate) as a construction material for microfluidic applications*. 2007. **105**(4): p. 1894-1902.
3. Xu, X., et al., *Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate*. 2017. **7**(48): p. 30439-30445.
4. Jakubowski, W., et al., *Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers*. 2008. **49**(6): p. 1567-1578.
5. Dervaux, B., et al., *Synthesis of poly (isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization*. 2008. **46**(5): p. 1649-1661.
6. Haloi, D.J., et al., *Synthesis and characterization of poly (2-ethylhexyl acrylate) prepared via atom transfer radical polymerization, reverse atom transfer radical polymerization and radical polymerization*. 2013. **125**: p. 791-797.
7. Combette, P. and I. Ernoult, *Physique des polymères*. 2005: Presses inter Polytechnique.
8. McNaught, A.D. and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. 1997: Blackwell Science Oxford.
9. Montalti, M., et al., *Handbook of photochemistry*. 2006: CRC press.
10. Kloxin, C.J. and C.N. Bowman, *Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(17): p. 7161-7173.
11. Kausch, H.-H., et al., *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. Vol. 14. 2001: PPUR presses polytechniques.
12. Lamprecht, J., et al., *Etude par diffusion de la lumière et par équilibre de sédimentation en gradient de densité de l'hétérogénéité en composition des copolymères statistiques*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1971. **148**(1): p. 285-296.

## Conclusion Générale

---

13. Fradet, A., et al., *Nomenclature and terminology for dendrimers with regular dendrons and for hyperbranched polymers (IUPAC Recommendations 2017)*. Pure and Applied Chemistry, 2019. **91**(3): p. 523-561.
14. Brown Jr, J.F., *The polycondensation of phenylsilanetriol*. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(19): p. 4317-4324.
15. Heitz, T. and H. Höcker, *Synthesis of polystyrene macromonomers for use in polycondensation reactions*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1988. **189**(4): p. 777-789.
16. Fujimaki, T., *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. Polymer degradation and stability, 1998. **59**(1-3): p. 209-214.
17. Guo, S. and T.M. Swager, *Versatile Porous Poly (arylene ether) s via Pd-Catalyzed C–O Polycondensation*. Journal of the American Chemical Society, 2021. **143**(30): p. 11828-11835.
18. Fouassier, J.-P. and J.F. Rabek, *Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications*. Vol. 4. 1993: Springer Science & Business Media.
19. Sangermano, M., et al., *UV-curing and characterization of polymer–clay nanocoatings by dispersion of acrylate-funtionalized organoclays*. Progress in Organic Coatings, 2008. **61**(1): p. 89-94.
20. Kaeriyama, K. and Y. Shimura, *Photopolymerization with the use of titanocene dichoride as sensitizer*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1972. **10**(10): p. 2833-2840.
21. Ghosh, P. and A.N. Banerjee, *Photopolymerization of methyl methacrylate with the use of iodine as the photoinitiator*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1974. **12**(2): p. 375-386.
22. Niederwald, H. and M. Schwoerer, *Kinetics of the UV-photopolymerization in TS diacetylene single crystals as studied by time resolved optical spectroscopy*. Zeitschrift für Naturforschung A, 1983. **38**(7): p. 749-761.
23. Gibson, I., et al., *Vat Photopolymerization*, in *Additive Manufacturing Technologies*. 2021, Springer. p. 77-124.
24. McCrum, N.G., et al., *Principles of polymer engineering*. 1997: Oxford University Press, USA.

## Conclusion Générale

---

25. Khelifa, F., et al., *Smart acrylic coatings containing silica particles for corrosion protection of aluminum and other metals*, in *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. 2014, Elsevier. p. 423-458.
26. Djabourov, M., K. Nishinari, and S.B. Ross-Murphy, *Physical gels from biological and synthetic polymers*. 2013: Cambridge University Press.
27. De Parcevaux, S. and L. Huber, *Bioclimatologie: Concepts et applications*. 2007: Editions Quae.
28. Takano, T., et al., *Novel methacrylated diamondoid to produce high-refractive index polymer*. *Optical Materials*, 2010. **32**(5): p. 648-651.
29. Shiga, T., *Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields*. *Neutron spin echo spectroscopy viscoelasticity rheology*, 1997: p. 131-163.
30. Shahinpoor, M., *Ionic polymeric gels as artificial muscles for robotic and medical applications*. *Iranian Journal of Science and Technology*, 1996. **20**(1): p. 89-136.
31. Lee, W., *Polymer Gel Based Actuator: Dynamic model of gel for real time control*. 1996, Massachusetts Institute of Technology.
32. Park, K. and R.J. Mersny, *Controlled drug delivery: present and future*. 2000, ACS Publications.
33. Peppas, N.A., et al., *Poly (ethylene glycol)-containing hydrogels in drug delivery*. *Journal of controlled release*, 1999. **62**(1-2): p. 81-87.
34. Hélein, F., *Minima de la fonctionnelle energie libre des cristaux liquides*. *CR Acad. Sci. Paris*, 1987. **305**: p. 565-568.
35. Tanaka, T., et al., *Collapse of gels in an electric field*. *Science*, 1982. **218**(4571): p. 467-469.
36. Osada, Y., H. Okuzaki, and H. Hori, *A polymer gel with electrically driven motility*. *Nature*, 1992. **355**(6357): p. 242-244.
37. Nastasescu, O.S., et al., *Films à base de chitosane et collagène: influence de la masse moléculaire du chitosane sur la compatibilité du biopolymère*. *Revue Roumaine de Chimie*, 2009. **54**(7): p. 549-555.

## Conclusion Générale

---

38. HAMRI, S., *Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques*. 2013, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
39. Fedors, R.F.J.P.E. and Science, *A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*. 1974. **14**(2): p. 147-154.
40. Favre, E., et al., *Multicomponent polymer/solvents equilibria: an evaluation of Flory-Huggins theory for crosslinked PDMS networks swelled by binary mixtures*. 1995. **140**(1): p. 193-205.
41. TrongáNguyen, Q.J.J.o.t.C.S., *Faraday Transactions, Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1.—Validity and limitations of Flory–Huggins and related theories*. 1993. **89**(24): p. 4339-4346.
42. Ovejero, G., et al., *Solubility and Flory Huggins parameters of SBES, poly (styrene-*b*-butene/ethylene-*b*-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity*. 2007. **43**(4): p. 1444-1449.
43. Bitter, J.G., *Transport mechanisms in membrane separation processes*. 2012: Springer Science & Business Media.
44. Weissberger, A., D. Fox, and M. Labes, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. 1965: Interscience.
45. Scott, R.L. and M.J.J.o.P.s. Magat, *Thermodynamics of high-polymer solutions. III. Swelling of cross-linked rubber*. 1949. **4**(5): p. 555-571.
46. Decker, C.J.P.i.p.s., *Photoinitiated crosslinking polymerisation*. 1996. **21**(4): p. 593-650.
47. Zeggai, N., *Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate: Approche expérimentale et modélisation*. 2018, Université de Lille (2018-2021).
48. Ley, C., et al. *Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire: de la photochimie moléculaire à l'holographie*. in *14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie/16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015)*. 2015. SFO (ISBN: 978-2-918241-13-3).
49. Zovi, O., *Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV)*. 2009, INSA de Rouen.

## Conclusion Générale

---

50. Irmouli, Y., *Etude de systèmes de finitions pour bois: application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances*. 2007, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
51. Papke, B., et al., *Vibrational spectroscopy and structure of polymer electrolytes, poly (ethylene oxide) complexes of alkali metal salts*. 1981. **42**(6): p. 493-500.
52. Wojtkowiak, B. and M. Chabanel, *Spectrochimie moléculaire*. 1977: Technique et documentation Paris.
53. Bhargava, R., S.-Q. Wang, and J.L.J.L.c.F.m.m.a.s. Koenig, *FTIR microspectroscopy of polymeric systems*. 2003: p. 137-191.
54. Hollas, J.M., *Modern spectroscopy*. 2004: John Wiley & Sons.
55. Daignault Bouchard, A., *Conception d'un appareil de mesure par spectroscopie et cartouches microfluidiques*. 2023.
56. Decker, C., K.J.D.M.C.M.C. Moussa, and Physics, *A new method for monitoring ultra-fast photopolymerizations by real-time infra-red (RTIR) spectroscopy*. 1988. **189**(10): p. 2381-2394.
57. Xu, J., et al., *Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods*. 2018. **122**: p. 10-18.
58. Ma, G., J. Wu, and B.J.G.p.x.y.G.p.f.x.G.p. Xu, *Study on the conversion of acrylic C= C double bonds during dark reaction after UV curing using infrared spectroscopy*. 2010. **30**(7): p. 1780-1784.
59. Hwang, H.-D., et al., *UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion*. 2011. **72**(4): p. 663-675.
60. Aleksandrova, R., *Propriétés optiques et volumiques en équilibre et hors-équilibre près de la transition de ségrégation de solutions aqueuses de PNIPAM par réfractométrie modulée en température*. 2014, University of Luxembourg, Luxembourg, Luxembourg.
61. Houck, M.M. and J.A. Siegel, *Fundamentals of forensic science*. 2009: Academic Press.
62. Cachau-Herreillat, D., *Des expériences de la famille acide-base: réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. 2009: De Boeck Supérieur.

## Conclusion Générale

---

63. Tzfira, T. and V. Citovsky, *Agrobacterium: from biology to biotechnology*. 2007: Springer Science & Business Media.
64. Zhang, C., *Fundamentals of environmental sampling and analysis*. 2024: John Wiley & Sons.
65. Khandpur, R.S., *Handbook of analytical instruments*. 2007: Professional Engineering.
66. Burke, J., *Solubility parameters: theory and application*. 1984.
67. Tanaka, T.J.P.A.S.M. and i. Applications, *Kinetics of phase transition in polymer gels*. 1986. **140**(1-2): p. 261-268.
68. Tanaka, T., et al., *Mechanical instability of gels at the phase transition*. 1987. **325**(6107): p. 796-798.
69. Merah, D., et al., *Enhanced thermal stability of biobased crosslinked poly (isobornylacrylate-co-2-ethylhexylacrylate) copolymers*. 2022. **29**(7): p. 279.
70. Ofner III, C. and H.J.J.o.p.s. Schott, *Swelling studies of gelatin II: Effect of additives*. 1987. **76**(9): p. 715-723.
71. Rudzinski, W. and W.J.A. Plazinski, *On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory*. 2009. **15**: p. 181-192.
72. Schott, H.J.J.o.M.S., Part B: Physics, *Swelling kinetics of polymers*. 1992. **31**(1): p. 1-9.
73. Quintana, J.R., N.E. Valderruten, and I.J.L. Katime, *Synthesis and swelling kinetics of poly (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary-co-itaconic acid) hydrogels*. 1999. **15**(14): p. 4728-4730.
74. Yin, Y., Y. Yang, and H.J.J.o.a.p.s. Xu, *Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery*. 2002. **83**(13): p. 2835-2842.
75. Moulik, S., et al., *Acid-base behavior of neutral red in compartmentalized liquids (micelles and microemulsions)*. 1993. **161**(1): p. 72-82.
76. Heddi, D., et al., *Adsorption of anionic dyes on poly (N-vinylpyrrolidone) modified bentonite*. 2019. **7**(4): p. 731-749.

77. Hamri, S., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Erythrosine/triethanolamine system to elaborate crosslinked poly (2-hydroxyethylmethacrylate): UV-photopolymerization and swelling studies*. in *Macromolecular Symposia*. 2014. Wiley Online Library.

## Conclusion Générale

---

|  |
|--|
|  |
|--|

## Résumé

L'objectif majeur de ces travaux est de développer des systèmes permettant la séparation de mélanges binaires et la séparation de polluants ; Par conséquent, un copolymère acrylique a été développé à base de deux monomères acryliques : l'acrylate d'isobornyle (IBOA) et l'acrylate de 2-éthylhexyle (2-EHA). Pour cela nous avons préparé des réseaux contenant 60% en poids d'IBOA et 40% en poids de 2-EHA en utilisant les différents agents de réticulation (0,1% en poids) : hexane-1,6-diol-diacrylate (HDDA) et comme photoinitiateur. (0,5% en poids) : 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur). Les réseaux polyacrylates ont été préparés par irradiation ultraviolette (UV) ( $\lambda = 365$  nm). La photopolymérisation a été suivie par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), montrant une cinétique rapide en présence d'EHA. Les réseaux obtenus ont été caractérisés par une caractérisation thermique réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Le thermogramme DSC a une seule  $T_g$  pour chaque système. L'étude du gonflement a été étudiée par la méthode gravimétrique dans trois solvants organiques de solvant polaire tels que : l'heptanol et le méthanol et un non polaire est le toluène, ainsi que dans des mélanges de ces solvants : Toluène/méthanol, toluène/heptan-1-ol, heptan-1-ol/méthanol, pour différents pourcentages. Nous avons effectué des calculs des paramètres de solubilité, d'interaction et de diffusion qui ont un impact sur le gonflement du copolymère dans les solvants et leurs mélanges. La présence de 2-EHA dans le copolymère entraîne une augmentation du degré de gonflement. Les résultats expérimentaux obtenus sont en corrélation avec le modèle de diffusion Schott.

## Abstract

The major objective of this work is to develop systems allowing the separation of binary mixtures and the separation of pollutants; Consequently, an acrylic copolymer was developed based on two acrylic monomers: Isobornyl Acrylate (IBOA) and 2-Ethylhexyl Acrylate (2-EHA). For this purpose, we have prepared networks containing 60 wt.% of IBOA and 40 wt.% of 2-EHA using the different crosslinking agent (0.1wt%): hexane-1,6-diol-diacrylate (HDDA) and as a photoinitiator (0.5wt%): 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Darocur). The polyacrylate networks were prepared by ultraviolet (UV) irradiation ( $\lambda = 365$  nm). The photo-polymerization was followed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometry, showing rapid kinetics in the presence of EHA. The obtained networks were characterized by thermal characterization was made by differential scanning calorimetry (DSC) to determine the glass transition temperature ( $T_g$ ). The DSC thermogram has a single  $T_g$  for each system. The swelling study was studied by the gravimetric method in three organic solvents of polar solvent such as: heptanol and methanol and a non-polar one is toluene, as well as in mixtures of these solvents: Toluene/methanol, toluene/heptan-1-ol, heptan-1-ol/methanol, for different percentages. We carried out calculations of the solubility, interaction and diffusion parameters which have an impact on the swelling of the copolymer in solvents and their mixtures. The presence of 2-EHA in the copolymer resulted in an increase in the degree of swelling. The experimental results obtained correlate with the Schott diffusion model.

## خلاصة

الهدف الرئيسي من هذه العملية هو تطوير أنظمة تسمح بتحديد مزيجات ثنائية وتحديد التلوثات. وبالتالي، تم تطوير كوبوليمير الأكريليكي لهذا السبب، تم إعداد (2-EHA). والمركبون من 2-إيثيلكسيل (IBOA) على أساس اثنين من المكونات الأكريمية: الكربوهيدرات من إيسوبورينيل بمعدل وزن باستخدام المواد المتنتقلة المختلفة (0.1% في الوزن): هكسين 1.6 EHA و 40% من IBOA الشبكات التي تحتوي على 60% من تم إعداد (Darocur). وكفيل بطاقة الضوء. (0.5% في الوزن): 2-هيدروكس-2-ميتيل-1-فينيل-بروبن-1-ون (HDDA) دييول ديايبلات FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectrophotometry)  $\lambda = 365$  نانومتر). تم اتباع الضوء الشمسي من خلال (UV) الشبكات البوليكريلية عن طريق الإشعاع الضوئي تم تشخيص الشبكات المكتسبة عن طريق EHA، مما يظهر الكينيتك السريع في وجود (DSC) وصفة حرارية تستخدم تقنيات الحوسبة التفاعلية  $T_g$  على DSC تحتوي درجة الحرارة (Tg). لتحديد درجة حرارة الانتقال الفراغية (DSC) وصفة حرارية تستخدم تقنيات الحوسبة التفاعلية في ثلاث حلول حرارية من المواد المضادة النووية مثل: هبتانول وميثانول وواحدة غير gravimetric واحد لكل نظام. تم دراسة التهاب بطريقة حرارية هو تلوين، وكذلك في مزيج من هذه الحلول: التلوين/ميثانويل، تلوينه/هبتان-1-ول، هبتين-1-ولي/ميثانول، في نسبة متنوعة. قمنا بتحليل في الكوبليمير يؤدي إلى EHA-النماذج من التدمير والتفاعل والتنبؤ التي تؤثر على تدهور الكوبوليمير في المواد الصلبة والمكونات. إن وجود 2 Schott زيادة درجات الدهون. وتتوافق النتائج التجارية المكتوبة مع نموذج التوسع