

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

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



LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)



Mémoire de Master en Chimie

Option : Chimie physique et analytique

Présentée par

M^{elle} BOUAZZA Manel

Sous le thème

ETUDE D'UNE REACTION PHOTOCHEMIQUE INDUITE PAR LA
LUMIERE VISIBLE POUR L'OBTENTION DES HYDROGELS A BASE
DES REACTIFS ACRYLIQUES

Soutenu à Tlemcen le 21 Juin 2017 devant le jury composé de :

M^r LARABI Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M^r SELLES Chaouki	Maitre de conférences	Université de Tlemcen	Examineur
M^{me} BEDJAOUI-ALACHAHER Lamia	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Encadreur
M^{me} BOUCHIKHI Nouria	Maitre de recherche B	Centre de recherche (CRAPC)	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016-2017

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules au sein de la Faculté des sciences de l'Université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, sous la direction de Pr BERRAYAH Abdelkader. Je le remercie de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes premiers remerciements sont bien entendu adressés à mon encadreur Mme Nouria BOUCHIKHI Maitre de recherche au centre de recherche (CRAPC), pour ses conseils, ses idées, son écoute attentive, sa confiance sans cesse renouvelée, sa grande disponibilité, sa passion communicative et sa générosité intellectuelle à l'origine de nombreux débats et aussi pour sa bonne humeur.

Je remercie très sincèrement mon co-encadreur Mme Lamia BEDJAOUI ALACHAHER Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a donné l'occasion de connaître le plaisir de la recherche, je vous remercie pour vos conseils judicieux, aussi pour vos précieuses idées et astuces qui m'ont permis de contourner certains problèmes avec facilité.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Benamer DAHMANI le responsable de notre master «chimie physique et analytique», qui a su animer, former une cohésion dans la promotion et nous instruire pour notre acquisition de savoir, grâce à ses nombreux conseils et critiques constructives.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des membres de mon jury : Pr LARABI Lahcene en tant que président de jury et Dr SELLES chaouki en tant qu'examineur pour avoir voulu examiner et juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Sid-Ahmed BENABDELLAH, attaché des laboratoires pour son aide lors des expériences, sa gentillesse, sa disponibilité et sa compétence qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur El-Amine OURIBA docteur en informatique pour son aide durant la rédaction de ce mémoire.

Enfin, je voudrai remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie avec respect ce modeste travail à :

A celle qui m'a donnée la naissance, qui m'aide à avancer tous les jours, à garder la tête haute, qui me relève si je tombe, qui me console, c'est grâce à elle si je suis ce que je suis aujourd'hui. Je te remercie pour ton amour ta présence et surtout pour ta patience.

...Ma très chère mère.

A celui qui a été toujours là pour moi, mon itinéraire et mon espoir. Je t'offre ma réussite.

...Mon très cher père.

Je dédie aussi ce travail à mes grands-parents, ma chère sœur qui n'a pas cessée de me soutenir, ma princesse gâtée Rania, mes deux frères, et toute ma famille et mes amies.

..... Que du bonheur.

Manel

Table des matières

Introduction générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1 Introduction.....	5
I.2. La photochimie.....	6
I.2.1 Historique.....	6
I.2.2 La réaction photochimique.....	6
I.2.2.1 Définition	6
I.2.2.2 Principe	6
I.2.3 Les lois de la photochimie.....	6
I.3. Spectrophotométrie ultraviolet-visible.....	8
I.4 Les polymères	9
I.4.1 Définition.....	9
I.4.2 Architecture des polymères.....	10
I.4.2.1 Polymères linéaires.....	10
I.4.2.2 Polymères ramifiés.....	10
I.4.2.3 Polymères réticulés.....	11
I.4.3 Préparation des polymères.....	11
I.4.3.1 La polymérisation en chaîne.....	11
I.4.3.1.1 Polymérisation cationique.....	12
I.4.3.1.2 Polymérisation anionique.....	12
I.4.3.1.3 Polymérisation radicalaire.....	12
I.4.3.2 La polycondensation.....	13
I.5 Photo polymérisation.....	13
I.6 Les gels.....	15
I.6.1 Définition.....	15
I.6.2 Les hydrogels.....	16
I.6.2.1 Formation.....	16
I.6.2.2 Gonflement des hydrogels.....	17

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1 Introduction.....	19
II.2 Présentation des réactifs.....	19
II.2.1 Les colorants.....	19
II.2.2 Les amines.....	22
II.2.3 Le monomère.....	22
II.3 Les lampes utilisées.....	23
II.4 Les techniques d'analyses appliquées.....	24
II.4.1 Spectroscopie UV-visible.....	24
II.4.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.4.3 La calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	27

II.5 Préparation des solutions.....	28
II.5.1 Solution du colorant.....	28
II.5.2 Solution du colorant en présence d'amine (TEOA).....	29
II.5.3 Solution du colorant /amine/ monomère (HEA).....	29
II.6 Caractérisation des réactifs par Infrarouge.....	30
II.6.1 Caractérisation des colorants.....	30
II.6.2 Caractérisation des amines.....	34
II.6.3 Caractérisation du monomère HEA.....	38
II.7 Caractérisation des colorants par spectrophotométrie UV-Visible.....	39
II.7.1 Tartrazine.....	39
II.7.2 Bleu de méthylène BM.....	40
II.7.3 Acridine orange.....	41
II.7.4 Rimazol blue brillant R.....	42

Chapitre III : Discussion des résultats

III.1 Introduction.....	45
III.2 Etude d'une photo transformation du colorant en absence et en présence d'amine par la spectrophotométrie UV-Visible.....	45
III.2.1 Photo-transformation de bleu de méthylène (BM).....	45
III.2.2 Photo-transformation de l'acridine orange.....	50
III.2.3 Photo-transformation de Tartrazine.....	51
III.2.4 Photo-transformation de Remazol brilliant blue R.....	51
III.2 Cinétique d'une polymérisation du HEA en présence des systèmes (Colorant/Amine) par IR	52
III.2.1 Effet du colorant	53
III.2.2 Effet de l'amine	56
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques.....	67

Introduction générale

Nous vivons dans un monde où tout est coloré. L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure. Il a d'abord utilisé les pigments des terres colorées, puis ceux des fibres végétales et animales ; il les a utilisés dans les décors corporels des populations primitives, vêtements, céramiques, et les tombes égyptiennes. Aujourd'hui les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne, en raison de leur facilité de synthèse, leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels et de leur rapidité de production. De nos jours l'usage de ces colorants a plus en plus amélioré en industrie des cosmétiques, des aliments, en biologie, et certains d'entre eux sont employés comme agent pharmaceutique [1] et comme photo-sensibilisateur pour déclencher des réactions de polymérisation [2].

Notre intérêt dans ce travail est l'utilisation des colorants de différents types pour initier une réaction de photo-polymérisation. .

La polymérisation est une réaction qui se fait par l'addition de plusieurs monomères, il en résulte des polymères [3]. Ces macromolécules sont utilisables dans les électroménagers, les industries des cosmétique, optique, médecine, revêtement des sols, colles, automobiles, peintures, arts graphiques, les emballages, les fibres textiles, et dans le domaine chirurgical et biomédical (lentilles de contact, muscles artificiels, etc...) [4].

Un photopolymère est un polymère obtenu par une réaction de polymérisation induite par la lumière. La technologie des radiations fournit plusieurs avantages économiques à savoir la rapidité, l'exigence de basse énergie, non polluant, sans solvant (il suffit d'utiliser un monomère et des photo-amorceurs). Cette réaction représente une grande classe d'applications industrielles [5-7].

Le principe d'une photo polymérisation ou d'une polymérisation photo induite consiste à fournir les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. La production des espèces actives (radicaux libres, cations ...) n'a pas lieu par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation initiale : le photo-amorceur (ou le système photo-amorceur s'il y a plusieurs composants).

Au cours des dernières années, la photo-polymérisation induite par la lumière visible a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Cette technologie est en développement constant pour ses avantages tels que le faible coût, faible énergie et la plus grande pénétration de la lumière visible par rapport à la lumière UV [8,9].

Dans la plupart des cas, le procédé de photo-polymérisation est requis en présence d'un photo-initiateur qui absorbe la lumière visible généralement par des lampes conventionnelles (Hg ou Xenon) ou à la lumière du soleil, des lampes halogènes et LED classique. Dans tous ces systèmes le processus de photo-initiation nécessite la présence d'un colorant qui agit en tant que photo-sensibilisateur transformant la lumière visible en énergie chimique, et d'une amine tertiaire qui joue le rôle d'un co-amorceur.

Notre grande motivation est d'étudier une réaction de photo-polymérisation initiée par un système photo-amorceur constitué d'un colorant et d'une amine, pour cela plusieurs colorants et amines ont été proposés. L'objectif ici est de signaler les conditions les plus favorables pour améliorer l'efficacité de la photo-polymérisation sous des conditions douces (la lumière visible, en absence du solvant et sous air).

Dans cette contribution, nous signalons la caractérisation du système photo-initiateur dans l'eau. Sa photo-réactivité et ses propriétés en tant que photo-initiateur ont été étudiées en détail.

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

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui fera le point sur la photochimie et ces applications ensuite nous présentons des notions sur les réseaux de polymères et les hydrogels, vers la fin un aperçu sur la photo-polymérisation est exposé en donnant leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés et la méthodologie employée dans la préparation des mélanges, et les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les produits de départ et les réseaux polymères obtenus.

Le troisième chapitre expose et discute les résultats expérimentaux obtenus, à savoir la photo transformation des colorants en absence et en présence de l'amine, et l'étude cinétique de différents mélanges contenant différents colorants et amines.

Ces études vont nous permettre de choisir le système photo amorceur le plus efficace pour déclencher une réaction de photo-polymérisation sous des conditions douces.

Chapitre I

Partie bibliographique

I.1 Introduction

Les réactions induites par une source lumineuse sont apparues au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, elles ont acquis une grande importance due à l'essor technologique des sources lumineuses [10], la réaction photochimique a subi une grande évolution grâce à ses applications dans plusieurs domaines comme la photothérapie, l'élaboration des biocapteurs et la photo-polymérisation des monomères vinyliques [11,12].

Les procédés de photo-polymérisation connaissent actuellement un développement très important. Il est bien difficile de trouver dans le monde en plein développement où nous vivons, un domaine qui n'utilise pas les photopolymères. Ces derniers se trouvent partout dans notre vie quotidienne dans l'industrie des cosmétiques [13] l'agro-alimentaire[14], la menuiserie industrielle [15], les revêtements de sol [16], la construction automobile [17], la câblerie, l'industrie de l'emballage, l'électronique, la dentisterie [18], les télécommunications [19], les arts graphiques [20], les peintures [21], les colles [22], les réflecteurs de lumière, les verres de sécurité, les disques compacts, les skis, les objets métalliques, etc.

Pour l'obtention des hydrogels l'initiation de la photo polymérisation a été appliqué dans le domaine UV et visible en utilisant des systèmes radicalaires à base d'acrylates et de méthacrylates en présence d'oxygène ou sous une atmosphère inerte telle que l'azote [23].

L'application actuelle de la polymérisation initiée par la lumière dans les domaines classiques tels que les adhésifs, les peintures pigmentées, l'impression textile, les enregistrements holographiques et les dispositifs micromécaniques à l'échelle nanométrique qui ont mené au développement de nouveaux systèmes photo initiateurs. C'est pour cette raison qu'une nouvelle génération de diodes électroluminescentes a été introduite. Les diodes sont moins chères que les lampes UV traditionnelles. En outre, contrairement à la polymérisation activée thermiquement, la photo initiation peut être réalisée à température ambiante, évitant la dégradation du polymère. Les photos initiations activées par la lumière visible sont habituellement formées de deux composants comme par exemple, un colorant et une amine [2].

Ce rapport dresse un aperçu sur la photochimie, son principe et ses applications. Un accent particulier sera donné à la photo-polymérisation.

I.2. La photochimie

I.2.1 Historique

Durant le 18^{ème} siècle Joseph Priestley, pendant ses célèbres expériences sur les différentes sortes d'air, il utilise des lentilles pour concentrer la chaleur du soleil sur une cible de mercure dans un récipient clos, il chauffe ce système et observe une augmentation de la masse du mercure avec une diminution du volume d'air et un changement de couleur vers le rouge [2].

Puis Julius Fritsch a fait une expérience sur le goudron de houille en 1857 il a noté que quelques fractions de goudron qui s'exposaient au soleil, perdaient leur couleur orange [23].

Le statut atteint par la photochimie a été résumé en 1912, lors du congrès de chimie appliquée de New York. Ce résumé consiste à classer l'énergie solaire comme la deuxième énergie après l'énergie nucléaire pour cela il insiste sur son utilisation au futur [24].

I.2.2 La réaction photochimique

I.2.2.1 Définition

C'est une réaction qui se déroule en présence de la lumière, plus précisément c'est une réaction qui nécessite une énergie sous forme d'ondes électromagnétiques dans le domaine visible, UV ou plus rarement IR.

La réaction photochimique existe dans la nature pour l'origine et la préservation de la vie se fait selon la réaction suivante :



I.2.2.2 Principe

D'après la loi de Grotius Draper qui est la première loi de la photochimie : pour qu'une réaction chimique se fasse ; la lumière doit être absorbée par une substance. La deuxième loi de Stark-Einstein qui est connue aussi par la loi de photo équivalence donnée par Albert Einstein lors du développement de la théorie de quantas de la lumière dit que dans une réaction photochimique il y a une seule molécule activée pour chaque photon de lumière absorbé par un système chimique.

I.2.3 Les lois de la photochimie

La photochimie concerne la transformation de la matière qui résulte de l'interaction d'une substance avec des photons qui se caractérisent par leur énergie E donnée par la relation de Planck suivante : $\Delta E = hc/\lambda$ (J)

$h = 6.52 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$: la constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$: la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde en nm du rayonnement considéré.

-Il existe deux processus d'interaction entre la matière et la lumière qui sont :

- **l'émission spontanée** : elle consiste à faire passer un électron de l'état excité (niveau énergétique plus élevé) à un état fondamental (niveau énergétique plus bas), avec une perte d'énergie (figure I.1).

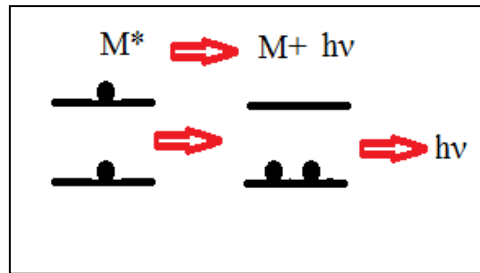


Figure I. 1 : Phénomène d'émission.

- **l'absorption** : elle consiste en l'absorption d'un photon par une espèce à l'état fondamental. Un électron transite alors sur une orbitale de plus haute énergie dont le gap d'énergie entre l'orbitale de basse énergie et l'orbitale de haute énergie correspond à l'énergie du photon (figure I.2).

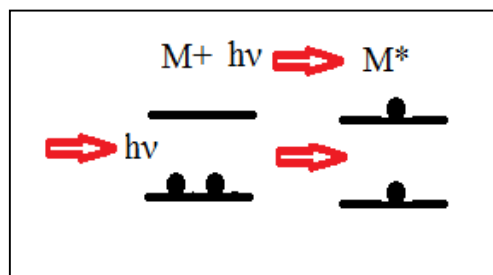


Figure I.2 : Phénomène d'absorption.

- **Etats excités singulet et triplet**

- **Le Spin**

En physique quantique, le spin est l'une des propriétés des particules, au même titre que la masse ou la charge électrique. Comme d'autres observables quantiques, sa mesure donne des valeurs discrètes et elle est soumise au principe d'incertitude. C'est la seule observable quantique qui ne présente pas d'équivalent classique.

D'après le principe de Pauli il existe seulement deux états de spin caractérisé par :

$$m_s = +1/2 \text{ et } m_s = -1/2$$

➤ Multiplicité

C'est égale au nombre d'orientations possibles du moment angulaire résultant de spin.

Le moment magnétique résultant de spin S est la somme des spins de chaque électron. On détermine alors la multiplicité de spin qui est égale au nombre d'orientations possibles du moment angulaire résultant de spin [25].

On appelle la multiplicité la valeur : $2S+1$

$S=0 \rightarrow 2S+1=1$ état singulet

$S=1 \rightarrow 2S+1=3$ état triplet

***Etat singulet :** il existe dans l'état fondamental lorsque tous les électrons d'une molécule ont des spins appariés (S_0), comme il existe à l'état excité suite à une transition électronique pour obtenir une configuration avec deux électrons non appariés de spins antiparallèles (S_1) (voir figure I. 3).

***Etat triplet :** lorsque les électrons obtenus par une transition électronique sont appariés de spins parallèles (T_1) (voir figure I. 3).

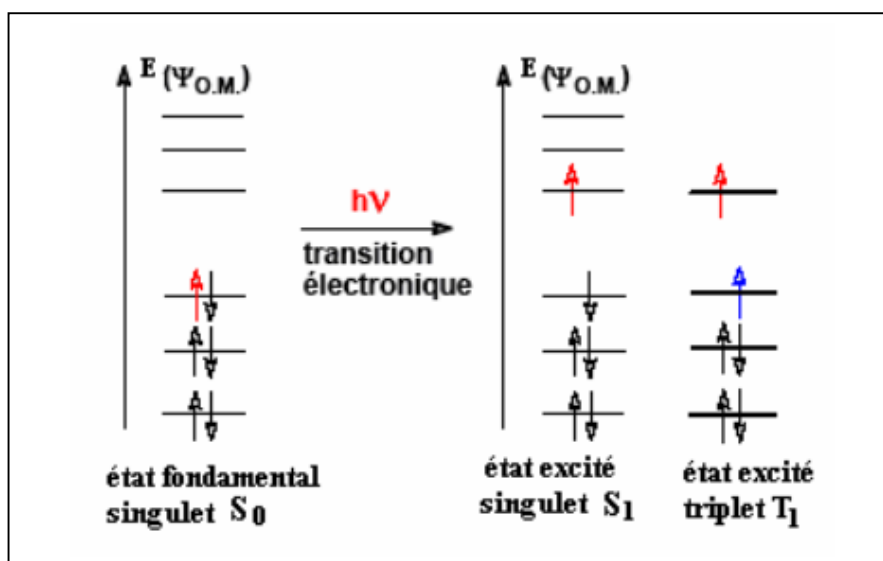


Figure I. 3 : Configuration électronique des états singulet et triplet.

Généralement le passage de l'état fondamental à l'état excité se fait par l'absorption d'une énergie générée dans la plupart des cas par une source lumineuse UV et visible.

I.3. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Les radiations électromagnétiques dont les acronymes couramment utilisés pour les dénommer sont : « UV-visible ».

Les rayonnements ultra-violet (UV) vont de 10 à 400 nm. Cependant, il faut distinguer :

✓ UV proche et lointain (200-400 nm).

✓ UV extrême (10-200 nm).

Le rayonnement qui parvient du soleil est émis par sa surface extérieure dont la température est d'environ 5800 K. On peut le produire avec des lampes lumineuses émises en permanence par des corps célestes tel que le soleil.

La région des rayonnements rencontrés en photochimie est divisée en 5 domaines :

UV-A: 315 nm $<\lambda<$ 400 nm

UV-B: 280 nm $<\lambda<$ 315 nm

UV-C: 200 nm $<\lambda<$ 280 nm

UV: 100 nm $<\lambda<$ 200 nm

Visible : 400 nm $<\lambda<$ 800 nm

Les petites longueurs d'onde correspondent aux plus hautes énergies d'après la relation de Planck. Le choix des énergies dépend des molécules et de leur capacité à absorber le rayonnement à cette longueur d'onde.

L'utilisation des sources lumineuses UV-Visible pour l'obtention des polymères a connu un développement important ces dernières années.

I.4 Les polymères

I.4.1 Définition

Le mot « polymère » est d'origine grec « polys meros », qui veut dire plusieurs parties, leurs principes de base sont constitués à partir des travaux de Staudinger qui proposa en 1920, que le caoutchouc est une longue chaîne de courtes unités répétées reliées par des liaisons covalentes, et de même pour d'autres substances de masses molaires élevées, telles que l'amidon, la cellulose et les protéines.

Ainsi un polymère est composé de plusieurs unités appelées monomère. Elles sont reliées entre elles par des liaisons covalentes [26, 27].

Un polymère peut être constitué de motifs identiques (homopolymère) comme il peut comporter des motifs différents (copolymère).

Ces macromolécules peuvent être naturelles (d'origine animale ou végétale) citons le glycogène, l'ADN, les protéines comme ils peuvent être d'origine synthétique par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène [28].

La polymérisation est une réaction qui relie les monomères pour former un polymère, généralement en présence de réactifs et de catalyseurs, et sous l'action de la chaleur et de la pression [26].

I.4.2 Architecture des polymères

Les polymères se présentent sous forme de plusieurs architectures extrêmement variables, ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés et souvent amorphes parfois partiellement cristallins [29].

I.4.2.1 Polymères linéaires

Si le squelette de la chaîne principale est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes et comporte deux extrémités, dans ce cas les molécules qui forment des polymères sont dites linéaires.

Les monomères qui constituent ces polymères linéaires sont reliés entre eux par des liaisons covalentes et des liaisons secondaires qui assurent la stabilité de la macromolécule. Les groupements atomiques peuvent effectuer des rotations autour de la liaison covalente ce qui donne une souplesse à la molécule linéaire (figure I. 4).

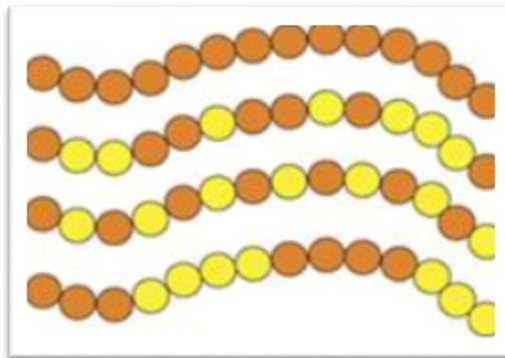


Figure I. 4 : Polymère linéaire.

I.4.2.2 Polymères ramifiés

Dans ce cas, les macromolécules comportent plusieurs extrémités (plus que 2 extrémités) c'est-à-dire le squelette de la chaîne principale du polymère ramifié peut comporter des branches latérales (figure I. 5).

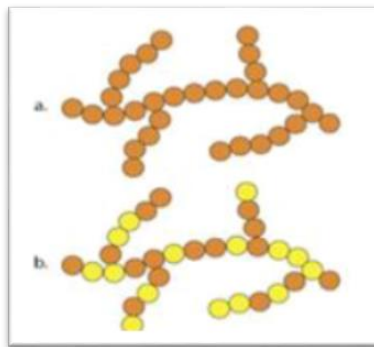


Figure I. 5 : Polymère ramifié.

I.4.2.3 Polymères réticulés

C'est le cas des molécules dont les liaisons chimiques se forment dans les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou polyaddition pour former un réseau (voir figure I. 6) [30].

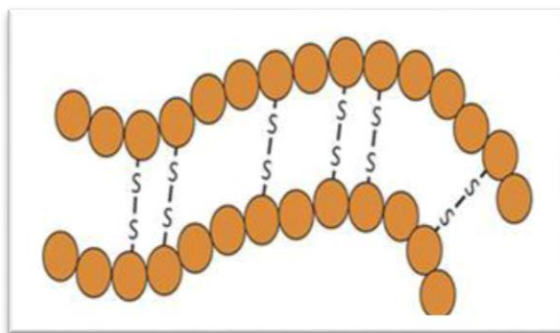


Figure I. 6 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes [30].

I.4.3 Préparation des polymères

La préparation des polymères se fait selon deux grandes catégories de réactions chimiques :

- la polymérisation en chaîne par addition des monomères en passant par des étapes (amorçage-propagation-terminaison)
- la polycondensation d'où chaque étape de polymérisation subit une réaction de condensation qui se fait avec élimination des sous-produits.

I.4.3.1 La polymérisation en chaîne

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté *) [31], c'est-à-dire, les monomères qui possèdent au moins une insaturation sont susceptibles d'effectuer une polymérisation en chaîne, et cette dernière se

produit par une rupture de liaison C—X(X : hétéroatome) ou une double liaison C=C pour propager le processus.

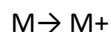
Elle fait intervenir des centres actifs présents en très petites concentrations, ils peuvent être des ions (cations et anions) et des radicaux.

Cette réaction est schématisé par : $M^*_n + M \rightarrow M^*_{n+1}$

I.4.3.1.1 Polymérisation cationique

En polymérisation cationique l'amorceur fournit des cations fortement électrophiles capables d'activer un monomère. Ces amorceurs peuvent se trouver sous forme d'un acide fort ou un acide de Lewis.

D'après J.Verdu [32], la partie active est un carbocation associé à un ion chargé négativement.

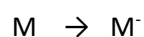


Dans la polymérisation cationique, les réactions de transfert et de terminaison qui peuvent se produire sont nombreuses. L'action d'un contre ion sur le carbocation pour former une liaison stable conduit à une terminaison classique.

I.4.3.1.2 Polymérisation anionique

En polymérisation anionique l'amorceur fournit des anions fortement nucléophiles capables d'activer un monomère. Ces amorceurs peuvent se trouver sous forme d'une base forte (hydroxydes, amidures, alcoxydes), les amorceurs organométalliques ou bifonctionnels (avec des métaux alcalins).

D'après A. Guyot, la partie active est un carbanion ou oxanion (un oxygène qui porte une charge négative) associé à un ion chargé positivement [33].



Cette polymérisation peut se faire par l'ouverture d'une double liaison ou d'un cycle.

I.4.3.1.3 Polymérisation radicalaire

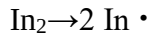
La polymérisation radicalaire fait intervenir un radical libre comme espèce. Cette réaction est facile dans sa mise en œuvre [34] et très rapide même avec des polymères de hauts poids moléculaires. Dans ce cas les radicaux libres doivent être capables de réagir avec le monomère. Ces radicaux sont créés par :

- ✓ **décomposition thermique** : rupture des liaisons covalentes instables par chauffage à température modérée.
- ✓ **réaction redox** : en milieu aqueux à basse température.

- ✓ **irradiation photochimique** : irradiation directe par la longueur d'onde appropriée.
Cette réaction se déroule selon les étapes suivantes :

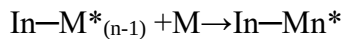
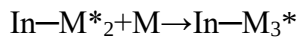
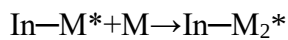
- **Etape d'initiation ou d'amorçage :**

La création du centre actif. Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires.



- **Etape de propagation :**

Elle se fait par l'addition du monomère sur le site actif cela ramène à une grande molécule en une fraction de seconde [35].

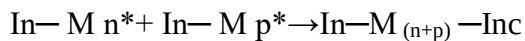


In-M* : est l'amorceur de la chaîne, formé dans la réaction d'amorçage.

M : est le monomère.

- **Etape de terminaison :**

Cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées ceci est due à la rencontre des deux sites actifs



I.4.3.2 Polycondensation

Appelée aussi La polymérisation par étapes, c'est une réaction dans laquelle la croissance des chaînes résulte de la condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape.

I.5 Photo polymérisation

Le principe d'une réaction de polymérisation photo induite ou photo polymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères considérés en exposant la formulation à un rayonnement lumineux.

Les réactions de photo polymérisation peuvent fournir une alternative intéressante des réactions de polymérisation amorcées par voie thermique qui sont relativement lentes, coûteuses en énergie et nécessitent l'emploi de solvants. La polymérisation par voie photochimique présente plusieurs avantages :

- La rapidité de la polymérisation, l'obtention du polymère sous irradiation s'effectuant en quelques secondes, (nécessité d'une faible dépense énergétique).

- un contrôle temporel de l'irradiation peut s'effectuer en déclenchant et stoppant la réaction à tout moment.
- contrôler la vitesse d'amorçage en jouant sur l'intensité de la source lumineuse.
- les polymérisations photo-amorcées sont habituellement réalisées à température ambiante, et en absence de solvant, ce qui réduit l'émission de vapeurs polluantes (aspect écologique).

Les systèmes photo amorceurs peuvent être divisés en deux grandes classes suivant le mécanisme d'amorçage : les photos amorceurs de type I et II.

Photo amorceurs de type I :

Après absorption de la lumière une coupure homolytique peut avoir lieu sur le photo-amorceur, à partir de leur état excité triplet ce qui conduit à la formation des radicaux libres, susceptibles d'amorcer une réaction de photo polymérisation.

Photo amorceurs de type II :

Pour ce type, les radicaux se forment suite à une réaction qui peut avoir lieu par arrachement direct d'hydrogène avec un donneur comme un éther ou un alcool ou par une réaction de transfert d'électron suivie par un transfert de proton comme dans le cas d'une amine. Ces réactions de transfert se font entre deux molécules formant un système photo-amorceur.

Pour le système photo-sensibilisateur, différents aspects devront être pris en compte.

- Rendement quantique en état triplet élevé.
- Les systèmes photo amorceurs doivent présenter une bonne solubilité dans les monomères et une bonne absorption de la lumière.
- Le photo amorceur et ses photo produits ne doivent pas être toxiques.
- Les co-amorceurs utilisés doivent être de bons donneurs d'hydrogène.

À ce jour, la plupart des travaux de recherche sur la photo polymérisations initiées par les rayons UV et visible ont porté sur les systèmes radicalaires basés principalement sur les acrylates et les méthacrylates. Ces monomères polymérisent rapidement et sont facilement modifiables pour obtenir des matériaux ayant des propriétés différentes [36].

En effet, la recherche de nouveaux systèmes photo-initiateurs est devenue un domaine d'importance centrale dans la photo-polymérisation radicalaire [37].

Parmi divers facteurs qui affectent l'efficacité de la réaction de polymérisation, le photo initiateur (PI) qui a été reconnu comme un facteur clé. La plupart de ces systèmes étaient à l'origine sensibles aux rayons UV, mais à l'heure actuelle un grand nombre de systèmes ont été étudiés pour étendre la sensibilité spectrale à la lumière visible. Selon les applications

développées, les avantages d'un tel décalage dans les longueurs d'onde utilisées sont par exemple ; la possibilité d'utiliser la lumière solaire et les sources lumineuses classiques pour le durcissement des revêtements extérieurs [38].

Dans la polymérisation induite par lumière visible, les centres actifs sont généralement produits par un transfert d'électrons suivi d'un transfert de protons du donneur d'électrons (typiquement une amine) à la molécule photo excitée (généralement un colorant).

Un colorant qui se trouve sous forme cationique, anionique ou neutre est une matière colorée par elle-même capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [39].

La coloration d'une molécule est due à la présence de plusieurs groupements chimiques dans cette dernière, dit chromophore associé à d'autres groupements chimiques permettant l'absorption d'une partie de la lumière visible dit autochrome. Plusieurs colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel et seulement une dizaine de colorants naturels sont connus [40, 41].

Par conséquent, plusieurs colorants ont été utilisés pour initier une polymérisation radicalaire sous des conditions douces. Des exemples incluent les colorants de xanthène tels que l'éosine (EO) ou Rose Bengal (RB), des colorants de thioxanthène ou des cyanines amphorquinone/ peroxydes, colorant pyrrométhane, dérivés cristal violet / benzofuranone, ...etc. Des photo-acides et des photo-bases non ioniques pour la génération d'espèces actives sont aussi développés. À l'heure actuelle, la conception d'espèces colorées et les propositions de photo-sensibilisateur (PS) reste des défis attrayants. La combinaison colorant / amine est un SPI (système photo initiateur) très bien connu dans la polymérisation induite en présence des sources d'irradiation à lumière visible (disponibles dans le commerce, dont certaines sont moins chères), par exemple des lampes Xe, des lampes halogènes domestiques (lumière polychromatique), des diodes laser (lumière monochromatique) ou des diodes électroluminescentes LED (quasi monochromatiques), ces sources sont plus commodes et évitent les rayons UV [42].

I.6 Les gels

I.6.1 Définition

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés dans un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide rendent ces matériaux uniques [43].

Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Lorsqu'il est immergé dans un solvant il gonfle jusqu'à atteindre l'équilibre. Ainsi les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [44].

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et son aspect dynamique, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volume.

I.6.2 Les hydrogels

Un hydrogel est un réseau macromoléculaire tridimensionnel composé de chaînes de polymères hydrophiles, interconnectées entre elles par des nœuds de réticulation de nature chimique ou physique. Il est gonflé dans l'eau, qui représente généralement plus de 80 % de la masse totale du gel, ce qui lui confère des propriétés de biocompatibilité [45].

En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau dans leur forme finale. Les produits obtenus possèdent un haut degré de flexibilité comparable aux tissus vivants, et comme ils sont constitués en grande partie d'eau, ils sont naturellement compatibles avec ces tissus à base de silicone dans beaucoup de cas, on s'en sert pour faire les lentilles de contact perméables à l'oxygène et à l'eau, permettant même de dormir avec, et aussi de confectionner les implants mammaires. Il existe de nombreuses autres applications sur le marché, particulièrement pour des brûlures et des plaies légères. La grande capacité de rétention en eau des hydrogels permet alors une hydratation permanente, facilitant la cicatrisation. De même, plusieurs groupes de recherche travaillent sur les hydrogels pour constituer des implants biocompatibles capables de libérer dans l'organisme vivant des substances curatives de longues durées [46].

I.6.2.1 Formation

Les chaînes polymères rendues hydrosolubles par la présence de groupements hydrophiles se connectent entre-elles via des nœuds, formant un réseau. La présence de groupements hydrophiles comme -OH, -CONH, -CONH₂, et -SO₃H forment des domaines hydrophiles dans les polymères et permettent à la matrice de se gorger d'eau. Ce réseau forme dans l'eau un système hétérogène constitué de deux phases (la solution et le gel gonflé). Les hydrogels sont hydratés (parfois à plus de 90 % en poids) selon la nature de l'environnement aqueux et la composition des polymères. La préparation des hydrogels s'effectue dans des conditions très douces : généralement, la gélification s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique et le recours aux solvants organiques est rarement requis [47, 48].

I.6.2.2 Gonflement des hydrogels

Le gonflement des hydrogels est dû aux interactions polymère/solvant lors de la préparation du gel qui est immergé dans une solution. Dans le cas de son dégonflement, la détermination de la variation volumique de l'échantillon permet de caractériser d'une part l'architecture macromoléculaire du réseau figé durant la synthèse, qui dépend des concentrations initiales en monomère et en réticulant, et d'autre part l'affinité du gel avec le solvant [49].

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents produits qui seront utilisés pour la réalisation de la réaction de photo-polymérisation induite par la lumière visible, dans le but d'obtenir un hydrogel à base des réactifs acryliques. Nous présentons par la suite les différentes techniques utilisées pour l'étude cinétique et la caractérisation des produits.

II.2 Présentation des réactifs

II.2.1 Les colorants

Pour le choix du photo-sensibilisateur, nous avons proposé plusieurs colorants qui sont : Acridine orange, Remazol brillant bleu, Tartrazine et le Bleu de méthylène.

a / Tartrazine

La tartrazine E102 est un colorant azoïque dérivé du goudron, et c'est un additif de synthèse.

Il est utilisé dans de nombreux aliments, médicaments et cosmétiques :

- Alimentation : bonbons, beurre, margarine, yaourt, mimolette, lait écrémé, pain, thé.
- Pharmacie : pilule contraceptive, aspirine, vitamines.
- Cosmétique : shampoing, dentifrice.

L'autorisation d'un colorant en industrie alimentaire est contrôlée par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments AESA, de sorte que la quantité utilisée, n'induisse pas le consommateur en erreur et qu'il n'y ait pas de risque pour sa santé. Ce contrôle se fait par le calcul de la DJA (dose journalière admissible. Il s'agit de la quantité d'additif pouvant être ingérée toute la vie sans risque appréciable pour la santé) selon la loi suivante [50] :

$$DJA = DSE/100$$

Avec : DSE=dose sans effet

Une fois dépassé la dose permise, le E102 devient dangereux, il peut être allergisant mutagène, cancérigène, comme il peut provoquer une augmentation de l'hyperactivité et de l'impulsivité des enfants accompagnées de trouble de l'attention [51].

b/Acridine orange (AO)

L'acridine est un composé organique basique soluble dans l'eau et qui sert de base à la fabrication de certains colorants, notamment ceux de couleur orange.

L'acridine orange fait partie des colorants acryliques qui sont préparés par condensation du 1,3-diaminobenzène avec des benzaldéhydes appropriés. L'acridine orange est dérivée du diméthylamino benzaldéhyde et du N, N-diméthyl-1,3-diaminobenzène [52].

Dans le domaine de la recherche, ce colorant a subi de nombreux usages comme :

- Technique d'épi fluorescence d'acridine-orange pour le comptage des bactéries dans les eaux naturelles [53].
- Evaluation de l'acridine orange, en tant que sondes fluorescentes pour le suivi à long terme des acides des vésicules [54].
- Cytométrie de flux dans la détection et l'évaluation du cancer de la vessie en utilisant la coloration de l'acide nucléique métachromatique d'acridine orange de spécimens de cytologie d'irrigation [55].
- Etude des interactions des flavonoïdes avec l'ADN en utilisant l'acridine orange comme sonde de fluorescence [56].

c/Remazol brillant bleu R (RBBR)

Remazol Brilliant Blue R est un colorant anthraquinonique, il est nocif et il peut endommager la vie aquatique et aussi la vie végétale si l'eau contaminée est utilisée pour l'irrigation [57].

Ce colorant a été utilisé dans plusieurs travaux de recherche citons :

- Le RBBR est proposé pour agir comme photo-sensibilisateur pour la génération d'oxygène singulet dans une réaction d'Hydroporoxyarylation catalysée par le Remazol de styrènes [58].
- la fixation directe du bleu réactif-19 sur la surface des nanoparticules de magnétite pour préparer un adsorbant efficace pour l'élimination de l'ion Pb^{2+} des échantillons d'eau [59].
- Production de laccase et décoloration du colorant textile Remazol Brilliant Blue R en bioréacteurs d'immersion temporaire. (la décoloration de RBBR par les filtrats de culture bruts était plus avantageuse. Ainsi, un pourcentage de décoloration RBBR de près de 80% en 2h a été obtenu) [60].
- la détection précoce du cancer et d'autres maladies qui sont invisibles à la spectrométrie de masse [61].
- Décoloration et biodégradation du Remazol bleu brillant R par la bilirubine oxydase BOX (L'analyse des spectres RBBR ultraviolets et visibles (UV-VIS) après traitement par BOX a indiqué que la décoloration de RBBR était due à la biodégradation) [62].

d/Bleu de méthylène (BM)

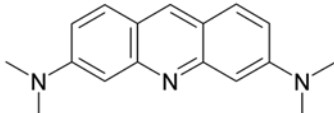
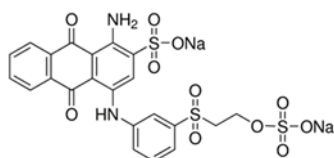
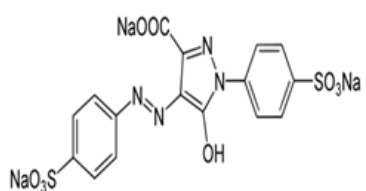
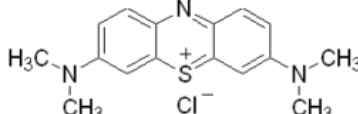
Le bleu de méthylène fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'organisation mondiale de la santé [63] Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876 [64].

Le BM a plusieurs avantages citons :

- Il fonctionne comme une mitochondrie alternative porteuse de l'électron et efficace pour le traitement des deux maladies du neurodégénérative et glioblastome cancers [65] qui sont parmi les plus principales causes de la mort et pose la plus mauvaise menace à la santé publique mondialement [66].
- Il a été utilisé largement pour tacher les organismes vivants, traiter méthémoglobinémie, et dernièrement il a été utilisé comme générateur de l'oxygène singulet dans le domaine de photothérapie [67].

Le tableau suivant résume les différents colorants utilisés durant ce travail :

Tableau II. 1 : Colorants proposés pour la polymérisation sous le visible.

Nom LUPAC	Apparence	Formule développée	Fournisseur
Acridine orange 3-N,3-N,6-N,6-N Tetramethylacridine-3,6 diamine			Aldrich-Europe
Remazol brilliant blue R disodium;1-amino-9,10-dioxo-4[(2sulfonatooxyethylsulfon)anilino]anthracene-2-sulfonate			SIGMA
Tartrazine (4E)-5-oxo-1-(4 sulfonatophényl)-4- [(4-sulfonatophényl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate de sodium			MERCK
Bleu de méthylène chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium			SIGMA

II.2.2 Les amines

Comme nous venons de signaler dans le premier chapitre, l'initiation d'une réaction de photo-polymérisation nécessite la présence d'une amine tertiaire qui agit comme amorceur, pour cela et dans le but de voir l'effet de la structure de l'amine sur la réaction de photo initiation, nous avons proposé quatre amines ; leurs noms IUPAC et leurs structures chimiques sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 2 : Les amines utilisées.

Nom LUPAC (MERCK)	Structure chimique
triéthanol amine TEOA	
Ethyl 4-(dimethylamino)benzoate EDMAB	
Trioctylamine TOA	
N,N-Diméthylallylamine DMAA	

II.2.3 Le monomère

Le déclenchement de la polymérisation se fait par l'addition du monomère hydroxyethyl acrylate HEA de masse molaire=116.12g/mol, c'est un liquide clair, incolore avec une odeur acrylique légère [68]. Ce monomère est utilisé dans la production industrielle et produits du consommateur, comme par exemple les produits de soins personnels et les résines de l'échange de l'ion. L'hydroxyethyl acrylate liquide peut causer l'irritation de l'œil sévère avec dégât cornéen, l'irritation de la peau avec rougeur, l'irritation sévère à l'étendue respiratoire supérieure (nez et gorge) [68].

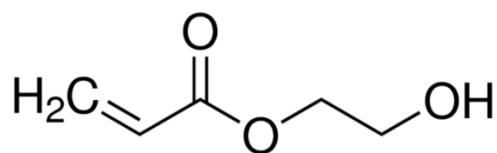


Figure II. 1 : Structure chimique du monomère HEA.

II.3 Les lampes utilisées

➤ Lampe halogène

Les lampes halogènes consomment au moins 28% moins d'énergie, produisent plus de lumière et durent jusqu'à trois fois plus longtemps que les ampoules à incandescence classiques. Elles sont offertes dans un vaste choix de formes et de couleurs et peuvent remplacer les ampoules à incandescence classiques.



Figure II. 2 : Lampe halogène.

➤ Lampe éco énergétique

Lampe éco énergétique appelée aussi ampoule fluorescente compactes (AFC), Elle s'allume presque instantanément, ne bourdonnent pas ou ne scintillent pas et contiennent moins de mercure. De plus, l'intensité de bon nombre d'entre elles est réglable. Les AFC ont le même flux lumineux (luminosité) et produisent les mêmes couleurs chaudes que les

ampoules à incandescence, mais consomment beaucoup moins d'énergie (75%) et durent jusqu'à dix fois plus longtemps que les ampoules à incandescence classiques.

Une quantité minimale de mercure est nécessaire afin d'assurer l'efficacité énergétique des lampes économiques, mais le mercure reste une substance toxique, même à faible dose. Selon certaines études, en cas de casse, jusqu'à 1 mg de mercure peut être libéré. En comparaison, un thermomètre médical contient 1.000 mg de mercure.



Figure II. 3 : Lampe éco énergétique.

II.4 Les techniques d'analyses appliquées

II.4.1 Spectroscopie UV-visible

Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Cette analyse est basée sur l'étude du changement d'adsorption de la lumière par l'échantillon en fonction de la variation de la concentration de la solution.



Figure II. 4 : Spectrophotomètre UV-visible.

Principe

L'absorption de la lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre [69].

Le phénomène du passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers l'orbitale moléculaire anti liantes vides est appelé la transition électronique, à savoir : la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ vers 130 nm qui demande beaucoup d'énergie, la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui est interdite car elle est faible correspondant aux molécules qui comportent un hétéroatome, transition $n \rightarrow \sigma^*$ correspond à une bande d'intensité moyenne qui se trouve à l'extrême limite de l'UV proche, observé pour les amines, les alcools, les éthers et les dérivés halogénés, et aussi la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ concerne les composés comportant une double liaison isolée qui possèdent une forte bande d'absorption vers 165-200 nm [70].

Cette technique est employée en utilisant la loi de Beer-Lambert qui indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon selon la loi suivante :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \ell C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau immergeant de la solution.

A_λ : est l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ .

ε_λ : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

ℓ : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée (épaisseur de la cuve) (cm).

C : est la concentration molaire de la solution à analyser (en mol.l^{-1}).

Cette équation est utile à fin de déduire la concentration d'une substance si ℓ et ε_λ sont connus.

En spectrophotométrie UV-visible, les mesures se font par comparaison entre l'échantillon coloré à caractériser, et l'échantillon de référence.

Dans ce travail nous avons utilisé le spectrophotomètre Analytik jena SPECORD/200 piloté par le logiciel Aspect. Nous avons rempli une cuve en quartz de 1 cm avec de l'eau distillée utilisée comme solvant de référence, ensuite nous avons rempli cette cuve avec l'échantillon à analyser. Le spectre obtenu montre l'absorbance des bandes en fonction de la longueur d'onde.

Nous avons choisi cette technique pour suivre la cinétique de photo-transformation des différents colorants en absence et en présence de l'amine.

II.4.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Définition

La spectroscopie Infrarouge est l'un des outils spectroscopiques utilisé dans la caractérisation des molécules comme les liaisons entre atomes et leur mode de vibration [71]. Elle permet aussi de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ainsi qu'elle est nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux.



Figure II. 5 : Spectromètre IR.

Principe

L'échantillon absorbe le rayonnement IR que le spectromètre a envoyé puis il calcule la longueur d'onde que le matériau a absorbé et son intensité.

Dans ce travail, nous avons utilisé le FTIR Agilent Technologie cary 640. Nous avons utilisé l'infra-rouge pour la caractérisation des produits de départ et pour suivre aussi la cinétique de polymérisation. Pour cela nous avons suivi la disparition de la bande acrylique à 1636 cm^{-1} dans le spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde.

Le taux de conversion est calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Le taux de conversion} = [(H_0 - H_t) / H_0] * 100.$$

H_0 : la hauteur de pic initial à $t=0$.

H_t : la hauteur de pic à temps t .

II.4.3 La calorimétrie différentielle à balayage DSC

Définition

L'Analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) : Differential Scanning Calorimetry suivant la terminologie anglo-saxonne est une technique conçue pour déterminer les enthalpies de phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériaux et une référence inerte à la même température.



Figure II. 6 : Illustration de l'appareillage de DSC.

Principe

La DSC se compose d'un four à l'intérieur duquel sont disposés deux cellules identiques placées sur un même support présentant une grande conductivité thermique. Deux thermocouples, placés respectivement sous chaque cellule, permettent de déterminer les flux de

chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en générale piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement. L'enthalpie de changement d'état se traduit dans le thermogramme par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation). Cette méthode a été largement utilisée pour la caractérisation des matériaux polymères.

Les matériaux polymères obtenus dans ce travail ont été caractérisés à l'aide d'un calorimètre DSC Q 2000 (TA Instruments), équipé d'un bloc de refroidissement (RCS) nous pouvons alors opérer de -90°C à 400°C . Dans cette étude la DSC a été utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuse des polymères obtenus. La vitesse de chauffage et de refroidissement adaptée est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II.5 Préparation des solutions

II.5.1 Solution du colorant

Pour caractériser les quatre colorants (acridine orange, Remazol brillant blue R, tartrazine et le bleu de méthylène) par spectrophotomètre UV-Visible nous avons préparé des solutions de 0.01ppm, pour cela nous pesons 0.001g de chacun, puis nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml.



Figure II. 7 : Photographie des solutions des colorants (0.01ppm).

II.5.2 Solution du colorant en présence d'amine (TEOA)

Dans le but d'étudier l'effet de l'amine sur la cinétique de photo-transformation du colorant sous la lumière visible, nous avons fait une étude sur le système BM/TEOA.

En se basant sur des travaux antérieurs qui ont montré une bonne efficacité dans l'initiation de la polymérisation du monomère HEA, nous avons gardé les mêmes concentrations massiques pour le reste des colorants.

Le tableau suivant représente les masses des différents réactifs et leurs pourcentages pour 4g de solution. Une fois les solutions préparées, une agitation mécanique a été maintenue pendant une durée de 30 min.

constituant	% massique	Masse (mg)
Colorant	0.01	0.4
TEOA	3	120
H ₂ O	96.99	3873

Tableau II. 3 : Les pourcentages et les masses des différents réactifs.

II.5.3 Solution de colorant /amine/ monomère (HEA)

Pour étudier la cinétique de polymérisation nous avons préparé des solutions réactives de mêmes pourcentages que précédemment mais nous avons remplacé l'eau par le monomère HEA. Dans le but de voir l'effet de la nature chimique du colorant et de l'amine sur l'efficacité de la photo-polymérisation plusieurs mélanges ont été préparés.

Les solutions préparées, sont mises dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour les protéger de la lumière, puis agitées pendant 30 min avant la polymérisation.

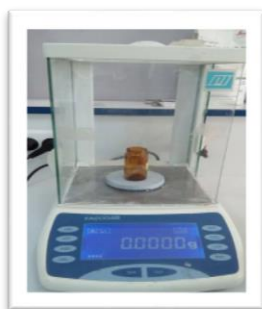


Figure II. 8 : La balance utilisée.



Figure II. 9 : Agitateur mécanique.

II.6 Caractérisation des réactifs par Infrarouge

II.6.1 Caractérisation des colorants

- Acridine orange :

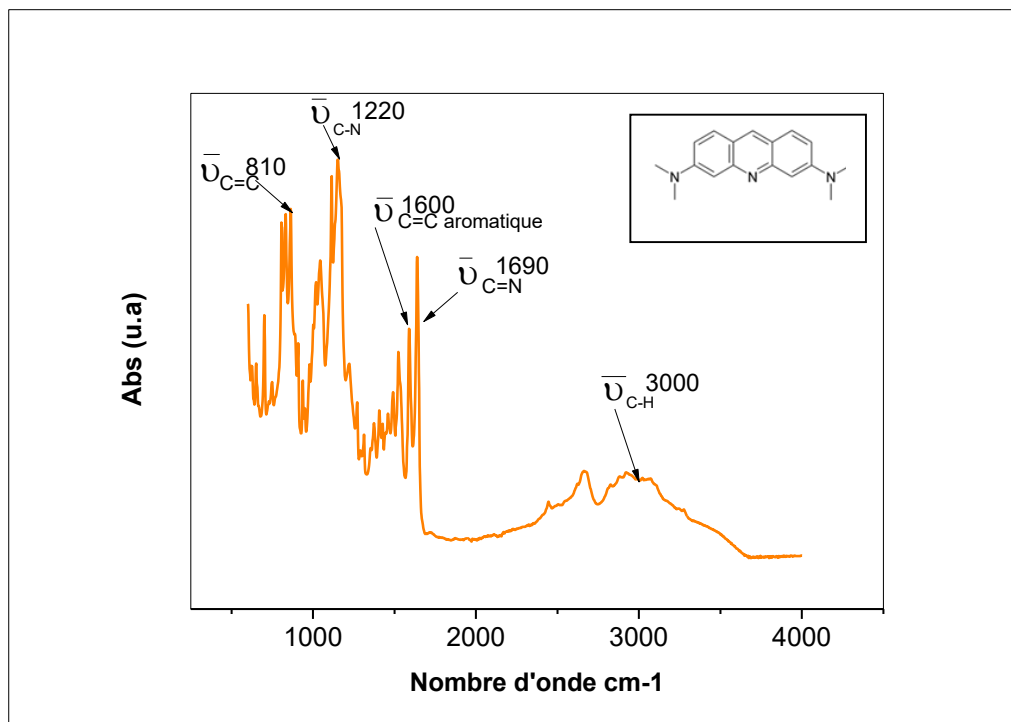


Figure II. 10 : Spectre IR de l'acridine orange.

Tableau II. 4 : Les principales bandes d'absorption de l'Acridine orange.

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)
1180-1360	C-N amine aromatique (élongation)
1640-1690	C=N (élongation)
1370-1390	CH ₃ (déformation)
3000-3100	C-H aromatique (élongation)
1450-1600	C=C aromatique (élongation)
810	C=C (déformation)
1000-1250	C-C (élongation)

- Tartrazine**

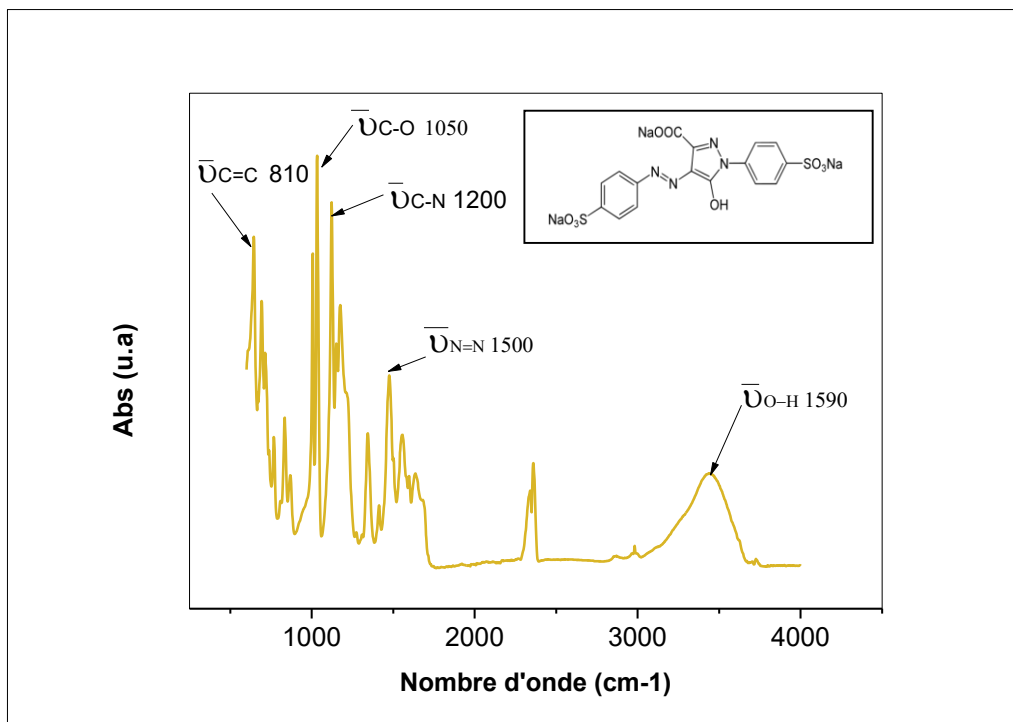


Figure II. 11 : Spectre IR du Tartrazine.

Tableau II. 5 : Les principales bandes d'absorption du Tartrazine.

Fréquence ν (cm-1)	Attribution
1450-1600	C=C aromatique (élongation)
810	C=C (déformation)
3590-3650	O-H (élongation)
3000-3100	C-H aromatique (élongation)
1000-1250	C-C (élongation)
1180-1360	C-N amine aromatique (élongation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)
1640-1690	C=N (élongation)
1400-1500	N=N (élongation)
1735-1750	C=O ester (élongation)
1050-1300	C-O ester (élongation)

- Rimazol blue brillant R**

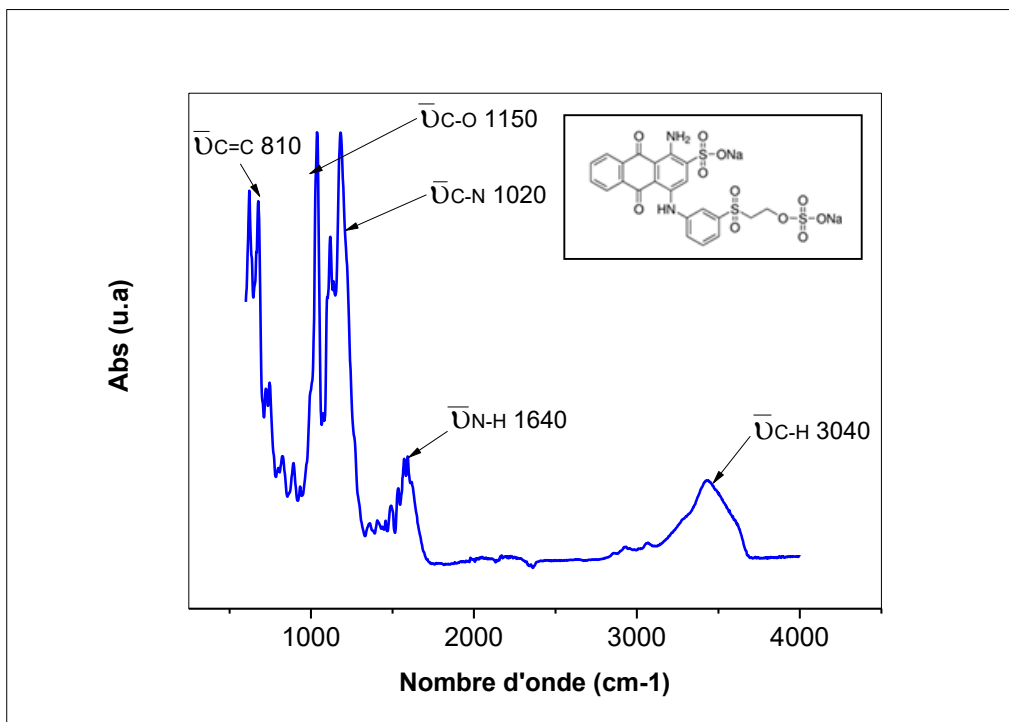


Figure II. 12 : Spectre IR du RBBR.

Tableau II. 6 : Les principales bandes d'absorption du RBBR.

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution
1450-1600	C=C aromatique (élongation)
810	C=C (déformation)
1000-1250	C-C (élongation)
3000-3100	C-H aromatique (élongation)
1670-1700	C=O cétone aromatique (élongation)
1020-1150	C-O éthers (élongation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)
1560-1640	N-H (déformation)

- Bleu de méthylène

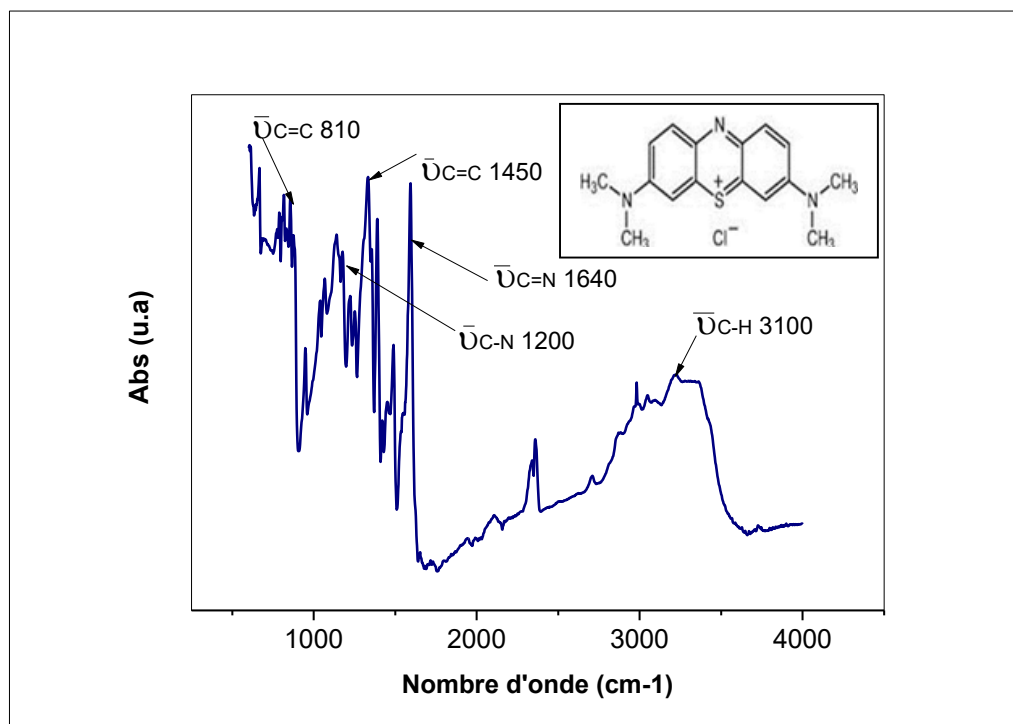


Figure II. 13 : Spectre IR du Bleu de méthylène (BM).

Tableau II. 7 : Les principales bandes d'absorption du BM.

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution
1450-1600	C=C aromatique (élongation)
810	C=C (déformation)
1000-1250	C-C (élongation)
1180-1360	C-N amine aromatique (élongation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)
1370-1390	CH ₃ (déformation)
3000-3100	C-H aromatique (élongation)
1640-1690	C=N (élongation)

II.6.2 Caractérisation des amines

- triethanol amine (TEOA)

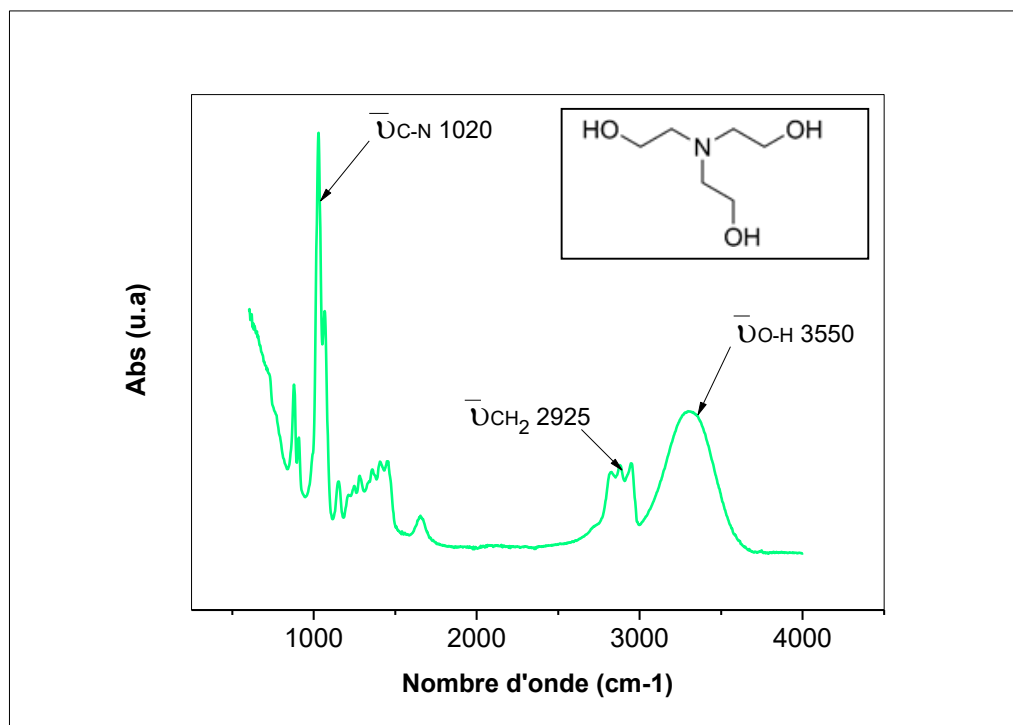


Figure II. 14 : Spectre IR de triethanol amine (TEOA).

Tableau II. 8 : Les principales bandes d'absorption de (TEOA).

Fréquence ν (cm-1)	Attribution
3200-3600	O-H alcool lié (élongation)
1100-1200	C-OH alcool (élongation)
2925	CH ₂ (élongation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)
1000-1250	C-C (élongation)

- Ethyl 4-(diméthylamino) benzoate (EDMAB)

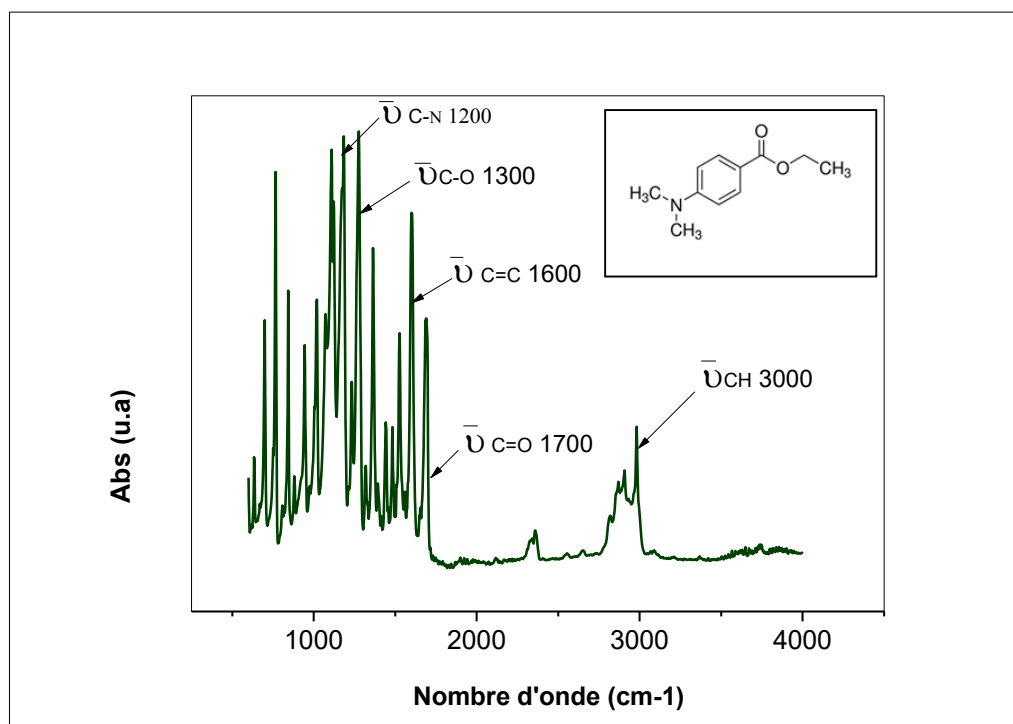


Figure II. 15 : Spectre IR de Ethyl(diméthylamino)benzoate (EDMAB).

Tableau II. 9 : Les principales bandes d'absorption de (EDMAB).

Fréquence ν (cm ⁻¹)	Attribution
1450-1600	C=C aromatique (élongation)
1000-1250	C-C (élongation)
3000-3100	C-H aromatique (élongation)
1050-1300	C-O ester (élongation)
1735-1750	C=O ester (élongation)
2925	CH ₂ (élongation)
1370-1390	CH ₃ (déformation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)

- **Trioctylamine (TOA)**

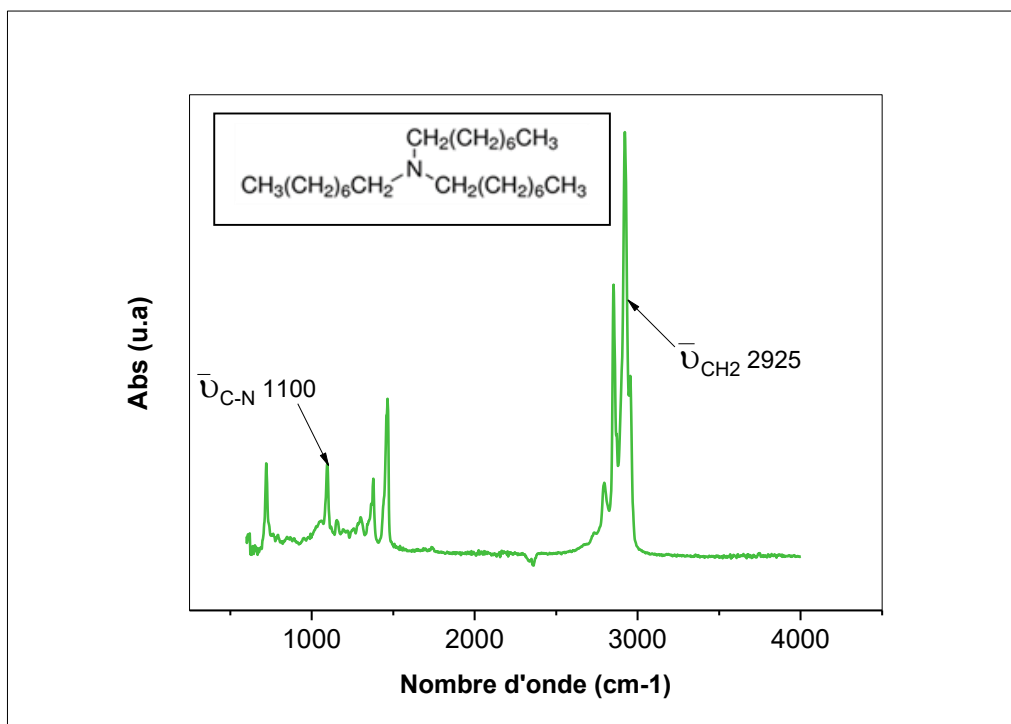


Figure II. 16 : Spectre IR de Trioctylamine (TOA).

Tableau II. 10 : Les principales bandes d'absorption de (TOA).

Fréquence ν (cm-1)	Attribution
1000-1250	C-C (élongation)
2925	CH ₂ (élongation)
1370-1390	CH ₃ (déformation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)

- **N,N-Dimethylallylamine (DMAA)**

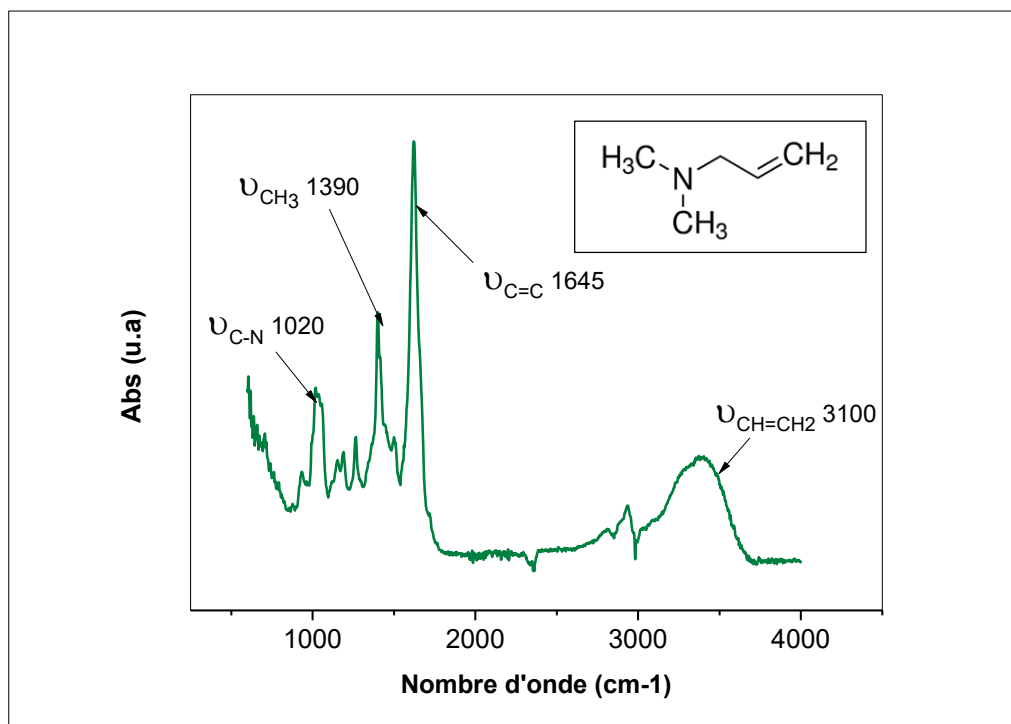


Figure II. 17 : Spectre IR de N, N-Dimethylallylamine (DMAA).

Tableau II. 11 : Les principales bandes d'absorption de (DMAA).

Fréquence ν (cm-1)	Attribution
3100	CH=CH ₂ vinyle (élongation)
1645-1675	C=C alcène (élongation)
1000-1250	C-C (élongation)
2925	CH ₂ (élongation)
1370-1390	CH ₃ (déformation)
3030-3100	Ctri-H (Elongation)
1020-1220	C-N amine aliphatique (élongation)

II.6.3 Caractérisation du monomère HEA

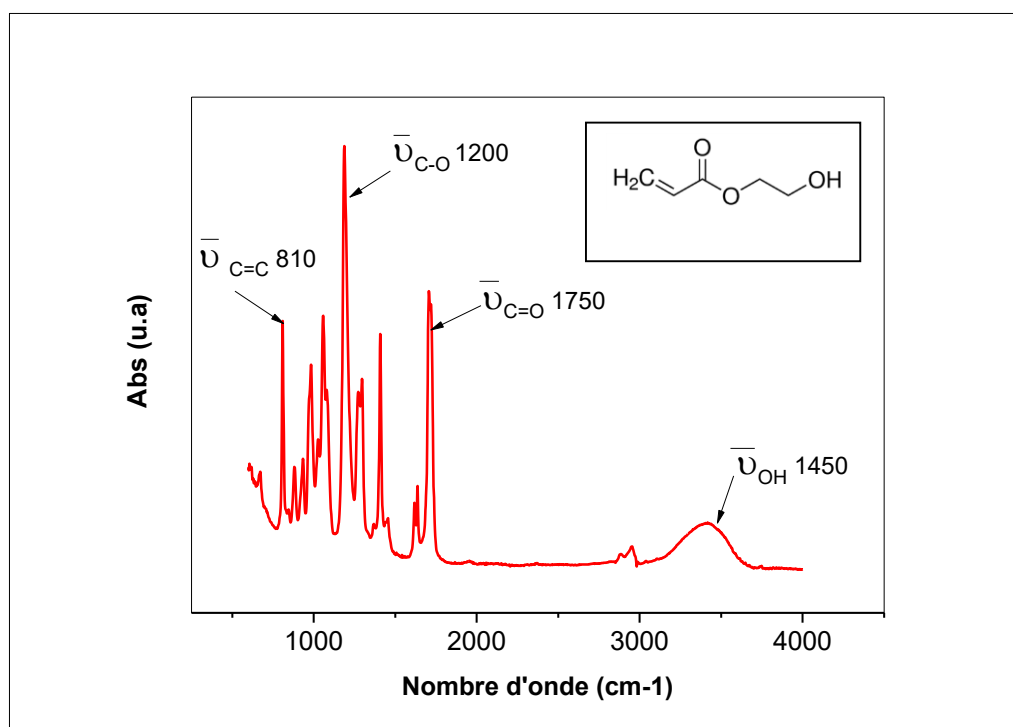


Figure II. 18 : Spectre IR de Hydro Ethyl Acrylate HEA.

Tableau II. 12 : Les principales bandes d'absorption du monomère HEA.

Fréquence ν (cm-1)	Attribution
3075-3095	CH=CH ₂ vinyle (élongation)
1645-1675	C=C alcène (élongation)
810	C=C (déformation)
1000-1250	C-C (élongation)
1050-1300	C-O ester (élongation)
1735-1750	C=O ester (élongation)
2925	CH ₂ (élongation)
3200-3600	O-H alcool lié (élongation)

II.7 Caractérisation des colorants par spectrophotométrie UV-Visible

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores ($N=N$ -, $-N=O$, $-NO_2$, $C=S$...) [72], qui sont responsables de la coloration [73].

II.7.1 Tartrazine

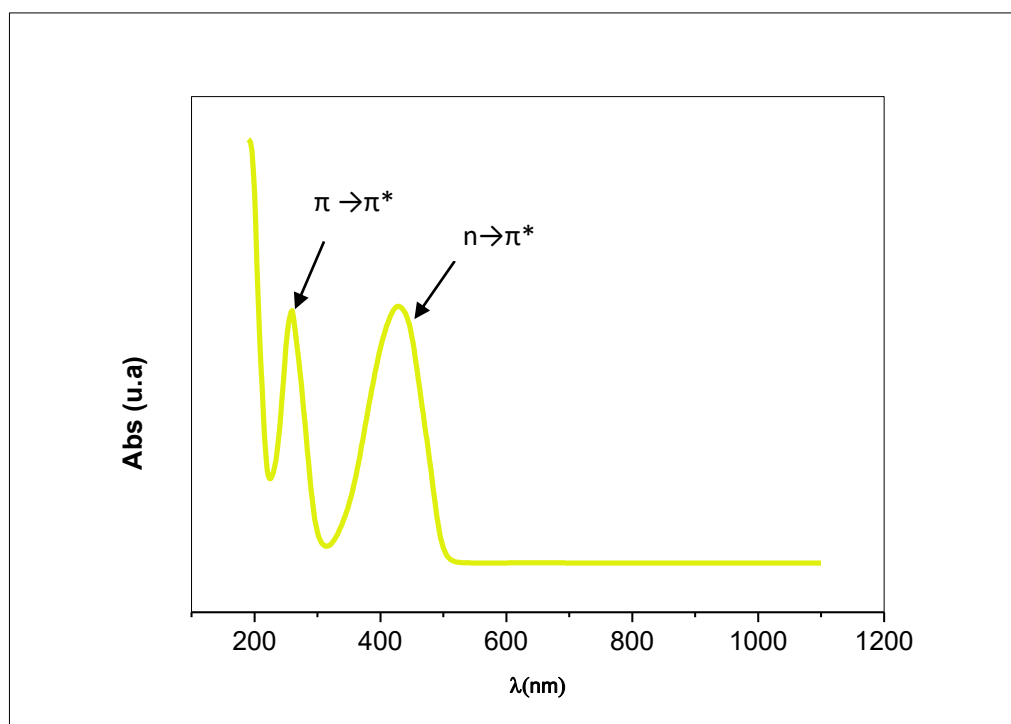


Figure II. 19 : Le spectre UV-Visible du Tartrazine.

Ce colorant a une longueur d'onde maximale à 420nm donc dans le visible. D'après le cercle des couleurs, λ_{max} ce dernier correspond à la couleur bleu donc il apparaît jaune puisque c'est la couleur complémentaire du bleu.

La figure III.19 montre deux bandes d'absorption dont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 nm) dans le domaine ultra-violet qui correspond à la double liaison ($C=C$, $N=N$, $C=N$) du Tartrazine, et la transition $n \rightarrow \pi^*$ (400 nm) qui existe dans le domaine visible correspondant au doublet libre (N, O, S).

II.7.2 Bleu de méthylène BM

Le spectre de la figure II.20 montre une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}}=675\text{nm}$ d'une couleur orange qui est la couleur complémentaire du bleu.

La figure II.20 montre les transitions suivantes :

$\pi \rightarrow \pi^*$ à 300 nm qui correspond à la double liaison (C=C, C=N, C=S).

$n \rightarrow \pi^*$ à 670 nm qui correspond au doublet libre (N, S).

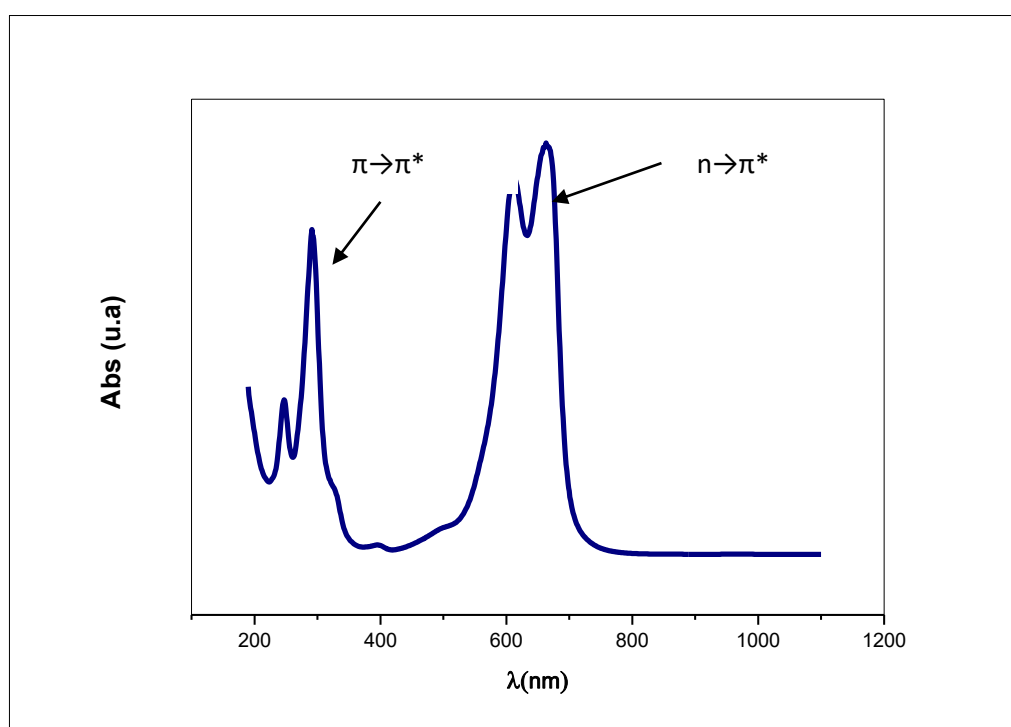


Figure II. 20 : Le spectre UV-Visible du BM.

II.7.3 Acridine orange

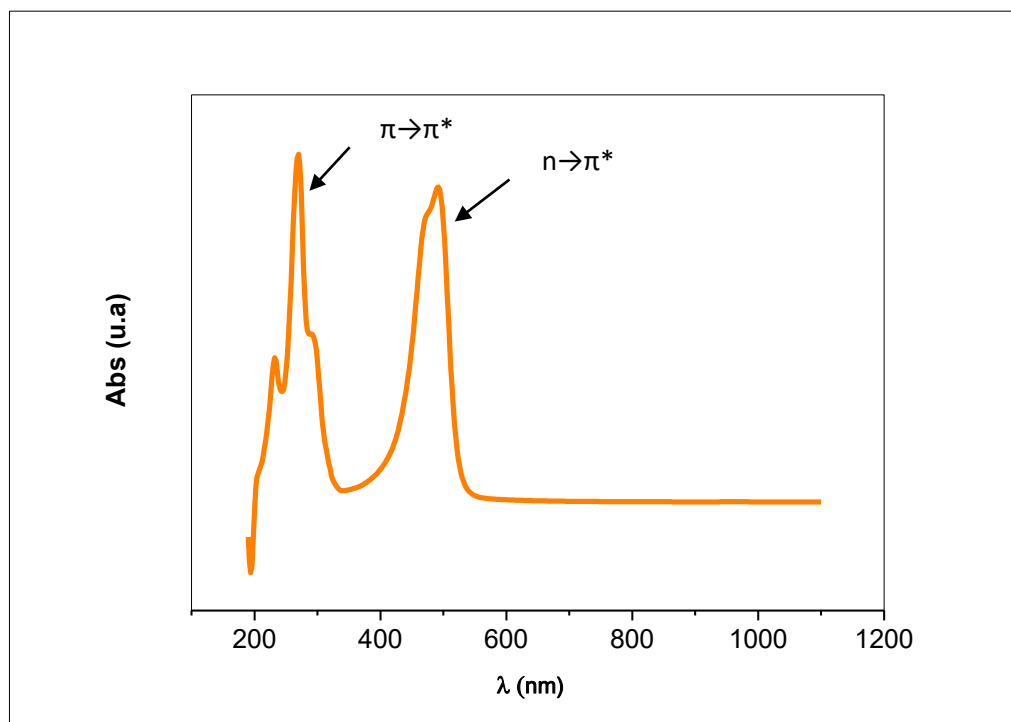


Figure II. 21 : Le spectre UV-Visible de l'Acridine orange.

La longueur d'onde maximale de ce colorant est $\lambda_{\text{max}}=475$ nm, qui correspond à la couleur bleue qui apparaît orange à nos yeux puisqu'elle est sa couleur complémentaire.

La figure II.21 montre deux bandes d'absorption suite à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 290 nm qui est la plus intense car elle est énergétiquement favorable correspondante à la double liaison ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$) et aussi la transition $n \rightarrow \pi^*$ à 490 nm qui correspond au doublet libre du N.

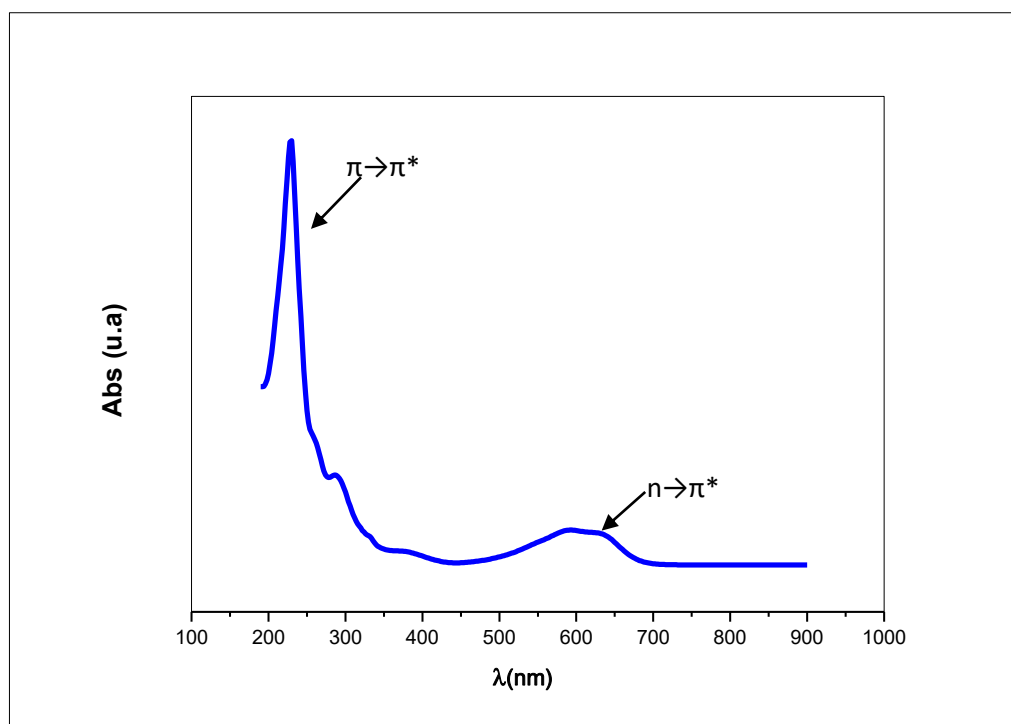
II.7.4 Rimazol blue brillant R

Figure II. 22 : Le spectre UV-Visible du RBBR.

Le même raisonnement des colorants précédents, ce colorant comporte une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, correspondant à la couleur orange sa couleur complémentaire est bleue (la couleur apparaît).

La figure II.22 représente un spectre UV- Visible avec deux bandes d'absorption l'une à 220 nm qui est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui est la plus intense car elle est énergétiquement favorable, elle correspond à la double liaison ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$) et l'autre transition de $n \rightarrow \pi^*$ à 600 nm qui est très faible car elle est énergétiquement interdite, cette dernière correspond aux hétéroatomes (oxygène et le soufre) dans le cas du RBBR.

On remarque que $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ du RBBR est plus grande que celle de l'acridine $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$, selon H. Ben Mansour cela est dû à la structure chimique de chaque colorant (Voir tableau 1), c'est-à-dire que lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, le système conjugué s'élargit ainsi que l'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde [73].

Le BM a une couleur plus foncée que la tartrazine car le groupe auxochrome (NH_2 , NHCH_3 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, OH , OR) [25] donneur d'électrons lorsqu'il est placé sur un système aromatique conjugué, il se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [73].

Les groupements aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition qui se trouvent au niveau des colorants sont des chromophores. A partir des combinaisons d'orbitales moléculaires on peut distinguer les différents colorants car la coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [74].

Chapitre III

Discussion des résultats

III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons caractérisé les différents produits qui vont être utilisés pour l'obtention des polymères acryliques. Ce chapitre consiste à montrer et expliquer les résultats obtenus. Dans le premier volet de ce chapitre nous étudierons la cinétique de photo-transformation des différents colorants en absence et en présence de l'amine. Le deuxième volet contient l'étude cinétique de la polymérisation de HEA en changeant à chaque fois le colorant et l'amine et la lampe utilisé, pour voir l'effet de ces derniers sur l'efficacité de polymérisation. Vers la fin, nous avons caractérisé les réseaux obtenus par l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

III.2 Etude d'une photo transformation du colorant en absence et en présence d'amine par la spectrophotométrie UV-Visible

Pour montrer la réaction des colorants vis-à-vis la lumière visible, nous avons suivi une cinétique de photo-transformation par spectrophotométrie UV-Visible en absence et en présence de toutes les amines proposées.

III.2.1 Photo-transformation de bleu de méthylène (BM)

Il a été rapporté que certains colorants deviennent incolores lorsqu'ils sont irradiés en présence d'un donneur d'électrons. Cette décoloration est due à une interaction entre la molécule excitée du colorant et un électro-donneur qui se trouve dans le milieu environnant. La nouvelle molécule est connue en chimie comme la forme leuco du colorant (leuco colorant) [75,76].

Pour montrer l'effet d'irradiation par la lampe visible sur les différents colorants, nous avons suivi une cinétique de photo-transformation par spectrophotométrie UV-Visible en absence et en présence de TEOA.

Lorsqu'on applique une dose D, on suit par l'UV-Visible la disparition de la bande d'absorption en fonction du temps, cette disparition peut être évaluée en calculant le taux de

conversion selon l'équation suivante : $C(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \times 100$.

A_0 : est l'absorbance à $t = 0$.

A_t : est l'absorbance à temps t .

La figure III.1 montre la variation dans les spectres d'absorption à différents temps, de la solution aqueuse de bleu de méthylène en absence de TEOA, irradiée avec une lampe halogène (20 mw / cm²).

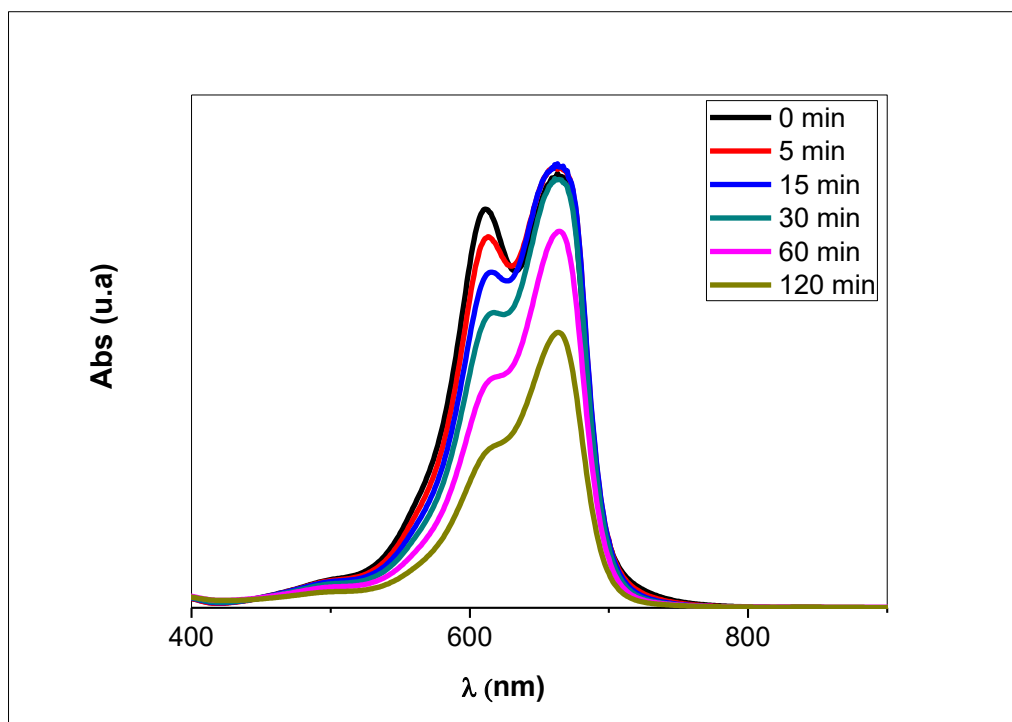


Figure III.1 : Evolution du spectre visible de BM en absence de TEOA.

Nous remarquons sur la figure III.1 que l'absorbance de la bande maximale à 670 nm diminue de 37% avec l'augmentation du temps d'irradiation.

La diminution d'absorbance après l'irradiation pourrait être attribuée à une photo-réduction du bleu de méthylène. Nous pouvons constater cette diminution sur la figure II.2 où nous voyons clairement la décoloration de la solution.



Figure III. 2 : La décoloration d'une solution du BM irradiée par la lumière visible.

Les réactions photochimiques qui se produisent pendant la photo-réduction du BM sensibilisé, peuvent s'expliquer comme suit :

Pendant l'irradiation, la molécule du colorant BM absorbe un photon et elle est amenée dans l'état excité singulet 1MB^* , puis l'état excité triplet 3MB^* (avec une durée de vie plus longue).



Après excitation, l'oxygène de l'air va agir comme un donneur d'électrons pour amener le BM à sa forme leuco (incolore) conduisant à la formation de l'oxygène singulet (schéma).

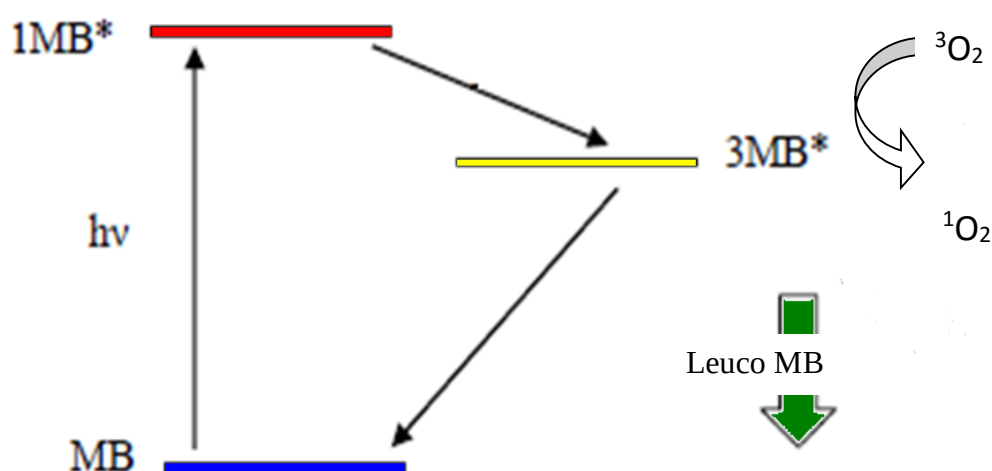


Figure III. 3 : Diagramme d'énergie montrant le mécanisme générant leuco BM en présence d'oxygène.

Il a été rapporté que la décoloration de BM peut être attribuée également à la fraction amine (électro-donneur) sur le bleu de méthylène, en absence d'autres agents réducteurs [77].

Pour montrer l'effet de la présence de l'amine sur la cinétique de photo-transformation du colorant, nous avons irradié le BM en présence de l'amine TEOA.

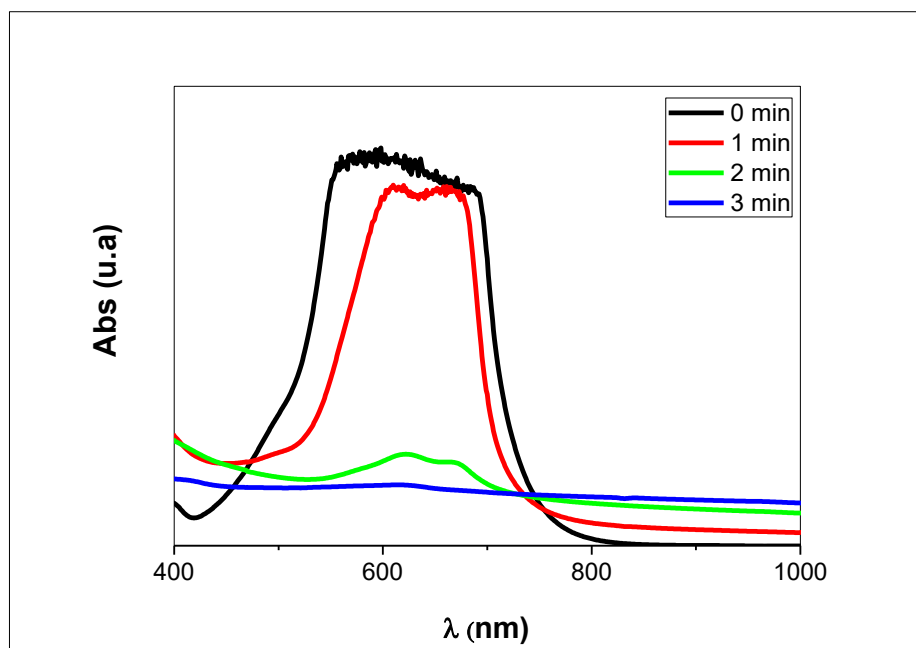


Figure III. 4 : Evolution du spectre visible de BM en présence de TEOA.

La figure III.4 montre l'évolution des spectres visibles du BM en fonction du temps d'irradiation en présence de TEOA. Au bout de 3min une absence de la bande à 670 nm est notée, due à la décoloration du BM.

Nous remarquons ainsi que l'amine a pour effet d'accéléré la photo-transformation du BM à 84%. Cette photo transformation est illustrée sur la figure III.5.

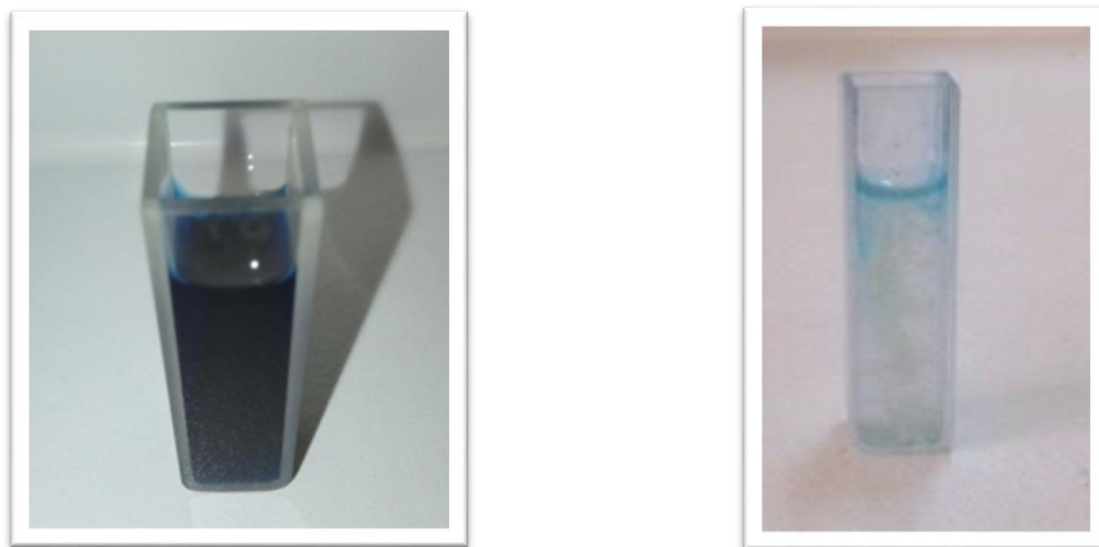


Figure III 5 : La décoloration d'une solution du BM (0.01ppm) irradiée par la lumière visible en présence de TEOA.

La désactivation des états excités de colorants par des amines implique la formation d'un intermédiaire de transfert de charge entre le colorant excité et l'amine qui agissent comme donneur d'électrons [78].

Après irradiation, un électron est d'abord transféré du milieu environnant (amine) à la molécule de colorant qui se trouve à l'état excité triplet, produisant le radical de colorant, ce dernier va arracher un hydrogène de l'amine, pour produire la forme leuco des molécules de colorant (BM incolore).

Le mécanisme de réaction est résumé comme suit :

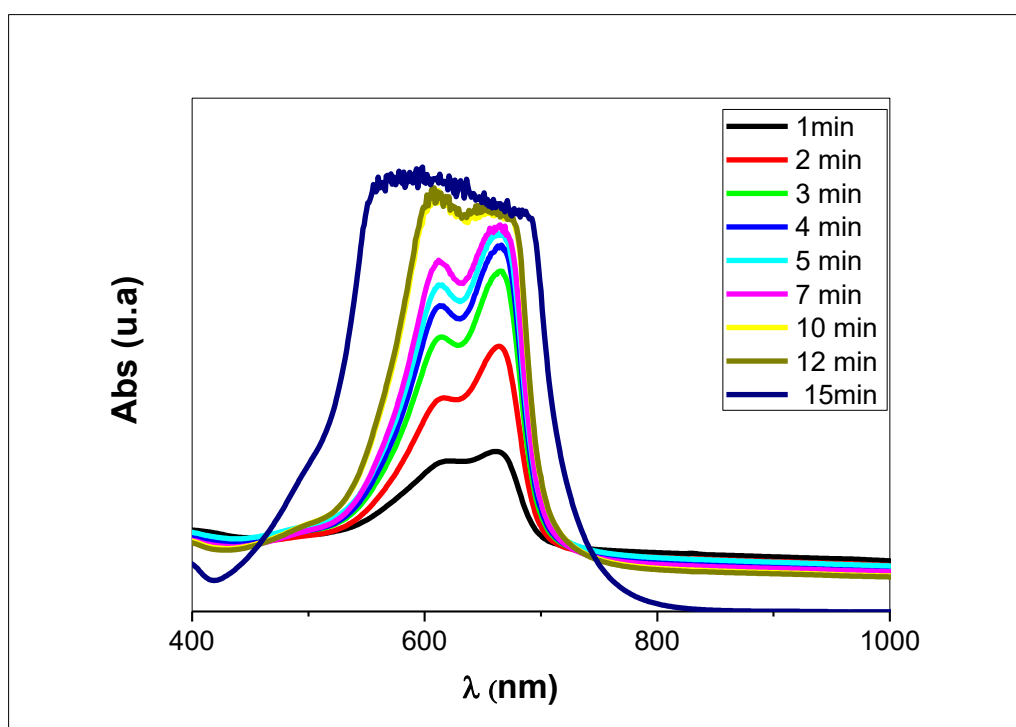
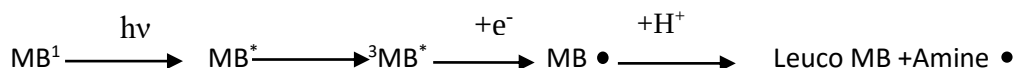


Figure III.6 : Relaxation du système BM/TEOA en absence de la lumière visible.

Une fois l'irradiation est stoppée, nous remarquons que la solution du colorant devient colorée en présence de l'oxygène de l'air, telle que montre la figure III.6, ou nous voyons l'augmentation de l'absorbance à 670 nm. Selon Adia et al. (1991), cet effet est dû à la réoxydation de la forme leuco des molécules de colorant [79].

À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la formation de radicaux amine se produit dans un temps de 3 min, alors que la relaxation nécessite un temps plus important (15 min).

III.2.2 Photo-transformation de l'acridine orange

La figure III.7 et la figure III.8 montrent l'évolution de l'absorbance de la bande maximale de l'acridine orange à 475 nm. Nous remarquons que cette bande diminue en fonction du temps d'irradiation. Au bout de 60 min, cette diminution est de 75% dans le cas où le colorant est seul alors qu'en présence de l'amine elle est juste de 38%.

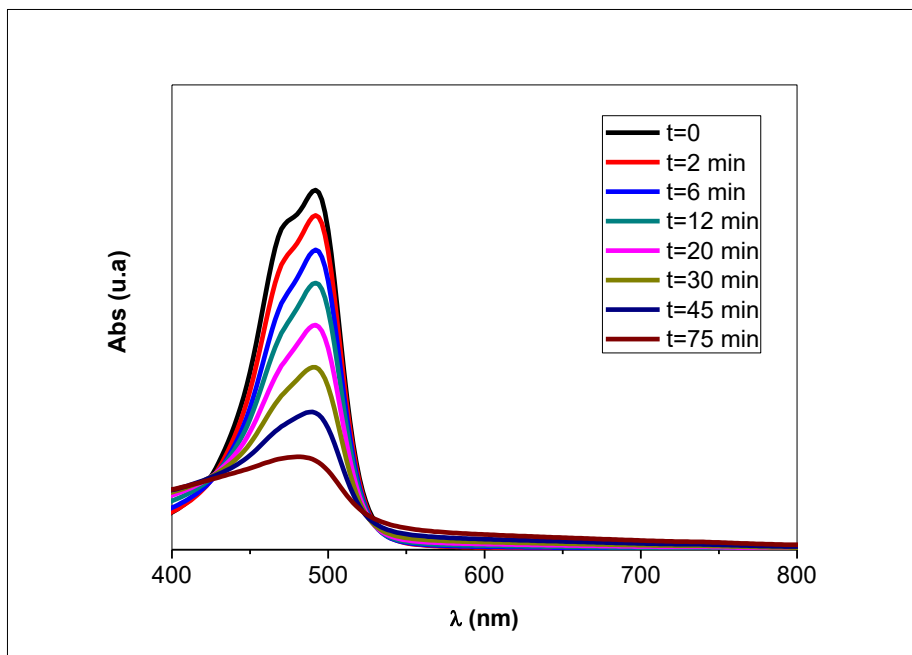


Figure III. 7 : Evolution du spectre visible d'Acridine orange en absence de TEOA.

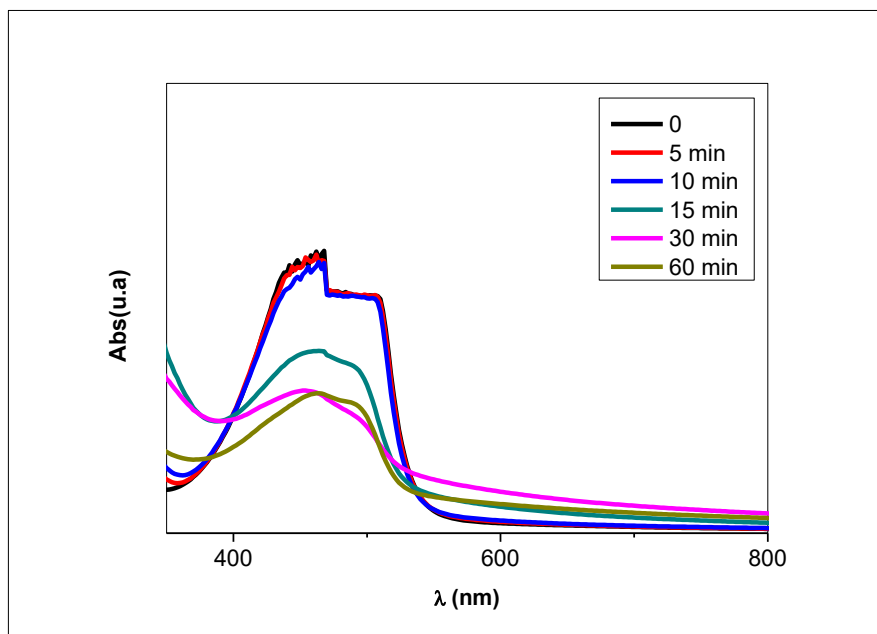


Figure III.8 : Spectres visibles d'Acridine orange en présence de TEOA.

III.2.3 Photo-transformation de Tartrazine

La cinétique que nous avons faite, montre que l'absorbance du Tartrazine n'a pas diminué, donc la lumière visible n'influe pas sur ce colorant ni en absence ni en présence de l'amine.

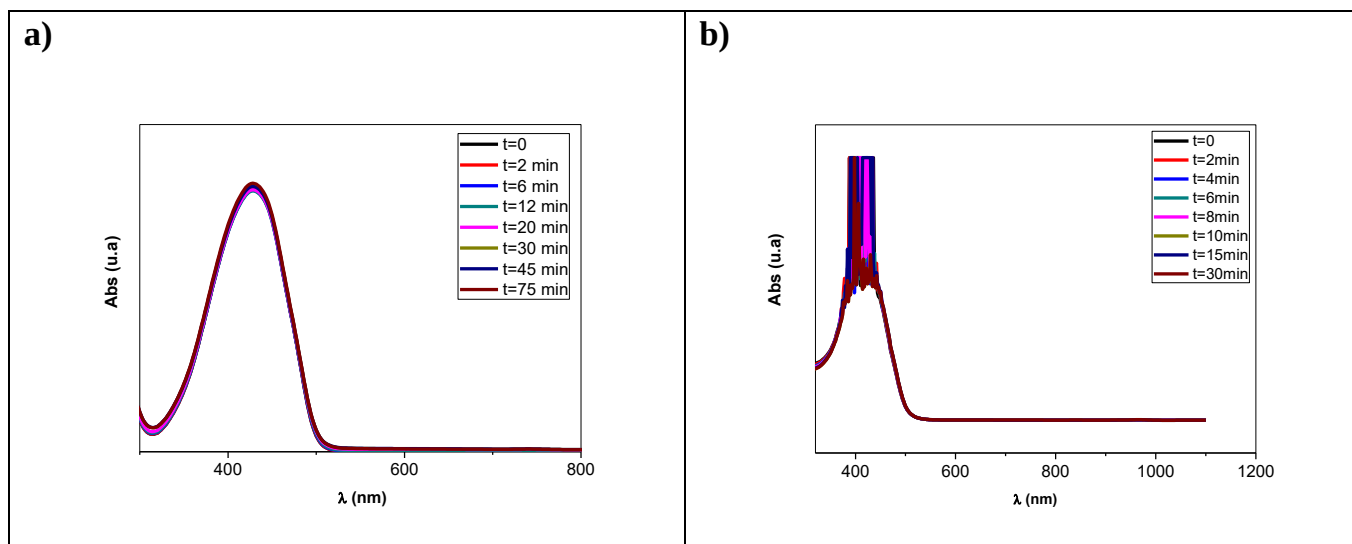


Figure III.9 : Spectres visibles du Tartrazine, a) En absence de TEOA, b) En présence de TEOA.

III.2.4 Photo-transformation de Remazol brilliantblue R (RBBR)

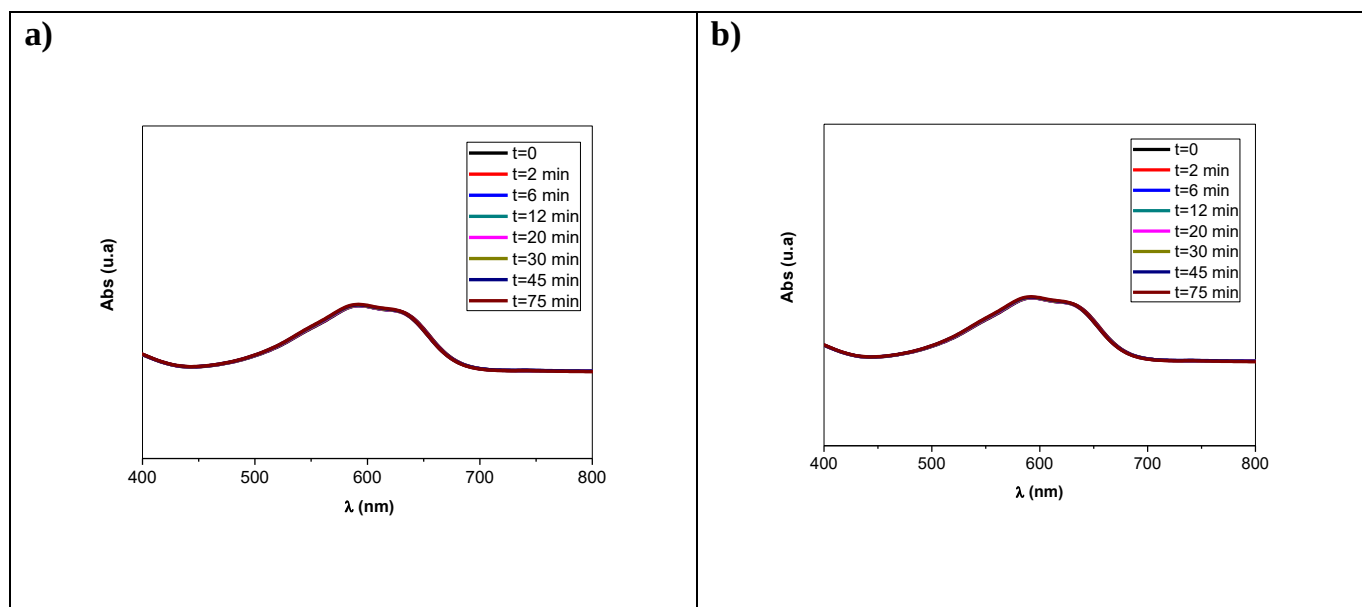


Figure III.10 : Spectres visibles du RBBR, a) En absence de TEOA, b) En présence de TEOA.

Selon les figures III.9 et III.10, nous constatons que les bandes d'absorption maximales dans le visible des deux colorants RBBR et tartrazine ne diminuent pas après irradiation sous visible, ni en absence ni en présence de l'amine. Nous expliquons ceci probablement par une faible durée de vie de l'état triplet des deux colorants, ce qui défavorise l'interaction des électrons excités avec le donneur d'électrons (l'oxygène de l'aire et l'amine). Plus cette durée est importante plus le transfert est favorisé.

D'après ces résultats et dans la suite de travail, nous avons choisi les colorants qui interagissent avec le donneur d'électrons pour déclencher la photo-polymérisation de HEA, à savoir le BM et l'acridine orange.

III.2 Cinétique de la polymérisation de HEA en présence des systèmes (Colorant/Amine) par IR

Pour étudier l'effet de plusieurs paramètres sur l'efficacité de la réaction de polymérisation nous avons suivi la cinétique pour différents systèmes par FTIR.

Pour cela nous déposons une goutte de mélange réactionnel sur une cellule CaF₂, un film PET de 13µm est mis par la suite sur la goutte pour assurer un bon étalement. Nous exposons le porte cellule sous irradiation visible, et nous analysons par FTIR l'évolution de la bande acrylique à différents temps *t*. La figure III.11 montre cette évolution pour le système HEA/BM/TEOA.

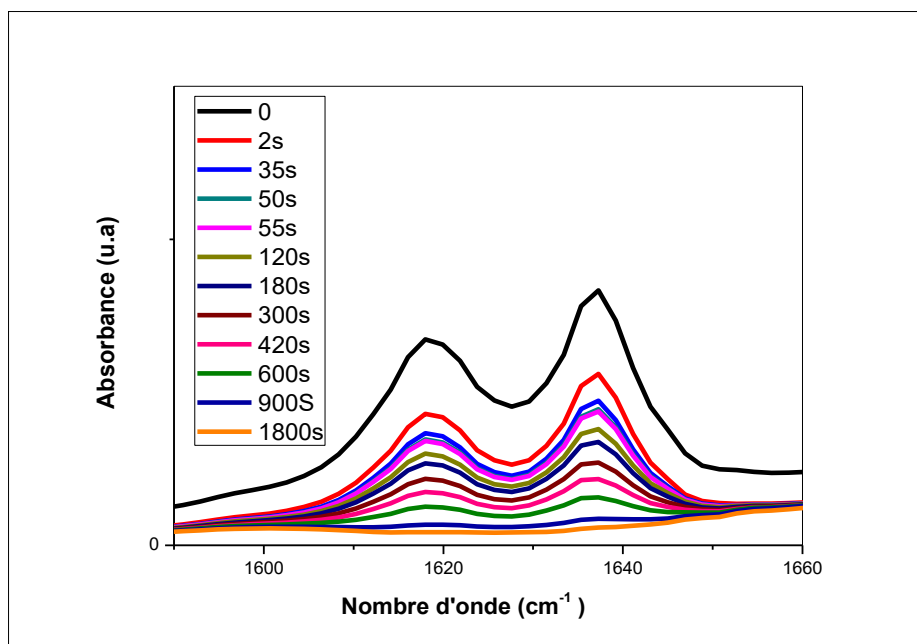


Figure III. 11 : Agrandissement de la bande d'absorption IR de la double liaison acrylique à 1636 cm⁻¹ à différent temps.

III.2.1 Effet du colorant

Pour montrer l'influence du colorant sur la polymérisation, nous avons utilisé deux colorants différents avec la même amine TEOA. La cinétique de polymérisation a été réalisée en suivant la diminution de la bande acrylique à 1635 cm^{-1} . Sur la figure III.11 nous constatons la diminution de cette bande en fonction de temps d'irradiation.

a. En présence de Bleu de méthylène

La figure III.12 montre le taux de conversion du système HEA/ BM/TEOA en fonction du temps. Nous remarquons que le taux de conversion augmente en fonction du temps, jusqu'à ce qu'il atteigne un plateau à partir de 15min. La polymérisation est totale après 20min d'irradiation.

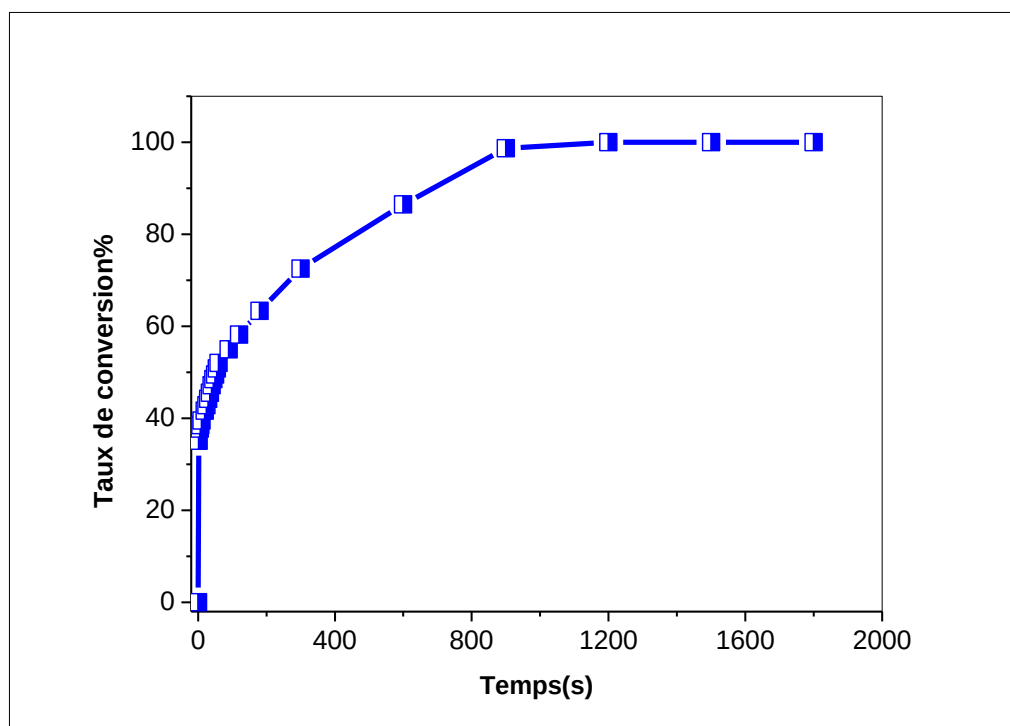


Figure III.12 : Taux de conversion en fonction du temps du mélange HEA/ BM /TEOA.

La figure III.13 résume le mécanisme réactionnel de la photo-initiation en présence de BM et de TEOA. Le mécanisme implique le transfert d'électrons, suivi d'un transfert de protons de l'amine au colorant, formant le radical amine (TEOA) qui amorcera la polymérisation, et le radical colorant qui joue le rôle d'un agent de terminaison [80].

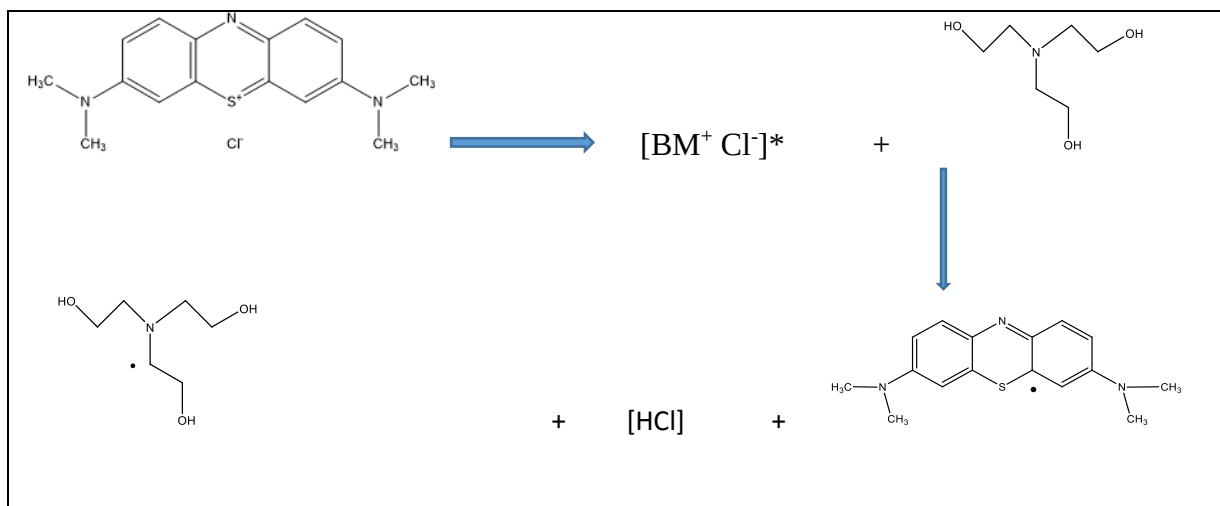


Figure III. 13 : Mécanisme réactionnel de photo-initiation en présence de BM et de TEOA.

b. En présence d'Acridine Orange

Nous avons refait la même étude mais en changeant le colorant. Sur la figure III.14, nous remarquons que le taux de conversion augmente rapidement contrairement au système précédent. Au bout d'une minute le taux de conversion atteint un plateau à 95%.

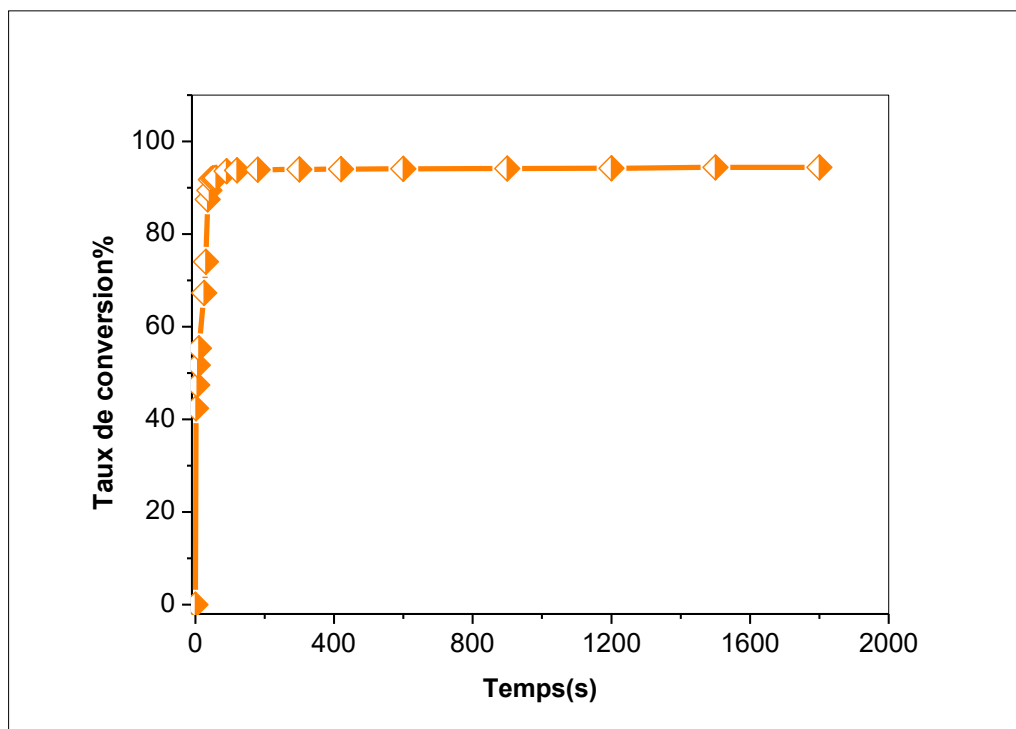


Figure III.14 : Taux de conversion en fonction du temps du mélange AO /TEOA.

Dans ce cas l'arrachement de l'hydrogène se fait par l'atome d'azote sur l'acridine formant un radical amine et un radical colorant. Entre ce système et le précédent, c'est le radical colorant qui change.

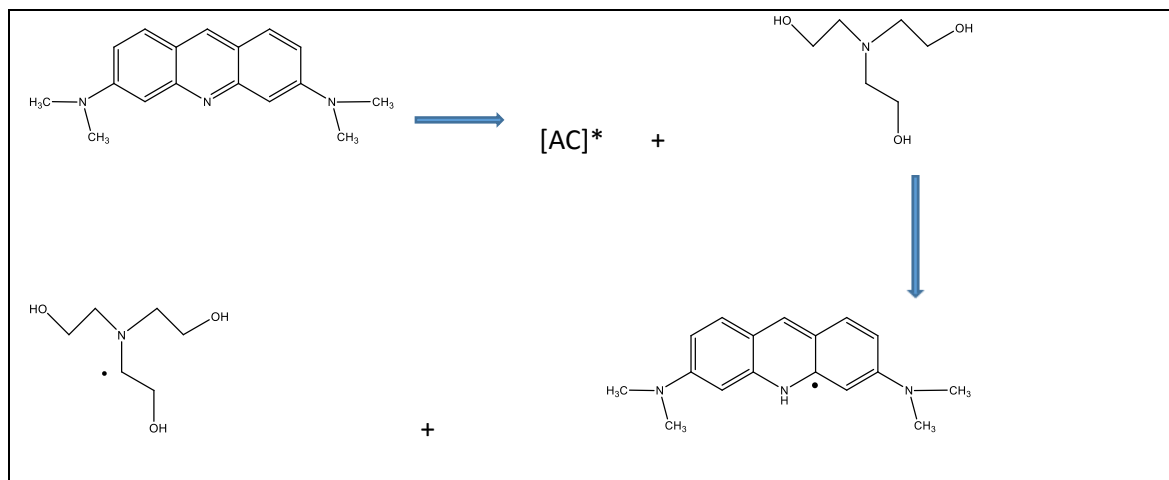


Figure III. 15 : Mécanisme réactionnel de photo-initiation en présence d'AO et de TEOA.

c. Comparaison entre les deux systèmes

La figure III.16 montre l'évolution du taux de conversion, pour les deux systèmes HEA/BM/TEOA et HEA/AO /TEOA.

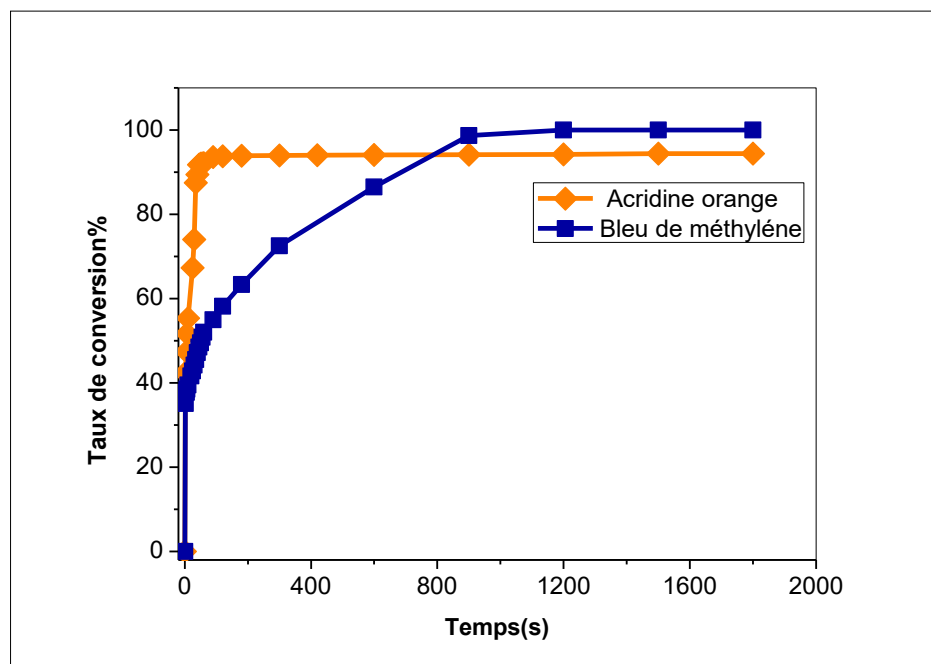


Figure III.16 : Comparaison des taux de conversion entre le mélange HEA/BM/TEOA et le mélange HEA/AO/TEOA

Nous remarquons que le taux de conversion du BM est de 100% tandis que celui de l'acridine orange est de 95%. Nous pouvons conclure que l'interaction entre les radicales amines et le monomère se fait avec une vitesse plus rapide dans le cas de l'acridine que dans le cas de BM. Ce résultat est probablement dû à la nature chimique des deux colorants (BM chargé et l'AO neutre)

III.2.2 Effet de l'amine

Comme le BM montre un taux de conversion quasi-totale nous l'avons utilisé dans le reste de travail pour montrer l'effet de la nature d'amine. Pour cela nous avons utilisé trois amines différentes, afin de montrer l'effet de cette dernière sur la cinétique de photopolymérisation.

a) En présence de N,N-Dimethylallylamine (DMAA)

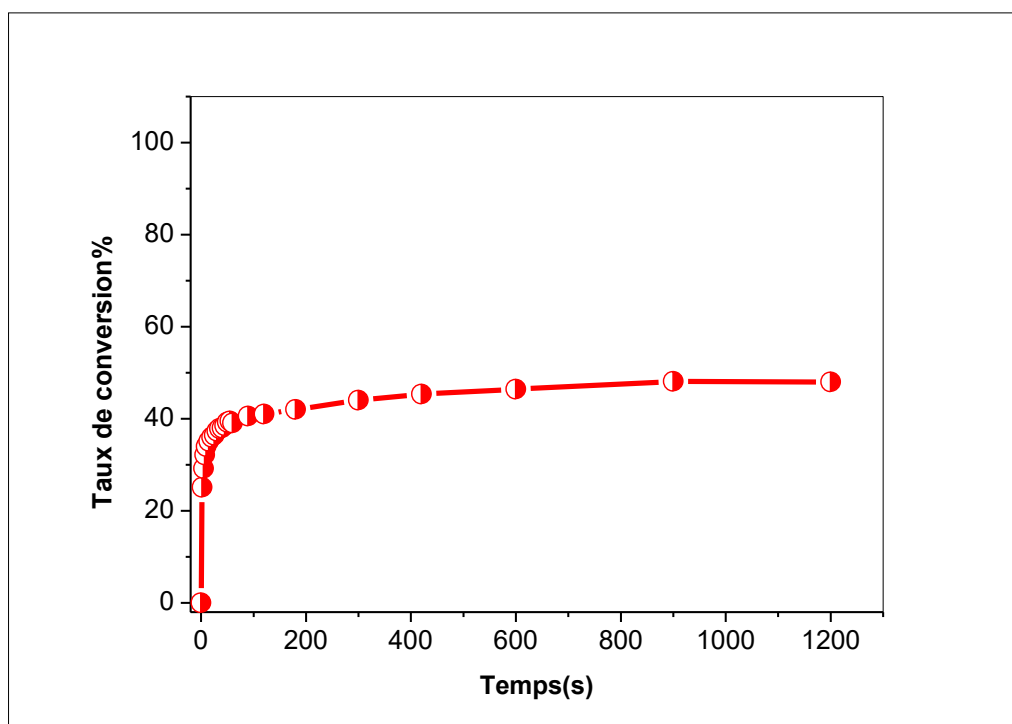


Figure III. 17 : Taux de conversion en fonction du temps du mélange HEA/BM/DMAA.

La figure III.17 montre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour le système HEA/BM/DMAA. Nous remarquons que le taux de conversion est de 48%. Le mécanisme réactionnel proposé est schématisé dans la figure III.18. Le radical se forme sur le carbone en α de l'atome d'azote [81].

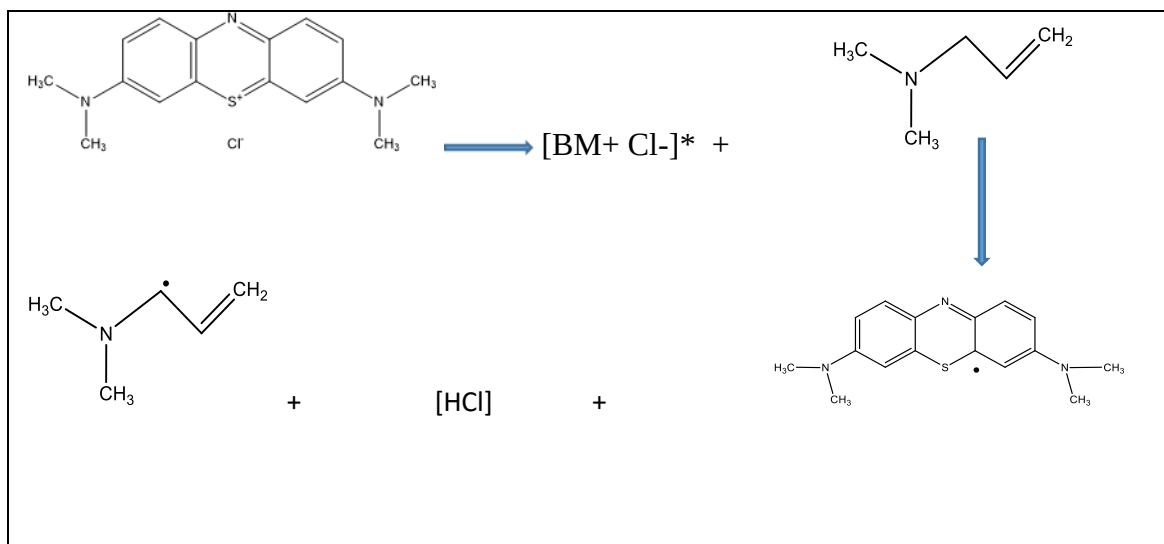


Figure III 18 : Mécanisme réactionnel proposé pour le système HEA/BM/DMAA.

b) En présence de Trioctylamine (TOA)

Pour le système BM/TOA/HEA, nous avons suivi le taux de conversion en fonction du temps.

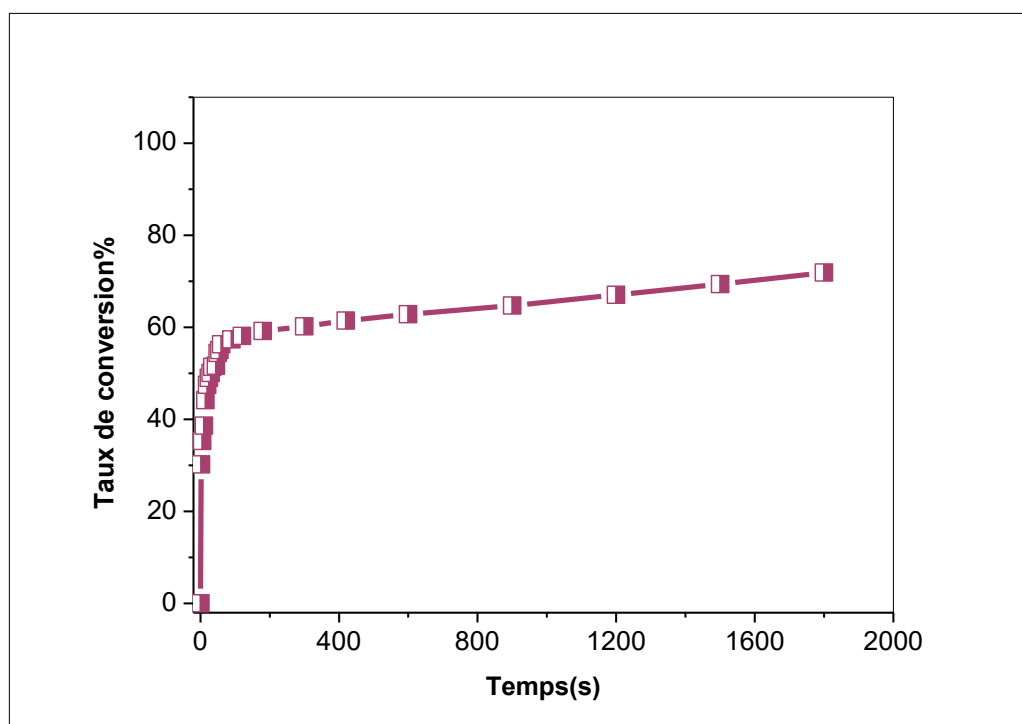


Figure III. 19 : Taux de conversion en fonction du temps du mélange BM/TOA/HEA.

Nous remarquons sur la figure III.19 que le taux de conversion est amélioré par rapport au système précédent, il est de 70%. La figure III.20 illustre le mécanisme réactionnel proposé.

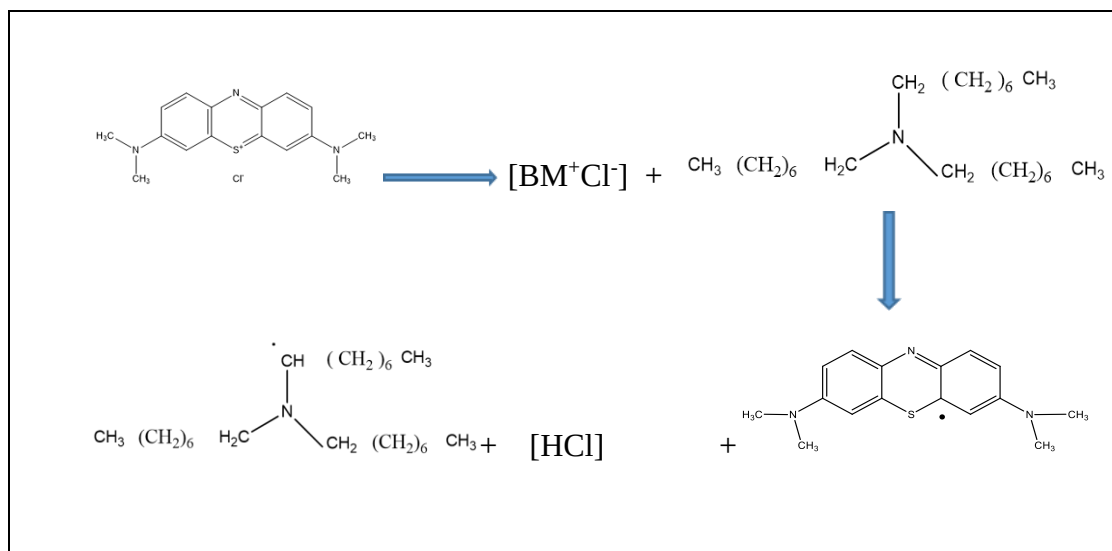


Figure III. 20 : Mécanisme réactionnel proposé pour le système HEA/BM/TOA.

c)En présence d’Ethyl 4-(diméthylamino) benzoate (EDMAB)

L’étude a été étendue pour une autre amine. La figure III.21 représente l’évolution du taux de conversion pour le système HEA/BM/ EDMAB.

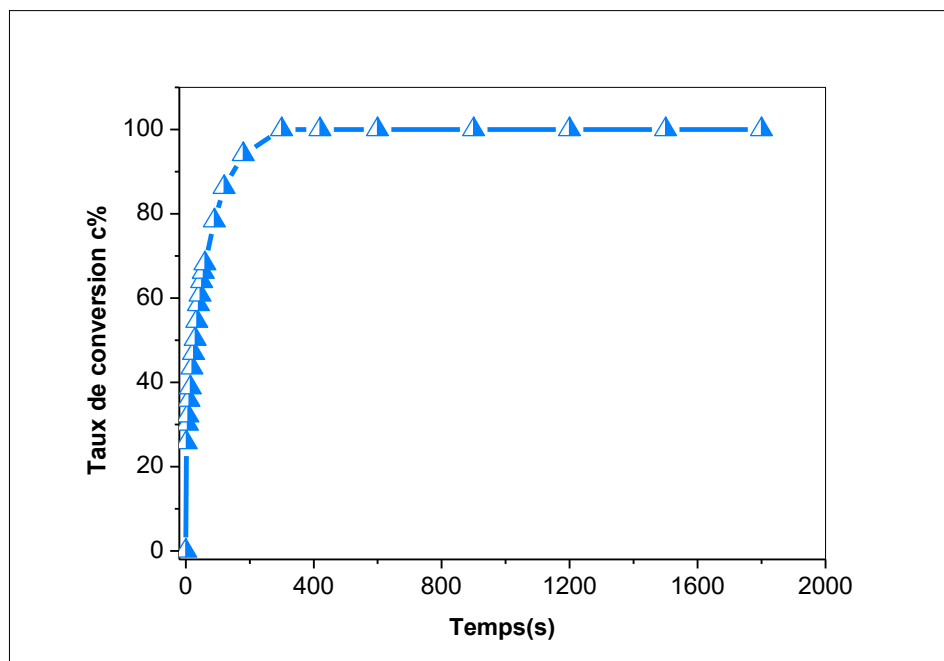


Figure III. 21 : Taux de conversion en fonction du temps du mélange BM/EDMAB.

Nous constatons que le taux de conversion atteint 100% de polymérisation en présence de l’EDMAB. Le mécanisme réactionnel proposé est schématisé sur la figure III.22.

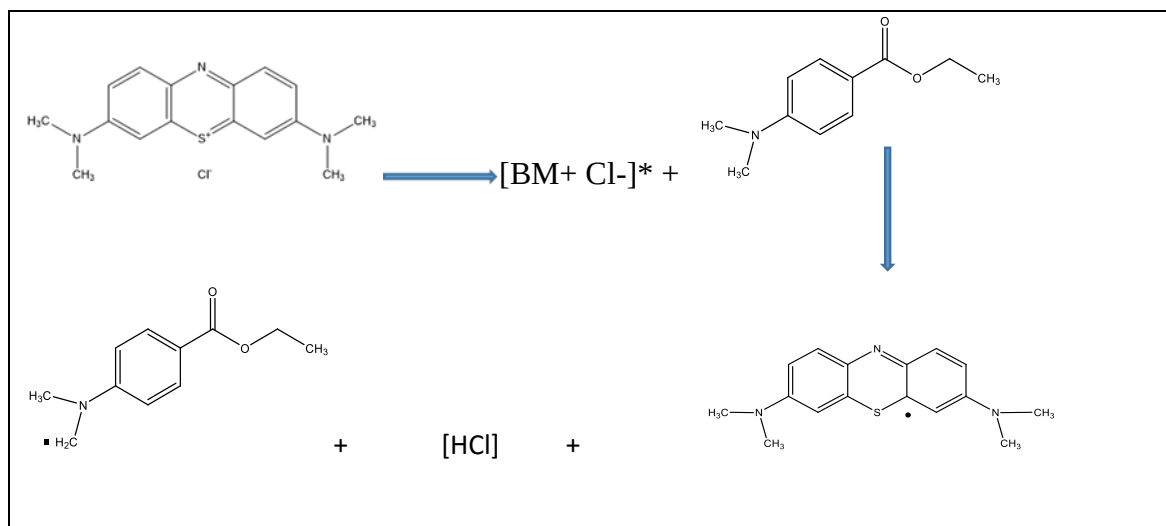


Figure III. 22 : Mécanisme réactionnel proposé pour le système HEA/BM/ EDMAB.

c) Comparaison entre les trois amines

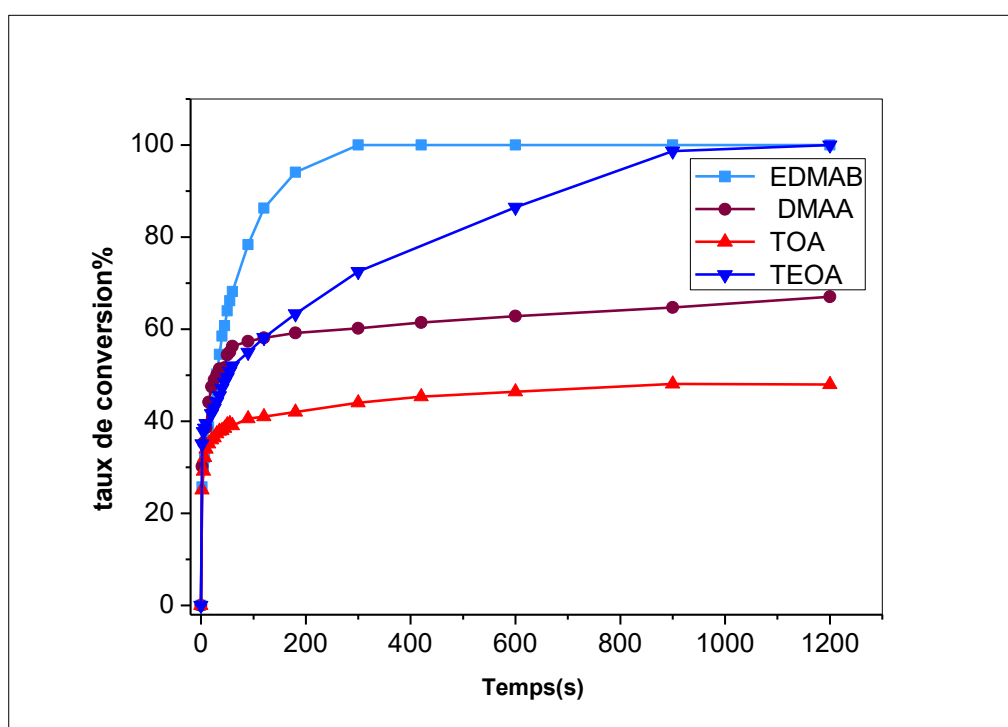


Figure III. 23 : Taux de conversion en fonction du temps en présence de BM et des différentes amines.

Pour mettre en évidence l'effet de la nature des amines sur les taux de conversion de la polymérisation de HEA, nous avons rassemblé sur la figure III.23 les quatres systèmes étudiés.

Nous remarquons que le taux de conversion varie entre 48% et 100% pour les différentes amines utilisées. Nous pouvons expliquer cette différence en considérant les radicaux formés lors de la photo-transformation.

Pour le DMAA et le TOA les radicaux amines sont moins libres, en plus le DMAA possède un radical moins stable à cause de l'effet mésomère.

Dans le cas d'EDMAB et TEOA les radicaux sont plus libres mais plus gênés stériquement dans le cas de TEOA que dans l'EDMAB.

Dans le reste de travail nous avons étudié l'effet de la dose fournie par la lampe d'irradiation sur la cinétique de polymérisation, pour cela nous avons utilisé une lampe éco-énergétique avec une dose de $2\text{mw}/\text{cm}^2$. L'étude a été réalisée pour le système HEA/BM/TEOA.

La figure III.24 représente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, pour le système HEA/BM/TEOA irradié sous une lampe halogène ($D=20\text{mw}/\text{cm}^2$) et une lampe éco-énergétique ($D=2\text{mw}/\text{cm}^2$). Nous remarquons que plus la dose est importante plus le taux de conversion est important. Ceci est dû à l'énergie fournie dans le cas de lampe halogène qui est plus importante, ce qui favorise l'excitation d'un grand nombre d'électrons conduisant à l'augmentation du taux de conversion.

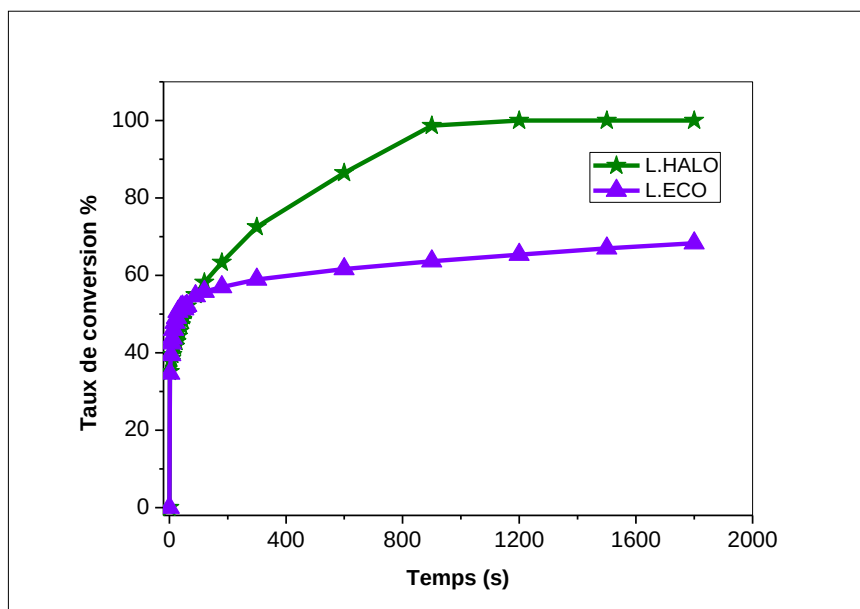


Figure III. 24 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps sous une lampe halogène et une lampe éco-énergétique

Après avoir optimisé le temps nécessaire pour avoir un taux de conversion important pour chaque système (monomère /photoinitiateur), différents polymères de HEA ont été obtenus.

La Figure III.25 représente une photographie du poly(HEA) obtenu en présence du système photo-amorceur (BM/TEOA).

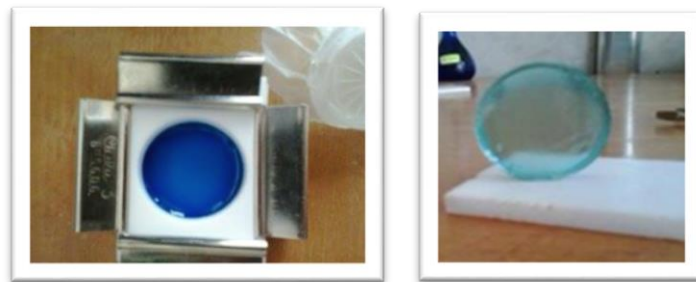


Figure III. 25 : Photographie du poly(HEA).

Les polymères obtenus ont été caractérisé par DSC, afin de montrer l'effet de la nature du colorante et de l'amine sur les températures de transition vitreuse (Tg).

Pour cela, une masse de 7 à 10 mg a été mis dans un creusé puis placé dans le four DSC. La figure III.26 représente les thermo-grammes de quelques échantillons.

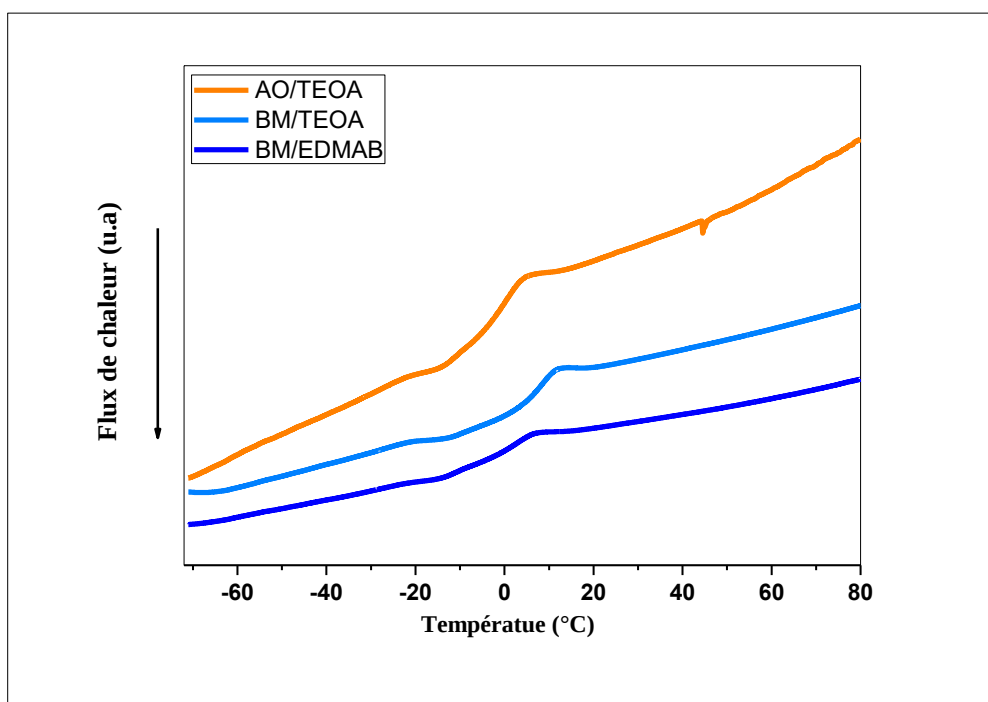


Figure III.26 :Thermo-grammes des polymères obtenus.

Les valeurs de la Tg pour chaque système sont présentées dans le tableau III.1.

Système photo-amorceur	Tg
AO/TEOA	0.32
BM/TEOA	8.38
BM/EDEAB	2.62

Tableau III.1 : Influence de la nature du système photoamorceur sur les valeurs de la température de transition vitreuse.

Nous remarquons que la nature du colorant ou de l'amine ont un effet sur la température de transition vitreuse de poly HEA.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier une réaction de photo-polymérisation induite par la lumière visible, en présence de différents systèmes photo-amorceurs de type (colorant/amine) et sous des conditions douces. Et ceci dans le but d'obtenir des hydrogels à base des réactifs acryliques qui trouvent leurs applications dans plusieurs domaines.

Pour cela cette étude est articulée autour de deux parties essentielles :

La première partie de notre travail a été consacrée à l'étude des systèmes photo-amorceurs seul. Pour cela un suivi de la cinétique de photo-transformation des différents colorants en absence et en présence d'amine a été réalisé par spectrophotomètre UV-Visible.

Nous avons constaté que les bandes d'absorption des deux colorants Tartrazine et le RBBR sont restés constantes en présence et en absence d'amine (TEOA), et aucun changement de leurs couleurs n'a été remarqué après des heures d'irradiation sous la lumière visible. Par contre les deux colorants Acridine orange et le Bleu de méthylène ont montré une forte diminution de leurs bandes d'absorption dans le visible, avec une décoloration visuelle des deux colorants. Nous avons expliqué ces phénomènes en termes de la durée de vie des états triplets qui jouent un rôle majeur dans le transfert d'électrons et de protons entre le colorant excité et l'amine tertiaire.

Nous avons remarqué aussi que la photo-transformation en présence d'amine est plus rapide que celle en absence d'amine dans le cas du BM contrairement à l'AO. Pour le système contenant le BM, le transfert de proton suit le transfert d'électron en présence d'amine, favorisant la formation d'un radical colorant et une radicale amine.

La deuxième partie se rapporte à une étude détaillée de la cinétique de polymérisation en présence de plusieurs systèmes (colorant/amine). Dans cette partie l'effet de plusieurs paramètres a été analysé. Nous avons remarqué que dans le cas du système HEA/BM/TEOA le taux de conversion atteint les 100% alors que le deuxième système contenant l'acridine orange comme photo-sensibilisateur montre un taux de conversion inférieur (95%).

Dans la suite nous avons montré que l'amine la plus efficace est le EDMAB, ceci peut être attribué ça à la facilité de rencontre entre le radical de EDMAB le plus libre et le monomère. Le radical formé dans le cas de DMAA est par contre déstabilisé par l'effet mésomère avec les électrons π de la liaison adjacente.

Vers la fin nous avons étudié l'effet de la dose d'irradiation engendrée par la lampe. Pour cela nous avons utilisé une lampe éco énergétique avec une dose plus faible (2 mw/cm^2) contre (20 mw/cm^2) pour la lampe halogène. Nous avons remarqué que plus la dose augmente plus le taux de conversion augmente.

Conclusion générale

Après avoir fixé le taux de conversion pour chaque système nous avons pu élaborer des hydrogels en présence de différents systèmes photo-amorceurs. Ces polymères obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation DSC, nous avons remarqué que la nature du colorant et de l'amine influent sur la valeur de la température de transition vitreuse.

Références Bibliographiques

- [1] H. Ben Mansour et al, *Revue des Sciences de l'Eau* 24 (2007) 3.
- [2] W.D. Cook, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 252 (2013) 124– 130.
- [3] Corrales, *Polymer*, 43 (2002) 4591.
- [4] A. W. Lloyd, R. G. A. Faragher, and S. P. Denyer, "Ocular biomaterials and implants," *Biomaterials*, 22 (2001) 769–785.
- [5] H.J. Timpe, *Photopolymere: Prinzipien und Anwendungen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR*, 13 (1986) 1.
- [6] *Progress in Organic Coatings*, 47 (2003) 16–36.
- [7] Pu Xiao et al, *Progress in Polymer science*, 41 (2015) 32-66.
- [8] D. Chelminiak et al, *Materials Letters*, 164 (2016) 464–467.
- [9] M.A. Tehfe et al, *Macromolecules*, 42 (2009) 8669-74.
- [10] Matyjaszewski, K et al, "Macromolecular engineering: precise synthesis, material properties, applications", 1 (2007) 643-672.
- [11] Paul P, Kumar GS, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 107 (2013) 303-10.
- [12] Pu Xiao et al, *Progress in Polymer science*, 41 (2015) 32-66.
- [13] Dietlin C et al, *J. App. Polym. Sc*, 107 (2008) 246
- [14] Fedorov A. V et al, *J. Applied. Polym. Sc*, 107 (2008) 147.
- [15] Keshin S. et al, *Macromolecules*, 4 (2008) 4631.
- [16] Choraes T. et al, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95 (2005) 169.
- [17] Wu G., Nie J., *J. Photochem. Photobiol. , A: Chem*, 183 (2006) 154.
- [18] Ye G., Yang J. et al, *J. of Appl. Polym. Sci*, 99 (2006) 3417.
- [19] Hoyle C.E., Lee T.Y., Joensson S., *Eur. Polym. J*, 43 (2007) 172.
- [20] Kim K., Scranton A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42 (2004) 5863.
- [21] Bales B.C. et al, *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 3623.
- [22] Tehfe M.A. et al, *Macromolecules*, 43 (2010) 1364.
- [23] Nelson EW et al, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 367–374.
- [24] Ciamician. G, *Scienc*, 36 (1912) 385-394.
- [25] Wardle. B, *Principles and Applications of Photochemistry*, 2010.
- [26] T. Corrales, *Polymer*, 43 (2002) 4591.
- [27] J. Paczkowski, Z. Kucybala, *Macromolecules*, 28 (1995) 269.
- [28] Nicolas Traet et al, *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014) 46.
- [29] T. Bouchaour et al, *Liquid Crystals*, 27 (2000) 413.
- [30] Bedjaoui. L et al, *Mol Cryst Liq Cryst*, 411 (2004) 537.

- [31] Ernest Maréchal; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042 (1998).
- [32]J. Verdu; Polymérisation sous rayonnement principes ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 043 (2000)
- [33]A. Guyot ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5830 (2000).
- [34]A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 2 (1997) 14-28.
- [35]H.J. Timpe et al, Radiation curing in polymer science and technology, Elsevier Barking (1993).
- [36]Nelson EW, Carter TP, Scranton AB. Macromolecules, 27 (1994) 1013–9.
- [37]P .Xiao et al. Progress in Polymer Science, 41 (2015) 32–66.
- D. Chelminiak, M. Ziegler-Borowska, H. Kaczmarek. Materials Letters, 164 (2016) 464–467
- [38]J.P. Fouassier*, X. Allonas, D. Burget, Progress in Organic Coatings, 47 (2003) 16–36.
- [39]J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, (1961).
- [40] Y. Chua, J. Hahn, Comput. Chem. Eng., 48 (2013) 280.
- [41] B.M.R. Donckels, D.J.W. De-Pauw, P.A.Vanrolleghem, B. De-Baets, Chemometr.Intell . Lab, 110 (2012) 20.
- [42]JaninaKabatca et al, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 219 (2011) 16–25.
- [43] M. Frauenkr et al, « Ethanol amines and Propanol amines », The Dow Chemical Company Midland Michigan 48674 U.S.A (2003).
- [44] K.L. Sorgi, « Triethylamine », Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, (2001).
- [45]N.A.Peppas, N, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Polymer International (1987).
- [46] NazihaChirani et al,Journal of Biomedical Sciences, 4 (2015) 2-13.
- [47]M. Hamidi,A.Azidi,P.Rafiei,J.ADV.DrungDéliv Rev,60 (2008) 1638-1649.
- [48] N.M. Sangeetha, U.Maitra, Chem. Soc. Rev, 34 (2005) 821.
- [49]Baljit Singh et al,THE CANADIEN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 89 (2011) 1596–1605.
- [50] Toyohito Tanaka, Food and Chemical Toxicology, 44 (2006) 179–187.
- [51] T. Bourrier / Revue française d'allergologieet d'immunologieclinique 46 (2006) 68–79.
- [52] Thomas Gessner and Udo Mayer "Triarylmethane and DiarylmethaneDyes" in Ullmann'sEncyclopedia of IndustrialChemistry, 10 (2002) 27_179.

- [53] Donald E. Francisco et al, Transactions of the American Microscopical Society, 92 (1973) 416-421.
- [54] Pierzyńska. Mach. A et al, Journal of international society for advancement of cytometry, 85 (2014) 729-37.
- [55] Collste LG et al, The Journal of Urology, 123 (1980) 478-485.
- [56] Shuyun Bi et al, Sensors and Actuators B: Chemical, 119 (2006) 199–208.
- [57] FatinNurSufinasShuib et al, Articles from The Scientific World Journal are provided here courtesy of Hindawi Publishing Corporation, 10.1155 (2016) 8296239.
- [58] Ying-Ho Chen et al, Chemistry An Asian Journal, 10 (2015) 1618-1621.
- [59] TayyebMadrakian et al, Chemosphere 90 (2013) 143-886.
- [60] Susana Rodríguez-Couto, Journal of Hazardous Materials, 194 (2011) 297.
- [61] DavideTamburro et al, Journal of the American Chemical Society, 133(2011) 19178–19188.
- [62] Youxun Liu et al, Journal of Bioscience and Bioengineering, 108 (2009) 496-500.
- [63] WHO Model List of Essential Medicines, 18th list [archive], avril 2013.
- [64] Matthew Albert et al, Methylene Blue: Dangerous Dye for Neonates, 38 (2003) 1244-1245.
- [65] Shao-Hua Yang et al, Progress in Neurobiology, 18 (2015) 477–478.
- [66] Kyu HH et al, JAMA Pediatr, 170 (2016) 267-87.
- [67] Auro Del Giglio et al, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy 2 (2005) 175-191.
- [68] Acrylic Monomers: Product Stewardship Manual Safe Handling and Storage, The Dow Chemical Company The Dow Chemical Company, (2014) 1-6.
- [69] Christian, G.D, Analytic Chemistry 6th edition, Editorial Staff, (2004).
- [70] H.Forster, Institut of physical chemistry, 4 (2004) 337-426.
- [71] Chabanel, liaison chimique et spectroscopie, édition Ellipses, 1991.
- [72] Seyewet z A. et P. Sisle y, Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France, (1896).
- [73] H. Ben Mansour et al, Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2011) 209-238.
- [74] CAPON M et al, Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique, (2000).
- [75] CRISTINA.S et al Methylene blue sensitized gelatin as a photosensitive medium for conventional and polarizing holography, 26 (1989-1997) 15-26.
- [76] Salah Hamri, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke, Journal of Materials Science and Engineering, (7) (2012) 525-529.

- [77] H. Meier, K.Venkatarman, In Chemistry of SyntheticDyes. Ed, AcademicPress: New York, 11 (1971) 1563-1567.
- [78] Jain K et al, PrevitaliPolymer, 50 (2009) 2762–2767.
- [79] ADIA. C et aL. ROGER. Real time bleaching of methyleneblue or thionine sensitizedgelatin. Appl. Opt. 30 (1991) 1196-1200.
- [80] R. Popielarz, OJ. Vogt. PolymSci Part A PolymChem, 46 (2008) 3519–32.
- [81] Demet Karaca Balta et al, Progress in Organic Coatings 59 (2007) 274–277.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude d'une réaction de photo-polymérisation induite par la lumière visible (une lampe halogène) et sous des conditions douces (présence d'oxygène, température ambiante et en absence du solvant). Pour cela différents systèmes photo amorceurs (colorant/amine) ont été proposés. Après une étude de photo transformation sur les différents colorants en absence et en présence d'amine par spectrophotométrie UV-visible, l'acridine orange et le BM ont montré une forte diminution de leurs bandes d'absorption dans le visible. La cinétique de photo polymérisation du monomère HEA en présence des différents systèmes colorants/amine a montré que la polymérisation la plus efficace est celle du système HEA/BM/ EDMAB qui donne un taux de conversion quasi-total. Par ailleurs, plus la dose de lampe est importante plus le taux de conversion augmente. Les analyses calorimétriques ont montré que la nature de l'amine et du colorant ont un effet sur la température de transition vitreuse.

Abstract

This work deals with the study of a photo-polymerization reaction induced by visible light (Halogen lamp) and under soft conditions (under air, ambient temperature and in the absence of the solvent), different photo initiator systems (Dye / amine) were proposed. After a photo transformation study of various dyes in the absence and in the presence of amine by UV-Visible spectrophotometry, acridine orange and BM showed a decrease of their absorption bands. The photopolymerization kinetic of the HEA monomer in the presence of the various dye / amine systems showed that the most efficient photo-initiator system is BM / EDMAB, with a total conversion rate. The halogen lamp with a higher dose gives an important conversion rate. DSC analysis shows that the nature of the amine and dye had an important effect on the glass transition temperature.

ملخص

يشمل هذا العمل دراسة رد فعل البلمرة الضوئية الناجم عن الضوء المرئي (مصباح الهالوجين) وتحت ظروف معتدلة (وجود الأكسجين، ودرجة حرارة الغرفة وفي غياب المذيب). خلال هذا التفاعل عرضت مختلف أنظمة المبادرة الضوئية (صبغ / أمين). بعد دراسة التحول الضوئي للأصبغ المختلفة في غياب وبحضور أمين كتبها القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية مرئية، أظهر البرتقال أكردين وازرق الميثيلان انخفاض قوي في نطاقات امتصاصهم للضوء المرئي. وفي وقت لاحق، تابعنا حركية البلمرة الضوئية للمونومر HEA في وجود أنظمة مختلفة للأصبغ / أمين. لقد وجدنا البلمرة الضوئية الأكثر فعالية هي من نظام HEA/ EDMAB/ازرق الميثيلان الذي يعطي تقريبا المعدل الاجمالي للتحويل، لاحظنا أيضا أن جرعة المصباح لها أهمية في زيادة معدل التحويل. خلال التحليل بـ DSC تبين أن طبيعة الأمين والصبغ له تأثير على درجة حرارة التحول الزجاجي.