



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER en PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Polymères

Par :

Melle TIANTI Meryem

Sur le thème

Effets de la densité de réticulation et de la concentration du copolymère HEMA-co-EHA Caractérisation par FTIR et par DSC

Soutenu publiquement le 08 Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr DALI YOUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mr BOUDRAA Kamel Eddine	MCA	Université de Saida	Examineur

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Pôle Universitaire « La Rocade »
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

A l'issue de ce travail, je veux tout d'abord remercier Allah de m'avoir guidé et me donner la force, le courage et la patience pour achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitude et sincères remerciements à mon encadreur Mr. Mr DALI YOUCEF Boumédiène pour avoir accepté de diriger ce travail et pour son aide et ses orientations.

Je tiens à remercier vivement Mr. BOUSSAID Abdelhak, Professeur au département de physique qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Mr BOUDRAA Kamel, Maître de Conférences A de l'Université de Saida qui a accepté de juger mon travail en tant qu'examineur.

Chaleureux remerciements vont à tous mes enseignants au cours de ma formation au fil des années.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien affectueux de plusieurs personnes. Je me trouve submergé en leur offrant tous mes remerciements à dédier ce travail pour eux,

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie : mes chers parents pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

Ce travail est également dédié: À ma douce sœur ASSIA et Pour mes chers frères AMINE et IBRAHIME.

À mes tantes ILHEM, SOUAD ET NADJET : merci de m'avoir accueilli parmi vous.

Pour toute la famille TIANI et la famille BOUFELLIGA.

À tous mes amis en qui j'ai toujours trouvé le soutien et le réconfort.

Pour tous ces gens aimables je suis très reconnaissante

Sommaire

Chapitre 1 : étude bibliographique

1.1 Polymères.....	9
1.1.1 Introduction	9
1.1.2 Définition	9
1.1.3 Classification des polymères	10
1.1.3.1 Selon leur nature chimique	10
1.1.3.2 Selon leur nature	10
1.1.3.3 Selon l'importance économique	11
1.1.3.4 Selon leur structure de chaîne	12
1.1.3.5 Selon leur comportement thermique	13
1.1.4 Applications des polymères	15
1.1.5. Propriétés des polymères	16
1.1.5.1. Propriétés physiques des polymères	16
1.1.5.2. Propriétés thermiques :	16
1.1.6 Synthèse des polymères	17
1.1.6.1 La polymérisation en chaîne	17
1.1.6.2 La polycondensation	18
1.1.7 Type des polymères	18
1.1.7.1 Homopolymères	18
1.1.7.2 Copolymères	19
1.1.8 Réseaux de polymères	20
1.1.8.1 Réticulation	20
1.1.8.2 Taux de réticulation	21
1.1.8.3 Réseaux de polymère	21
1.1.9 Généralités sur les hydrogels	21
1.1.9.1 Définition	21
1.1.9.2. Propriétés des hydrogels	22
1.1.10 Synthèse et caractérisation des polymères	23
1.1.10.1 Synthèse des polymères	23
1.1.10.2 Caractérisation des polymères	23

Chapitre 2 : Synthèse des réseaux de copolymères

2.1. Introduction	27
2.2. Matériaux utilisés	27
2.2.1 Monomères	27
2.2.2. Photo amorceur.....	28
2.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	28
2.3.1. Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle)	28
2.3.2. Source lumineuse (ou source UV) utilisée	29
2.4. Synthèse des réseaux de copolymères HEMA-co-EHA/HDDA	29
2.4.1. Formulations des solutions photo réactives	29
2.4.2. Préparation des échantillons	29
2.4.3. Dispositifs utilisés dans la préparation des échantillons	30
2.5. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR)	32

2.5.1. Introduction	32
2.5.2. Principe	32
2.6 Réflectance totale atténuée (ATR)	33
2.6.1 Introduction	33
2.6.2 Principe	34
2.7 Analyse des spectres infrarouges obtenus par réflectance totale atténuée (ATR)	35
2.7.1 Cas de poly(HEMA) et poly(EHA) seuls	35
2.7.2 Cas du mélange HEMA/EHA/1%, 2% et 3% HDDA	38
2.8. Suivi de cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
2.8.1. Suivi de la cinétique de polymérisation	39
2.8.1.1 Cas du système poly (50% .HEMA/50%EHA/HDDA).....	39
2.8.1.4.Casde système poly(HEMA/EHA/1%HDDA)	45

Chapitre 3 : Cinétique de gonflement et caractérisation par DSC

3.1 Introduction	52
3.2. Présentation du mode opératoire	52
3.2.1. Dispositif utilisé	52
3.2.2. Technique de gonflement utilisée	53
3.3. Résultats et discussions	54
3.3.1. Protocole expérimental	54
3.3.2. Mesure du taux de gonflement	54
3.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement	54
3.3.3.1 Cas du réseau HEMA/EHA/HDDA	54
3.3.3.2 Cas du réseau poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA)	57
3.3.3.3 Cas du réseau poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA)	58
3.3.3.4 Cas du réseau poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA)	59
3.3.3.5 Cas du réseau poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA)	59
3.3.4. Etude de l'influence de la concentration en agent réticulent sur la cinétique de gonflement	60
3.3.4.1Cas du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA) gonflé dans le THF	60
3.3.4.2 Cas du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA) gonflé dans le méthanol	61
3.3.5. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement	62
3.3.5.1 Cas du système poly(HEMA/EHA/1%HDDA) gonflé dans le THF	62
3.3.5.2 Cas du système poly(HEMA/EHA/1%HDDA) gonflé dans le Méthanol	64
3.4. Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle	66
3.4.1. Introduction.....	66
3.4.2. Principe	66
3.4.3. Etude de l'influence de la concentration du copolymère sur la température de transition vitreuse	68
3.4.4. Approche théorique	74
3.5 Microscope électronique à balayage (MEB)	76
3.5.1 Introduction	76
3.5.2 Principe	77
3.5.3 Contraste de l'image observée	78
3.5.4 Effet de la densité de réticulation sur la morphologie des réseaux de copolymères	78

Sommaire

3.5.4 Effet de la composition sur la morphologie des réseaux de copolymères	79
Références bibliographiques.....	86

Introduction générale

Les polymères occupent une partie importante de la vie moderne. Aucun aspect de nos sociétés n'a été épargné par les matières plastiques, voitures, ordinateurs, téléphones, vêtements, emballages, etc. On peut facilement imaginer l'impact futur de la recherche sur les nouveaux polymères (communément appelés plastiques), dans la société actuelle. Toute nouvelle technologie, depuis l'avion supersonique et le train à grande vitesse jusqu'aux petites batteries pour téléphones mobiles, en passant par l'optoélectronique, les nouveaux implants chirurgicaux et les tissus synthétiques, requiert le développement d'un grand nombre de matériaux aux propriétés très spécifiques. Sans la recherche et la connaissance des nouveaux polymères, ces technologies n'auraient pas pu se développer, ni même être imaginées.

Le vraisemblable développement que les polymères peuvent atteindre repose sur deux éléments fondamentaux. Le premier est la profonde connaissance que nous avons acquiert en la matière. La science relative aux polymères a connue d'importants succès, telles que la synthèse de nouveaux monomères et polymères, la description de la cinétique et de la thermodynamique de la polymérisation, la détermination de la microstructure et de la cristallinité, la prédiction de la composition chimique des polymères et des copolymères, l'étude de la relaxation moléculaire et des transitions thermiques, des propriétés mécaniques, de la conductivité électrique, des interactions polymère-polymère et polymère-charge et de la viscoélasticité et des processus de transformation des polymères. Le deuxième élément qui favorise le développement des polymères découle des propriétés intrinsèques de ces derniers, tels que leur grande disponibilité ainsi que l'infinité de structures polymériques possibles, leur faible intensité qui les rend bien plus légers que d'autres matériaux, leur facilité de traitement et leur faible consommation d'énergie, leur coût réduit, et le plus important, leur ample spectre de propriétés spécifiques : conducteurs et isolants, transparents et opaques, souples et rigides, imperméables et perméables, avec dans certains cas une résistance similaire à celle des métaux [1].

Les très nombreuses techniques de transformation des matières plastiques brutes permettent d'obtenir toute une gamme de produits finis adaptés à l'usage. On apprécie leur maniabilité, leur esthétique, leur façonnage aisé pour le design, leurs qualités, qui font souvent d'eux des concurrents de l'acier et des autres métaux, notamment grâce à leur légèreté, à l'absence de corrosion et à la tenue dans le temps.

Le travail de ce mémoire s'inscrit dans la thématique « Etude des propriétés physico-chimiques des réseaux de copolymères ». Ce travail complète et poursuit les études déjà faite au sein de notre laboratoire, concernant l'élaboration et la caractérisation de réseaux de polymère [2-4].

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet dans laquelle nous allons définir les polymères d'une manière générale, avec les différentes propriétés mécaniques et thermiques, ainsi que les réseaux de polymères. Ensuite, on passe en revue la synthèse et la caractérisation des polymères. Une présentation succincte des différents types

de copolymères sera décrite. Enfin, on termine ce chapitre par une description de la caractérisation physico-chimique des polymères.

Le second chapitre concerne la présentation des matériaux précurseurs utilisés pour l'élaboration des échantillons à analyser. Ensuite, on décrit le mode opératoire que nous allons utiliser pour la synthèse de réseaux de copolymères HEMA-co-EHA/HDDA, de type isotrope par la technique de photo polymérisation sous rayonnement UV. Un suivi cinétique de photo polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sera effectuée, afin de vérifier le taux de conversion des monomères en un réseau solide. L'évolution des réactions de photo polymérisation, lors de l'irradiation UV, correspond à des modifications de l'absorbance de la bande (C = C) à 810 et à 1637 cm^{-1} .

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés élastiques en caractérisant nos réseaux de copolymères par un suivi cinétique de gonflement dans les solvants THF et méthanol en fonction de la densité de réticulation et de la concentration HEMA/EHA. Ensuite, les mêmes échantillons obtenus par photo polymérisation sont caractérisés thermiquement par la technique de la calorimétrie différentielle DSC. La détermination de la température de transition vitreuse nous renseigne sur le comportement thermique de nos échantillons, ainsi que leur état de cristallinité. Enfin, les échantillons sont caractérisés par la microscopie électronique à balayage MEB afin d'étudier leur architecture en fonction de la densité de réticulation et de la concentration en HEMA/EHA.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale de nos résultats obtenus, ainsi que des perspectives.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre 1

Etude bibliographique

Avant-propos : Dans ce chapitre nous allons présenter une étude bibliographique sur le thème général des polymères, leurs types et leurs propriétés, les réseaux des polymères et de copolymères, les hydrogels. Ensuite, on passe en revue la synthèse et la caractérisation des polymères à base d'hydrogels. On termine ce chapitre par présenter la caractérisation chimique, physique et physico-chimique des polymères.

1.1 Polymères

1.1.1 Introduction

Le chimiste allemand Hermann Staudinger introduisit la notion de macromolécule, molécule comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Ses travaux sur les macromolécules, qui sont à la base de la chimie des polymères actuelle, l'ont récompensé d'un prix Nobel en 1953. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels.

En se substituant aux matériaux traditionnels tels que les métaux, le bois, le verre ou le textile, la production de plastiques est sans cesse croissante depuis pratiquement un siècle, parmi les plus connus on trouve le polystyrène.

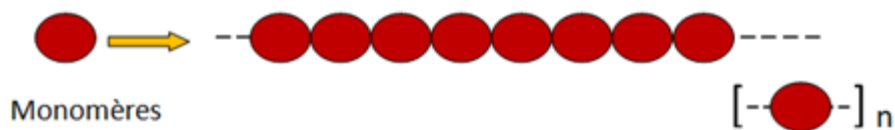
Le développement de composites et de plastiques à haute résistance ou aux propriétés particulières, comme les caoutchoucs ou les mousses, permet de prédire que les polymères resteront très probablement nécessaires à la fabrication de machines, d'outils ou de composants fonctionnels en général.

L'emploi du caoutchouc naturel donné par l'hévéa est pratiqué depuis plus de cent ans. Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer, présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique [1].

1.1.2 Définition

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et meros qui signifie « unité, partie ») ; qui regroupe typiquement tous matériaux formés par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.



La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ». Pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souples.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule [5].

1.1.3 Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

1.1.3.1 Selon leur nature chimique

✓ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre, ... ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

✓ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

✓ Polymères mixtes

Ils sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones [6].

1.1.3.2 Selon leur nature

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques.

➤ Polymères naturelles :

Les polymères naturels sont la base de certains des premiers matériaux utilisés par l'homme. Ils sont issus des règnes végétal, animal ou minéral, dont les plus connus sont la cellulose, le chitosane, l'amidon, la laine, la soie et le caoutchouc naturel [7].



Figure 1.1 : Polymères naturels

➤ **Polymères synthétiques :**

Ce sont des polymères obtenus par la synthèse des produits chimiques, dont les plus connus sont le polyéthylène (PE), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polypropylène (PP).



Figure 1.2 : Polymères synthétiques (PVC)

➤ **Polymères artificiels :**

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés comme par exemple :

- Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- Ebonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [6-7].
- Les lentilles de contact [7-8].



Figure 1.3 : Lentilles de contact

1.1.3.3 Selon l'importance économique

✓ **Les polymères de grande diffusion**

Depuis le début des années 1950, la production des polymères est en continuelle ascension et avec une pente beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux. Cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne que nous vivons. Les domaines d'utilisation des polymères sont très diverses et variés, dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible. On peut citer comme exemple, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC) [8].

✓ **Les polymères à haute performance**

On les appelle aussi polymères de fonction. Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevées.

C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [9]

✓ **Les polymères techniques**

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications, tels que les polyamides, les polyacétales, ... font partie de cette famille [9].

1.1.3.4 Selon leur structure de chaîne

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

a. Polymères linéaires ou monodimensionnels

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces dernières sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement d'un solide. La figure 1.4 présente différents exemples de polymères linéaires [10].

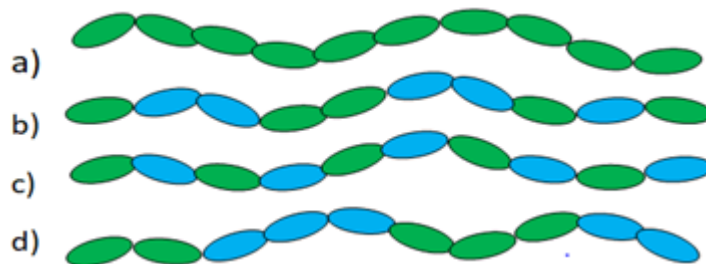


Figure 1.4 : Polymères linéaires : a) Homopolymère ; b) Copolymère statistique ;
c) Copolymère alterné ; d) Copolymère séquencé.

b. Polymères ramifiés

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure 1.5), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leurs nombres et

leurs tailles. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaire. [10]

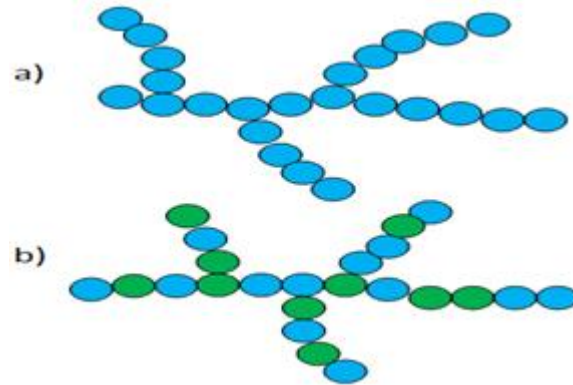


Figure 1.5 : Polymères ramifiés : a) Homopolymère ramifié ; b) Copolymère ramifié).

c. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (figure 1.6) [11].

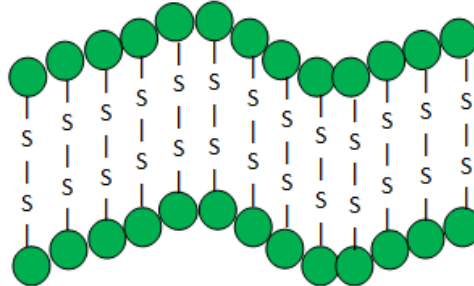


Figure 1.6 : Polymère réticulé avec des ponts de disulfure reliant deux chaînes.

1.1.3.5 Selon leur comportement thermique

- **Les thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont des matériaux de la famille des plastiques, qui ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont chauffés, et de retrouver leurs propriétés physiques quand ils refroidissent tout en conservant la forme qu'on leur a donné comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS). Cette propriété est très intéressante pour leur mise en forme, d'autant plus que ce phénomène est totalement réversible. Ils peuvent donc être recyclés très facilement.



Figure 1.7 : Polymères thermoplastiques (PE).

- **Les thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des polymères qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible, car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes. Les plus connus sont les polyuréthanes, les polyesters, les phénoplastes, les aminoplastes [12].

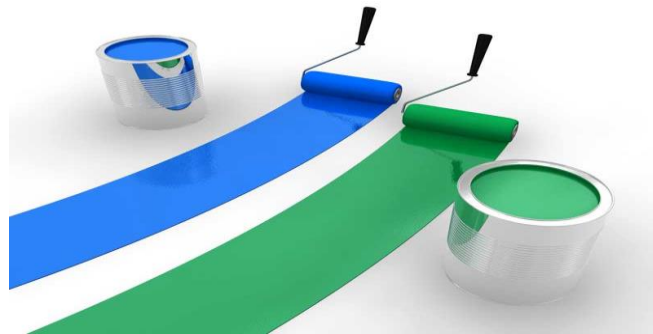


Figure 1.8 : Peinture à base de polyuréthane.

- **Les élastomères**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité, il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires [12].



Figure 1.9 : Chaussures à base d'élastomères

1.1.4 Applications des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

- **Secteur de la construction**

Les portes, les conduites d'eau et l'assainissement, les peintures des murs et des plafonds, les revêtements du sol, les colles, les vernis, etc.

- **Industrie de l'emballage**

Bouteilles, pots de yaourt, boîtes à usage domestique, emballage ménager, gainage de fils électrique, etc.

- **Médecine et santé**

Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie, etc.

- **Matériel électrique et électronique et les communications**

Tension d'isolement, isolation électrique et thermique, ordinateurs et caméras, radio et télévision, téléphone, etc.

- **Industrie automobile**

Système vitre claire, tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, pare choc, gainage de câbles, etc.

- **Industrie textile**

Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.

- **Sports et loisirs**

Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, fils de

pêche et les cordons, piscines, coques de bateaux.

- **Industrie chimique**

Tuyauterie, cuves, revêtements.

- **Domaine alimentaire**

Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers), etc.

- **Matériel de maison**

Meuble, vaisselle, accessoires, utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

1.1.5. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures, telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur, hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation, ...) et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [13].

1.1.5.1. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. Une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute l'une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.
- En ce qui concerne le rapport résistance à la traction / masse volumique, certains polymères sont en fait bien supérieurs à des matériaux métalliques.
- La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [13].

1.1.5.2. Propriétés thermiques :

La température de transition vitreuse « T_g » et la température de fusion « T_f » sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [14].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique [14].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine de température même étroit [14].

1.1.6 Synthèse des polymères

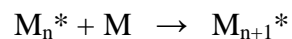
On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène.

La polycondensation (polymérisation par étapes), pour produire par exemple le Polyéthylène Téréphtalate (PET) [15].

1.1.6.1 La polymérisation en chaîne

C'est une réaction durant laquelle une molécule M est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance. Si l'on appelle M_n^* une chaîne active pour laquelle le degré de polymérisation est égal à n, la polymérisation en chaîne peut être schématisée par :



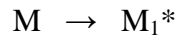
* désigne un centre actif de type radicalaire, cationique, anionique ou organométallique [16].

Une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne. Les différentes étapes sont :

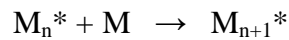
Les étapes d'amorçage, propagation et terminaison sont analogues aux étapes correspondantes d'une réaction chimique en chaîne entre les petites molécules. Dans la polymérisation, il peut y avoir aussi une étape de transfert de chaîne, qui n'a pas d'analogue pour les réactions des petites molécules.

Pour les polymérisations en chaîne, on distingue :

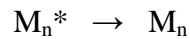
- **L'amorçage** qui consiste en la création de centre actif, qui peut être de nature radicalaire, cationique, anionique.



- **La propagation** qui correspond à la croissance de chaîne (les additions successives conduisent aux macromolécules sous forme active) et qui est très rapide.



- **La terminaison** qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes par désactivation des centres actifs.



- **Le transfert** sur un agent ajouté (T), sur une petite molécule présente, sur le monomère, sur le solvant, sur le polymère ou sur l'amorceur [7].



1.1.6.2 La polycondensation

La polycondensation est une polymérisation par étapes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue.

Ce mécanisme est à distinguer de la polymérisation en chaîne, qui procède plutôt par l'addition successive et rapide de molécules sur un centre actif.

1.1.7 Type des polymères

1.1.7.1 Homopolymères

Un homopolymère est un polymère qui contient un seul type de monomère répété pour former une chaîne macromoléculaire.

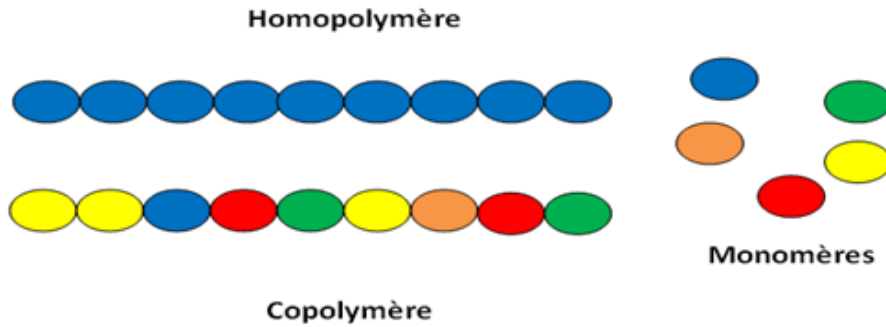


Figure 1.10 : Structure d'un homopolymère et d'un copolymère

1.1.7.2 Copolymères

Un copolymère est un polymère qui contient un ou plusieurs types de motifs (monomères) pour former une chaîne macromoléculaire.

On distingue les familles suivantes :

✓ **Copolymères statistiques**

Les monomères A et B se répartissent le long de la chaîne de polymère suivant une statistique. Dans ce type de copolymère les unités de répétition sont réparties de façon aléatoire [17].



✓ **Copolymères alternés :**

Les unités constitutives A et B sont disposées en alternance le long de la chaîne.

Les copolymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents [17].



✓ **Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc**

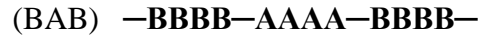
Ce sont des molécules où chaque monomère est répété plusieurs fois de suite (bloc) pour former de longues séquences [18].

Les copolymères à bloc contenant deux monomères différents A et B peuvent présenter plusieurs architectures de chaîne, telle qu'une architecture linéaire pour les copolymères diblocs, les copolymères triblocs (ABA ou BAB), les copolymères contablocs (ABABA), et plus générales les copolymères multiblocs $((AB)_n)$.

- **Copolymères diblocs :** $-AAAAAAAAAA-BBBBBBBBBB-$

- **Copolymères triblocs** : (ABA) –AAAA–BBBB–AAAA–

ou bien

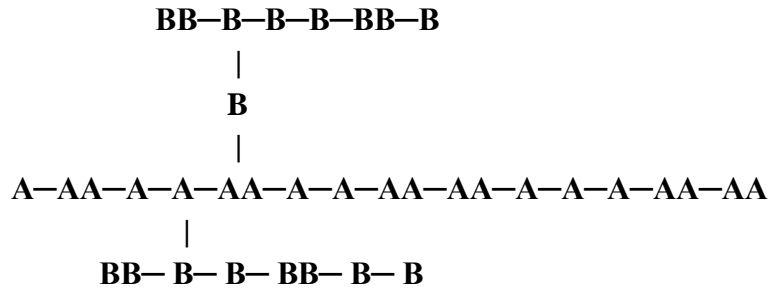


- **Copolymères contablocs** : AAAA– BBBB– AAAA– BBBB– AAAA

- **Copolymères multiblocs** : [AAAAA–BBBBB]_n

✓ **Copolymères séquencés et greffés**

Ils sont aussi appelé copolymères branchés. L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées [18], par exemple :



1.1.8 Réseaux de polymères

1.8.1.1 Réticulation

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

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [19].

1.1.8.2 Taux de réticulation

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

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents. Ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale, tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [20].

1.1.8.3 Réseaux de polymère

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo polymérisation de monomères multifonctionnels. Dans le cas d'un monomère monofonctionnel, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant.

Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation [21].

1.1.9 Généralités sur les hydrogels

1.1.9.1 Définition

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères hydrophiles ayant la capacité d'absorber de très grande quantité d'eau ou de fluide biologique, sans se dissoudre et sans perdre leur structure. Ce réseau tridimensionnel est formé par la réticulation des chaînes de polymère, par des liens covalents (réticulation chimique) ou par des liens hydrogènes, ioniques ou hydrophobiques (réticulation physique) [22]. Les espaces entre les chaînes de polymères sont remplis d'eau ou de solvant et peuvent absorber d'autres monomères.

Les hydrogels sont des polymères insolubles dans l'eau et capables de constituer une sorte de gel avec un énorme pouvoir absorbant. En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 80% d'eau dans leur forme finale. Les produits obtenus possèdent un haut degré de flexibilité. Très souples, les hydrogels sont surtout employés pour fabriquer des lentilles de contact, les couches culottes, etc.. Ils entrent aussi dans la composition de certains implants mammaires. Les hydrogels ont toutefois de nombreuses autres applications dans le milieu médical. On les trouve notamment aussi dans diverses pommades et autres produits cicatrisants, à appliquer aussi bien sur des plaies superficielles que sur des brûlures de faible gravité [23].



Figure 1.11 : Les hydrogels.

1.1.9.2. Propriétés des hydrogels

a. Propriétés

La teneur en eau d'un hydrogel détermine ses caractéristiques physico-chimiques. Néanmoins, il est possible de citer ses propriétés remarquables, telles qu'une rigidité partielle et une capacité à donner une réponse élastique à un stress mécanique. Ils sont hautement biocompatibles et non toxiques et présentent un degré de flexibilité très similaire à celui des tissus naturels (induit par leur importante teneur en eau) [24].

b. Applications

Les hydrogels sont capables d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Cette propriété leur permet diverses applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, produits pharmaceutiques ainsi que la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et autres liquides organiques.



Figure 1.12.a : Pansement hydrogel



Figure 1.12.b : Muscles artificiels

Figure 1.12 : Exemples d'application des hydrogels.

Ils sont donc utilisés comme matériaux pour lentilles de contact [25], les pansements de brûlures, les membranes, etc.

Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels. Ils peuvent être aussi utilisés dans les appareils de diagnostics, comme les cathéters. En médecine, on les utilise en thérapie, comme les médicaments à libération contrôlée.

1.1.10 Synthèse et caractérisation des polymères

1.1.10.1 Synthèse des polymères

Les polymères à base d'hydrogels sont synthétisés à partir :

- ✓ Un monomère ayant des propriétés hydrophiles permettant l'absorption d'un composé. C'est le cas par exemple de la N-vinylpyrrolidone (NVP), du dicétone acrylamide (DAA), ou du méthacrylate de glycérol (GM).
- ✓ Eventuellement, un monomère hydrophobe de copolymérisation, permettant de modifier les propriétés physiques de l'hydrogel (méthacrylate de méthyle MMA, méthacrylate d'isobutyle, etc...).
- ✓ Un agent de réticulation qui donne sa structure tridimensionnelle au polymère.
- ✓ Un agent d'amorçage pour déclencher la polymérisation. Les méthodes d'amorçage sont très variées. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, il peut s'agir d'un amorceur activé par un processus photo chimique ou chimique, tel que l'AIBN, ... [26].

1.1.10.2 Caractérisation des polymères

a. Caractérisation chimique

La résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C constitue maintenant un des outils les plus puissants d'élucidation des structures chimiques. Dans le cas des polymères en solution, elle permet d'accéder facilement à des informations structurales essentielles (microstructure, tacticité, distribution des motifs). Cependant, l'utilisation de la RMN en phase liquide semble être limitée aux polymères liquides ou solubles. En fait, un grand nombre de polymères insolubles sont « gonflables » dans des solvants adéquats, et peuvent être étudiés par cette technique. Seuls les polymères infusibles et «non gonflables» nécessitent l'utilisation de la RMN en phase solide à angle magique (CP-MAS : Croised Polarisation-Magic Angle Solid).

Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une

place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères. Les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge dans le domaine des matériaux sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications. La spectrométrie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur [27] :

- **La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère :** Identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés...
- **Les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.**

b. Caractérisation physique

Le microscope à effet tunnel permet d'accéder à une topographie de la surface de l'hydrogel et donc à des informations concernant sa porosité. Dès l'apparition des premiers **microscopes électroniques à transmission (MET)**, la microscopie électronique a commencé à jouer un rôle clé dans l'étude de la morphologie et de la microdéformation des polymères de synthèse. La microscopie électronique à transmission des polymères s'appuie, pour beaucoup, sur les techniques d'observation de la matière organique développées dans les sciences de la vie (biologie, médecine), domaine où travaillent actuellement la majorité des microscopistes. La compression permet la détermination du module d'élasticité du polymère. L'enthalpie différentielle à balayage (DSC) permet, quant à elle, de quantifier la cristallinité d'un échantillon semi-cristallin et de déterminer la température de transition vitreuse (T_g). La dureté Shore A donne une idée sur les qualités mécaniques de l'hydrogel (résistance mécanique, ...) et permet d'obtenir une estimation de la densité du réseau [27].

Chapitre 2

Synthèse des réseaux de copolymères

Chapitre 2

Synthèse des réseaux de copolymères

Avant-propos : Ce chapitre porte essentiellement sur l'élaboration des réseaux de copolymères poly(HEMA/EHA/HDDA) en présentant les mélanges précurseurs utilisés. Ensuite, nous décrivons le protocole expérimental utilisé pour mieux cerner les paramètres étudiés. Enfin pour réussir une bonne synthèse de nos échantillons, une étude cinétique de photo polymérisation en fonction de la densité de réticulation et de la concentration en monomères HEMA et EHA sera présentée.

2.1. Introduction

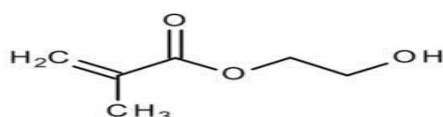
Notre étude concerne la présentation des matériaux précurseurs utilisés pour l'élaboration des échantillons à analyser. Ensuite, on décrit le mode opératoire que nous allons utiliser pour la synthèse de réseaux de copolymères HEMA-co-EHA/HDDA, par la technique de photo polymérisation sous rayonnement UV. Un suivi cinétique de photo polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est effectuée, afin de vérifier le taux de conversion des monomères en un réseau solide.

2.2. Matériaux utilisés

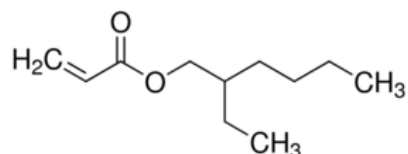
2.2.1 Monomères

Les deux monomères monofonctionnels que nous avons utilisés pour la photo polymérisation sont l'Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate, appelé (HEMA) et le 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA). Le monomère di-fonctionnel, l'Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) est utilisé comme agent réticulant. Les structures chimiques des matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive pour la synthèse des réseaux de copolymères sont représentées dans le tableau ci-dessous (tableau 2.1).

Monomère 1 : Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA)



Monomère 2 : 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA).



Agent réticulant : Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)

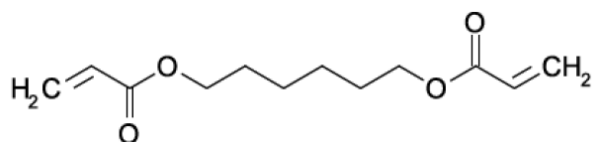


Tableau 2.1 : Structure chimique des monomères constituant la solution photo réactive.

2.2.2. Photo amorceur

Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one, appelé Darocur 1173, est utilisé dans les adhésifs réactifs et durcissant par rayonnement. Il agit comme un photo-initiateur et il offre des avantages telles qu'une très bonne compatibilité et une intégration facile [28]. Sa structure chimique est représentée dans le tableau ci-dessous (tableau 2.2).

Photo amorceur : 2-Hydroxy-2-Méthyl- 1-Phényl-Propane-1-one (Darocur 1173)

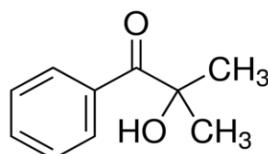


Tableau 2.2 : Structure chimique du photo amorceur.

2.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude

La figure 2.1 représente le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de copolymères, il est constitué de deux éléments principaux :

2.3.1. Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle)

Elle est constituée d'un boîtier en verre. Sachant que la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène de l'air, ce boîtier est percé de deux trous (figure 2.1.a), afin de permettre la circulation d'azote gazeux dans le milieu réactionnel (milieu inerte). La chambre réactionnelle contient une lampe UV pour permettre l'irradiation des échantillons. Elle est constituée d'une porte coulissante qu'on peut fermer pendant la polymérisation pour éviter l'émission des radiations à l'extérieur du dispositif. L'échantillon à irradier est introduit dans un porte échantillon (figure 2.1.b).



Figure 2.1.a : Boîtier réactionnel



Figure 2.1.b : Porte échantillon

Figure 2.1 : Dispositif expérimental de photo polymérisation.

2.3.2. Source lumineuse (ou source UV) utilisée

L'élément principal du dispositif de photo polymérisation est la lampe UV, qui est de type Philips TL08. Elle possède une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0 = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ dans son état normal. La lampe que nous avons utilisée possède une intensité de $0,7 \text{ mW/cm}^2$, car elle est dans un état de vieillissement. Pour remédier au problème d'intensité lumineuse, l'échantillon est exposé devant la lampe à une distance réduite que celle de la normale.

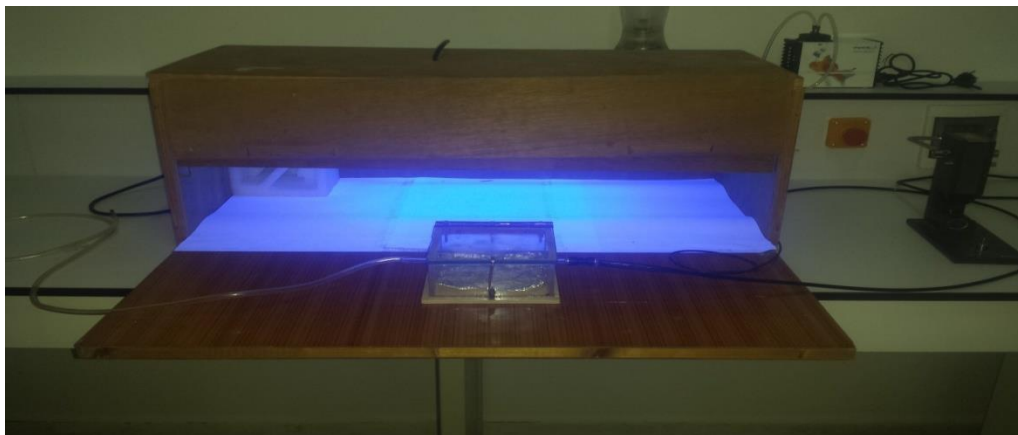


Figure 2.2 : Dispositif de photo polymérisation UV.

2.4. Synthèse des réseaux de copolymères HEMA-co-EHA/HDDA

2.4.1. Formulations des solutions photo réactives

La première étape de la synthèse consiste à préparer des solutions photo réactives suivant les proportions désirées en fixant une proportion en masse de chaque élément qui compose la formulation. Ces solutions sont composées de trois éléments, à savoir les deux monomères monofonctionnels HEMA et EHA, l'agent réticulant le HDDA et le photo amorceur (Darocur 1173).

2.4.2. Préparation des échantillons

La préparation des mélanges précurseurs de copolymère sont réalisés à partir des quantités de monomères données dans les deux tableaux ci-dessous (tableaux 2.3 et 2.4). Les quantités de monomères sont variées suivant le cas, tandis que la quantité de photo amorceur est fixée à la valeur de 0,5% en masse.

Dans un premier temps, le but de notre travail consiste à étudier l'influence de la quantité d'agent réticulant sur la cinétique de photo polymérisation de nos échantillons, tout en gardant la quantité du copolymère HEMA/EHA dans une proportion en masse 1/1. Trois différents échantillons sont alors élaborés avec une concentration de 1, 2 et 3% en agent réticulant HDDA.

Masse (%) HEMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur
49,25	49,25	1	0,5
48,75	48,75	2	0,5
48,25	48,25	3	0,5

Tableau 2.3 : Liste des différentes formulations photo réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères en fonction de la densité de réticulation.

L'influence de la variation de la concentration du copolymère HEMA/EHA, fait l'objet de la deuxième partie de notre travail. Les proportions en masse du copolymère utilisées sont 1/4, 1/1.5, 1.5/1 et 4/1, tandis que la quantité de l'agent réticulant reste constante (voir tableaux 2.3 et 2.4).

Masse (%) HEMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur
78,80	19,70	1	0,5
59,10	39,40	1	0,5
39,40	59,10	1	0,5
19,70	78,80	1	0,5

Tableau 2.4 : Liste des différentes formulations photo réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères de type isotrope en fonction de la concentration du copolymère.

2.4.3. Dispositifs utilisés dans la préparation des échantillons

La préparation des formulations s'effectue à l'aide d'une pipette, dont le contenu est versé dans des piluliers (figure 2.3.a). La pesée des constituants des formulations est effectuée à l'aide d'une balance de précision (figure 2.3.b).



Figure 2.3.a : Pilulier

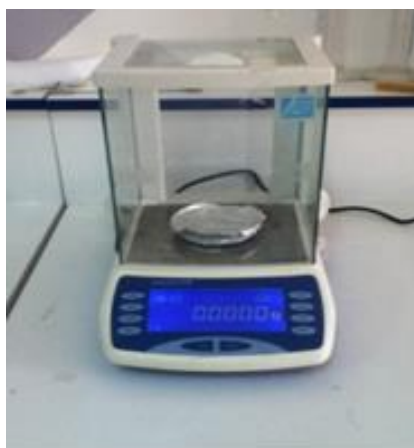


Figure 2.3.b : Balance de précision



Figure 2.3.c : Agitateur mécanique

Figure 2.3 : Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges de copolymères.

Pour empêcher l'évaporation des monomères et ainsi obtenir une variation de la composition du mélange, les piluliers contenant les mélanges ainsi obtenus sont enrobés d'une couche de para-film. Ensuite, ces piluliers sont enveloppés de papier aluminium pour les protéger de la lumière qui risque de déclencher une photo polymérisation précoce. Enfin, ces piluliers sont mis sur un agitateur pendant une journée pour obtenir une solution homogène (figure 2.3.c).

Après agitation des mélanges précurseurs, on verse une petite quantité de la solution préparée dans des moules (portes échantillons). On procède ensuite à une pesée de la solution. L'échantillon est placé dans le boîtier sous atmosphère inerte, puis enveloppé par un cache qui le protège de la lumière, afin d'éviter un déclenchement d'une polymérisation précoce qui est due à la lumière UV. Après cinq minutes, l'échantillon est placé sous la lampe UV afin de procéder à l'étape de photo polymérisation. Les réseaux de copolymère ainsi obtenus sont représentés ci-dessous (figure 2.4).



Figure 2.4 : Réseaux de copolymères élaborés par photo polymérisation (pastilles).

2.5. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR)

2.5.1. Introduction

La technique infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une molécule [29-30]. Cette technique est utilisée pour obtenir les spectres d'absorption,

d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge, d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration. On peut ainsi faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule en déterminant l'ensemble des groupements chimiques qui la constituent [31].

Le spectromètre infrarouge utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est le modèle Agilent Technologies – Cary 640 FTIR (Figure 2.5).



Figure 2.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

2.5.2. Principe

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. En particulier, cette technique est très utilisée pour la caractérisation des polymères [32-33].

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau [34-35]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2,5-25 micromètres) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépend également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité (dipôles) des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

2.6 Réflectance totale atténuée (ATR)

2.6.1 Introduction

Le réflectance totale atténuée (ATR) est un accessoire de la spectroscopie infrarouge (FTIR), et est un outil qui a fait ses preuves dans diverses applications [36]. Cette technique est capable de sonder in situ des couches uniques ou multiples d'espèces adsorbées, déposées à une interface solide ou liquide [36-37]. C'est la raison pour laquelle ATR-FTIR a été mise en œuvre dans diverses études biologiques afin de sonder les réactions chimiques et la structure à l'interface solide ou liquide.

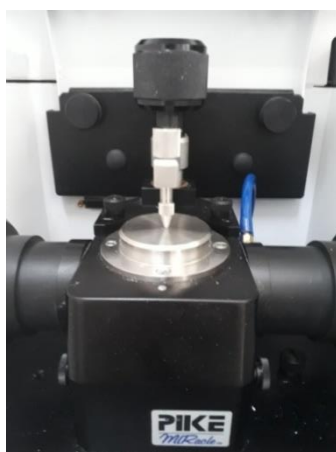


Figure 2.6 : Accessoire réflectance totale atténuée (ATR)

2.6.2 Principe

Le principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe ou diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres, ce qui fournit donc une information de surface. Ceci est particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs (sans dilution dans une matrice KBr) puisque le risque de voir les pics saturés est très faible. De plus, aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre "classique" en transmission. L'ATR est une technique très reproductible qui se prête notamment très bien à l'analyse quantitative et qui est particulièrement adaptée pour l'analyse de poudres pures, et surtout de liquides, de produits pâteux et de films. Il est possible de réaliser des mesures en appliquant une pression contrôlée [38].

Cette technique nécessite peu ou pas de préparation de l'échantillon. De plus, ne pas être destructif, il peut être utilisé dans tous les cas exigeant que l'échantillon reste intacte, comme dans le cas des découvertes archéologiques, des œuvres d'art, et dans le domaine médico-légal. Il est également possible de suivre les réactions chimiques au cours de leur déroulement sans perturber le système (il n'est pas nécessaire d'effectuer des retraits) [39].

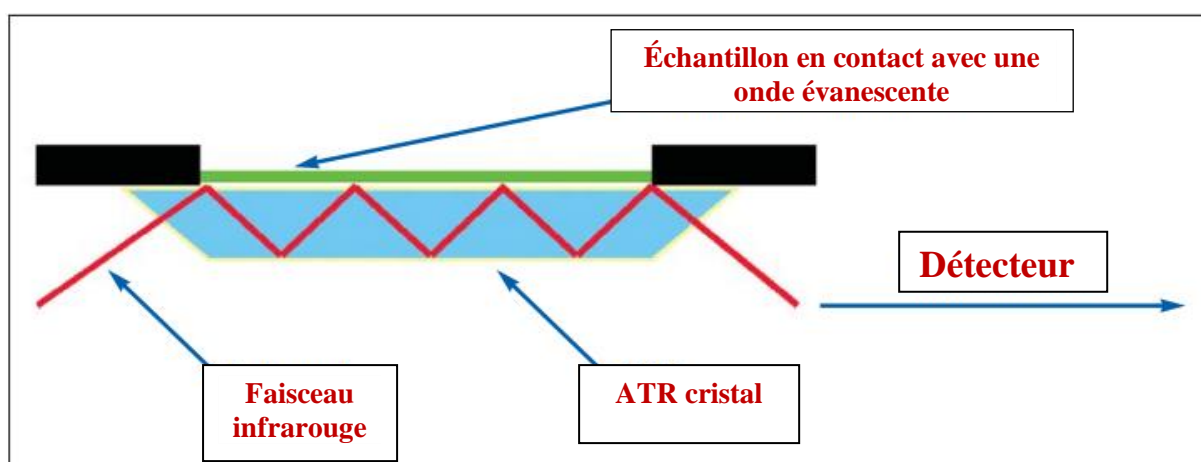


Figure 2.7 : Système ATR à réflexion multiple

2.7 Analyse des spectres infrarouges obtenus par réflectance totale atténuée (ATR)

2.7.1 Cas de poly(HEMA) et poly(EHA) seuls

Le spectre FTIR est enregistré pour pouvoir attribuer les bandes d'absorbance de chaque homopolymère, de poly(HEMA) et poly(EHA) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR à ATR, cf. figure 2.6) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration moléculaire.

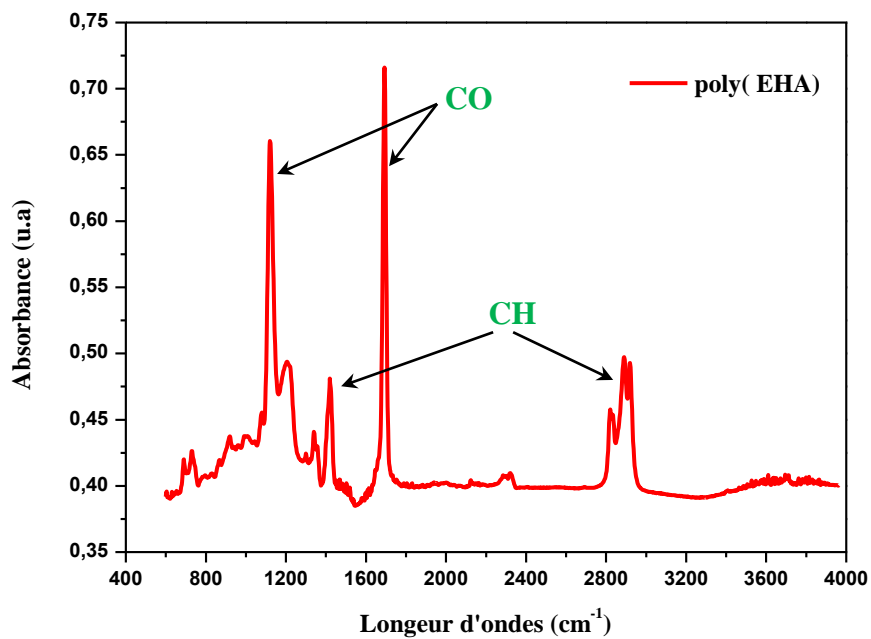


Figure 2.8 : Spectre infrarouge de l'homopolymère poly(EHA).

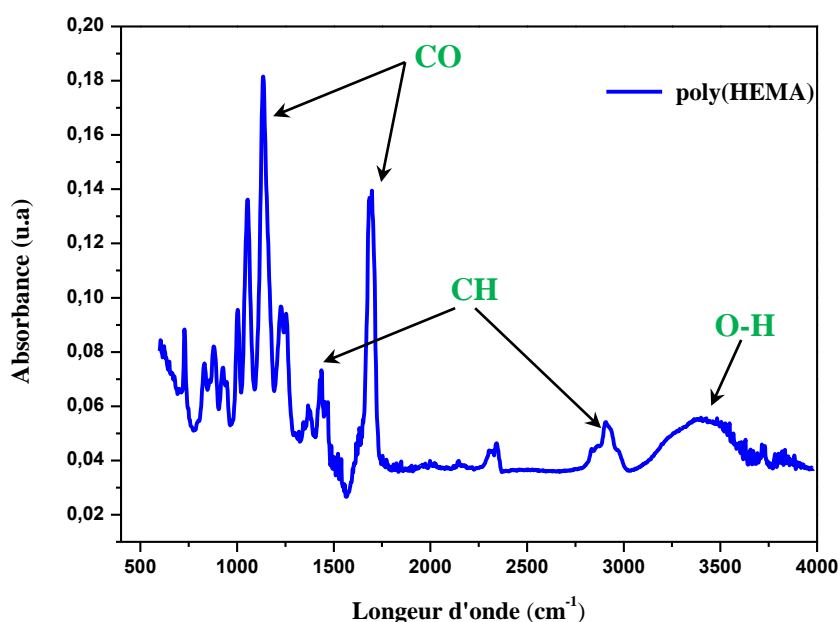


Figure 2.9 : Spectre infrarouge de l'homopolymère poly(HEMA).

ν (cm^{-1})	Nom	Description des vibrations
3400	ν OH	Elongations d'O-H
2970	ν_{asym} CH ₃	Elongation asymétrique de CH ₃
2920	ν_{asym} CH ₂	Elongation asymétrique de CH ₂
2860	ν_{sym} CH ₂	Elongation symétrique de CH ₃
1730	ν C=O	Elongation de C=O acrylique
1450	δ_{asym} CH ₃	Déformation asymétrique de CH ₃
1370	δ_{sym} CH ₃	Déformation symétrique de CH ₃
1110	ν C-O	Elongation de C-O
1060	ν C-C	Elongation du squelette C-C
810 et 1637	ν C=C	Elongation de l'acrylate

Tableaux 2.5 : Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges [40].

Dans le tableau 2.5, nous avons regroupé les principales bandes de vibration IR et leurs attributions pour les spectres obtenus des deux homopolymères. On remarque que les deux réseaux de polymères présentent pratiquement les mêmes bandes caractéristiques aux acrylates (figures 2.8 et 2.9). Deux fortes bandes attribuées aux liaisons CO, d'autres bandes moins fortes attribuées aux liaisons CH et les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} respectivement qui sont spécifiques aux fonctions acrylates et les liaisons C=C. Dans le spectre de l'HEMA (figure 2.9), on remarque l'apparition d'une bande située à 3300 cm^{-1} et qui est attribuée aux liaisons OH.

La figure 2.10 illustre le spectre infrarouge des deux homopolymères poly(HEMA) et poly(EHA) avec le copolymère poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) pour pouvoir comparer les bandes d'absorption dans le cas du polymère seul et celui du copolymère.

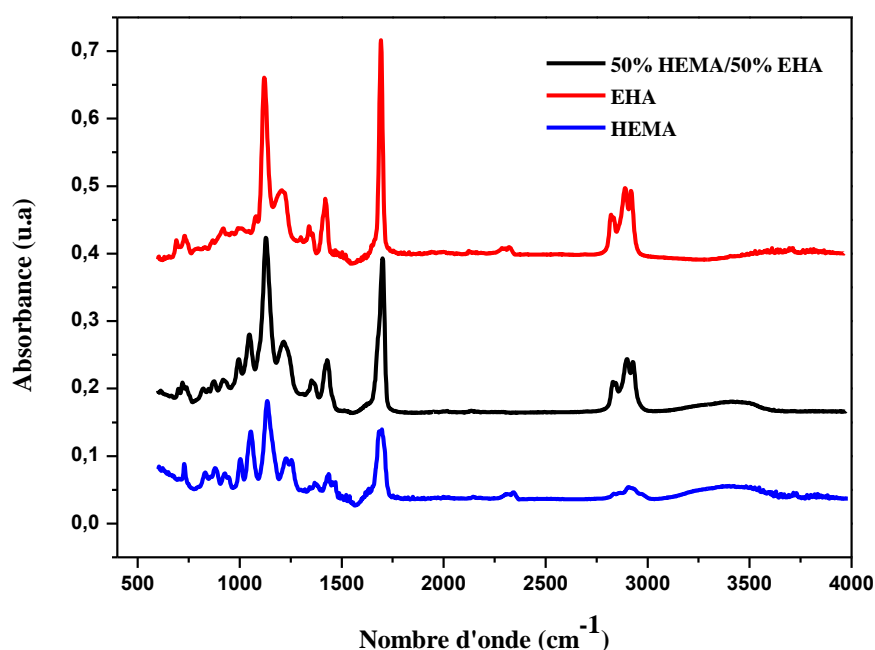


Figure 2.10 : Spectre infrarouge des deux homopolymères poly(HEMA) et poly(EHA) et du copolymère poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA).

En comparant ces trois courbes, on observe qu'il existe des changements sur les bandes d'absorbance et leur intensité. On remarque que les liaisons CH et CO sont plus fortes dans le cas du poly(EHA), que dans le poly(HEMA). Donc, dans le cas du copolymère on observe une valeur résultante des deux homopolymères.

En plus, l'apparition de la bande OH dans ce spectre confirme bien la présence des 2 monomères (EHA+HEMA), ce qui vérifie bien la copolymérisation.

En outre, la bande qui correspond à la double liaison C=C disparaît complètement dans ce spectre, ce qui confirme la conversion de la double liaison C=C en simple liaison C-C. Pour

mieux observer la disparition de la bande correspondante à cette double liaison C=C, on effectue un agrandissement dans la bande 1637 cm^{-1} (voir figure 2.11).

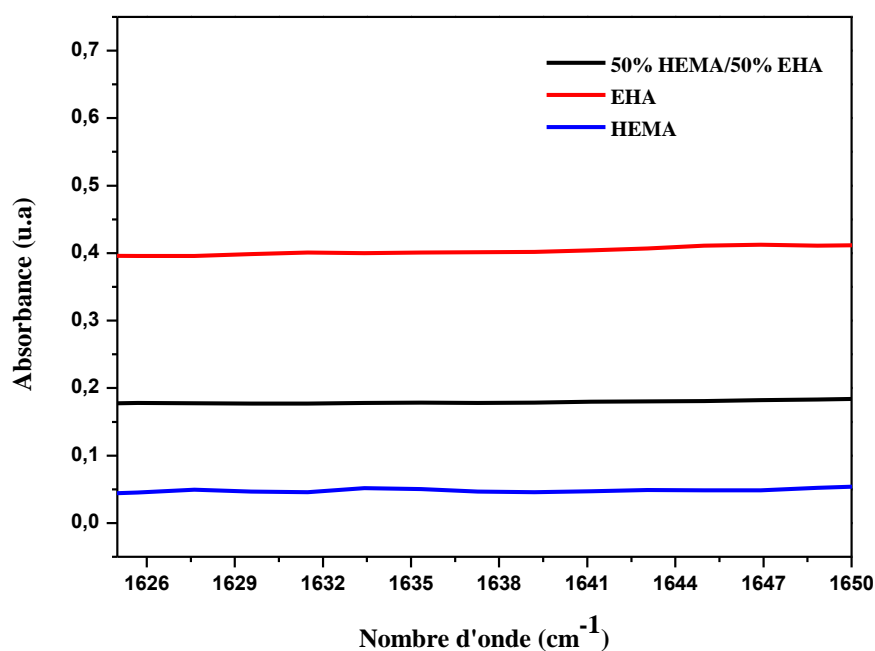


Figure 2.11 : Agrandissement du spectre infrarouge des deux homopolymères poly(HEMA), poly(EHA) et du copolymère poly(50% HEMA/50% EHA/1% HDDA).

3.7.2 Cas du mélange poly(HEMA/EHA/1%, 2% et 3% HDDA)

Dans le but d'étudier l'influence de l'agent réticulant sur les bandes d'absorbance, nous représentons sur la figure 2.12 les spectres infrarouge du mélange poly(50%HEMA/50%EHA) réticulé à 1%, 2% et 3% HDDA. On observe que les bandes d'absorbance sont les mêmes dans les trois mélanges, la seule différence existe dans la bande (3200-3400) qui correspond à la liaison O-H. On remarque que dans cette bande, l'intensité augmente en fonction de l'agent réticulant. Donc on peut dire que la liaison OH est liée étroitement à la densité de réticulation. Plus la densité de réticulation augmente, et plus l'intensité de la bande correspondante à OH augmente.

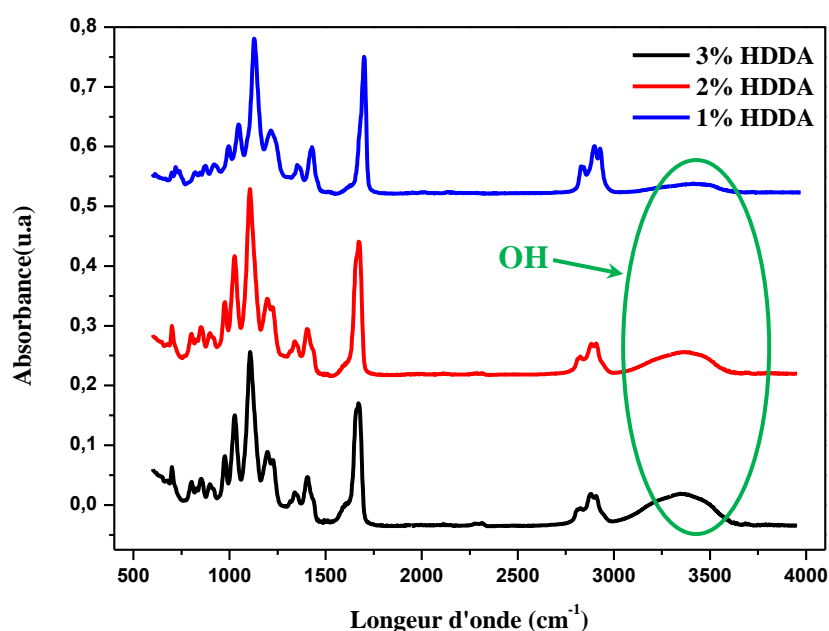


Figure 2.12 : Spectre infrarouge du réseau poly(50%HEMA/50%EHA) réticulé à 1%, 2% et 3% HDDA.

2.8. Suivi de cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

2.8.1. Suivi de la cinétique de polymérisation

2.8.1.1. Cas du système poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA)

Pour le mélange poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA), nous avons utilisé trois différents pourcentages d'agent réticulant HDDA, qui sont 1, 2 et 3%. Le but de cette partie de travail est d'étudier l'influence de la densité de réticulation sur le taux de conversion des monomères en un réseau solide, afin d'éviter la présence de monomères ou d'oligomères qui resteront piégés dans la matrice copolymère.

- Cas de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA)

La figure 2.13 représente le spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée. Les spectres infrarouge sont relevés entre $t = 0$ et $t = 45$ minutes, c'est-à-dire jusqu'à la conversion quasi-totale des monomères présents dans la solution initiale en un réseau.

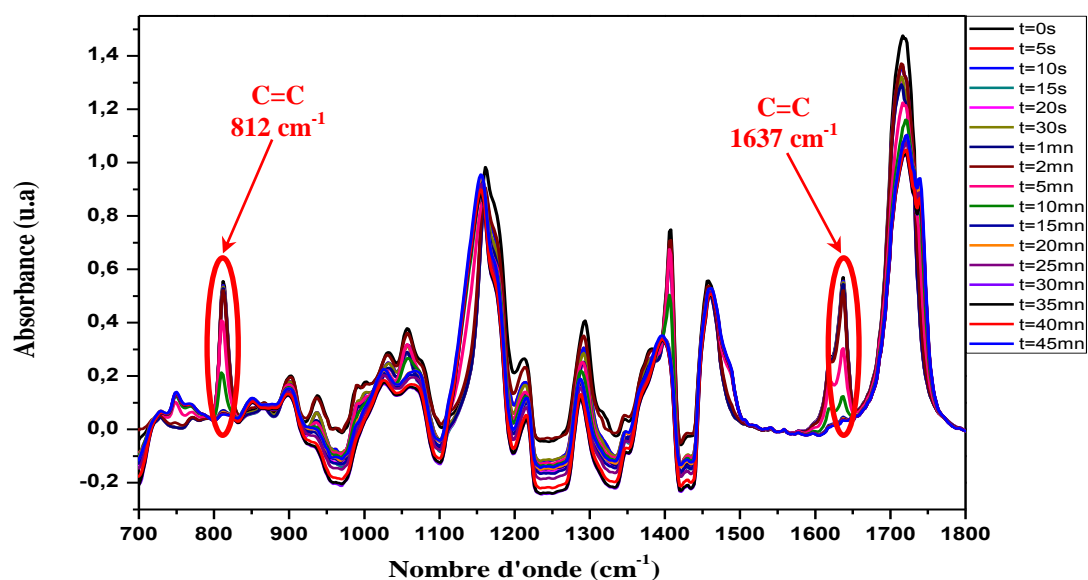


Figure 2.13 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de poly(50% HEMA/50% EHA/1% HDDA) dans la bande 700-1800 cm^{-1} .

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 secondes pendant une minute, puis toutes les 5 minutes jusqu'à 45 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 1800 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 812 et à 1637 cm^{-1} .

Les figures 2.14 et 2.15 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1} respectivement.

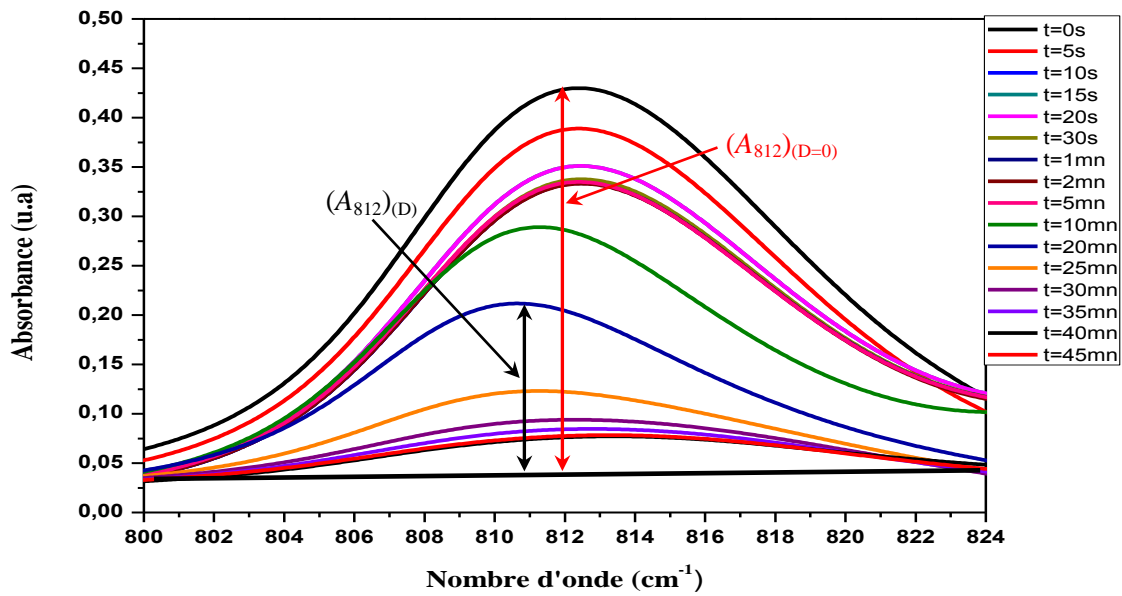


Figure 2.14 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HEMA/EHA/1% HDDA) à 812 cm^{-1} .

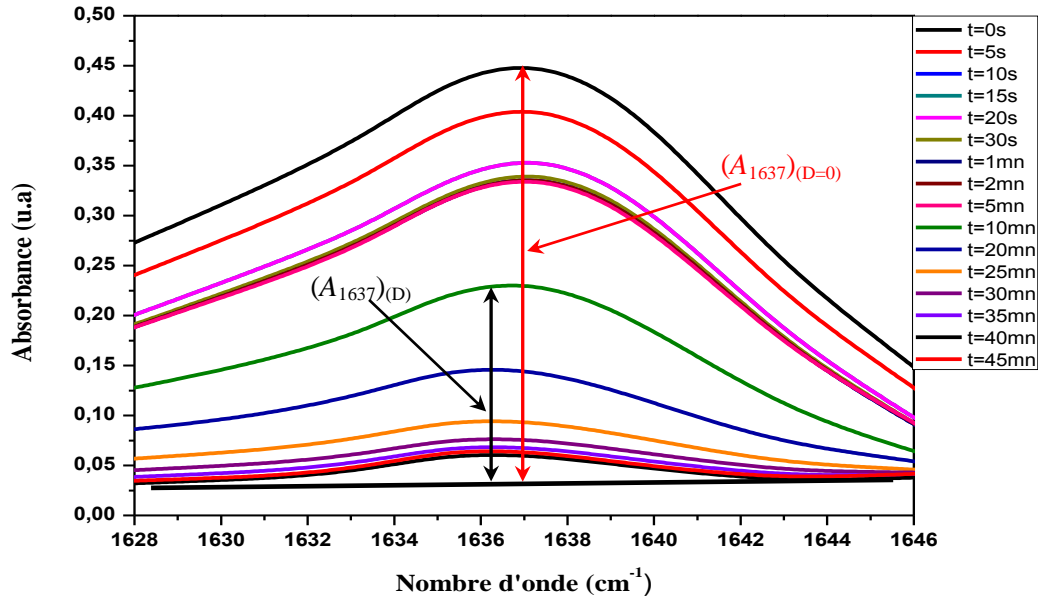


Figure 2.15 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HEMA/EHA/1% HDDA) à 1637 cm^{-1} .

Il apparaît clairement, dans les deux cas de figure, que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet. Cette diminution

représente la progression de la conversion de la double liaison vinylique [C=C] en [C-C] lors de la réaction de photo polymérisation au bout de 45 minutes.

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

$$\tau(\%) = 100 * \left(1 - \frac{(A_{(812)})_D}{(A_{(812)})_{D=0}} \right)$$

Dans le cas du mélange poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), le taux de conversion des fonctions acryliques obtenu pour les deux bandes à 812 et à 1637 cm^{-1} est de 98%, indiquant que la conversion est quasi-totale.

Par ailleurs, l'analyse de la décroissance du pic d'absorbance montre qu'entre 0 et 20 secondes, la conversion est rapide, suivi d'une autre plus lente, entre 30s et 5min. Entre 5 et 25min, apparait une cinétique plus rapide que la première. Enfin, entre 30 et 45min, la conversion devient beaucoup moins rapide. Ce phénomène s'explique du fait qu'en début de la photo polymérisation, toute la surface du mélange est exposée au rayonnement UV. Ensuite, dès que la surface devient solide, les UV pénètrent cette dernière plus longtemps. Le taux de conversion obtenu dans ce cas-là est de 98%, indiquant ainsi une conversion quasi-totale.

- **Cas de poly(50%HEMA/50%EHA/2%HDDA)**

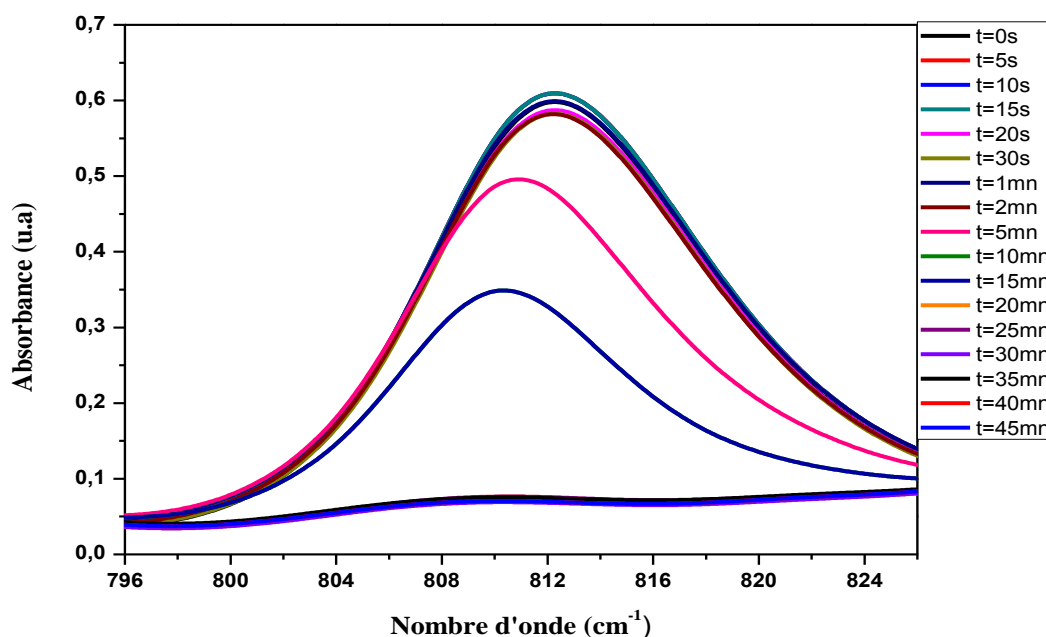


Figure 2.16: Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HEMA/EHA/2%HDDA) à 812 cm^{-1} .

Dans le cas de poly(50%HEMA/50%EHA/2%HDDA), nous avons choisi seulement la bande 812 cm^{-1} . La figure 2.16 représente un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour cette bande. Le taux de conversion obtenu dans ce cas-là est de 98%, indiquant ainsi une conversion quasi-totale.

- **Cas de poly(50%HEMA/50%EHA/3%HDDA)**

La figure 2.17 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange poly(50%HEMA/50%EHA/3%HDDA). Le taux de conversion obtenu est de 99%, indiquant une conversion quasi-total des monomères.

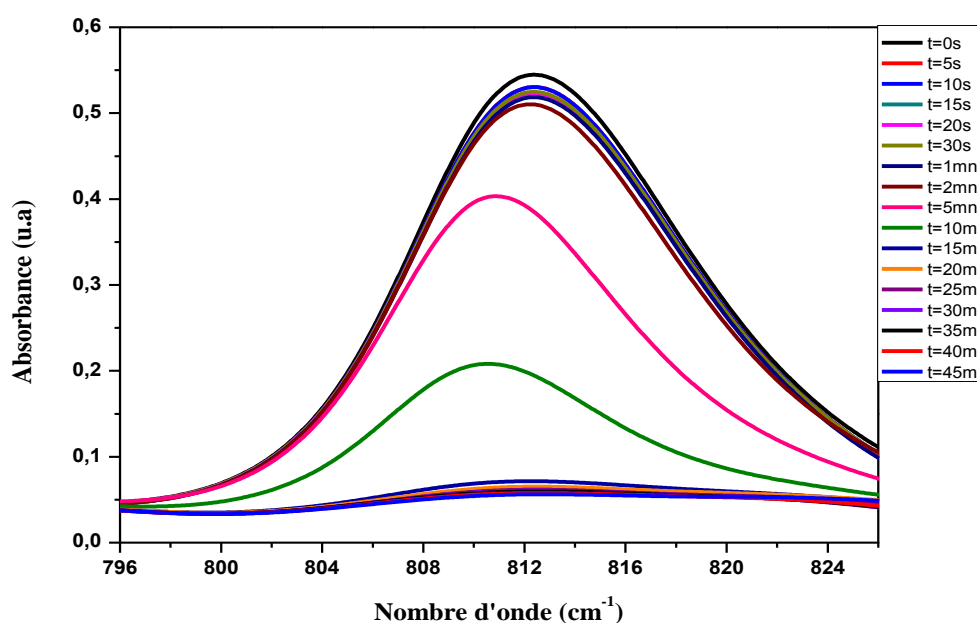


Figure 2.17: Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HEMA/EHA/3%HDDA) à 812 cm^{-1} .

D'après ces résultats, on constate que lorsque la concentration en agent réticulant augmente, le taux de conversion augmente en fonction du temps.

Pour mieux vérifier l'effet de la concentration sur le temps de conversion, nous avons représenté ce phénomène en illustrant les courbes de cinétique de conversion des réseaux de poly(50%HEMA /50%EHA) réticulé à 1%, 2% et 3%HDDA en fonction du temps pour les trois différentes concentrations. On constate clairement que la conversion est rapide jusqu'à 5 mn, ensuite elle devient plus lente pour les trois réseaux réticulés à 1%, 2% et 3%HDDA. D'après la figure 2.18, le phénomène est identique pour les trois réseaux.

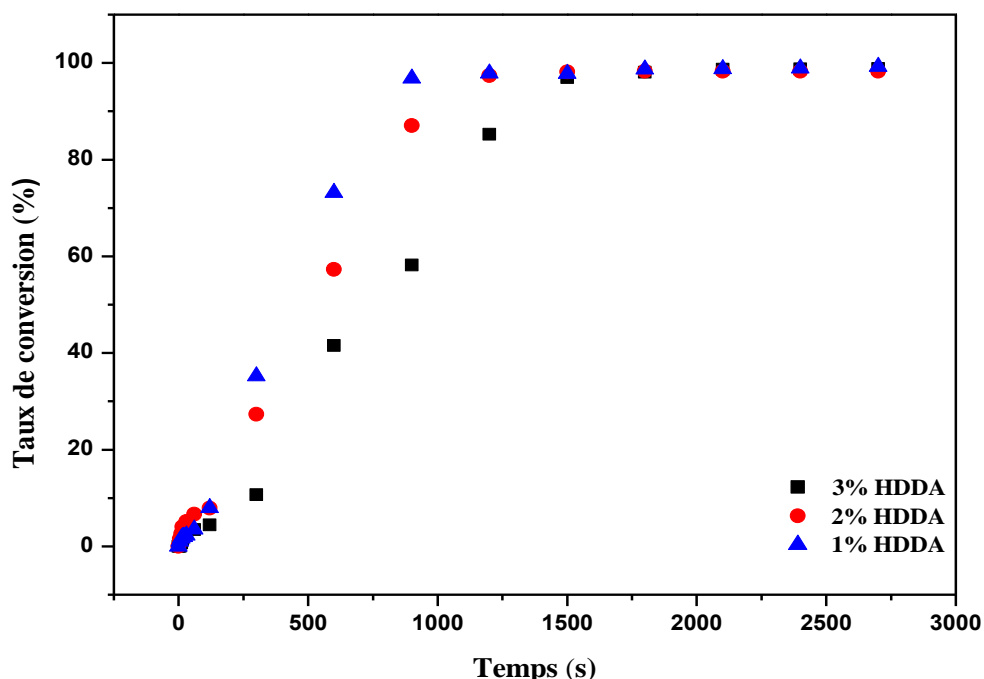


Figure 2.18 : Taux de conversion des réseaux de poly(50% HEMA/50% EHA) réticulés à 1%, 2% et 3% HDDDA en fonction du temps à 810 cm^{-1} .

En comparant ces trois réseaux, on observe que le réseau réticulé à 1% HDDDA se polymérise rapidement par rapport aux deux autres réseaux réticulés à 2% et 3% HDDDA, ce qui est plus logique, puisque ce dernier possède moins de nœuds de réticulation, donc une cinétique de conversion plus rapide. Par contre, le réseau réticulé à 3% HDDDA possède le temps le plus lent par rapport aux deux autres réseaux, ceci est dû au nombre de nœuds de réticulation plus élevé que les deux autres réseaux.

Le réseau réticulé à 1% HDDDA atteint son taux de conversion maximum au bout de 15 mn, alors que le réseau réticulé à 2% HDDDA l'atteint à 20 mn. Enfin, le réseau le plus dense, c'est-à-dire celui réticulé à 3% HDDDA obtient son taux de conversion maximum au bout de 25 mn. Ce phénomène s'explique du fait que le rayonnement UV arrive en surface, d'où le déclenchement de la photo polymérisation en cette zone. Comme le réseau réticulé à 1% HDDDA possède le plus faible nombre de nœuds de réticulation, donc une distance inter-réticulaire plus grande, le rayonnement UV peut alors atteindre facilement les zones en-dessous de la surface, d'où une polymérisation plus rapide. Contrairement, le réseau réticulé à 3% HDDDA possède le nombre de nœuds le plus élevé, donc une distance inter-réticulaire la plus faible qui gêne le passage des UV en profondeur et donc une polymérisation plus lente. Par ailleurs, le taux de conversion au bout de 45 min des trois réseaux réticulés à 1, 2 et 3% HDDDA est de 97, 98 et 99% respectivement, indiquant une quasi-totalité de la conversion.

2.8.1.4. Cas de système poly(HEMA/EHA/1%HDDA)

Dans le cas du mélange poly(HEMA/EHA/1%HDDA) nous avons utilisé de différents pourcentages de concentration en monomères HEMA et EHA tout en gardant l'agent réticulant constant. Le but de cette partie de travail est d'étudier l'influence de la concentration du copolymère HEMA/EHA sur le taux de conversion des monomères en un réseau solide.

- Cas de poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA)

La figure 2.19 représente le spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA) sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée. Les spectres infrarouge sont relevés entre $t = 0$ et $t = 45$ minutes, c'est-à-dire jusqu'à la conversion totale des monomères présents dans la solution initiale en un réseau solide.

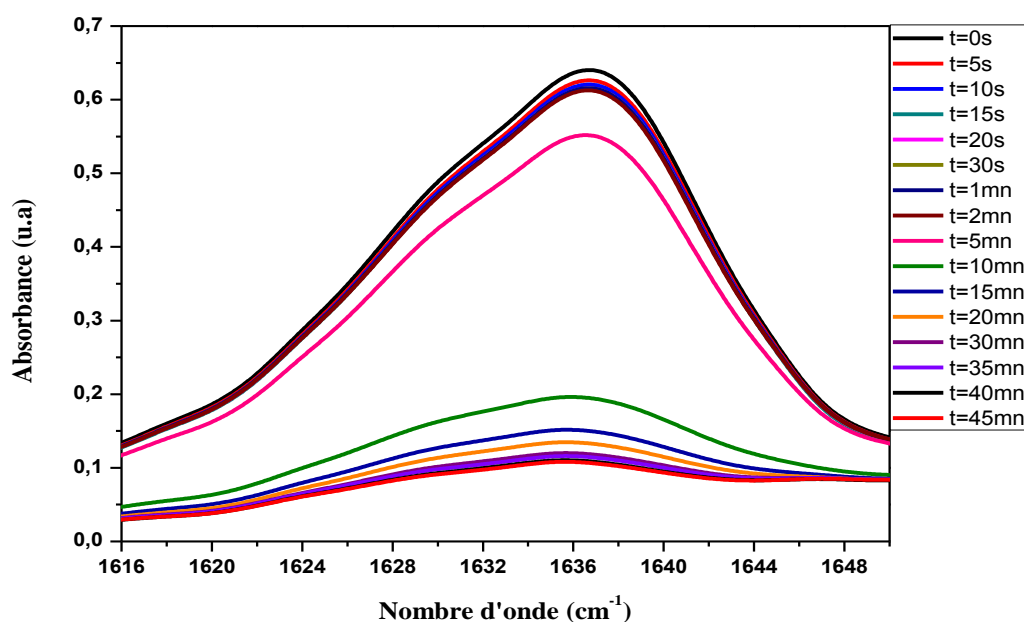


Figure 2.19 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA) à 1637 cm^{-1} .

Le taux de conversion obtenu dans ce cas-là est de 95%, indiquant que le taux de conversion est légèrement plus faible que celui du réseau précédent de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA). Donc on peut dire que la variation de la concentration du copolymère HEMA/EHA influe sur le phénomène de photo polymérisation.

• Cas de poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA)

Dans le cas suivant, nous avons inversé les concentrations des monomères HEMA et EHA pour étudier le comportement du phénomène de photo polymérisation. La figure 2.19 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA). Le taux de conversion ainsi obtenu est de 98%, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation. Le résultat obtenu est identique à celui du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA). On peut conclure que l'augmentation des monomères EHA dans la solution initiale favorise le phénomène de la conversion de la double liaison acrylique.

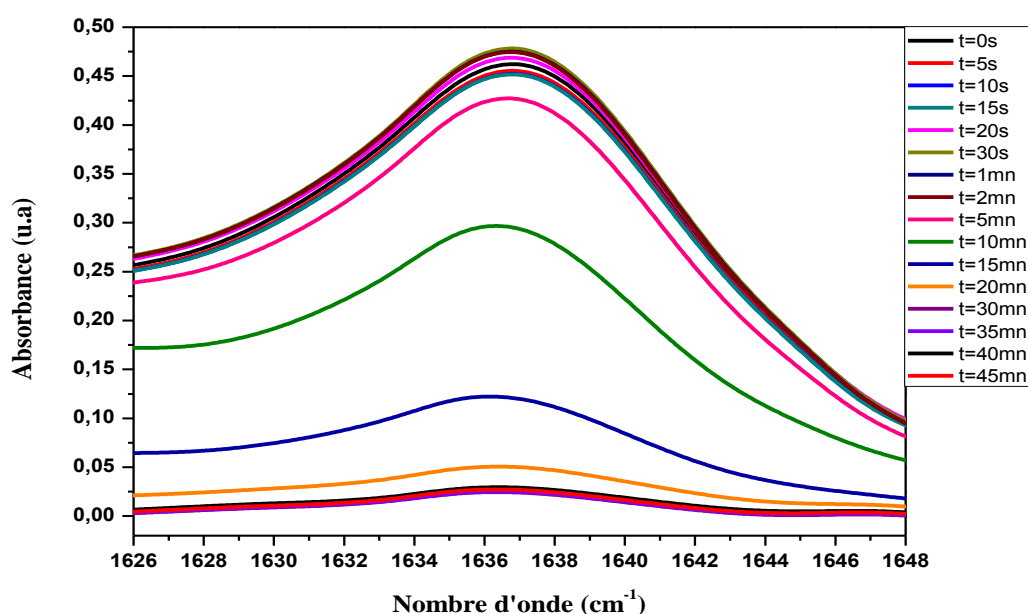


Figure 2.20 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA) à 1637 cm^{-1} .

Pour vérifier l'effet de la concentration sur le temps de conversion, nous avons représenté ce phénomène en illustrant les courbes précédentes de cinétique de conversion des deux réseaux en fonction du temps (voir figure 2.21). On constate clairement que la conversion est rapide jusqu'à 5 mn, ensuite elle devient plus lente pour les deux réseaux.

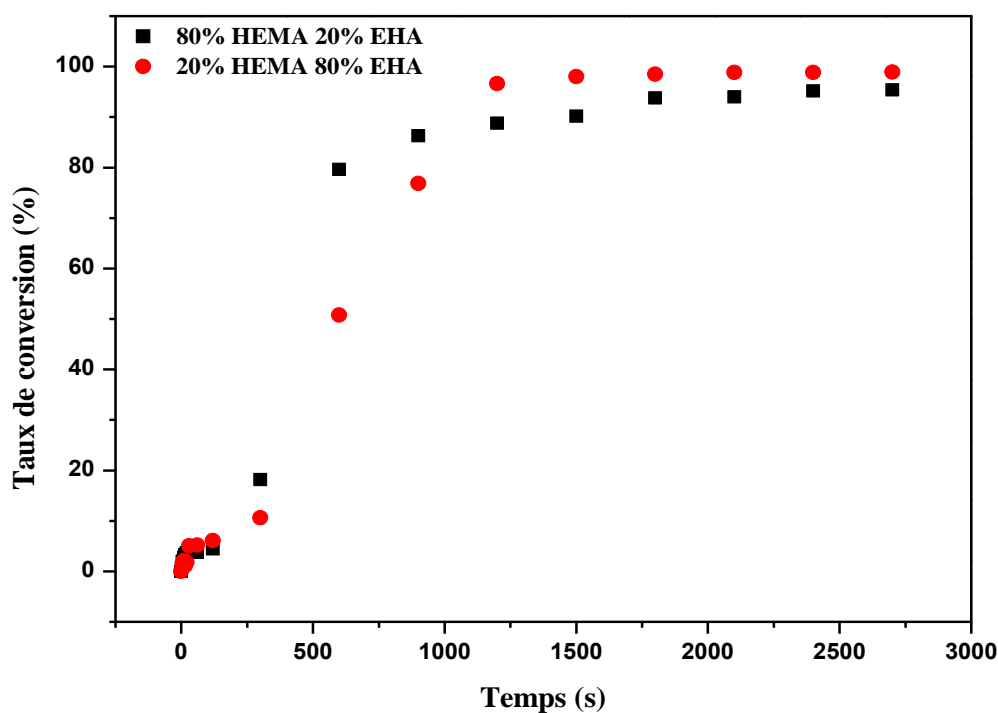


Figure 2.21 : Taux de conversion des mélanges poly((80% HEMA/20% EHA/1% HDDA) et poly(20% HEMA/80% EHA/1% HDDA) en fonction de temps à 1637 cm⁻¹.

Entre 5 et 15 mn, le réseau réticulé poly((80% HEMA/20% EHA/1% HDDA) se polymérise rapidement en fonction du temps par rapport au réseau réticulé poly((20% HEMA/80% EHA/1% HDDA). Par contre, entre 20 et 45 mn, le phénomène inverse est observé. Par ailleurs, le réseau réticulé poly(20% HEMA/80% EHA/1% HDDA) atteint le plateau avec une conversion quasi complète au bout de 35 mn, alors que le réseau réticulé poly(80% HEMA/20% EHA/1% HDDA) atteint son plateau vers 45 mn.

- **Cas de poly(60% HEMA/40% EHA/1% HDDA)**

Pour vérifier nos résultats, nous avons varié la concentration des monomères HEMA et EHA en choisissant les mélanges poly(60% HEMA/40% EHA/1% HDDA) et poly(40% HEMA/60% EHA/1% HDDA). La figure 2.22 représente un agrandissement de la courbe de suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive poly(60% HEMA/40% EHA/1% HDDA) sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour la bande 812 cm⁻¹. Le taux de conversion obtenu dans ce cas-là est de 96,45%, indiquant un taux de conversion plus faible que celui des réseaux précédents.

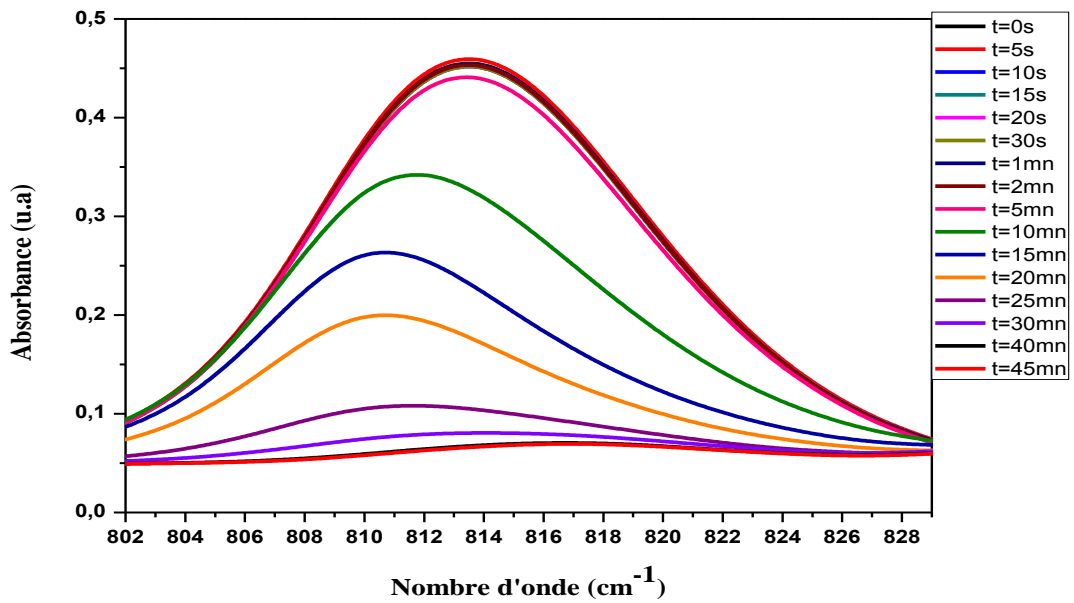


Figure 2.22 : Bande d'absorption du spectre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(60% HEMA/40% EHA/1% HDDA) à 812 cm^{-1} .

- Cas de poly(40% HEMA/60% EHA/1% HDDA)

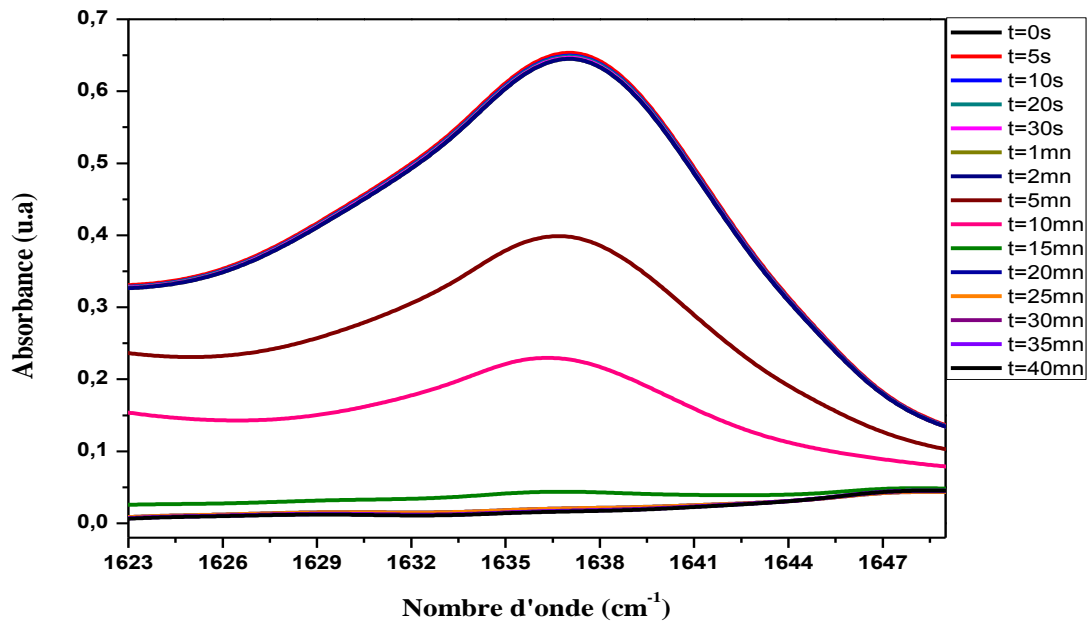


Figure 2.23 : Bande d'absorption du spectre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(40% HEMA/60% EHA/1% HDDA) à 1637 cm^{-1} .

La figure 2.23 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA). On constate que pendant les deux premières minutes, la cinétique de conversion est très lente, de telle sorte que les courbes sont presque superposées. De 2 à 15 min, la cinétique devient très rapide. A partir de 20 min, on observe une cinétique de conversion plus lente. Le taux de conversion obtenu est de 98,81%, indiquant une quasi-totalité de la photo polymérisation.

La figure 2.24 illustre les courbes de cinétique de conversion des réseaux de poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA) et poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA) en fonction du temps pour les deux concentrations différentes. Le même phénomène est observé que celui du cas précédent.

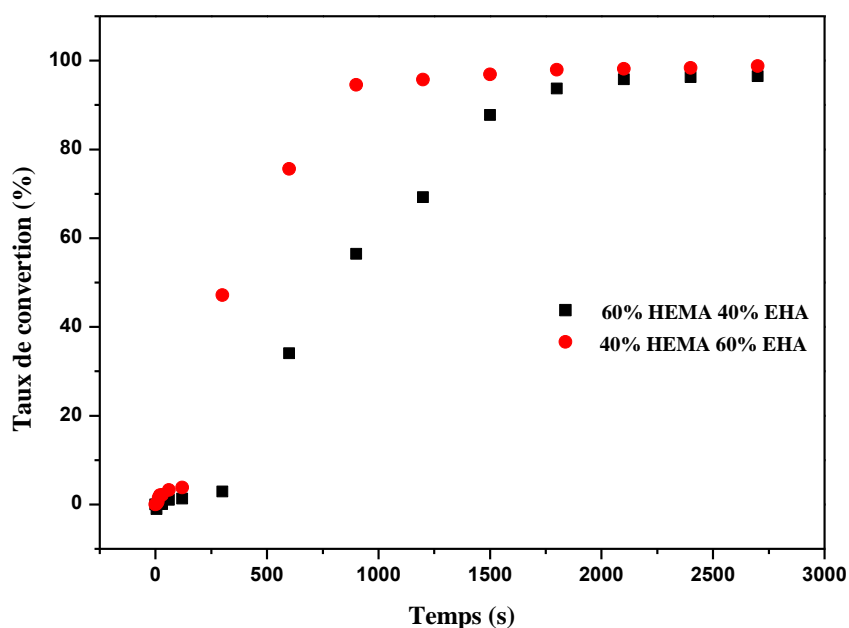


Figure 2.24 : Taux de conversion des réseaux poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA) et poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA) en fonction du temps à 810 cm^{-1} .

On constate qu'entre 5 et 30 mn, le réseau réticulé poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA) se polymérise rapidement en fonction du temps par rapport au réseau réticulé poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA). Au-delà de cette valeur, le comportement des deux réseaux est identique. Le premier réseau atteint son maximum de polymérisation au bout de 25 mn, alors que le second est atteint au bout de 40 mn. Le même phénomène est observé, c'est-à-dire que plus la quantité de monomère EHA augmente, plus le temps de conversion des fonctions acryliques décroît.

Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié le phénomène de photo polymérisation des réseaux de copolymères ploy(HEMA/EHA/HDDA) en agissant sur la densité de réticulation du monomère di-fonctionnel HDDA et sur la concentration des deux monomères monofonctionnels HEMA et EHA. L'étude a montré que le temps de conversion des fonctions acryliques (C=C) dépend étroitement de la concentration en agent réticulant et de celle du copolymère.

Nous pouvons conclure que le taux de conversion des fonctions acryliques augmente d'une part, avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant HDDA et d'autre part, avec l'augmentation de la proportion du monomère monofonctionnel EHA par rapport à celle du monomère HEMA. Le premier résultat provient du fait que le réseau le plus lâche contient moins de monomères di-fonctionnels qui favorisent la formation de la matrice copolymère en un temps plus court. De ce fait, l'espace inter-réticulaire est plus important, qui permet facilement la pénétration du rayonnement UV en profondeur. Le second résultat se déduit du fait que la fonction acrylique du monomère EHA favorise la conversion beaucoup plus que celle du méthacrylate HEMA.

Chapitre 3

Etude bibliographique

Chapitre 3

Cinétique de gonflement et caractérisation par DSC

Avant-propos : Ce chapitre concerne la caractérisation des réseaux de copolymères élaborés par photo polymérisation, dont le protocole expérimental a été décrit dans le chapitre précédent. La première étape porte sur le gonflement de nos réseaux modèles dans les solvants THF et méthanol. Ensuite, une étude thermique par la DSC, en déterminant la Tg de nos réseaux en fonction de la densité de réticulation et de la concentration en HEMA et en EHA sera présentée. Enfin, pour une étude plus approfondie, une caractérisation par MEB a été réalisée afin de comprendre le comportement morphologique en fonction des deux paramètres précédents.

3.1 Introduction

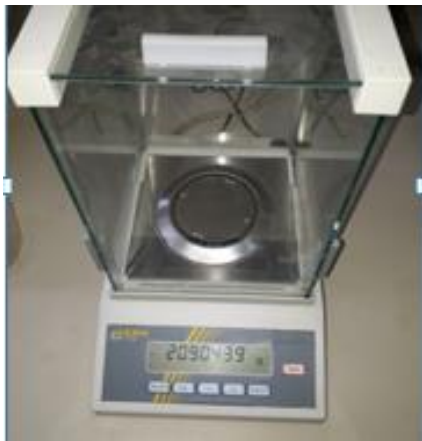
Le processus de gonflement et le suivi de sa cinétique, renseignent sur la capacité d'un polymère réticulé à être gonflé. La masse et l'architecture des réseaux de polymères peuvent varier suite à la pénétration du solvant dans l'échantillon gonflé [41].

Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène d'une grande importance, d'un point de vue théorique [42-43] que pratique [44-45] ; ayant par exemple des applications dans les transferts de masse, les séparations par membrane, l'extraction organique ou le domaine biomédical. Dans le domaine des polymères, le gonflement des réseaux est une méthode standard pour déterminer, d'une part la densité de réticulation des réseaux et d'autre part, le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory [46-47].

3.2. Présentation du mode opératoire

3.2.1. Dispositif utilisé

Pour l'étude de gonflement, nous procédons à une caractérisation par masse. Donc le matériel utilisé consiste en une balance de précision, d'un bécher contenant le solvant et d'un chronomètre (figure 3.1).



3.1.a) Balance de précision



3.1.b) Echantillon sous forme de disque

Figure 3.1: Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de copolymères dans différents solvants

Dans le cas des solvants, nous nous sommes contentés d'utiliser ceux qui étaient disponibles au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen, à savoir, le tétrahydrofurane (THF) et le méthanol.

a) Méthanol :

Le méthanol est un composé chimique de formule CH_3OH , le plus simple des alcools. C'est un liquide polaire, léger, volatil, incolore, inflammable et toxique avec une odeur caractéristique [48].

Le méthanol, comme tout alcool, a plusieurs utilisations. C'est un solvant industriel et est utilisé comme matière première dans la fabrication du formaldéhyde. Le méthanol est également utilisé comme antigel dans les véhicules, le carburant de camping, les solvants pour les encres, les colorants, les résines, les adhésifs, le biocarburant et l'aspartame [49].

b) THF :

Le tétrahydrofurane, appelé souvent et plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique [12]. C'est un liquide incolore, très volatil, d'odeur étherée [14]. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers ($T_{\text{eb}} = 66\text{ °C}$). Il est narcotique et toxique. Il est difficile de le conserver sec, car il est relativement miscible à l'eau [51].

Le THF est utilisé comme solvant des résines et matières plastiques (polychlorure de vinyl, polyéthylène, polystyrène, polyesters, polyuréthanes....), dans les industries des encres, des résines, peintures, vernis et colles et comme solvant d'extraction ou comme milieu réactif des industries pharmaceutiques et comme intermédiaire de synthèse organique.

Le THF est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques. C'est également un bon solvant de nombreuses résines, et particulièrement du polychlorure de vinyl (PVC). Son utilisation dans le collage des tuyauteries en PVC est très fréquente. Au contact de l'oxygène, le THF donne naissance à des produits qui sont des composés non volatils, instables, susceptibles d'exploser sous l'effet d'une augmentation de température et parfois spontanément, lors d'une distillation par exemple [53].

3.2.2. Technique de gonflement utilisée

La technique de gonflement consiste à peser une pastille à sec du réseau de poly(HEMA/EHA/HDDA), puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à une température ambiante ($T = 22\text{ °C}$). Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis on essuie rapidement les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier absorbant. Juste après le séchage de la pastille, on procède à la pesée de cette dernière sur une balance de précision. Ensuite, l'échantillon est remis dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement. Cette procédure doit être très rapide, afin d'éviter le phénomène de dégonflement.

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Protocole expérimental

Les échantillons utilisés sont sous forme de disque (voir figure 3.1.b). Ces derniers sont caractérisés par pesée de la pastille à sec, puis gonflée à un instant donnée ((figure 3.1.a). Les pourcentages en masse (état gonflé / état sec) sont représentés graphiquement en fonction de la nature du solvant, de la densité de réticulation et de la nature de l'agent réticulant.

3.3.2. Mesure du taux de gonflement

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement. Ce paramètre est défini comme étant le rapport du soluté entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial [50], il est défini par la relation suivante :

$$\tau(\%) = 100 * \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right)$$

avec :

τ : Taux de gonflement (%) ;

M_t : La masse du réseau gonflé à l'instant t (g) ;

M_0 : La masse du réseau à l'état initial « état sec » (g).

3.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement

3.3.3.1 Cas du réseau poly(HEMA/EHA/HDDA)

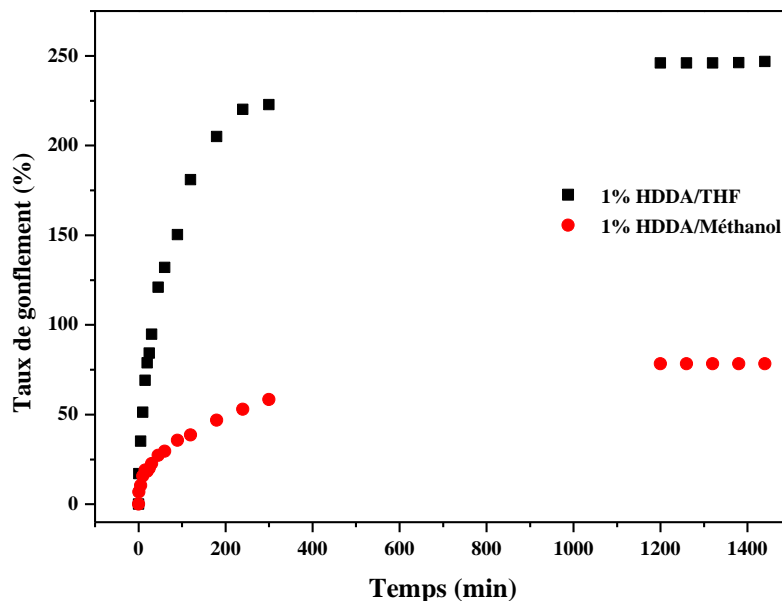


Figure 3.2 : Comportement du gonflement du réseau de poly(50% HEMA/ 50% EHA/1% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

La figure 3.2 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de poly(HEMA/EHA) réticulé à 1% HDDA, à température ambiante ($T = 22^{\circ}\text{C}$), dans les solvants organiques, tels que le THF et le méthanol.

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique, suivie d'un gonflement moins rapide qui tend vers un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau (voir figure 3.2). On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondante au réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), gonflé dans le THF. En conséquence, ce résultat montre que ce réseau présente une miscibilité importante avec les molécules de THF. Par ailleurs, on observe une cinétique de gonflement plus lente dans le méthanol par rapport à celle du THF, indiquant ainsi que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondantes aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement : 246.90% et 78.27%. Ainsi, on peut noter que le THF est un bon solvant pour le réseau poly(50HEMA/50%EHA/1%HDDA), tandis que le méthanol par rapport au THF, est un mauvais solvant.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/2%HDDA), dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédent. Les résultats obtenus sont représentés sur (la figure 3.3).

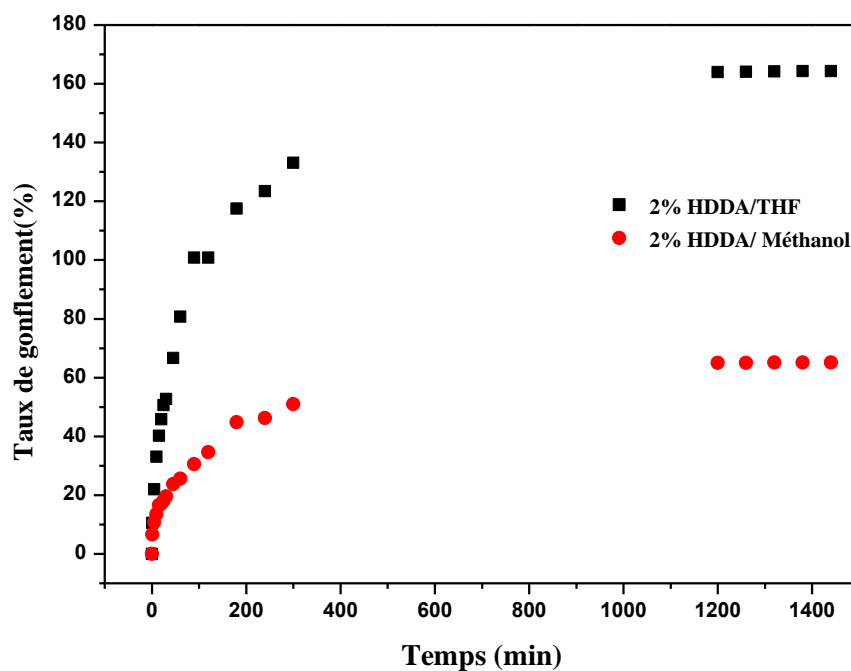


Figure 3.3 : Comportement du gonflement du réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/2%HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 1% HDDA, c'est-à-dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est légèrement réduit par rapport au précédent. Ceci s'explique du fait que le nombre de nœuds de réticulation est légèrement plus élevé que celui du premier réseau, d'où un espace inter-réticulaire moins important conduisant ainsi à un gonflement moins important. Donc, dans ce cas, le THF est toujours un bon solvant, tandis que le méthanol est un mauvais solvant.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondantes aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement : 164.29% et 65.12%. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux est de : THF (82.61%) et méthanol (13.17%). On constate qu'en passant d'une concentration en agent réticulant de 1 à 2%, la variation du taux de gonflement diminue considérablement du bon solvant vers le mauvais solvant.

Ensuite, le réseau poly(50% HEMA/50% EHA) réticulé à 3% HDDA a été étudié, dans les mêmes conditions. Le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles des autres réseaux. Ceci s'explique du fait de l'augmentation du nombre de nœuds de réticulation, d'où un volume libre plus restreint.

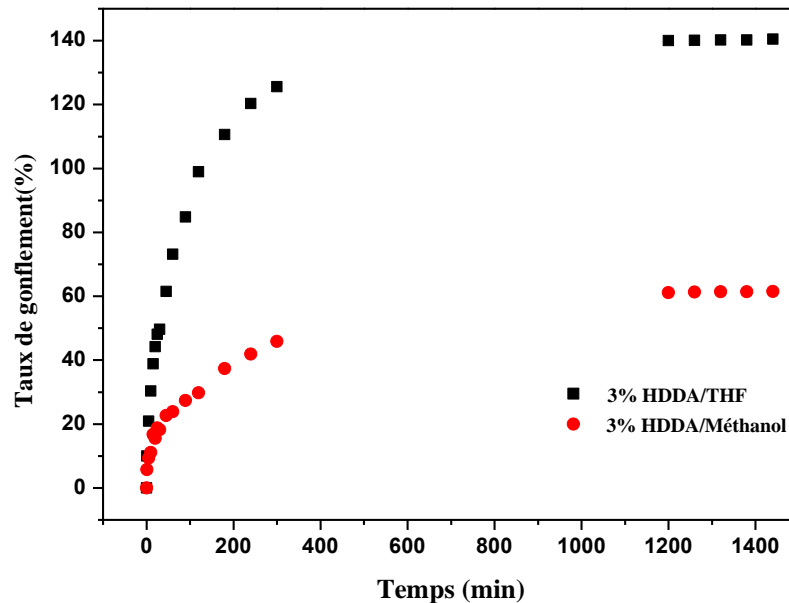


Figure 3.4 : Comportement du gonflement du réseau de poly(50% HEMA/50% EHA/3% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement : 140.44 % et 61.44 %. La différence du taux de gonflement entre les réseaux réticulés à 2 et 3% HDDA est : THF (23.85) et méthanol (3.68). Et entre 1 et 3%, la variation du taux de

gonflement est : THF (106.46) et méthanol (16.83). Ce phénomène est identique à celui du 1 et 2% HDDA. Ceci confirme que pour un bon solvant, dès qu'on diminue la concentration en agent réticulant, le réseau gonfle considérablement, contrairement au mauvais solvant, où la variation du taux de gonflement est faible.

3.3.3.2 Cas du réseau poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA)

Pour étudier l'influence de la nature de solvant sur la variation de la concentration en HEMA/EHA, nous avons utilisé dans ce cas, le réseau poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA) dans les mêmes conditions expérimentales que celles des réseaux précédents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.5.

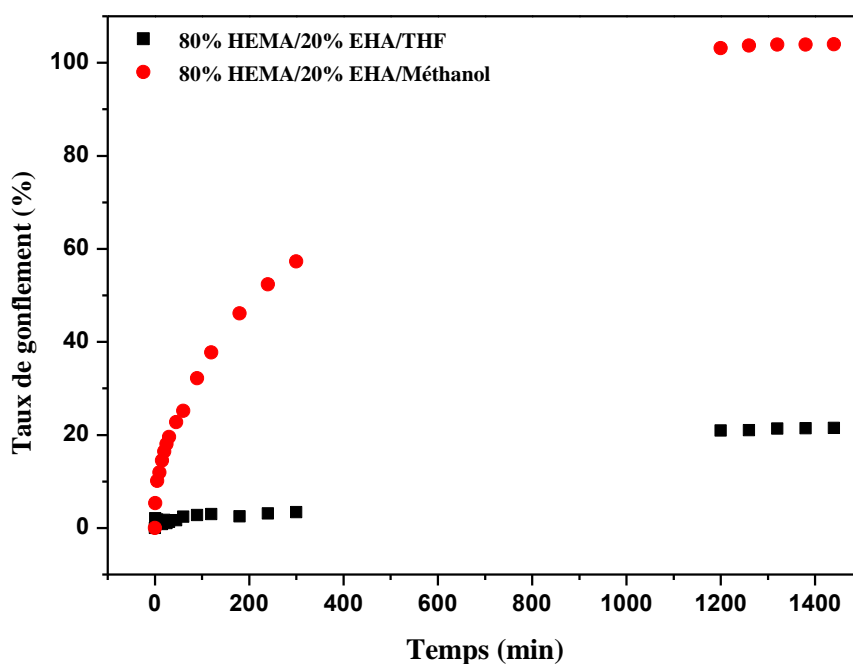


Figure 3.5 : Comportement du gonflement du réseau de poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

On observe clairement que le taux de gonflement du réseau poly(80%HEMA/20%EHA/1%HDDA) gonflé dans le méthanol augmente rapidement en fonction du temps, suivie d'un plateau indiquant une saturation du réseau (gonflement maximum). Par conséquent, le taux de gonflement du même réseau gonflé dans le THF est très faible par rapport à celui du réseau gonflé dans le méthanol. Ce résultat s'explique du fait que ce réseau gonflé dans le méthanol présente une miscibilité importante avec les molécules de méthanol. Par ailleurs, on observe une cinétique de gonflement de ce réseau dans le THF plus lente par rapport à celle dans le méthanol, indiquant que ce dernier présente une faible miscibilité avec ce solvant.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondantes aux courbes expérimentales de cinétique de gonflement dans le méthanol et le THF sont respectivement : 103.99% et 21.51%. Ainsi, on peut noter que le méthanol est un bon solvant pour le réseau 80%HEMA/20%EHA/1%HDDA, tandis que le THF par rapport au méthanol, est un mauvais solvant.

3.3.3.3 Cas du réseau poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA)

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA), dans les mêmes conditions expérimentales que celles des réseaux précédents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.6.

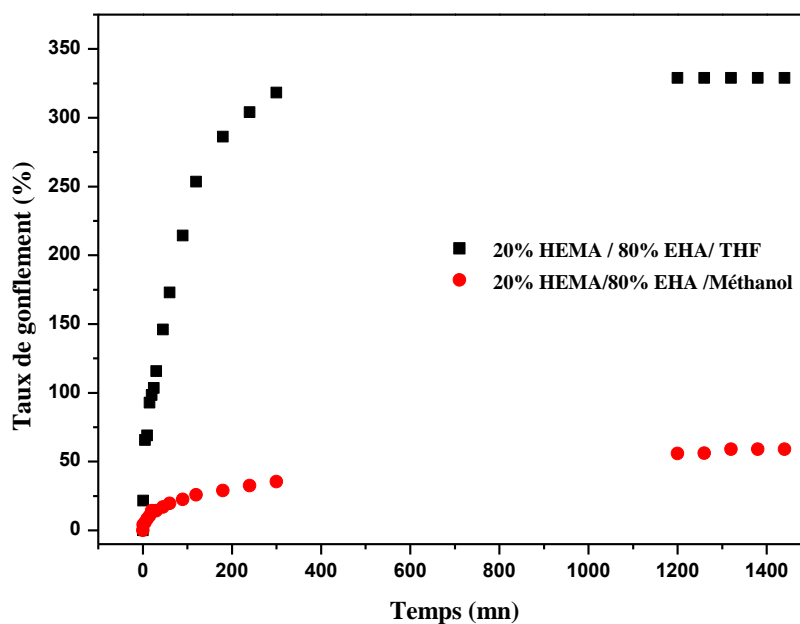


Figure 3.6 : Comportement du gonflement du réseau de poly(20%HEMA/80%EHA/1% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

On observe que le réseau poly(20%HEMA/80%EHA/1%HDDA) gonflé dans le THF possède un taux de gonflement plus important que celui du même réseau gonflé dans le méthanol. Le comportement du gonflement de ce réseau gonflé dans ces deux solvants est complètement inverse à celui du réseau précédent le poly((80%HEMA/20%EHA/1%HDDA).

Le taux de gonflement est légèrement supérieur par rapport au précédent. Donc, dans ce cas, le THF est un bon solvant, tandis que le méthanol est un mauvais solvant.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondantes aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement : 333.82% et 58.99% (figure3.6).

3.3.3.4 Cas du réseau poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA)

La figure 3.7 illustre les courbes de cinétique de gonflement du réseau poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA) gonflé dans les deux solvants organiques THF et méthanol.

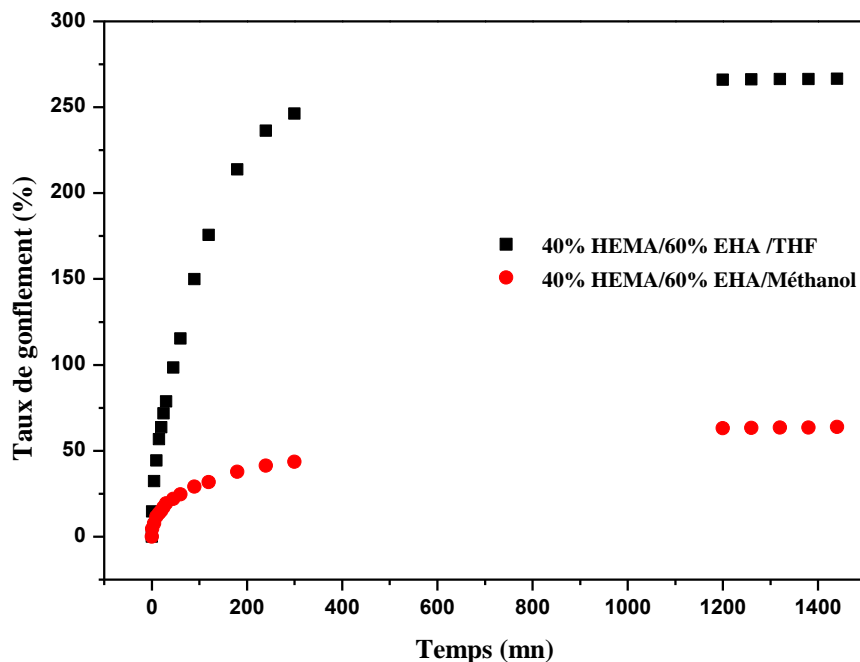


Figure 3.7 : Comportement du gonflement du réseau de poly(40%HEMA/60%EHA/1%HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondante au réseau de poly(40%HEMA/60%EHA) gonflé dans le THF. En conséquence, ce résultat montre que ce réseau présente une miscibilité importante avec les molécules de THF. Par ailleurs, on observe une cinétique de gonflement dans le méthanol plus lente par rapport à celle de THF, indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant

Les valeurs du plateau de saturation correspondantes aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement 266.55% et 63.78% (figure 3.7).

3.3.3.5 Cas du réseau poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA)

Le réseau poly(60%HEMA/40%EHA/1%HDDA) a été étudié, dans les mêmes conditions expérimentales que celles des réseaux précédents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.8. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau

poly(40% HEMA/60% EHA/1% HDDA). Donc, dans ce cas, le THF est un bon solvant, tandis que le méthanol est un mauvais solvant.

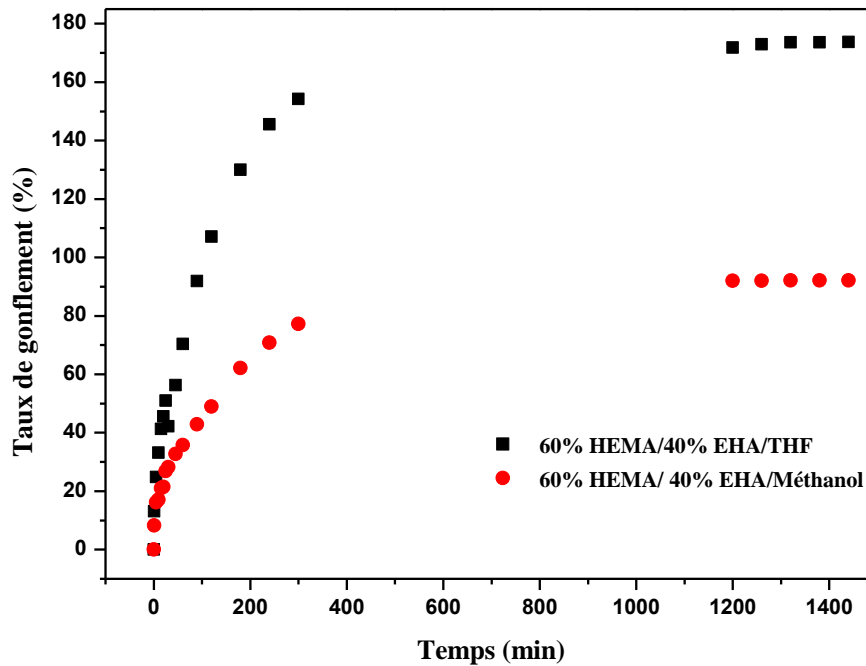


Figure 3.8 : Comportement du gonflement du réseau de poly(60% HEMA/40% EHA/1% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondantes aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le THF et le méthanol sont respectivement : 173.76% et 92.09%.

3.3.4. Etude de l'influence de la concentration en agent réticulent sur la cinétique de gonflement

3.3.4.1 Cas du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA) gonflé dans le THF

La figure 3.9 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de poly(50% HEMA/50% EHA) réticulé à 1, 2 et 3% HDDA dans le THF.

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique pour les trois courbes, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation des trois réseaux (figure 3.9). Le réseau poly(50% HEMA/50% EHA/1% HDDA) présente un plateau supérieur à ceux des deux autres réseaux, car ce dernier possède une meilleure miscibilité avec le solvant par rapport aux deux autres réseaux. Ceci s'explique du fait que ce réseau est plus lâche et contient un espace inter-réticulation plus

important, c'est-à-dire qu'il possède un nombre de nœuds de réticulations réduit (espace entre deux nœuds de réticulation est plus important).

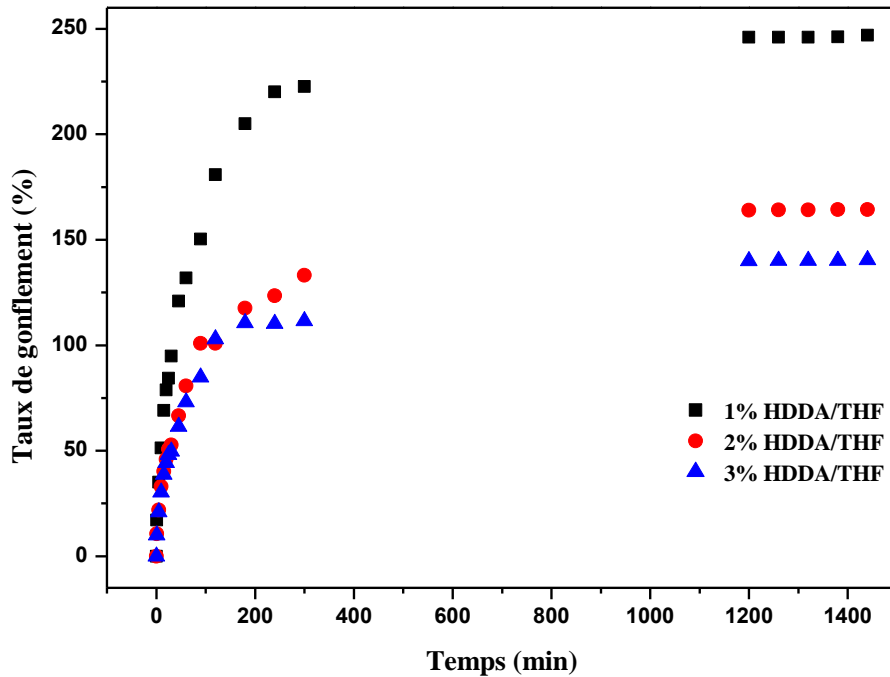


Figure 3.9 : Comportement du gonflement du réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans le THF.

Par ailleurs, les deux autres réseaux présentent un gonflement moins important que le précédent, avec une petite différence entre eux (espace inter-réticulation réduit).

3.3.4.2 Cas du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/HDDA) gonflé dans le méthanol

Par ailleurs, nous avons étudié les mêmes réseaux gonflés dans le méthanol et ce pour une comparaison avec les systèmes précédents, dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.11. Le comportement du gonflement est identique à ceux des premiers réseaux dans le THF. La différence du taux de gonflement entre ces trois réseaux gonflés dans ces deux solvants est : 1%HDDA (168.63%), 2%HDDA (99.2%) et 3%HDDA (79%). On constate que, seul dans le cas où le réseau est plus lâche où la variation est importante.

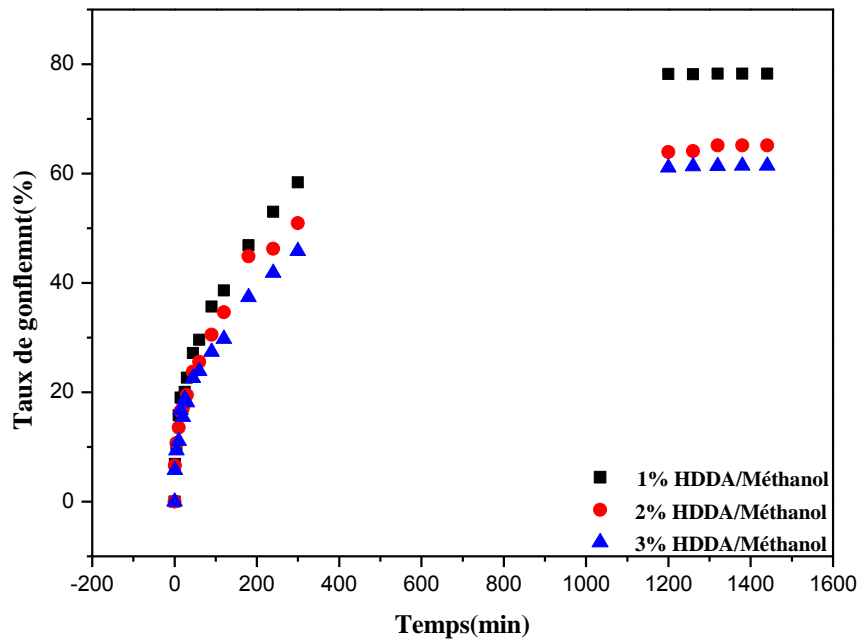


Figure 3.10 : Comportement du gonflement du réseau de poly(50% HEMA/50% EHA/HDDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans le méthanol.

3.3.5. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement

Dans le cas du mélange poly(HEMA/EHA/1%HDDA), nous avons utilisé différents pourcentages de concentrations en HEMA et EHA en gardant l'agent réticulant constant et égal à 1% HDDA. Le but de cette partie de travail est d'étudier l'influence de la concentration des monomères HEMA et EHA sur la cinétique de gonflement.

3.3.5.1 Cas du système poly(HEMA/EHA/1%HDDA) gonflé dans le THF

Pour expliquer l'effet de la concentration sur le taux de gonflement, nous avons représenté ce phénomène en illustrant les courbes de cinétique de gonflement des réseaux avec des concentrations inverses poly(80% HEMA/20% EHA/1% HDDA) et poly(20% HEMA/80% EHA/1% HDDA) en fonction du temps (voir figure 2.11).

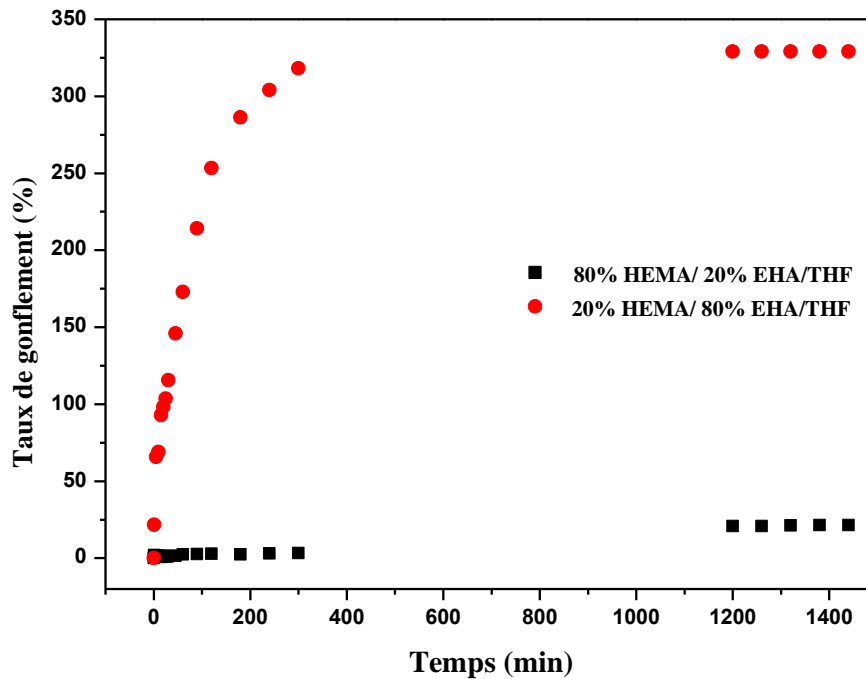


Figure 3.11 : Comportement du gonflement des réseaux poly(80% HEMA/20% EHA) et poly(20% HEMA/80% EHA) en fonction du temps gonflé dans le THF.

On observe une augmentation rapide du taux de gonflement du réseau poly(20% HEMA/80% EHA) au début de la cinétique, suivi d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant. Par conséquent, le taux de gonflement du réseau poly(80% HEMA/20% EHA) est très faible par rapport à celui du poly(20% HEMA/80% EHA). A titre comparatif, ce réseau ne gonfle presque pas dans le THF.

Le réseau poly(20% HEMA/80% EHA/1% HDDA) présente un gonflement important par rapport au réseau poly(80% HEMA/20% EHA/1% HDDA) dans le THF. Ceci s'explique du fait que ce réseau est plus lâche et plus compatible avec le solvant THF.

La figure 3.12 représente la courbe de cinétique de gonflement de deux réseaux à des concentrations inverses poly(60% HEMA/40% EHA) et poly(40% HEMA/60% EHA). Ces deux réseaux ont été étudiés, dans les mêmes conditions expérimentales et le même phénomène a été observé.

Le réseau poly(40% HEMA/60% EHA) présente un plateau supérieur par rapport à celui du réseau poly(60% HEMA/40% EHA). Ceci s'explique du fait que ce réseau est plus lâche que l'autre et qu'il est plus miscible dans le THF.

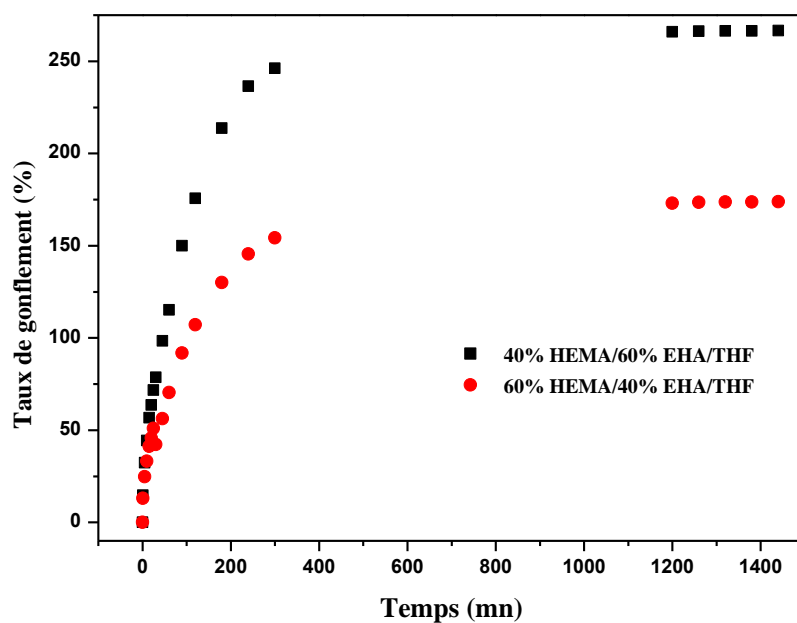


Figure 3.12 : Comportement du gonflement des réseaux poly(40% HEMA/60% EHA) et poly(60% HEMA/40% EHA) en fonction du temps gonflé dans le THF.

3.3.5.2 Cas du système poly(HEMA/EHA/1% HDDA) gonflé dans le Méthanol

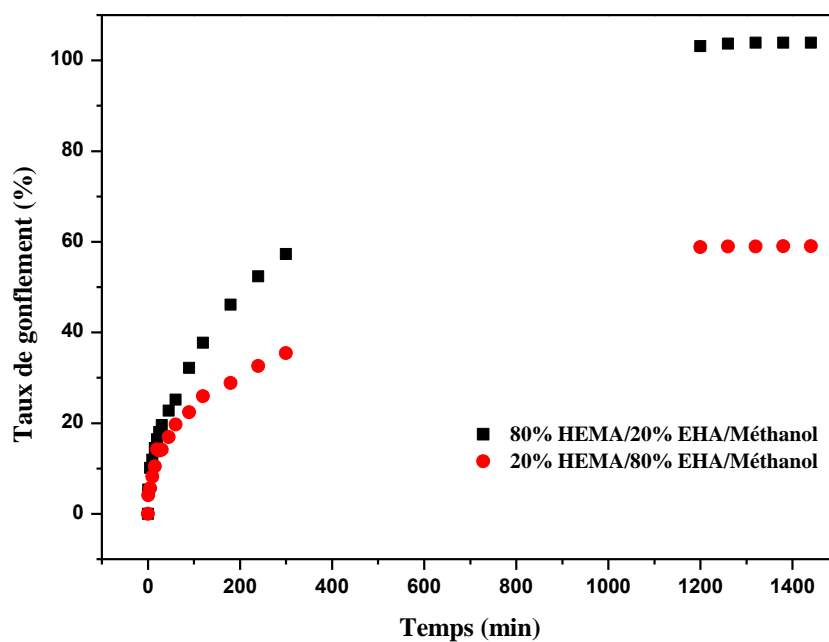


Figure 3.13 : Comportement du gonflement des réseaux poly(80% HEMA/20% EHA) et poly(20% HEMA/80% EHA) en fonction du temps gonflé dans le méthanol.

Par ailleurs, nous avons étudié les mêmes réseaux à des concentrations inverses gonflés dans le méthanol afin de les comparer avec les systèmes précédents, dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3.13 et 3.14.

En comparaison avec le résultat précédent (gonflement dans le THF), on observe que le réseau poly(80%HEMA/20%EHA) gonflé dans le méthanol possède un taux de gonflement plus important que celui dans le THF (figure 3.13).

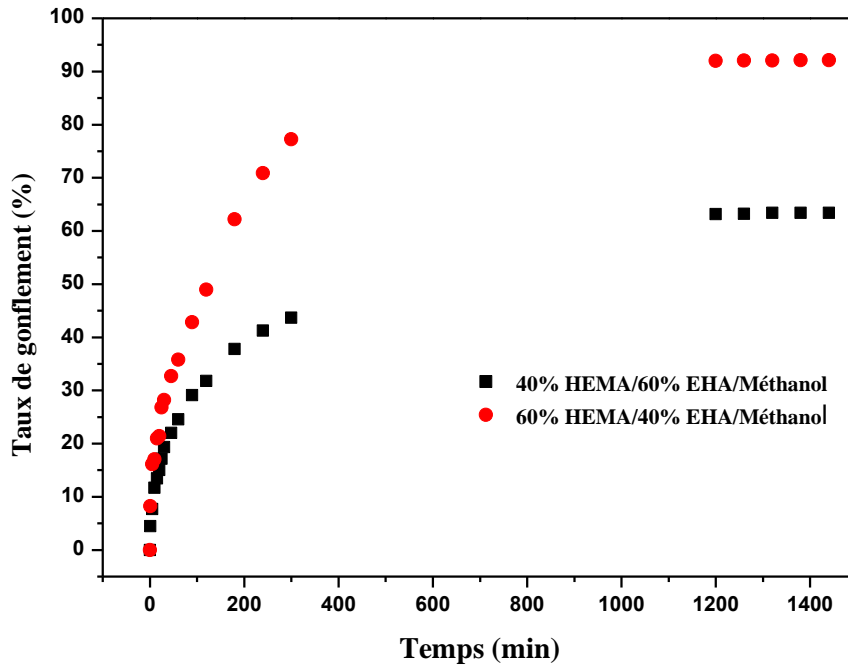


Figure 3.14 : Comportement du gonflement des réseaux poly(40%HEMA/60%EHA) et poly(60%HEMA/40%EHA) en fonction du temps gonflé dans le méthanol.

En comparaison avec le résultat précédent (gonflement dans le THF), on observe que le réseau poly(60%HEMA/40%EHA) gonflé dans le méthanol possède un taux de gonflement plus moins important que celui dans le THF (figure 3.14).

3.3.6. Conclusion :

Une étude quantitative complète de la cinétique de gonflement a été étudiée. Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant, en choisissant les réseaux de copolymères poly(50%HEMA/50%EHA) réticulés à 1, 2 et 3% HDDA. Les solvants étudiés sont le THF et le méthanol. Cette étude a montrée, d'une part que le taux de gonflement augmente avec la diminution de la densité de réticulation et d'autre part, que le THF est un bon solvant pour ces trois réseaux, alors que le méthanol est mauvais solvant.

L'étude de l'influence de la concentration en HEMA/EHA a montrée, qu'en diminuant la concentration en HEMA et en augmentant celle de EHA, le taux de gonflement de ces réseaux dans le THF diminue, alors qu'il augmente dans le méthanol. Donc le phénomène est inverse.

3.4. Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle

3.4.1. Introduction

La méthode couramment employée pour déterminer les transitions thermiques, est l'enthalpimétrie différentielle à balayage « AED » (DSC en anglais). La DSC traduit le changement de la capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température, par la mesure du flux de chaleur qui est nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence inerte et l'échantillon.

La DSC permet aussi de suivre la conversion des doubles liaisons, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous UV en utilisant un dispositif photo-UV adapté à l'appareillage DSC [51].



Figure 3.15 : Diapositif de la DSC

3.4.2. Principe

L'échantillon est introduit dans une capsule en aluminium (creuset), puis l'ensemble est placé dans une cellule de mesure en platine. Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe. La température est contrôlée dans chacune des deux cellules, de manière à ce qu'elle suive une rampe constante. Lors des changements d'état de l'échantillon, le corps de chauffe de la

cellule devra délivrer un flux de chaleur différent pour maintenir la température à la valeur de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est, en principe, entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon [52] (Figure 3.16).

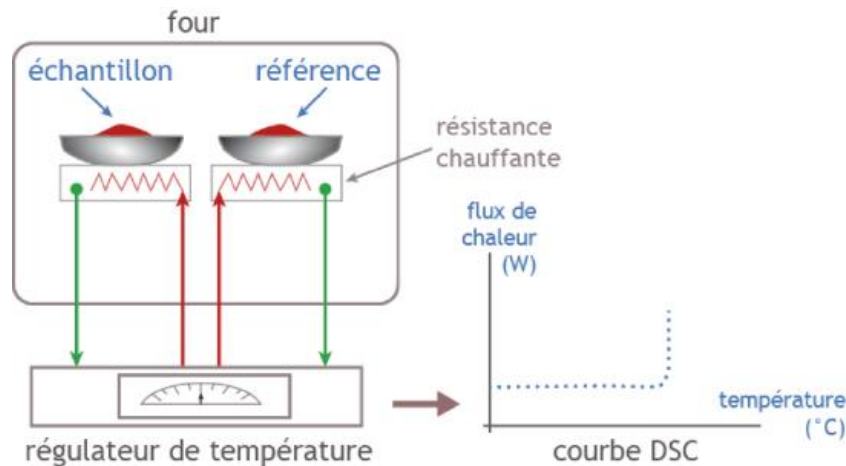


Figure 3.16 : Schéma de principe d'un appareil DSC

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, au cours d'une variation contrôlée de température. En analyse thermique différentielle (ATD), la grandeur mesurée est le gradient de température entre l'échantillon et le témoin. Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au témoin sont identiques. La technique la plus courante pour la caractérisation des polymères est l'analyse enthalpique différentielle (DSC). Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, les gradients de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une rampe de température. L'exploitation des mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température. Sur un thermogramme on distingue deux types de phénomènes :

- ✓ Les phénomènes endothermiques (fusion, transition de phase, transition vitreuse, ...).
- ✓ Les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation ...).

Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer :

- la détermination de la température de transition vitreuse,
- les mesures de cristallinité,
- la détermination de la température de fusion,
- l'étude de la ségrégation de phases,
- l'analyse de la pureté d'un produit (pharmacologie),

- les mesures de taux de polymérisation des résines,
- le suivi de la dégradation des polymères,
- la mesure de capacités calorifiques [53].

3.4.3. Etude de l'influence de la concentration du copolymère sur la température de transition vitreuse

Dans le cas des copolymères, la transition vitreuse dépend du type des monomères polymérisés et de leur position dans la macromolécule. Si les monomères sont miscibles ou répartis statistiquement, une seule transition vitreuse est mesurée. Dans le cas de copolymères en blocs ou greffés, il se produit souvent une séparation de phase. Il y a alors deux transitions vitreuses. Si les blocs sont courts, aucune séparation de phase ne peut avoir lieu pour des raisons chimiques. On ne trouve alors qu'une seule transition.

Avant d'étudier l'influence de la concentration en monomères HEMA et EHA du copolymère, nous avons déterminé la température de transition vitreuse de chaque monomère monofonctionnel seul, ensuite celle du copolymère poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA). Cette étude nous permet de vérifier si le mélange de ces deux monomères est miscible ou non. La figure 3.17 représente les diagrammes obtenues par analyse DSC pour les réseaux poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), poly(99%HEMA/1%HDDA) et poly(99%EHA/1%HHDA) pour une vitesse de chauffage de 10 C°/min.

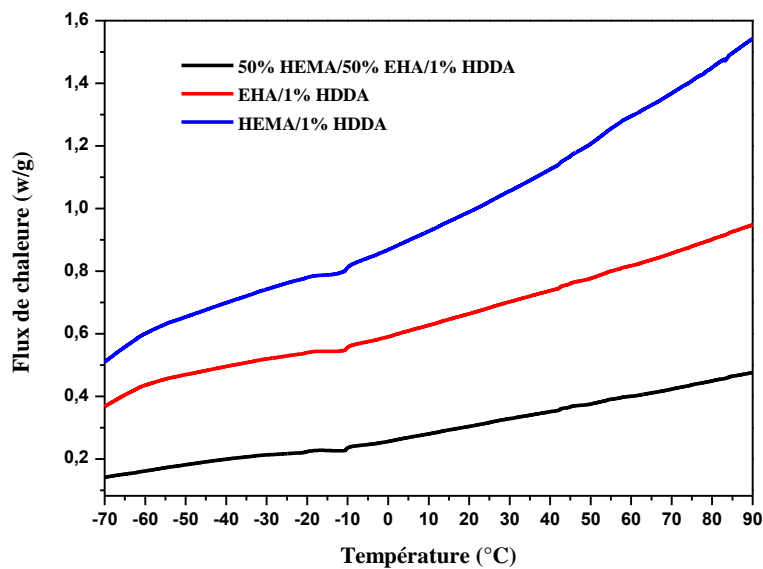


Figure 3.17 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), poly(99%HEMA/1%HDDA) et celle de poly(99%EHA/1%HHDA).

Les trois thermogrammes montrent l'existence d'une seule température de transition vitreuse pour les trois réseaux. La T_g est située à $-11.67\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le réseau poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), à $52.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le réseau poly(99%HEMA/1%HDDA) et à $-66.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le réseau poly(99%EHA/1%HDDA). La figure 3.18 illustre un agrandissement du thermogramme obtenu dans le cas du poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA). On constate que la T_g du copolymère représente la résultante des deux T_g des deux polymères.

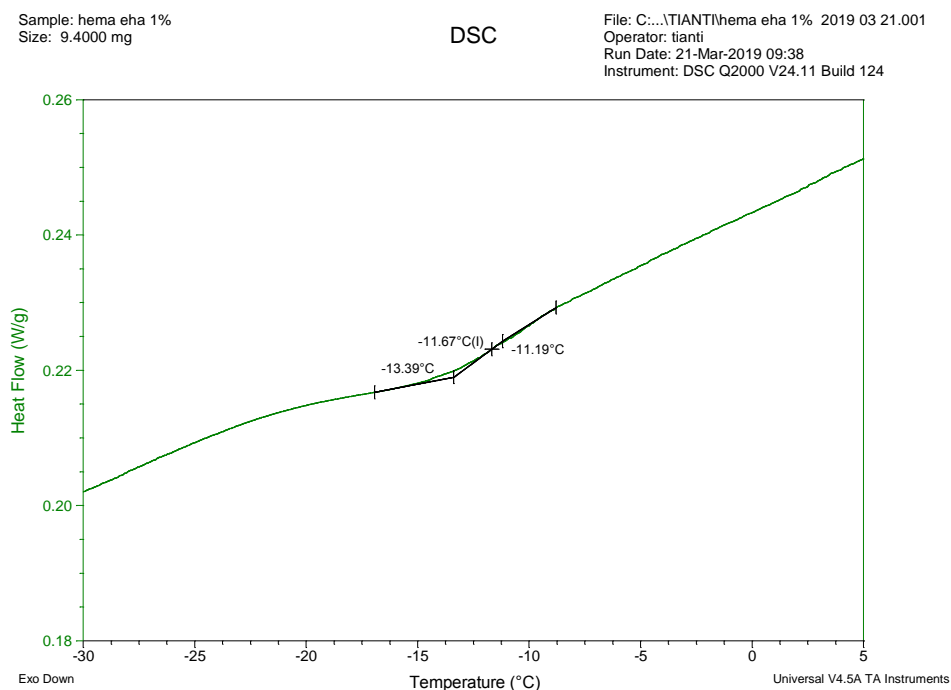


Figure 3.18 : Agrandissement de la courbe obtenue pour la matrice de poly(50% HEMA/50% EHA/1% HDDA).

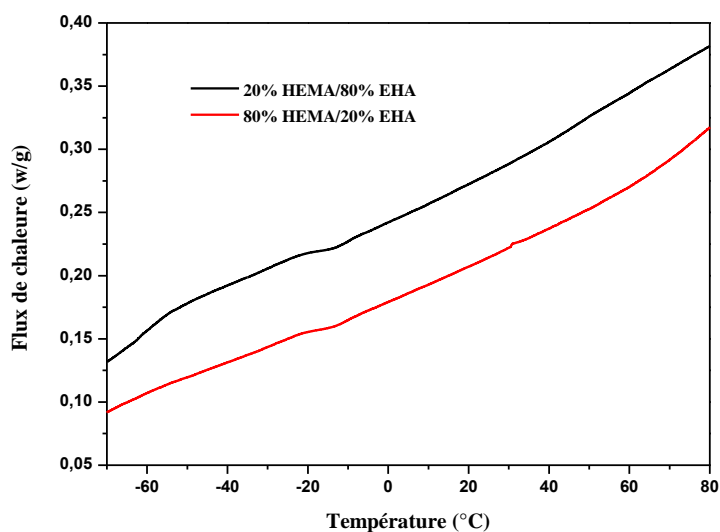


Figure 3.19 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de poly(80% HEMA/20% EHA) et celle de poly(20% HEMA/80% EHA).

La figure 3.19 représente les diagrammes obtenus par la DSC des réseaux poly(80%HEMA/20%EHA) et poly(20%HEMA/80%EHA). L'exploitation de ces thermogrammes est très difficile. Pour mieux observer la valeur de la température de transition vitreuse de chaque échantillon, nous avons procédé à un agrandissement. Sur la figure 3.20, on observe que la Tg est située vers une valeur positive à 30.5°C. Pour le réseau poly(80%HEMA/20%EHA) (figure 3.21) on obtient une valeur négative à -61.81°C.

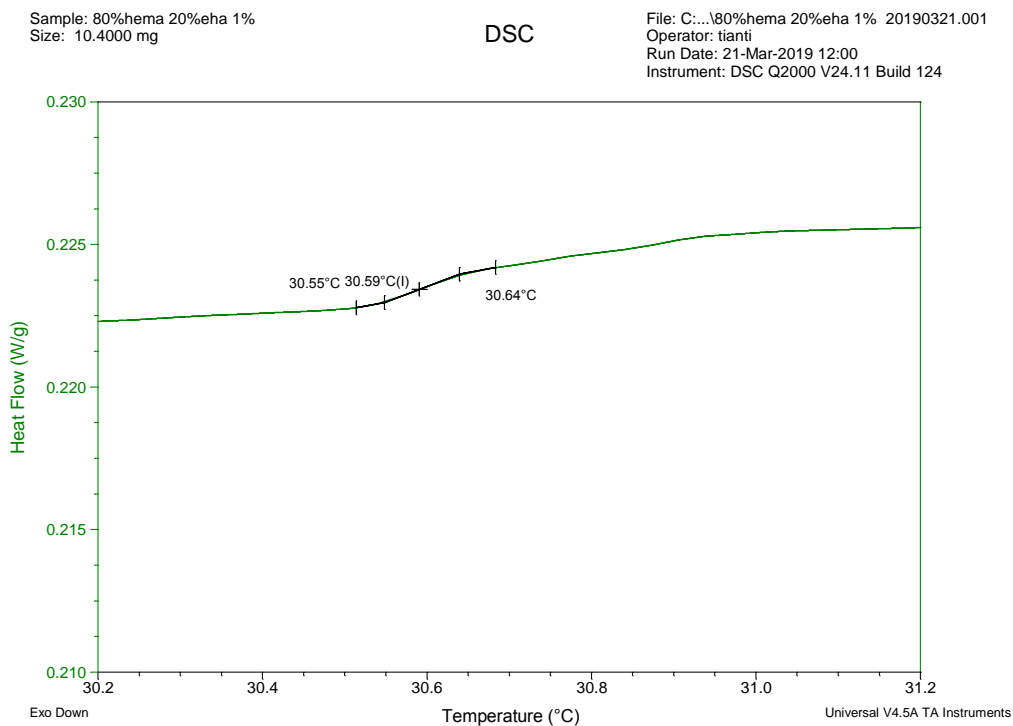


Figure 3.20 : Agrandissement de la courbe obtenue pour la matrice de poly(80% HEMA/20% EHA/1% HDDA).

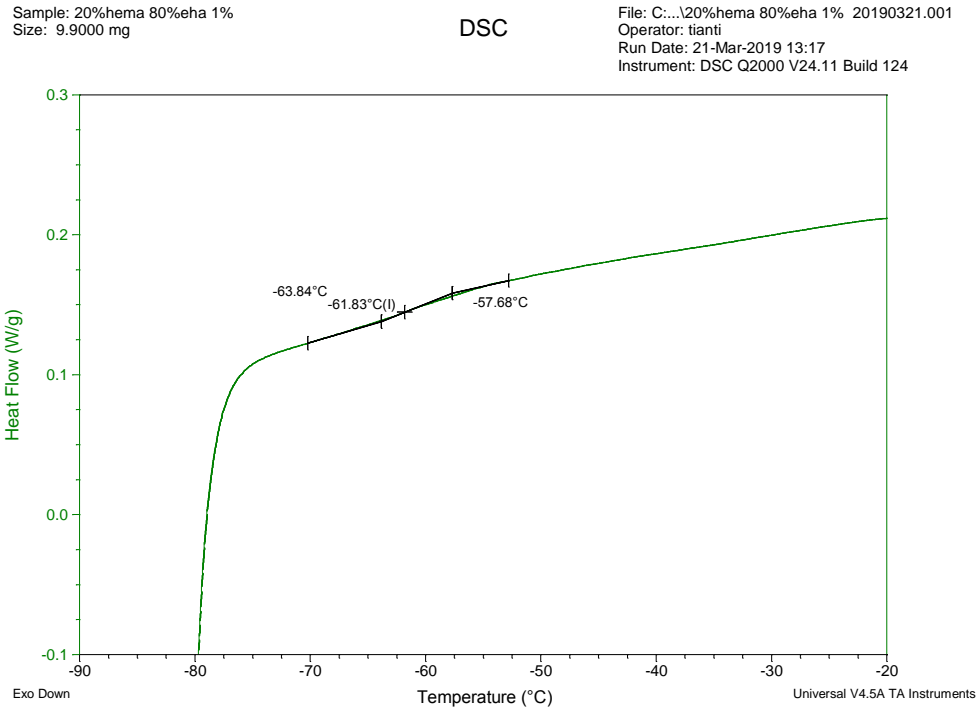


Figure 3.21 : Agrandissement de la courbe obtenue pour la matrice de poly(20% HEMA/80% EHA/1% HDDA).

3.4.4. Approche théorique

Pour comparer nos résultats expérimentaux avec la théorie, nous avons utilisé une première approche de Cauchman, basée sur l'excès d'entropie de mélange et sur la continuité de l'entropie à la T_g [51-52], ainsi qu'une équation se basant sur les enthalpies [53]. En considérant différentes variations de la différence de capacité calorifique isobare avant et après la T_g (en $J.K^{-1}.kg^{-1}$) (voir ci-dessous) et les deux approches, on obtient trois relations pour les mélanges binaires. Parmi ces 3 équations, on utilise la relation ci-dessous qui utilise :

- ✓ Une approche basée sur l'entropie, avec ΔC_p qui est inversement proportionnel à la température, ou une approche basée sur l'enthalpie, avec ΔC_p qui ne varie pas en fonction de la température.

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_C(1 - x_1)T_{g2}}{x_1 + K_C(1 - x_1)}$$

avec $K_C = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$,

T_g, T_{g1}, T_{g2} étant respectivement la température de mélange, celle du composant 1, et celle du deuxième composant, x_1 est la fraction massique de l'un des deux constituants et ΔC_{p1} étant la variation de la capacité calorifique de l'un des deux constituants.

Dans le cas du copolymère poly(50%HEMA/50%EHA), on a :

$$x_1 = x_2 = 0.5, \quad T_{g_1} = T_{g(\text{HEMA})} = 52^\circ\text{C}, \quad T_{g_2} = T_{g(\text{EHA})} = -66^\circ\text{C}, \quad \Delta C_{p_1} = 0.2269 \text{ J/g.C}^\circ \text{ et } \Delta C_{p_2} = 0.2403 \text{ J/g.C}^\circ.$$

Copolymère	T_g expérimentale (°K)	T_g théorique (°K)
poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA)	261.33	264.3

Tableau 3.1 : Température de transition vitreuse expérimentale et théorique du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) pour l'approche de Cauchman

On remarque que la valeur de la température de la transition vitreuse T_g expérimentale obtenue, du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) est comparable à celle de la valeur théorique. Donc les résultats expérimental et théorique sont en bon accord.

Pour vérifier ces résultats, nous avons utilisé une deuxième approche, celle de Gordon-Taylor tels que dans le cas des mélanges de polymères binaires, la plupart des équations dérivées reposent sur l'hypothèse d'une additivité pour les propriétés de base respectives des composants du mélange, comme il a été proposé dans l'équation de Gordon et Taylor [54], qui est équivalent à l'additivité des volumes libres pertinents, comme l'a montré Kovacs [55], ou des liens flexibles contribuant aux changements conformationnels, suggéré par Di Marzio. Ces modèles d'additivité conduisent à l'équation de Gordon-Taylor (G-T) donnée ci-dessous.

$$T_g = \frac{x_1 T_{g_1} + K_{GT}(1 - x_1) T_{g_2}}{x_1 + K_{GT}(1 - x_1)}$$

avec $K_{GT} = \frac{\rho_1 T_{g_1}}{\rho_2 T_{g_2}}$

où $\rho_{1(\text{HEMA})} = 1.069 \text{ g/ml}$ est la densité du composant 1 et $\rho_{2(\text{EHA})} = 0.884 \text{ g/ml}$ celle du composant 2.

Cette équation est utilisée pour un système à deux composants (1 et 2). Cette équation a montré sa fiabilité dans la prédiction des mélanges polymère et le mélange polymère-plastifiant. L'équation ci-dessus repose sur le concept que l'un des composants a un effet moindre sur la T_g du mélange que sur l'autre. Le paramètre spécifique au modèle K_{GT} , qui doit être évalué à partir des données expérimentales, représente les contributions inégales des deux T_g .

Copolymère	T_g expérimentale (°K)	T_g théorique (°K)
poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA)	261.33	247.67

Tableau 3.2 : Température de transition vitreuse expérimentale et théorique du réseau poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) dans le cas de l'approche de Gordon-Taylor.

En comparant les T_g expérimental et théorique, on remarque que les valeurs ne concordent pas, c'est-à-dire que cette approche ne s'applique pas à nos échantillons. Par contre, cette théorie s'applique à des réseaux flexibles, alors que notre réseau est semi cristallin.

Copolymères	Approche de Gordon-Taylor (GT)		Approche de Cauchman	
	T_g théorique	T_g expérimentale	T_g théorique	T_g expérimentale
Poly(80%HEMA/20%EHA)	287.13°K	303.59°K	301.18°K	303.59°K
Poly(20%HEMA/80%EHA)	220.79°K	211.17°K	224.11°K	211.17°K

Tableau 3.3 : Température de transition vitreuse expérimentale et théorique des réseaux poly(80%HEMA/20%EHA) et poly20%HEMA/80%EHA) dans le cas de l'approche de Gordon-Taylor et Cauchman

Dans le cas de l'approche de Gordon-Taylor, on remarque qu'il existe un bon accord entre l'expérience et l'approche théorique pour le réseau poly(20%HEMA/80%EHA), par contre pour le réseau poly(80%HEMA/20%EHA) les deux valeurs des T_g sont très différentes. Par ailleurs, dans le cas de l'approche Cauchman, le phénomène inverse est observé.

Ces résultats nous mènent à conclure que l'approche de Gordon-Taylor est utilisée pour les réseaux de copolymères flexibles, alors que celle de Cauchman concerne les réseaux rigides et semi rigides.

Conclusions

Dans cette étude, on peut conclure que la T_g dépend étroitement de la vitesse de chauffe. Dans le cas d'une faible vitesse de chauffe, c'est-à-dire 2C°/min, nous avons observé deux T_g , dont la première est celle du premier monomère et la seconde celle du deuxième monomère. Par contre, lorsque la vitesse de chauffe augmente, c'est-à-dire 10C°/min, une seule T_g est observée. La composition de la T_g des mélanges des polymères miscible influe sur la température de transition vitreuse de copolymère.

3.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

3.5.1 Introduction

Le microscope électronique à balayage est un dispositif qui permet de visualiser des objets en relief [56], pour obtenir des images de la surface d'un échantillon [57].

3.5.2 Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) est une méthode basée sur l'interaction électrons-matière. Un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons, est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. A chaque point d'impact correspond un signal électronique. L'intensité de ce signal électronique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [61-62] (figure 3.26).

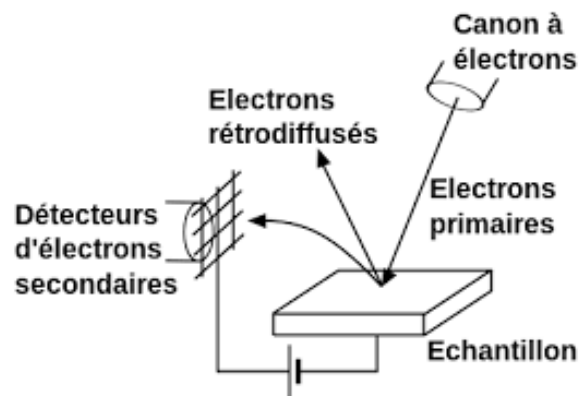


Figure 3.26 : Principe de fonctionnement de microscope à balayage MEB.

La microscopie électronique à balayage est une technique d'investigation de la surface d'échantillons massifs avec, pour principales caractéristiques :

- une grande résolution spatiale (de l'ordre du 1 nm),
- des possibilités de grossissements continus, de x10 à x100 000 et plus,
- une très grande profondeur de champ : spectaculaire "effet de relief",
- une grande richesse d'information en imagerie (attention aux risques d'artéfacts et d'erreurs d'interprétations),
- la possibilité d'analyse chimique élémentaire,
- peu ou pas de préparation d'échantillon, mais l'échantillon est sous vide et soumis à un bombardement électronique, ce qui peut poser un problème pour les échantillons

fragiles ou isolants,

- une simplicité d'utilisation,
- un vaste domaine d'utilisation (de la métallurgie à la biologie) [63].

3.5.3 Contraste de l'image observée

Le contraste de l'image observée dépend du type d'analyseur utilisé et provient dans notre cas pour partie des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Dans le cas d'échantillons polymères, l'obtention d'image est rendue difficile car la très faible conductivité des polymères cause une accumulation des charges électriques. Pour augmenter le contraste, les échantillons doivent être préparés, soit par l'extraction sélective du bloc minoritaire, soit par marquage sélectif d'un des blocs par un élément de numéro atomique plus élevé.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet [58]. Ce processus n'a pas eu lieu et nos échantillons ont été analysés directement.

3.5.4 Effet de la densité de réticulation sur la morphologie des réseaux de copolymères

Pour étudier la morphologie des réseaux de copolymères que nous avons élaborés, et pour mieux comprendre l'architecture de ces derniers, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) qui nous fournit des images de la surface des réseaux pour différents agrandissements.

Dans le but d'étudier l'influence de la densité de réticulation sur la morphologie des réseaux de copolymères, nous représentons les images des réseaux de copolymères poly(50% HEMA/50%EHA) réticulé à 1%, 2% et 3% HDDA, obtenus par MEB pour un agrandissement de $\times 2500$ (voir figure ci-dessous).

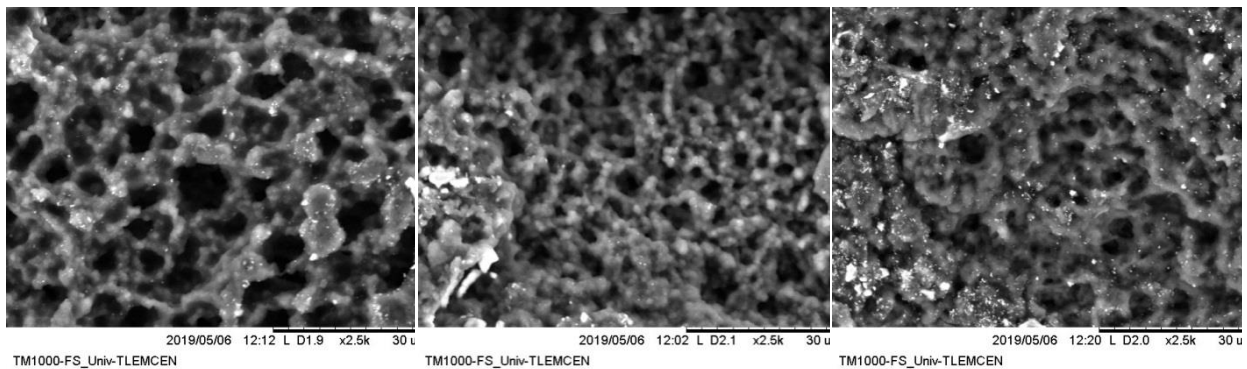


Figure 3.27.a :
Poly(50%HEMA/50%EHA/
1%HDDA)

Figure 3.27.b :
Poly(50%HEMA/50%EHA/
2%HDDA)

Figure 3.27.c :
Poly(50%HEMA/50%EHA/
3%HDDA)

Figure 3.27 : Images MEB observées à la surface des réseaux de poly(50% HEMA/50%EHA) réticulés à 1%, 2% et 3% HDDA avec un agrandissement de $\times 2500$.

L'étude a été menée avec différents agrandissements. Le choix a été porté sur un agrandissement de $\times 2500$, qui s'est avéré suffisant pour mieux observer les détails qui nous permettent de comparer nos échantillons.

Dans le cas du réseau poly(50%HEMA/50%EHA) réticulé à 1%HDDA, on observe des espaces de volume libre assez importantes, comparées à ceux des deux autres réseaux (figure 3.27.a). Ceci s'explique du fait que ce réseau possède moins de monomères di-fonctionnels par rapport aux deux autres réseaux, d'où une distance inter-réticulaire plus importante. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par la cinétique de gonflement, puisque ce réseau possède un taux de gonflement le plus important par rapport à celui des deux autres réseaux.

Contrairement à cette observation, pour le réseau réticulé à 3%HDDA, les espaces de volume libre sont les moins importants (figure 3.27.c), puisque ce dernier possède plus de monomères di-fonctionnels et donc une distance inter-réticulaire la plus faible. De même, ce résultat est en bon accord avec celui obtenu dans l'étude cinétique de gonflement.

Enfin, le réseau réticulé à 2%HDDA (figure 3.27.b) se situe entre les deux premiers, puisque l'image obtenue par MEB le confirme, ainsi que le résultat de la cinétique de gonflement.

3.5.5 Effet de la composition sur la morphologie des réseaux de copolymères

La figure 3.28 représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage des réseaux de copolymères obtenus en faisant varier la concentration des monomères di-fonctionnels tout en gardant constante la densité de réticulation. Dans cette partie de notre étude, nous avons gardé le même agrandissement. Les réseaux étudiés sont le ploy(80%HEMA/ 20%EHA), le ploy(60%HEMA/40%EHA), le ploy(50%HEMA/50%EHA), le ploy(40%HEMA/60%EHA) et le ploy(20%HEMA/80%EHA) réticulés à 1%HDDA.

Dans le cas du réseau de ploy(80%HEMA/20%EHA) (figure 3.28.a), l'image obtenue par MEB montre que le réseau est très dense et par suite, on peut dire que ce dernier est dans un état cristalin. L'image du réseau de ploy(60%HEMA/40%EHA) (figure 3.28.b) obtenue par MEB (figure 3.28.b) montre un réseau moins dense que le premier, ce qui veut dire que ce dernier est un réseau cristalin moins dense que le premier. Ensuite, l'image du réseau de ploy(50%HEMA/50%EHA) (figure 3.28.c) montre un réseau moins dense que les deux réseaux précédents. On peut donc dire qu'en diminuant la quantité de monomère HEMA et en augmentant celle de EHA, on agit sur l'architecture du réseau et par suite celle de sa flexibilité.

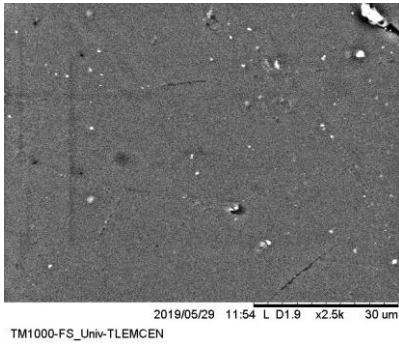


Figure 3.28.a :
Poly(80% HEMA/20% EHA)

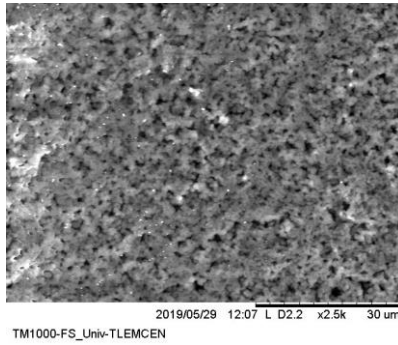


Figure 3.28.b :
Poly(60% HEMA/40% EHA)

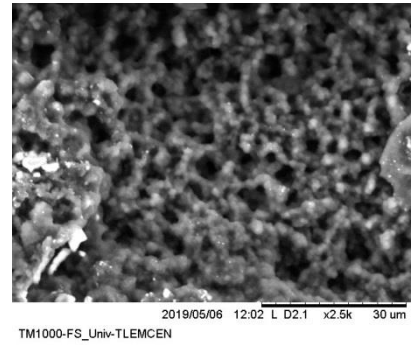


Figure 3.28.c :
Poly(50% HEMA/50% EHA)

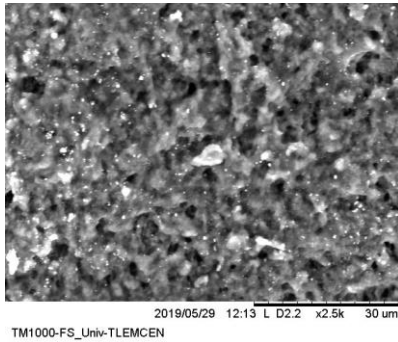


Figure 3.28.d : Poly(40% HEMA/60% EHA)

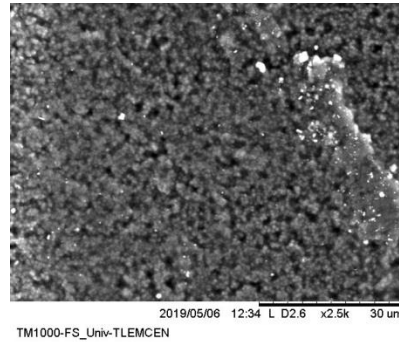


Figure 3.28.e : Poly(20% HEMA/80% EHA)

Figure 3.28 : Images MEB observées à la surface des réseaux de poly(HEMA/EHA/1% HDDA) avec un agrandissement de $\times 2500$.

Par ailleurs, la figure 3.28.d illustre la morphologie du réseau de poly(50% HEMA/50% EHA) réticulé à 1% HDDA. On constate que ce réseau présente une architecture plus dense que celle du réseau précédent (figure 3.28.c). Enfin, l'architecture du réseau poly(20% HEMA/80% EHA) (figure 3.28.e) montre ce dernier est plus dense que celle des deux précédents. Ce phénomène est contraire à celui des trois premiers réseaux. On peut donc dire qu'à partir d'une concentration en copolymère poly(50% HEMA/50% EHA), on observe un phénomène inverse. Donc, en diminuant la concentration en HEMA et en augmentant celle de EHA, on passe d'un état cristallin à un état semi cristallin, puis cristallin. L'étude thermographique par la DSC a montrée le même phénomène.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de ce mémoire s'articule principalement sur cinq parties. La première concerne la synthèse et la caractérisation des réseaux poly(HEMA-co-EHA/HDDA) par un suivi cinétique de photo polymérisation afin d'élaborer des réseaux modèles. Par ailleurs, la seconde partie consiste à caractériser nos échantillons par un suivi cinétique de gonflement afin de comparer leurs propriétés mécaniques. Ensuite, la troisième partie de notre étude a été dédiée à caractérisation de nos réseaux de copolymères par la DSC afin de déterminer leurs Tg et ainsi vérifier leur état de cristallinité. Enfin, la quatrième partie de notre travail s'achève par la caractérisation par MEB de nos échantillons qui nous a fourni les détails de l'architecture de nos réseaux modèles.

Nous avons préparé nos réseaux de copolymères grâce à la technique de photo-polymérisation radicalaire par le rayonnement UV. L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis de suivre la cinétique de conversion des échantillons modèles et de vérifier la conversion des monomères en un réseau réticulé. Cette technique nous a permis de conclure que le temps de photo polymérisation de nos réseaux de copolymères sous irradiation UV n'est pas constant, mais dépend étroitement de la composition du mélange précurseur. Nous avons trouvé que le taux de conversion des fonctions acryliques augmente d'une part, avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant HDDA et d'autre part, avec l'augmentation de la proportion du monomère di-fonctionnel EHA par rapport à celle du monomère HEMA. Le premier résultat provient du fait que le réseau le plus lâche contient moins de monomères di-fonctionnels qui favorisent la formation de la matrice copolymère en un temps plus court. De ce fait, l'espace inter-réticulaire est plus important, qui permet facilement la pénétration du rayonnement UV en profondeur. Le second résultat se déduit du fait que la fonction acrylique du monomère EHA favorise la conversion beaucoup plus que celle du méthacrylate HEMA.

Le taux de gonflement unidirectionnel des réseaux de poly(HEMA-co-EHA/HDDA) dans les solvants THF et méthanol a été étudié, pour des densités de réticulation en HDDA et des concentrations en HEMA/EHA différentes. L'analyse quantitative du taux de gonflement nous a permis de conclure que dans le cas du réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA), le THF est plus miscible avec ces réseaux, et par suite c'est un bon solvant, alors que le méthanol est moins miscible et donc un mauvais solvants. Par ailleurs, lorsque nous avons augmenté la concentration en HEMA et diminué celle en EHA, le gonflement dans le THF diminue alors celui dans le méthanol augmente.

En conséquence, les résultats obtenus ont montré que le taux gonflement dépend à la fois de la nature du solvant, de l'agent réticulant et de la composition du mélange précurseur du copolymère.

D'autre part, la caractérisation par la DSC de nos réseaux de copolymères a montrée qu'il existe deux Tg, et par suite on peut dire que nos mélanges précurseurs sont immiscibles. Par ailleurs, la diminution de la concentration en HEMA et l'augmentation de celle du EHA a montré que la Tg négative augmente et celle positive diminue.

Conclusion générale

Enfin, la caractérisation par MEB a permis d'étudier l'architecture de nos réseaux de copolymères. D'une part, l'étude du réseau de poly(50%HEMA/50%EHA/1%HDDA) a montré qu'en augmentant la densité de réticulation en HDDA l'architecture de ce dernier devient plus dense. D'autre part, la diminution de la concentration en HEMA et l'augmentation de celle de EHA des réseaux poly(HEMA/EHA/1%HDDA) a montré que ces derniers passent d'un état cristallin à un état semi cristallin.

Dans un futur proche, on envisage de caractériser nos réseaux de copolymères par la DMA pour pouvoir étudier les propriétés mécaniques et ainsi expliquer les phénomènes rencontrés dans notre cas et ne sont pas encore résolus, tels que le passage de nos réseaux d'un état cristallin à un état semi cristallin puis cristallin.

Par ailleurs, on avait envisagé d'utiliser la méthode d'optimisation du taux de gonflement par la méthode des plans d'expériences, mais le temps ne nous a pas permis de le faire. Donc, on espère le faire prochainement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Serge Etienne, Laurent David ; *Introduction à la physique des polymères*, Septembre (2012).
- [2] N. Zeggai, Mémoire de Master de l'Université de Tlemcen, option Chimie macromoléculaire et leurs applications, Juin 2014.
- [3] K. Boudraa, Mémoire de Magister de l'Université de Tlemcen, option Physique des Polymères, Juillet 2006.
- [4] Z. Gherras, Mémoire de Master de l'Université de Tlemcen, option Chimie des Matériaux, Juin 2018.
- [5] I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [6] "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [7] P. Atkins et J. De Paula, *Chimie physique* (4e éd. française, de boeck 2013) p. 813-815
- [8] <https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9articulation>.
- [9] P. Combette, I. Ernoult, « *Physique des polymères - structure, fabrication, emploi* ». CNRS Edition, (2001).
- [10] J. J-Grodzinsk, « *Biomedical application of polymers* », e-polymers (2003).
- [11] A.Ram, « *Fundamentals of polymer engineering* », Ed. Plenum Press, Chapter 2, 14-28 (1997).
- [12] Microsoft word_ficheles 6 differents plastique.Doc
- [13] Van Der Walle HB et al; *Contact Dermatitis* 9(1): 10-20 (1983)
- [14] Collings, Peter J.; Hird, Michael (1997). Gray, George William; Goodby, J. W.; Fukuda, A., eds. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. Taylor and Francis Ltd. ISBN 0-7484-0643-3.
- [15] C. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- [16] <https://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [17] A. Ram, « *Fundamentals of polymer engineering* », Ed. Plenum Press, Chapter 2, 14-28 (1997).
- [18] Rémi Deterre, Bernard Lestriez, « *Introduction aux matériaux polymères*», Lavoisier Tec& Doc. 2^{de} édition, (2016).
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9articulation>.

Références bibliographiques

- [20] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères - structure, fabrication, emploi ». CNRS Edition, (2001).
- [21] H. Arcostanzo, F. Edard, D. Loeuillet, Collection Chimie PC/PC*, Ed. Vuibert Prépas (2015).
- [22] Y. Qiu ET K. Park, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 53, 321-339, (2001).
- [23] H. Arcostanzo, F. Edard, D. Loeuillet, Collection Chimie PC/PC*, Ed. Vuibert Prépas (2015).
- [24] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrogel>.
- [25] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 78, 1224-1232 (2000).
- [26] S. Houari, Magister en Chimie Physique, Université d'Oran, (2011).
- [27] <https://www.techniques-ingenieur.fr>
- [28] <https://adhesives.specialchem.com>
- [29] R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprapi, *J. Phy. Chem. B*, 110, 2227-2232, (2006).
- [30] W. Noémie, Thèse de Doctorat de l'Université de Bruxelles, (2015).
- [31] K. Benhadji, Mémoire de Master de l'Université de Tlemcen, Option Physique des Polymères, Juin 2017.
- [32] G. Lawrie, I. Keen, B. Drew, A. Chandler-Temple, *Macromolecules*, 8, 2533-2541, (2007).
- [33] G.-H. Yu, Z. tang, Y-C. Xu, Q-R. Shen, *Env. Sci. Tech.*, 45, 9224-9231, (2011)
- [34] L. Servant, « *Comprendre la spectroscopie infrarouge* », (2011).
<https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2011/03/photon201153p68.pdf>
- [35] « Livre Blanc Spectroscopie infrarouge – Shimadzu », Shimadzu France (2015).
https://www.shimadzu.fr/sites/default/files/shimadzu_lb_ftir_2015-bd.pdf
- [36] Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A., *At the solid/liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. Advances in Colloid and Interface Science* (2001), 93 (1-3), 91-114.
- [37] Kazarian, S. G.; Chan, K. L. A., *Applications of ATR-FTIR spectroscopic imaging to biomedical samples. Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* (2006), 1758 (7), 858-867.
- [38] <hs://www.nanoqam.uqam.cattp>.
- [39] Francis M. Mirabella, *Spectroscopie de réflexion interne: théorie et applications*, CRC Press, (1992), ISBN 978-0824787301.
- [40] B.Wojtkowiak, M.Chabanel, *Spectrochimie Moléculaire*, Ed. Technique & Documentation (1977).
- [41] A. Dufresne, *Les nanotechnologies dans l'industrie papetière - Propriétés de gonflement*, 10 sept. 2010.
- [42] H.M.Boots, Kloosterboer J., Serbutoviez J. G., Touwslarger C. F., *J. Macromolecules*, 29, 7683,(1996).

Références bibliographiques

- [43] B. Erman, P. Flory, *Macromolecules*, 15, 806-881, (1982).
- [44] E. A. Foegeding et al, "Food Hydrocoll", 8, 125-134, (1994).
- [45] S. Adkins, M. Burmeister, "Analytical Biochemistry", 240, 17-234, (1996).
- [46] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
- [47] M. Gottlieb, "Physical Properties of Polymers", Chapitre 27, 403-414, (1993).
- [48] <https://fr.wikipedia.org>.
- [49] <https://www.aquaportail.com/definition-13250-methanol.html>
- [50] M. Warner, *Médecins du Travail*, THF, (17 novembre 2002).
- [51] S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE*, 13, 35, (1991).
- [52] I. Zoubir, Mémoire de Master de l'université de Tlemcen, chapitre 3, (02 juillet 2017).
- [53] http://www.avantec.fr/content/tfs/fr_fr/products/fourier-transform-infraredspectroscopy-ftir.html
- [54] P.R. Couchman, F.E. Karasz, A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures, *Macromolecules*. 11 (1978) 117–119. doi:10.1021/ma60061a021.
- [55] P.R. Couchman, Compositional variation of glass transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends, *Macromolecules*. 11 (1978) 1156–1161. doi:10.1021/ma60066a018.
- [56] P.R. Couchman, Thermodynamics and the Compositional Variation of Glass Transition Temperatures, *Macromolecules*. 20 (1987) 1712–1717. Doi: 10.1021/ma00173a045.
- [57] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 493– 500. doi:10.1002/jctb.5010020901.
- [58] A.J. Kovacs, Glass transition in amorphous polymers. Phenomenological study, *Adv. Polym.Sci.* 3 (1964) 394–507. doi:10.1007/BF02189445
- [59] <https://www.futura-sciences.com>.
- [60] Jacques Faerber, *Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique*, ICPMS, Strasbourg, (2004).
- [61] C. Harrison, P. M. Chaikin, D.A. Huse, R.A. Register, D.H. Adamson, A. Daniel, et al, Reducing substrate pinning of block copolymer microdomains with a buffer layer of polymer brushes (2000).
- [62] C. T. Black, K. W. Guarini, Structural evolution of cylindrical phase diblock copolymer thin films, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, (2004), 42 (8) 1970–1975
www-ipcms.u-strasbg.fr/IMG/pdf/memento_meb_eds.pdf.
- [63] Laurent Maniguet, Monique Repoux, Jacky Ruste, Francine Roussel-Dherbey, *EDP Sciences* (15 janvier 2009)
<http://excerpts.numilog.com/books/9782759800827.pdf>.

Résumé :

Ce travail s'articule autour de deux parties, la première concerne la synthèse des réseaux de copolymères poly(HEMA-co-EHA/HDDA), tandis que la seconde est dédiée à la caractérisation de ces réseaux par trois techniques différentes, à savoir le gonflement dans deux solvants organiques, ensuite la calorimétrie différentielle à balayage et enfin la microscopie électronique à balayage.

L'élaboration de nos réseaux de copolymères a été étudié par un suivi cinétique de photo polymérisation en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'étude de la cinétique de gonflement de ces réseaux a montré que la diminution de la concentration en HEMA et l'augmentation en EHA entraîne une diminution du taux de gonflement de ces réseaux dans le THF et une augmentation dans le méthanol. La caractérisation par la DSC a montré que nos réseaux possèdent deux Tg, ce qui implique que nos mélanges sont immiscibles. Enfin, l'étude de la morphologie par MEB a permis de déduire qu'en diminuant la concentration en HEMA et en augmentant celle du EHA, nos réseaux passent d'un état cristallin vers un état semi cristallin.

Mots clés : Photo polymérisation, copolymères, taux de gonflement, température de de transition vitreuse, morphologie.

Summary:

This work is divided into two parts; the first concerns the synthesis of poly(HEMA-co-EHA / HDDA) copolymer networks, while the second is dedicated to the characterization of these networks by three different techniques, to know that the swelling in two organic solvents, then differential scanning calorimetry and finally scanning electron microscopy.

The development of our copolymer networks was studied by kinetic photo-polymerization monitoring using Fourier transform infrared spectroscopy. The study of the swelling kinetics of these networks has shown that the decrease in the concentration of HEMA and the increase in EHA lead to a decrease in the swelling rate of these networks in THF and an increase in methanol. Characterization by the DSC has shown that our networks have two Tg, which implies that our mixtures are immiscible. Finally, the study of morphology by SEM has made it possible to deduce that by decreasing the concentration of HEMA and increasing that of EHA, our networks pass from a crystalline state to a semi-crystalline state.

Key words: Photo polymerization, copolymers, swelling rate, glass transition temperature, morphology.

ملخص:

بولي ، في حين أن (HEMA-co-EHA / HDDA) ينقسم هذا العمل إلى جزأين ، الأول يتعلق بتوليف شبكات البوليمر الجزء الثاني مخصص لتوصيف هذه الشبكات من خلال ثلاث تقنيات مختلفة ، هي: تورم في اثنين من المذيبات العضوية ، ثم المسح التفاضلي المسعر والمسح الضوئي أخيرا المجهر الإلكتروني

تمت دراسة تطوير شبكات كوبوليمر من خلال مراقبة البلمرة الحركية باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء EHA والزيادة في HEMA لتحويل فورييه. أظهرت دراسة حركية التورم في هذه الشبكات أن الانخفاض في تركيز أن شبكاتنا DSC وزيادة في الميثانول. أظهر التوصيف بواسطة THF يؤدي إلى انخفاض في معدل تورم هذه الشبكات في تحتوي على تبراغرام اثنين ، مما يعني أن الخلطات الخاصة بنا غير قابلة للخلط. أخيراً ، مكنت دراسة التشكل التي أجراها ، تنتقل شبكاتنا من حالة بلورية إلى حالة شبه EHA وزيادة تركيز HEMA من استنتاج أنه من خلال تقليل تركيز SEM بلورية

الكلمات المفتاحية: بلمرة الصور ، البوليمرات المشتركة ، معدل التورم ، درجة حرارة انتقال الزجاج ، التشكل