



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

**FEKHIKHER Sabah  
&  
KHERBOUCHE Rahil Khadra**

Sur le thème

---

## **Cinétique de gonflement des molécules organiques dans les copolymères acycliques réticulés**

---

Soutenu publiquement le 16 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                              |             |                       |              |
|------------------------------|-------------|-----------------------|--------------|
| Mr BENMANSOUR Kamal          | Professeur  | Université de Tlemcen | Président    |
| Mme BEDJAOUI-ALACHAHER Lamia | Professeure | Université de Tlemcen | Encadrante   |
| Mr BENGUELLA Belkacem        | Professeur  | Université de Tlemcen | Examinateur  |
| Mme DJAMAI Wissam            | MCB         | Université de Tlemcen | Examinatrice |

# Remerciement

*Nous aimerons en premier lieu remercier notre dieu Allah qui nous a donné la volonté, la patience et le courage pour la réalisation de ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen sous la direction du Professeur Mr **BERRAYAH Abdelkader**.*

*Nous tenons à remercier mon encadrante **Mme BEDJAOUI-ALACHAHER Lamia**, professeur à l'Université de Tlemcen pour sa patience et sa gentillesse remarquable, en plus de ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également à **Mr BENMANSOUR Kamal**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de présider le jury. Nos remerciements aussi **Mme DJAMAI Wissam** et **Mr BENGUELLA Belkacem**, de me faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner.*

*Nos remerciements vont ensuite à **Mr BENABDELLAH Sid Ahmed**, Ingénieur de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide précieuse.*

*Nos remerciements s'adressent à tous les membres du laboratoire de macromolécules, pour leurs aides et leurs orientations, .et plus particulièrement à **Melle BENDEDDOUCHE Djazia** et **Mr BENBEKDA Mohammed El-Amine***

*Un grand merci à tous les professeurs qui nous ont enseigné  
Enfin, toutes les personnes qui de près ou loin qui ont aidé et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents ma mère et mon père la lumière de ma vie*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements qui ont  
sacrifié leurs vies pour donner sens à la mienne.*

*A mon cher frère **AHMED**.*

*A tous ceux qui porte le nom :**Kherbouche** et **Benabdennabi**.*

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

*A tous ceux que j'aime*

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

*Merci !*

***KHERBOUCHE Rahil***

## DEDICACES

*Je dédie ce mémoire à mes parents Ahmed et DARI Meriem, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études. Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être, puisse dieu vous préserver et vous accorder santé, longue vie et le bonheur.*

*À mes chères sœurs Amina, Maroua, ZINI Souad et à mon frère Mohammed, pour leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, leurs conseils et leur amour.*

*À mon mari **MEKIDICHE Nadir**, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et mon attachement à toi, ton amour ne m'a procuré que confiance et stabilité, je te remercie de ne m'avoir déçu, je remercie le bon dieu qui a croisé nos chemins, puisse le bon dieu nous procure santé et longue vie.*

*À mon futur enfant, dans quelque jours, tu seras parmi nous puisse dieu te protéger, te procurer santé et longue vie.*

*À mes amis **KHERBOUCHE Rahil Khadra**, **GOUBAR Chaima** et **KALAI Nesrine Fatima**.*

*À toute ma famille et à la famille de mon mari.*

***FEKHIKHER Sabah***

# SOMMAIRE

*Liste des figures.*

*Liste des tableaux.*

**LISTE DES ABREVIATIONS ET ARONYMES.**

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>                                                             | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I Etude bibliographique .....</b>                                                  | <b>3</b>  |
| <b>I. Rappels sur les polymères .....</b>                                                      | <b>4</b>  |
| I.1. Définition d'un polymère .....                                                            | 4         |
| I.2. Architecture des polymères .....                                                          | 4         |
| a. Polymères linéaires .....                                                                   | 4         |
| b. Polymères branchés ou ramifiés .....                                                        | 4         |
| c. Polymères réticulés .....                                                                   | 4         |
| I.3. Classification des polymères .....                                                        | 4         |
| a. Les polymères thermoplastiques .....                                                        | 5         |
| b. Les polymères thermodurcissables .....                                                      | 5         |
| c. Les élastomères .....                                                                       | 5         |
| I.4. Les polymères amorphes, les polymères cristallins et les polymères semi cristallins ..... | 5         |
| I.5. Types des polymères.....                                                                  | 5         |
| I.6. Les propriétés des polymères .....                                                        | 6         |
| a. Propriétés thermiques .....                                                                 | 6         |
| b. Propriétés mécaniques .....                                                                 | 7         |
| c. Propriétés électriques .....                                                                | 7         |
| I.7. Synthèse des polymères .....                                                              | 7         |
| a. La polymérisation en chaîne .....                                                           | 7         |
| b. Polycondensation .....                                                                      | 8         |
| <b>II. Les gels .....</b>                                                                      | <b>9</b>  |
| II.1. Définition .....                                                                         | 9         |
| II.2. Les propriétés du gel .....                                                              | 9         |
| II.3. Classification générale des gels .....                                                   | 9         |
| <b>III. La solubilité et les paramètres de solubilité .....</b>                                | <b>10</b> |
| III.1. Définition de la solubilité .....                                                       | 10        |
| III.2. Les paramètres de solubilité .....                                                      | 10        |
| III.3. Diffusion de la matière .....                                                           | 12        |
| <b>IV. Les huiles essentielles .....</b>                                                       | <b>12</b> |
| a. Définition.....                                                                             | 12        |
| b. Composition chimique des HE .....                                                           | 12        |
| <b>V. Les composés organiques.....</b>                                                         | <b>12</b> |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>VI. Les applications des polymères</b>                                                | 13 |
| <b>Chapitre II : Synthèse des réseaux de copolymère</b>                                  | 14 |
| <b>I. Introduction</b>                                                                   | 15 |
| <b>II. Les acrylates</b>                                                                 | 15 |
| II.1. Définition                                                                         | 15 |
| II.2. Les propriétés des polyacrylates                                                   | 15 |
| <b>III. Matériaux utilisés</b>                                                           | 16 |
| III.1. Les monomères                                                                     | 16 |
| III.2. Photo amorceur                                                                    | 17 |
| III.3. Agent réticulant                                                                  | 18 |
| <b>IV. La photo-polymérisation</b>                                                       | 18 |
| IV.1. Principe                                                                           | 18 |
| IV.2. Etape de la photo-polymérisation                                                   | 20 |
| IV.3. Facteurs influençant la polymérisation                                             | 20 |
| IV.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude                      | 21 |
| <b>V. Synthèse des réseaux de copolymères (IBOA/HEA)</b>                                 | 22 |
| V.1. Formulations des solutions photo réactives                                          | 22 |
| V.2. Préparation des échantillons                                                        | 24 |
| <b>VI. Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</b>            | 24 |
| VI.1. Définition                                                                         | 24 |
| VI.2. Principe                                                                           | 25 |
| <b>VII. Analyses Enthalpique Différentielle (DSC)</b>                                    | 26 |
| VII.1. Définition                                                                        | 26 |
| VII.2. Principe                                                                          | 26 |
| <b>VIII. Résultats et discussion</b>                                                     | 27 |
| VIII.1. Introduction                                                                     | 27 |
| VIII.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) | 28 |
| <b>Chapitre III : Etude de gonflement</b>                                                | 33 |
| <b>I. Introduction</b>                                                                   | 34 |
| <b>II. Test de volatilité</b>                                                            | 34 |
| <b>III. Analyse gravimétrique</b>                                                        | 36 |
| III.1. Principe                                                                          | 36 |
| III.2. Dispositif utilisé                                                                | 36 |
| III.3. Technique utilisée                                                                | 37 |
| <b>IV. Résultats et interprétations</b>                                                  | 38 |
| IV.1. Etude de la cinétique de gonflement à température ambiante                         | 39 |
| IV.2. Etude de la cinétique de gonflement dans les mélanges (toluène -méthanol)          | 44 |
| VI.1. Etude de la cinétique de gonflement à différentes températures                     | 46 |
| <b>V. Etude de la cinétique de dégonflement</b>                                          | 47 |

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>VI. Détermination des paramètres de solubilité .....</b>               | <b>49</b> |
| VI.1. Etude de la solubilité.....                                         | 49        |
| VI.2. Méthode de détermination de FEDORS .....                            | 49        |
| VI.3. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes ..... | 50        |
| • <b>Alcools</b> .....                                                    | 56        |
| • <b>autres solvants</b> .....                                            | 56        |
| <b>Conclusion Générale</b> .....                                          | <b>59</b> |
| <b>Références bibliographiques .</b>                                      |           |
| <b>Résumé .</b>                                                           |           |

## *Liste des figures*

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I. 1: Gonflement de gel .....                                                                                         | 9  |
| Figure II. 1: Structure générale d'un monomère acrylique .....                                                               | 15 |
| Figure II. 2: Structure chimique du monomère HEA. ....                                                                       | 16 |
| Figure II. 3: Structure chimique du monomère IBOA. ....                                                                      | 17 |
| Figure II. 4: Structure chimique du Darocur 1173. ....                                                                       | 18 |
| Figure II. 5: Structure chimique de l'agent réticulant HDDA. ....                                                            | 18 |
| Figure II. 6: Schéma de principe du processus de photopolymérisation .....                                                   | 19 |
| Figure II. 7: Mécanisme de décomposition du photo-amorceur Darocur1173. ....                                                 | 19 |
| Figure II. 8: Mécanisme de la photopolymérisation du poly (IBOA-co-HEA).....                                                 | 20 |
| Figure II. 9: Dispositifs expérimentale de la photopolymérisations.....                                                      | 22 |
| Figure II. 10: Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges précurseurs. ....                                       | 23 |
| Figure II. 11: Réseau de copolymère élaboré par photo-polymérisation. ....                                                   | 24 |
| Figure II. 12: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). ....                                                | 25 |
| Figure II. 13: Analyse Calorimétrique Différentielle DSC Q2000. ....                                                         | 26 |
| Figure II. 14: Spectre infrarouge de monomère IBOA avant la polymérisation. ....                                             | 28 |
| Figure II. 15: Spectre infrarouge de monomère HEA avant la polymérisation.....                                               | 29 |
| <b>Figure II. 16:</b> Spectre infrarouge de copolymère (IBOA-HEA) avant et après la polymérisation. ....                     | 30 |
| Figure II. 17: Cycle de température. ....                                                                                    | 31 |
| Figure II. 18: L'évolution de la température de transition vitreuse de copolymère (IBOA-co-HEA). ....                        | 32 |
| Figure III. 1: Test de volatilité des alcanes. ....                                                                          | 34 |
| Figure III. 2: Test de volatilité des alcools. ....                                                                          | 35 |
| Figure III. 3: Test de volatilité des huiles essentielles. ....                                                              | 36 |
| Figure III. 4: Copolymère (IBOA-HEA) réticulé.....                                                                           | 37 |
| Figure III. 5: Cinétique de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) dans les alcools.....                                           | 40 |
| Figure III. 6: Poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans les alcools à l'équilibre .....                                                | 41 |
| Figure III. 7: Le gonflement maximal de poly (IBOA-co-HEA) dans les alcools en .....                                         | 42 |
| Figure III. 8: Taux de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) dans les différents solvants. ....                                   | 43 |
| Figure III. 9: Poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans les différents solvants à l'équilibre .....                                    | 43 |
| Figure III. 10: Le gonflement de poly (IBOA-co-HEA) dans les différents solvants en .....                                    | 44 |
| Figure III. 11: Cinétique de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) le mélange (toluène/ méthanol) à différents pourcentages. .... | 45 |
| Figure III. 12: Cinétique de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) dans le pentan-1-ol à différentes températures. ....           | 46 |
| Figure III. 13: Cinétique de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) dans l'hexane à différentes températures. ....                 | 47 |
| Figure III. 14: Cinétique de dégonflement de poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans.....                                             | 48 |
| Figure III. 15: Comparaison des solubilités (alcools) de réseau étudié.....                                                  | 57 |
| Figure III. 16: Comparaison des solubilités (autres solvants) de réseau étudié. ....                                         | 58 |

# *Liste des tableaux*

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I. 1: Classification des gels.....                                                                       | 10 |
| Tableau II. 1: Les paramètres caractéristiques du monomère HEA .....                                             | 16 |
| Tableau II. 2: les paramètres caractéristiques du monomère IBOA .....                                            | 17 |
| Tableau II. 3 Composition des mélanges. ....                                                                     | 22 |
| Tableau II. 4: Attribution des bandes d'absorption observées pour les monomères IBOA et HEA. ....                | 30 |
| Tableau III. 1: Le taux de gonflement maximal dans le mélange (toluène- méthanol) à différents pourcentages..... | 45 |
| Tableau III. 2: Les composants chimiques du monomère HEA.....                                                    | 50 |
| Tableau III. 3: Les composants chimiques du monomère IBOA. ....                                                  | 51 |
| Tableau III. 4: Les composants chimiques de photo amorceur Darocur 1173. ....                                    | 52 |
| Tableau III. 5: Les composants chimiques de l'agent réticulant HDDA. ....                                        | 53 |
| Tableau III. 6: Les composants chimiques et paramètre de solubilité des (alcools). ....                          | 54 |
| Tableau III. 7: Les composants chimiques et paramètre de solubilité des (alcools) .....                          | 55 |
| Tableau III. 8: Solubilité de réseaux P (copoly/solvant) (alcools). ....                                         | 56 |
| Tableau III. 9: Solubilité de réseaux P( copoly/solvant) autre solvants. ....                                    | 56 |

## ***Liste des abréviations et acronymes***

**IBOA** : Isobornyl acrylate.

**HEA**: 2-Hydroxy-Ethyle- Acrylate.

**Darocur 1173**: 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one.

**HDDA**: 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate.

**FTIR** : Infrarouge a Transformé de Fourier.

**UV** : Rayonnement UV-visible.

**DSC** : Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry).

**Tg** : Température de transition vitreuse.

# ***Introduction générale***

# INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont présents depuis le début des temps, ils constituent la base même (les éléments constitutifs) de la vie. Les animaux, les plantes - toutes les classes d'organismes vivants - sont composés de polymères. Cependant, ce n'est qu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle que nous avons commencé à comprendre la véritable nature des polymères. Cette compréhension est venue avec le développement des plastiques, qui sont de véritables matériaux fabriqués par l'homme et qui sont l'ultime hommage à la créativité et à l'ingéniosité de l'homme. L'utilisation des matériaux polymères a pénétré tous les aspects de notre vie. Il est difficile d'imaginer le monde d'aujourd'hui, avec tout son luxe et son confort, sans les matériaux polymères fabriqués par l'homme [1].

Les valeurs de solubilité des composés organiques purs dans les polymères sont nécessaires pour effectuer les calculs qui soutiennent la conception des processus de séparation par membrane, la libération contrôlée et des dispositifs microfluidiques ainsi que l'estimation de la durabilité des polymères qui sont en contact avec ces solvants. Dans les technologies membranaires et, en particulier, dans la nanofiltration à solvant organique, la connaissance des paramètres de gonflement et de transport de base des espèces perméables pures et mixtes est essentielle pour la compréhension et la conception du processus de séparation dans les cas où le mécanisme de diffusion de la solution [2] représente le comportement de séparation, comme c'est souvent le cas.

Dans ce manuscrit nous avons cerné notre travail autour de deux parties, dont la première partie concerne la synthèse et les techniques de caractérisation des réseaux de copolymères, tandis que la seconde consiste à optimiser sur l'étude de gonflement. Ce travail a été mené au niveau du laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen où on a élaboré les échantillons étudiés par la méthode de photopolymérisation UV et on les a caractérisés par les techniques : de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC) disponibles. On a étudié aussi la cinétique de gonflement de nos échantillons dans des solvants organiques.

Les réseaux de polymères sont élaborés à base des monomères le 2-Hydroxy-Ethyle-Acrylate (HEA) et l'acrylate d'isobornyle (IBOA).

Le travail de mémoire présenté dans ce manuscrit se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les polymères, la solubilité, les paramètres de solubilité, la diffusion de la matière ainsi que les gels et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre décrit le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de réseaux de copolymères poly (IBOA-Co-HEA) par une technique de photopolymérisation sous rayonnement UV. Ce processus a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, et l'analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais Differential Scanning Calorimetry).

Le troisième chapitre concerne l'étude du comportement de gonflement de réseaux poly (IBOA-Co-HEA) dans les solvants organiques, tels que les alcools (méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol) et autres solvants tels que l'hexane, toluène et l'acétonitrile). L'étude de la cinétique de gonflement en fonction de la température dans le pentan-1-ol et l'hexane, l'étude de comportement de gonflement dans le mélange de (toluène - méthanol) à différents pourcentages ainsi que le calcul des paramètres de solubilité par la méthode de FEDORS ont été aussi détaillés.

***Chapitre I***  
***Etude bibliographique***

**I. Rappels sur les polymères :****I.1. Définition d'un polymère :**

Un matériau polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités. Ces macromolécules sont également appelées chaînes macromoléculaires ou chaînes polymères. Les chaînes macromoléculaires ainsi définies ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples, il en résulte, pour le matériau polymère, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux [3].

**I.2. Architecture des polymères :****a. Polymères linéaires :**

Les polymères linéaires sont composés de grandes chaînes de monomères liées entre elles par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées par des liaisons secondaires qui permettent d'assurer la stabilité du polymère. Il s'agit de liaisons hydrogène, de ponts ou de liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons sont présentes, le matériau devient rigide et présente un comportement solide[4].

**b. Polymères branchés ou ramifiés :**

La structure de la chaîne principale des molécules de ce type de polymères, contient des branches. Ce sont de petites molécules de faible densité, identiques et ramifiées sur le squelette de la chaîne principale. Dans ce cas, la macromolécule branchée possède plusieurs extrémités (la fonctionnalité du monomère est supérieure à 2) [5]

**c. Polymères réticulés :**

Ce sont des polymères obtenus en formant un réseau tridimensionnel par la ramification des chaînes polymères entre elles par des ponts ou des liaisons chimiques, sous l'action, par exemple, de radiations [6].

**I.3. Classification des polymères : [7]**

On distingue trois classes :

## a. Les polymères thermoplastiques :

Ils possèdent une structure de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogènes ...). Ils sont rigides à basse températures et leur rigidité diminue par l'augmentation de la température il devient malléable et pâteux.

## b. Les polymères thermodurcissables :

Ils ont une forme d'un réseau tridimensionnel (les chaînes de polymères sont liées entre eux par des liaisons covalentes), l'élévation de la température provoque la solidification de polymère, ils se ramollissent (ils sont irréversibles à leur état initial). Ces polymères sont ainsi peu solubles dans les solvants, ils peuvent gonfler dans les produits organiques (le gonflement dépend de leur affinité et leur taux de réticulation).

## c. Les élastomères :

Le terme caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère. Ils sont des matières réticulées présentent des propriétés élastiques. Les élastomères sont des matières amorphes qui présentent une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) faible.

## I.4. Les polymères amorphes, les polymères cristallins et les polymères semi cristallins :

Lors de la formation de polymères solides, les chaînes macromoléculaires peuvent prendre différentes formes (structures). Ils peuvent être pliés et emballés de manière ordonnée, auquel cas le solide résultant est un polymère cristallin. Cependant, si les chaînes polymères sont longues, enchevêtrées et irrégulièrement disposées, il est impossible que ces chaînes moléculaires soient ordonnées. Dans ce cas, le solide résultant est un polymère amorphe [5]. Un polymère semi cristallin présente des zones cristallines et des zones amorphes.

## I.5. Types des polymères :

\* **Les homopolymères** : les chaînes macromoléculaires sont formées par la répétition du même motif.

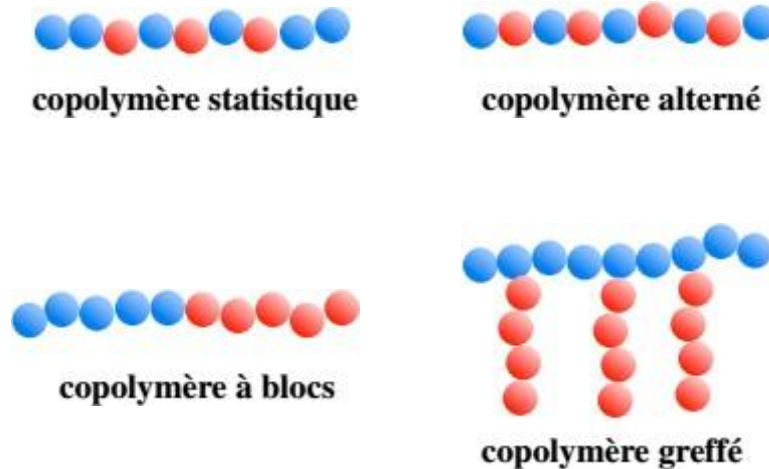


\* **Les copolymères** : ces matériaux sont obtenus par la polymérisation :

*Bi polymères* : contient deux monomères

*Ter polymères* : contient trois monomères ou plus [7].

On distingue 4 types de copolymères :



### I.6. Les propriétés des polymères :

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

#### a. Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, est lié au coefficient de dilatation linéaire et à la conductivité thermique. Le coefficient de dilatation linéaire est fonction du type de liaisons qui assurent la cohésion de tous les atomes ou molécules d'un matériau, et il est particulièrement important lorsque la force des liaisons est faible. Si les polymères sont partiellement cristallins, leurs macromolécules sont proches les unes des autres, mais la cohésion des polymères n'est due qu'à des liaisons faibles (van der Waals ou liaisons hydrogène). A l'inverse, s'il s'agit de polymères amorphes, ramifiés ou réticulés, leurs macromolécules ont peu de points de contact et la cohésion globale est réduite. Par conséquent, le coefficient de dilatation linéaire des matériaux polymères est bien supérieur à celui des métaux. La conductivité thermique des polymères est relativement faible. Cette propriété rend les plastiques attrayants pour une utilisation en tant qu'isolants thermiques [8].

**b. Propriétés mécaniques :**

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il est nécessaire de dimensionner correctement les éléments de structure pour assurer leur résistance mécanique et leur durée de vie. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement affectées par la température et la vitesse de déformation. Pour le même matériau, une augmentation de la température entraîne un changement de comportement de fragile à ductile, et une diminution de la vitesse de déformation [9].

**c. Propriétés électriques :**

En raison de la nature des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ils ne contiennent aucun porteur de charge électrique (électron ou ions). Les plastiques ont donc une résistance très élevée et sont donc d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous des champs électriques de haute fréquence dépend de la polarité de la molécule. À cet égard, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière composée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, sont les plus intéressants [8].

**I.7. Synthèse des polymères :**

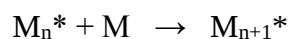
La polymérisation est la réaction chimique, ou le processus, par lequel un polymère est synthétisé à partir de monomères, on peut distinguer deux grands types de réactions de polymérisation.

- La polymérisation en chaîne (ou polymérisation radicalaire).
- La polymérisation par étapes (ou polycondensation).

**a. La polymérisation en chaîne :**

La polymérisation en chaîne est une réaction qui permet la formation de polymères d'addition où les monomères sont ajoutés les uns après les autres à l'extrémité active de la chaîne macromolécules.

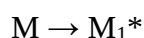
La polymérisation en chaîne peut être schématisée par :



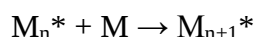
En fonction de la nature du centre actif, un radical libre, un carbocation ou un carbanion, on peut distinguer trois types de réactions de polyaddition, la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique et la polymérisation anionique.

La réaction de polymérisation en chaîne se déroule selon les étapes suivantes : Initiation, propagation et terminaison.

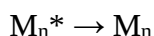
**L'initiation** : qui correspond à la création d'un centre actif, qui peut être de nature radicalaire, cationique ou anionique.



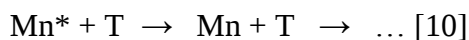
**La propagation** : qui ressemble à la croissance de la chaîne (les additions progressives conduisent à des macromolécules sous forme active) et qui se déroule très rapidement.



**La terminaison** : qui traduit par la coupure de la croissance de la chaîne par désactivation des centres actifs.



**Transfert** vers un agent ajouté (T), vers une petite molécule présente, vers le monomère, vers le solvant, vers le polymère ou vers l'initiateur



### b. Polycondensation :

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions séquentielles entre des fonctions antagonistes portées par des molécules multifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction s'effectue par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur approprié dans les conditions habituelles de réaction des fonctions organiques concernées. La condensation, qui élimine généralement un troisième composant (tel que l'eau, l'alcool ou l'acide) à chaque étape, se produit initialement entre les molécules de monomère, puis (théoriquement) entre les molécules de polymère résultantes au fur et à mesure que la réaction progresse. L'étape finale est une seule macromolécule.

On distingue 3 types de réactions de polycondensation :

✚ Réactions au cours desquelles le produit de condensation est éliminé.

- ✚ Réactions dans lesquelles aucun produit de réaction secondaire n'est formé.
- ✚ Polymérisation par combinaison des radicaux [11].

## II. Les gels :

### II.1. Définition :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (ou faiblement réticulés) gonflés par une grande quantité de solvant. Ce sont des matériaux uniques en raison de leurs propriétés particulières, telles que la flexibilité, l'élasticité et la capacité d'absorber (et de résorber) les fluides [12].

À l'état sec, le gel est un matériau solide. Il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement lorsqu'un solvant est ajouté. Les molécules de solvant sont alors englobées dans le gel [13].

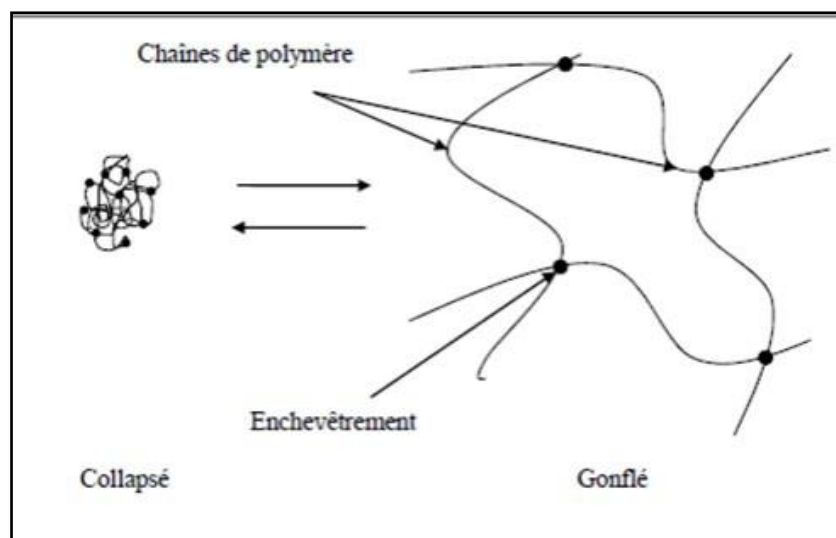


Figure I. 1: Gonflement de gel

### II.2. Les propriétés de gel :

Les propriétés du gel sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. L'une des propriétés très importantes des gels, incluant leurs aspects d'équilibre et dynamiques, est leur capacité à résister à des changements brusques de volume [14].

### II.3. Classification générale des gels :

Il existe plusieurs classifications des gels : selon leur origine tels que les gels naturels ou synthétiques : selon la matière contenue dans la matrice polymère : selon le type de liaison de la matrice polymère tels que les gels chimiques ou physiques. La classification des différents gels est présentée dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1: Classification des gels [15].

|                           |                         |                                                                                                   |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Milieu de gonflement      | Liquide                 | Hydrogel (eau)<br>Organogel (solvant organique)<br>Lyogel (solvant huileux)<br>Alcoolgel (alcool) |
|                           | Gaz                     | Xerogel<br>Aérogel (air)                                                                          |
|                           | Solide                  | Polymère- Gel polymère                                                                            |
| Polymères de contribution | Gel naturel             | Gel de protéine<br>Gel de polysaccharide                                                          |
|                           | Gel synthétique         | Gel de polymère organique<br>Gel de polymère inorganique                                          |
|                           | Gel hybride             | Polysaccharide, et polymère synthétique<br>Polymère de protéine, et gel synthétique               |
| Réticulation              | Liaison covalente       |                                                                                                   |
|                           | Interaction moléculaire | Interaction Coulombienne<br>Liaison hydrogène<br>Liaison de coordination                          |

### III. La solubilité et les paramètres de solubilité :

#### III.1. Définition de la solubilité :

Si les molécules des deux matériaux sont compatibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent coexister à l'échelle moléculaire et n'ont pas tendance à se séparer, alors un produit chimique sera un solvant pour l'autre. Ce rapport représente la vitesse à laquelle la solution peut se produire, car il dépend d'autres considérations, telles que la taille et la température des molécules de solvant. Des molécules de deux espèces différentes peuvent coexister si l'attraction entre les différentes molécules n'est pas inférieure à l'attraction entre deux molécules communes de l'une ou l'autre des espèces [16].

#### III.2. Les paramètres de solubilité :

La plus grande utilisation des paramètres de solubilité dans l'industrie des revêtements est d'aider à la sélection des solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique et la pénétration des additifs, les liquides

ayant le même paramètre de solubilité sont miscibles et les polymères se dissolvent dans des solvants ayant des paramètres de solubilité similaires [17].

**Le paramètre de solubilité d'Hildebrand :**

En 1936, Joel H. Hildebrand (qui a jeté les bases de la théorie de la solubilité dans son ouvrage classique sur la solubilité des non-électrolytes en 1916) a proposé la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme valeur numérique indiquant le comportement de solvabilité d'un solvant spécifique.

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad (\text{I.1})$$

Ce n'est que dans la troisième édition de son livre en 1950 que le terme "paramètre de solubilité" a été proposé pour cette valeur et la quantité représentée par le symbole  $\delta$ . Des auteurs ultérieurs ont proposé que le terme Hildebrand soit adopté pour les unités de paramètres de solubilité, afin de reconnaître l'énorme contribution du Dr Hildebrand à la théorie de la solubilité [18].

**Le paramètre de solubilité d'Hansen :**

Dans le modèle de Charles Hansen créé en 1966, la valeur du paramètre de Hildebrand est constituée de trois termes : un terme représentant la contribution de la force de dispersion, un terme apporté par la force de liaison hydrogène et un troisième terme apporté par la force polaire [19].

$$\delta^2_T = \delta^2_d + \delta^2_H + \delta^2_p \quad (\text{I.2})$$

$\delta_T$  : le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

$\delta_d$  : représente les forces de dispersion.

$\delta_H$  : représente les forces de liaisons Hydrogène.

$\delta_p$  : représente les forces polaires.

**Le modèle de FEDORS :**

C'est le modèle le plus couramment utilisé car il ne nécessite que la connaissance de la structure chimique de la molécule [20].

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (I.3)$$

Où :

$\Delta e$ : est l'énergie de condensation.

$\Delta v$ : est le volume du composé.

### **III.3. Diffusion de la matière :**

Le phénomène de diffusion de la matière doit être considéré comme un processus de rétablissement de l'équilibre d'un système hétérogène. Si le système n'est aucunement contraint, il est possible que le phénomène de diffusion atteigne un état d'équilibre puis se stabilise. Par conséquent, la diffusion est définie comme suit : Considérons un support sans aucun mouvement macroscopique. Considérons les espèces qui existent de manière hétérogène dans ce milieu. On appelle diffusion de la matière la macroévolution spontanée du système, en l'absence de contraintes extérieures, par la normalisation des espèces tendant à atteindre un état d'équilibre [21].

## **IV. Les huiles essentielles :**

### **a. Définition :**

Le terme huile est attribué à ses propriétés hydrophobes et dégraissantes, tandis que le terme essentiel renvoie à l'odeur unique émise par les plantes productrices [22]. Les huiles essentielles (HE) sont des liquides huileux aromatiques à forte odeur, également appelés huiles volatiles ou huiles étherées, transparentes et rarement colorées, solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau. Ce sont des mélanges naturels très complexes de substances lipophiles qui pouvant contenir environ 20 à 60 composants à des concentrations variables [23].

### **b. Composition chimique des HE :**

Les principaux composants des HE d'agrumes sont divisés en quatre classes, à savoir, Les monoterpènes d'hydrocarbures, les monoterpènes oxygénés, sesquiterpènes hydrocarbonés, sesquiterpènes oxygénés. Les groupements les plus importants de composés présents sont les aldéhydes aliphatiques et les mono et sesquiterpènes contenant de l'oxygène [23].

## **V. Les composés organiques :**

Composé organique : tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à

l'exclusion des oxydes et carbonates de carbone et des bicarbonates inorganiques. La chimie du carbone est caractérisée par une grande quantité de composés carbonés. Cela est dû à la capacité du carbone à former des liaisons covalentes avec lui-même, ce qui peut créer de longues chaînes et anneaux. Ce que les composés organiques ont en commun, c'est qu'ils sont sensibles à la chaleur et se décomposent généralement au-dessus de 200°C. Ils sont moins solubles dans l'eau que les composés inorganiques, mais plus solubles dans les solvants organiques que ces derniers [24].

## **VI. Les applications des polymères :**

Les polymères ont une large gamme d'applications en raison de leurs propriétés très intéressantes :

Le domaine d'utilisation est les catégories de comparaison sont les suivantes :

- Industrie de l'emballage (transport, alimentation, ménage ...).
- Le bâtiment Electricité et Electronique, Automobile, Sports et loisirs, Agriculture, marché de la santé. [25]

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

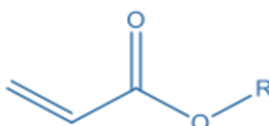
## **I. Introduction :**

L'un des objectifs de notre travail est d'élaborer des matériaux polymères pour les caractériser. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons d'abord les différents produits (monomères, agent réticulant, photo amorceur) utilisés pour l'élaboration des échantillons à analyser qui seront utilisés pour nos recherches. Ensuite nous décrivons le mode opératoire utilisé pour synthétiser des réseaux de copolymères (HEA/IBOA) par la technique de photopolymérisation sous rayonnement UV, afin d'obtenir un réseau de copolymère réticulé puis dans la deuxième partie les matériaux obtenus sont analysés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), suivie de l'analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais Differential Scanning Calorimetry).

## **II. Les acrylates :**

### **II.1. Définition :**

Les acrylates sont des esters de l'acide acrylique lequel comporte un groupe carboxyle lié à un groupe vinyle sont connus parmi les monomères les plus réactifs polymérisant par un mécanisme non contrôlé.



*Figure II. 1: Structure générale d'un monomère acrylique [26].*

Cette caractéristique, ainsi que les propriétés chimiques, optique et mécaniques remarquables des polymères contenus expliquent le grand succès commercial des résines durcissables aux UV à base d'acrylate [26], les polymères acryliques trouvent de nombreux domaines d'application industriels tels que les dispersants ou les flocculants, les encres et peintures, les adhésifs ou les absorbants [27].

### **II.2. Les propriétés des polyacrylates :**

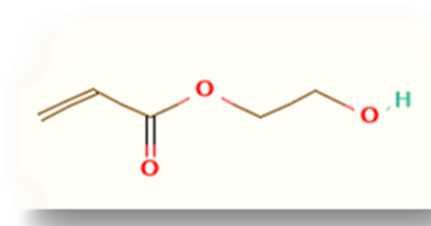
Ils sont également connus sous le nom polyacrylique ou de polyacrylates qui peuvent être doux, durs et caoutchouteux que l'on pourrait généralement appeler plastiques. Ils sont connus pour leur haute transparence 92%, leur bonne résistance à la rupture et leur élasticité. Généralement la température de transition vitreuse est bien inférieure à la température ambiante [28].

### III. Matériaux utilisés :

Dans notre étude, nous avons choisi d'élaborer des réseaux de copolymères à base de deux monomères monofonctionnels : Isobornyl Acrylate (IBOA) et le 2-HydroxyEthyle-Acrylate (HEA). L'agent réticulant utilisé pour la formation des réseaux polymère est l'Hexane-Diol-Di- Acrylate (HDDA). Pour initier la réaction de photopolymérisation radicalaire, nous avons utilisé : le 2- hydroxy-2- methyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur1173) comme photo amorceur.

#### III.1. Les monomères :

- Le 2-hydroxyéthyle-Acrylate (HEA) se présente comme un liquide incolore clair. Il est moins dense que l'eau. Sa vapeur est plus lourde que l'air. Il peut se polymériser exo- thermiquement s'il est chauffé [29].



*Figure II. 2: Structure chimique du monomère HEA.*

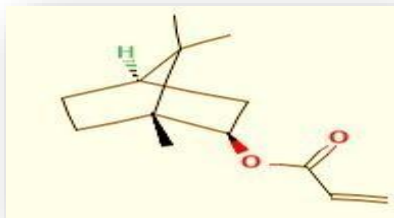
- Il peut être utilisé dans les systèmes de durcissement par rayonnement. Il est facilement polymérisé sous irradiation UV pour produire un modificateur de polymère. Il est largement utilisé dans les vernis de surface, les résines de revêtement et autres adhésifs.

Les paramètres principaux d'HEA sont représentés sur le tableau II.1.

*Tableau II. 1: Les paramètres caractéristiques du monomère HEA [29].*

| Monomère             | HEA              |
|----------------------|------------------|
| Formule chimique     | $C_5 H_8 O_3$    |
| Masse molaire        | 116.11g/mol      |
| Densité              | 1.106g/ml à 25°C |
| Indice de réfraction | 1.4482 à 25°C    |

- Isobornyl Acrylate (IBOA) ou isobornylique est un composé chimique du groupe des esters d'acide acrylique. IBOA est un liquide incolore insoluble dans l'eau [30].



**Figure II. 3:** Structure chimique du monomère IBOA.

- Il contient une structure composée de groupes carbonés secondaires saturés bicycliques à cinq et six cycles avec une rigidité élevée et une bonne caractéristique de stabilité thermique [31], ainsi qu'une température de transition vitreuse très élevée grâce à des groupements latéraux rigides (isobornylene) ayant également de multiples carbones quaternaires [32]. Les paramètres principaux d'IBOA sont représentés sur le tableau II.2.

**Tableau II. 2:** les paramètres caractéristiques du monomère IBOA [30].

| Monomère             | IBOA              |
|----------------------|-------------------|
| Formule chimique     | $C_{13}H_{20}O_2$ |
| Masse molaire        | 208.3g/mol        |
| Densité              | 0.986 g/ml à 25°C |
| Indice de réfraction | 1.476 à 20°C      |

### III.2. Photo amorceur :

- Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, connue sous le nom de Darocur 1173 est un liquide transparent, qui possède un poids moléculaire de 164.20 g/mol avec une pureté 97% est utilisée dans les adhésifs réactifs et durcissant par rayonnement [34].

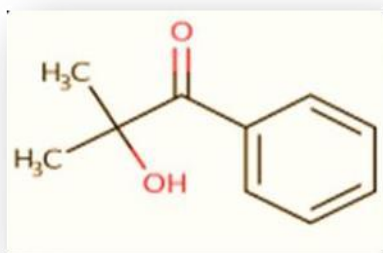


Figure II. 4: Structure chimique du Darocur 1173.

- Il est utilisé comme un photo initiateur pour initier la réaction de polymérisation. Son rôle est d'attaquer le monomère, il casse une double liaison carbone-carbone (C=C). Les monomères deviennent des radicaux libres [34], sa structure est représentée dans la figure II.4.

### III.3. Agent réticulant :

- C'est le 1,6-Hexane-Diol-Di Acrylate (HDDA). C'est un monomère d'ester acrylate difonctionnel du masse molaire 226.27 g/mol, il est sensible à la lumière utilisée dans la fabrication des polymères et aussi dans les applications de photopolymérisation ultraviolette.

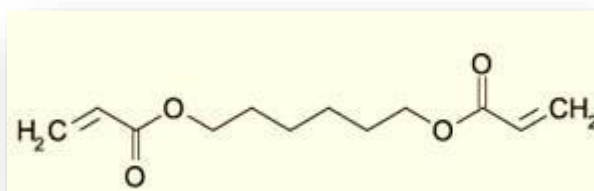


Figure II. 5: Structure chimique de l'agent réticulant HDDA.

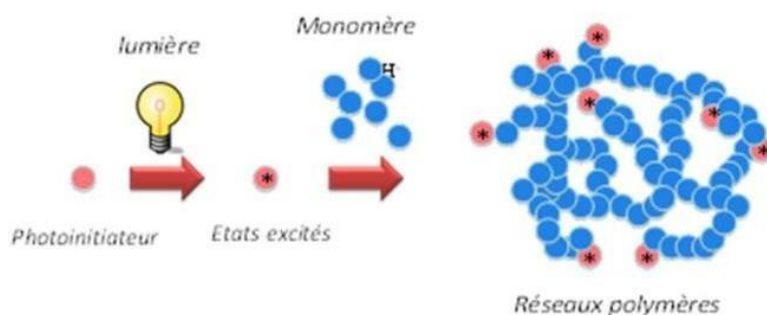
## V. La photo-polymérisation :

La technique de polymérisation utilisée dans notre étude est la photopolymérisation par voie radicalaire [35], qui a fait d'importants progrès dans l'industrie et dans les applications industrielles considérables, comme dans le séchage des peintures, des adhésifs, des colles... [32].

### IV.1. Principe :

Le terme photo-polymérisation fait référence à la transformation d'un état liquide visqueux à un état de gel élastique lors de l'exposition à une source lumineuse (dans ce

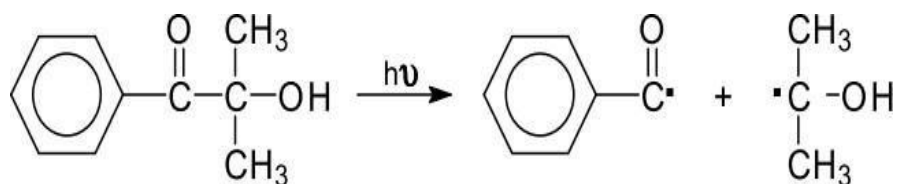
cas, un rayonnement ultraviolet) [36]. La photo-polymérisation radicalaire est une réaction de polymérisation par addition dans laquelle l'étape d'initiation est déclenchée par un photo- initiateur. La polymérisation par addition est une réaction en chaîne qui aboutit à la formation de polymères à partir de molécules simples (monomères). Elle consiste en un activateur clivant la double liaison carbone-carbone de l'un des monomères. La réaction est divisée en trois étapes, à savoir l'initiation, la propagation et la terminaison [37].



**Figure II. 6:** Schéma de principe du processus de photopolymérisation [36].

La photo polymérisation nécessite la plupart du temps l'emploi de petites molécules appelées photoamorceurs. En l'absence d'irradiation, ces molécules (photo-amorceurs) se trouvent à l'état fondamental. Lors de l'absorption d'un photon possédant une énergie suffisante, les molécules passent à un état excité se traduisant par un transfert d'électron d'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) à LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [38]

Sous irradiation UV, ces photo-amorceurs subissent une coupure homolytique conduisant à la formation de deux radicaux susceptibles d'amorcer plus ou moins efficacement la polymérisation des composés vinyliques et acryliques. Le mécanisme de décomposition de photo-amorceurs type I est représenté sur la figure II.7.



**Figure II. 7:** Mécanisme de décomposition du photo-amorceur Darocur1173.

## IV.2. Etape de la photo-polymérisation :

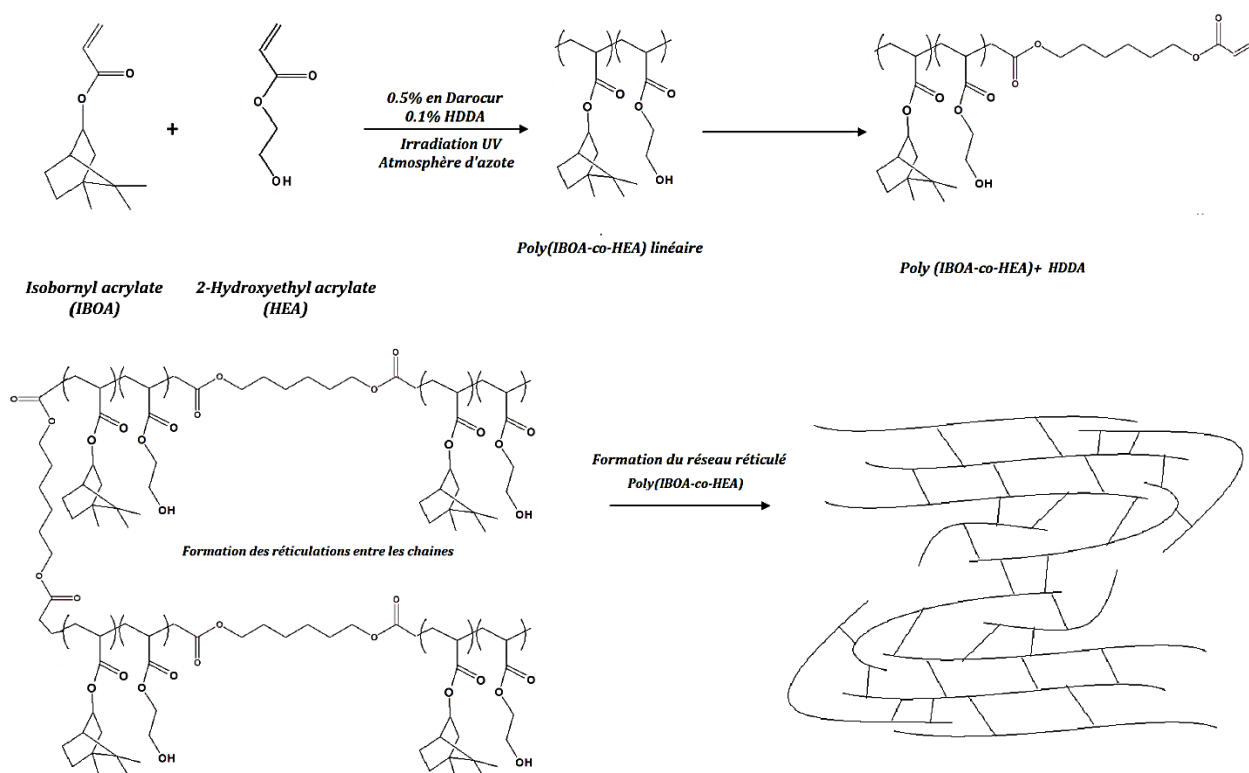


Figure II. 8: Mécanisme de la photopolymérisation du poly (IBOA-co-HEA).

## IV.3. Facteurs influençant la polymérisation :

La composition de la solution réactive initiale (la nature du photo-amorceur, le milieu réactionnel, ...) influe directement sur le processus de polymérisation.

Le photo-amorceur doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée [39].

Le milieu réactionnel doit être inerte à cause de la forte réactivité de l'oxygène présente dans l'air vis-à-vis des radicaux libres ( $R^\bullet$ ).

L'oxygène réagit avec les radicaux libres générés par le photo-amorceur pour former des radicaux peroxydiques  $RO_2$  et hydroperoxydes (ROOH), qui ne sont pas utilisés pour la polymérisation. Ces réactions secondaires peuvent conduire à une surface faiblement réticulée voire non réticulée.

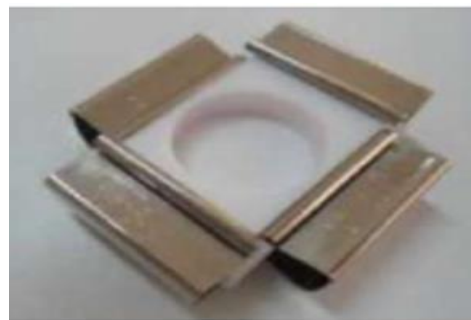
**IV.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude [40] :**

- La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle) :

Elle est constituée d'un boîtier en verre et comme la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène de l'air, ce boîtier est percé de deux trous (figure II.9.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 qui peut être fermée pendant la polymérisation pour éviter l'émission des radiations à l'extérieur du dispositif. L'échantillon à irradier est introduit dans un porte échantillon moule de téflon (Figure II.9.b) qui est démontable et composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 25 mm (plaque supérieure). Ces plaques sont assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique permettant l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles.



**Figure II.9.a :** Boîte réactionnelle .



**Figure II.9.b :** Moule de téflon.

- La source lumineuse (ou source UV) :

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  $0,4 \text{ mW/cm}^2$ , car elle est dans un état de vieillissement.

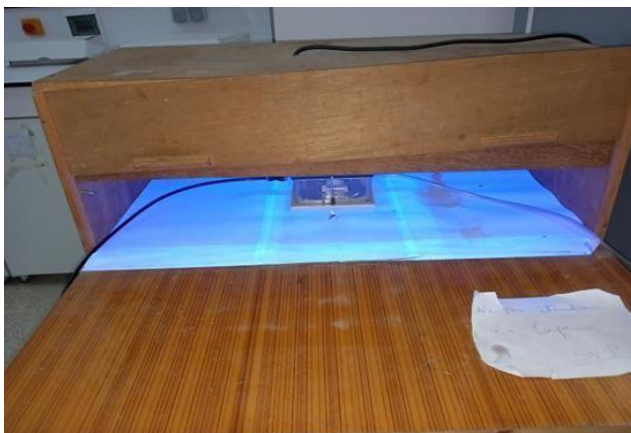


Figure.II.9.c : Dispositif de photo-polymérisation UV.



Figure.II.9. d : Lampe U V de type Philips TL08.

Figure II. 9: Dispositifs expérimentale de la photopolymérisations.

## IV. Synthèse des réseaux de copolymères (IBOA/HEA) :

### V.1. Formulations des solutions photo réactives :

En premier lieu, nous avons préparé des solutions photo réactives, composées deux monomères l'IBOA et le HEA, l'agent réticulant (HDDA) et le photo-amorceur (Darocur1173).

Les mélanges préparés à température ambiante contenaient 60% IBOA, 40% HEA, 0.5% Darocur et 0.1% HDDA en pourcentage massique ou l'IBOA et l'HEA représentent 99,4% du mélange de 100 ml. La conversion en pourcentage molaire après calcul est :

59.64% IBOA, 39.76% HEA, 0.5% Darocur et 0.1% HDDA. A partir de ses pourcentages molaires, nous avons déterminé les masses des différents composants des mélanges recensés dans le tableau II.3.

Sur le plan expérimental, la pesée se fait en commençant par les faibles masses, donc le HDDA en premier ensuite le Darocur 1173 puis le monomère HEA et enfin l'IBOA.

Tableau II. 3 Composition des mélanges.

| Mélange                         | IBOA<br>(mg) | HEA<br>(mg) | HDDA<br>(mg) | Darocur<br>(mg) |
|---------------------------------|--------------|-------------|--------------|-----------------|
| Masse calculée<br>théoriquement | 124.23       | 46.16       | 0.23         | 0.82            |

La pesée des constituants a été effectuée à l'aide d'une balance de précision égale à  $10^{-4}$  g (figure II.10.a). Les mélanges obtenus sont mis dans des piluliers (figure II.10.b) qui sont ensuite enrobés d'une part d'une couche de parafilm, afin d'empêcher l'évaporation des monomères qui peut causer la variation de la composition du mélange et d'autre part, une couche de papier d'aluminium pour les protéger de la lumière UV, afin d'éviter le risque de déclenchement de la photo-polymérisation précoce, causée par la dégradation du photo-amorceur et les fonctions acryliques.



**Figure II.10.a:** Balance Analytique.



**Figure II.10.b:** Pilulier.



**Figure II.10.c :** Agitateur mécanique.

**Figure II. 10:** Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges précurseurs.

La pesée des composants est faite dans une salle de très faible luminosité pour éviter le déclenchement de la polymérisation, dû à la lumière de la salle [32], puisque le « Darocur » est sensible à la lumière visible.

Enfin, ces piluliers sont placés sur un agitateur (figure II.10.c) pendant environ 24 heures pour homogénéiser les solutions.

**V.2. Préparation des échantillons:**

Après agitation, le mélange précurseur est versé dans un moule en téflon comme décrit précédemment. Pour que la partie supérieure de l'échantillon exposée au rayonnement UV ne reçoive pas une dose de rayonnement plus élevée que la partie inférieure, et que le réseau formé après polymérisation se réticule de manière homogène, l'épaisseur du réseau synthétisé doit être inférieure à 3 millimètres. Les moules ont ensuite été placés dans la chambre réactionnelle où un balayage à l'azote a été effectuée pendant 5 min pour éviter l'inhibition des processus radicalaires provoqués par l'oxygène de l'air. Ensuite, la chambre de réaction a été placée sous une lampe UV, où des réactions radicalaires de photo-polymérisation et de réticulation se sont produites, et le processus a été maintenu pendant 30 minutes pour assurer la conversion complète des monomères en un réseau solide. Une fois la polymérisation terminée, on obtient un échantillon rigide transparent sous forme de pastille (figure II.11).



*Figure II. 11: Réseau de copolymère élaboré par photo-polymérisation.*

**V. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):****VI.1. Définition :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infrarouge active les groupements [41], est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Le spectromètre infrarouge utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est le modèle Agilent Technologies – Cary 640 FTIR (figure II.12).



**Figure II. 12:** Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### **VI.2. Principe :**

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Cette technique est utilisée pour obtenir les spectres d'absorption, d'émission, d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau [42]. 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  $4000\text{ cm}^{-1}$  (2,5-25 micromètres) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [43].

Les informations obtenues à partir des spectres sont de deux types :

- ❖ **Informations qualitatives :** La longueur d'onde absorbée par l'échantillon permet d'analyser les caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tableaux permettent d'affecter les absorptions à différents groupements chimiques.
- ❖ **Informations quantitatives :** L'intensité d'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la conversion du groupement chimique responsable de l'absorption [44].

**VI. Analyses Enthalpique Différentielle (DSC) :****VII.1. Définition :**

L'analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais Differential Scanning Calorimetry) est une méthode qui fournit les propriétés thermiques de l'échantillon (telles que la capacité thermique, l'enthalpie) et les températures caractéristiques (telles que la température de cristallisation et de fusion [45], étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc) utilisée pour caractériser le changement des états.

**VII.2. Principe :**

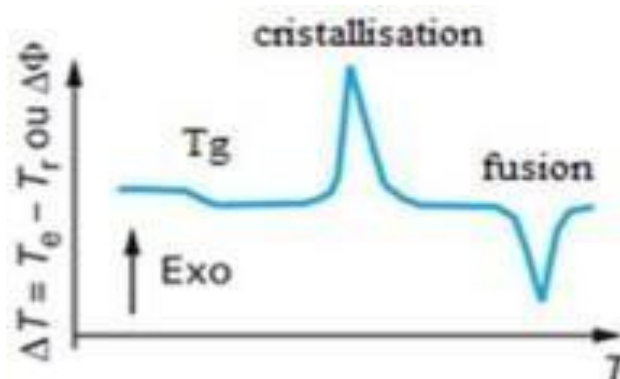
Le principe de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir la référence inerte et l'échantillon de matériau à la même température lors d'un chauffage ou d'un refroidissement à vitesse constante sous une atmosphère contrôlée.



**Figure II. 13:** Analyse Calorimétrique Différentielle DSC Q2000.

Le dispositif est muni d'un four interne disposé en deux cellules identiques placées sur le même support à conductivité thermique élevée. Deux thermocouples, respectivement situés sous chaque cellule, permettent le flux thermique nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est généralement contrôlé par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement [46].

Les réactions de structure ou de transition de phase qui se produisent dans le creuset contenant le matériau étudié s'accompagnent d'échanges thermiques (endothermiques ou exothermiques), et l'enregistrement en fonction du temps ou de la température fournit un signal appelé "thermogramme". Ces signaux peuvent représenter des pics ou des points d'inflexion. La figure montre un exemple de signal représentant l'évolution du flux thermique enregistré au cours d'une rampe de température linéaire.



Ce thermogramme où le flux thermique est compté positivement pour une réaction exothermique,

Nous distinguons 3 types de phénomènes :

- Une transformation du second ordre (transition vitreuse  $T_g$ )
- Une transformation exothermique du premier ordre qui dégage de la chaleur, avec un  $\Delta T$  positif (cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation...).
- Une transformation endothermique du premier ordre qui absorbe de la chaleur, avec un  $\Delta T$  négatif (fusion, transition de phase, évaporation...) [45].

## **VII. Résultats et discussion :**

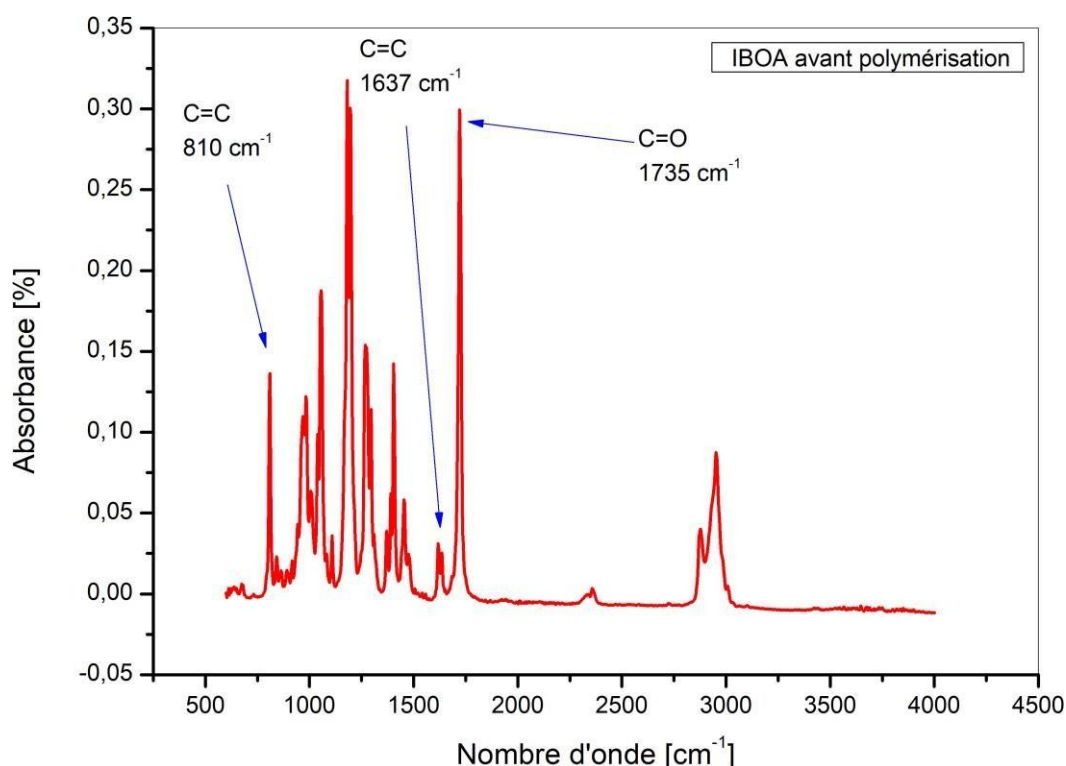
### **VIII.1. Introduction :**

Dans ce travail, nous avons fait notre étude avec les monomères IBOA (Isobornyl acrylate) et le 2-hydroxyéthyle-Acrylate HEA. Dans un premier temps, nous avons fait une analyse spectroscopie pour déterminer les différentes bandes caractéristiques des échantillons. Ensuite, nous avons utilisé l'analyse enthalpique différentielle (DSC) pour étudier le comportement thermique des systèmes étudiés.

**VIII.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR):**

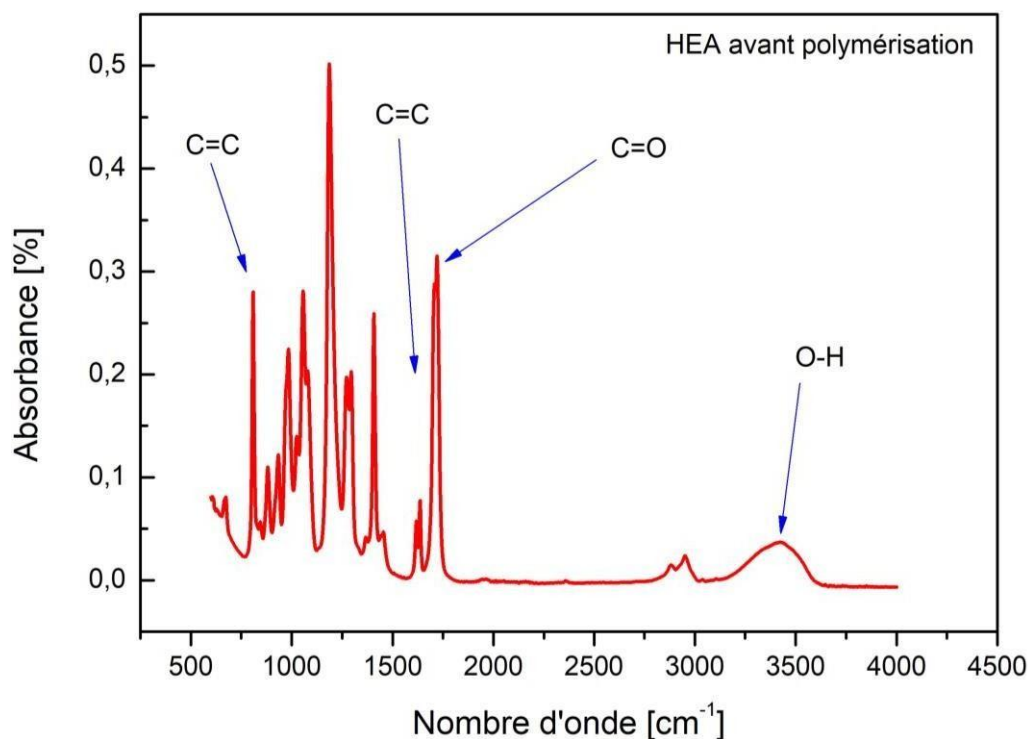
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de déterminer les différentes structures chimiques des échantillons, ainsi que la cinétique de polymérisation des monomères. L'échantillon est placé directement sur le cristal réfléchissant de l'accessoire ATR à analyser.

La figure II.14 et la figure II.15 représentent les spectres infrarouges correspondant aux monomères IBOA et HEA avant la polymérisation respectivement.



**Figure II. 14:** Spectre infrarouge de monomère IBOA avant la polymérisation.

Ces spectres ont été obtenus dans la région spectrale comprise entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Parmi les bandes les plus importantes présentes dans les deux monomères sont deux bandes intenses à 1735 et 810  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à C=O et C=C respectivement et une faible bande à 1637  $\text{cm}^{-1}$  confirmant la présence de la fonction acrylique est aussi notée [46]. En plus le HEA présente une bande importante à 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au OH lié.



**Figure II. 15:** Spectre infrarouge de monomère HEA avant la polymérisation.

Les bandes caractéristiques obtenues à partir des spectres des monomères IBOA et HEA sont rassemblées dans le tableau II.4.

La figure III.16 représente le spectre infrarouge de copolymère (IBOA-HEA) 1173 avant et après polymérisation de 30 min. On remarque qu'il y a une diminution de la bande à 810 et 1637 cm<sup>-1</sup> qui dénote la progression de la conversion des fonctions acryliques du mélange précurseur.

Tableau II. 4: Attribution des bandes d'absorption observées pour les monomères IBOA et HEA.

| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nom                                  | Description des vibrations                                                             |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1637-810                   | $\nu$ C=C                            | Elongation de l'acrylate                                                               |
| 1735                       | $\nu$ C=O                            | Elongation de C = O                                                                    |
| 1177                       | $\nu$ C-C                            | Elongation du squelette C-C de $\text{CH}_2$ , déformation de CH et $\text{CH}_2$ 1637 |
| 2956                       | $\nu_{\text{asym}}$ $\text{CH}_3$    | Elongation asymétriquede $\text{CH}_3$                                                 |
| 1387                       | $\delta_{\text{Sym}}$ $\text{CH}_3$  | Déformation asymétriquede $\text{CH}_3$                                                |
| 1272                       | $\nu_{\text{asym}}$ CCOet $\nu$ CO   | Elongation de CO et déformation Asymétrique de CCO                                     |
| 1466                       | $\delta_{\text{asym}}$ $\text{CH}_3$ | Déformation asymétriquede $\text{CH}_3$                                                |

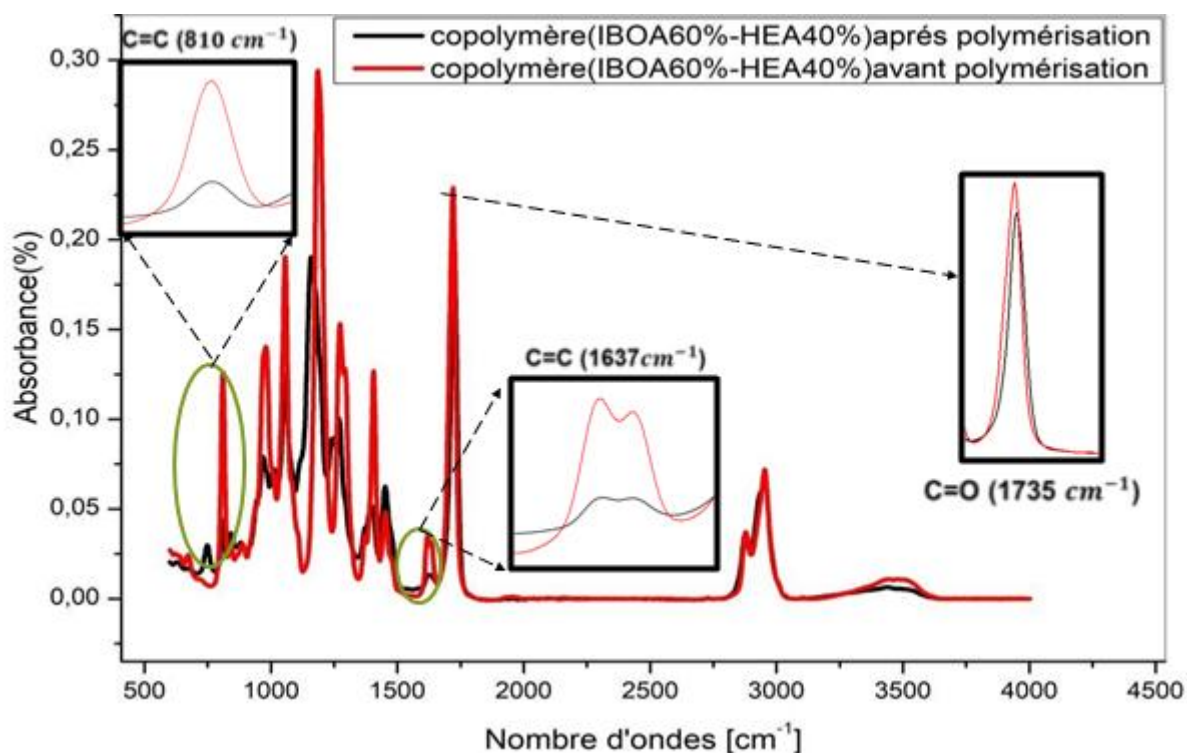


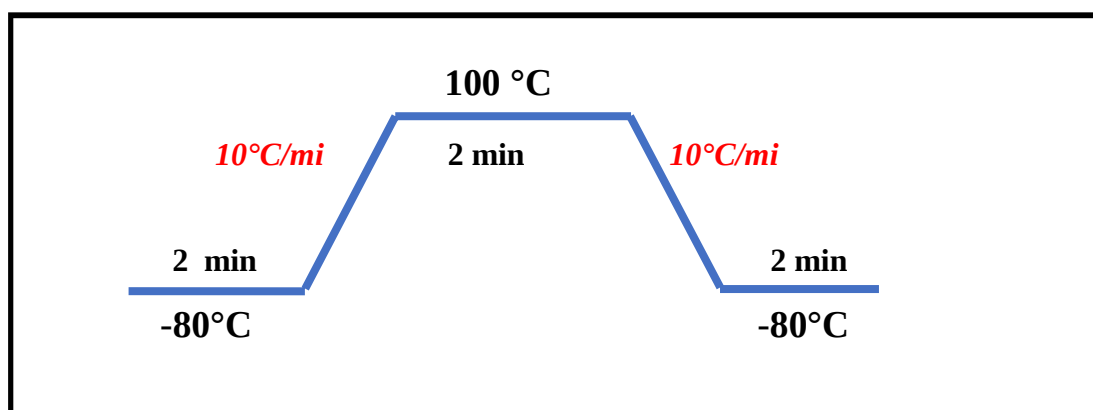
Figure II. 16: Spectre infrarouge de copolymère (IBOA-HEA) avant et après la polymérisation.

**VIII.3. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :**

L'étude thermique a été faite par l'analyse calorimétrique différentielle. Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution la température de transition vitreuse du copolymère (IBOA/HEA) et lors qu'en gonfle dans un solvant (limonène).

**Etude de copolymère poly (IBOA-co-HEA) :**

Le cycle de température indiqué sur la figure II.17 est appliqué pour les différents échantillons.

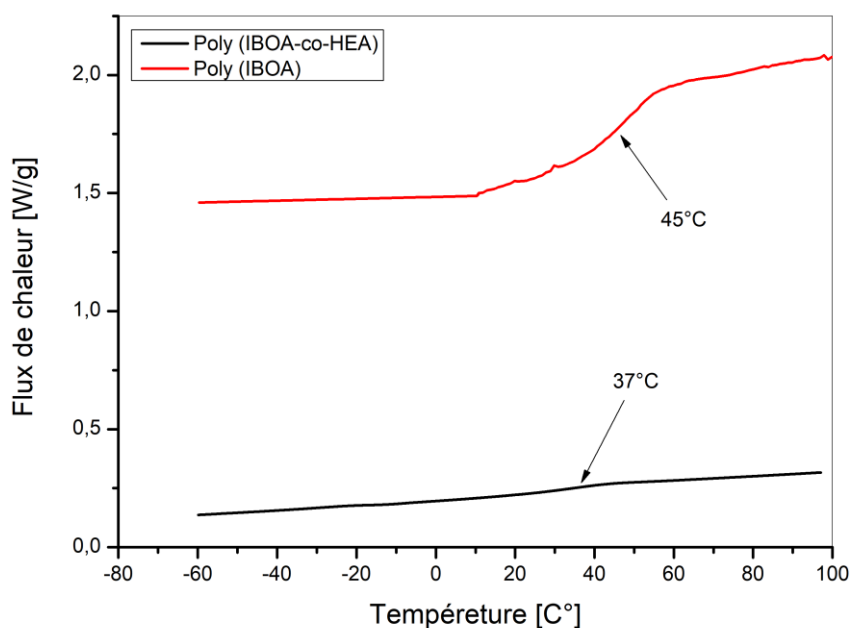


*Figure II. 17: Cycle de température.*

On introduit environ 6.6 mg d'échantillon dans des creusets scellés en aluminium pour éviter les effets d'évaporation pendant le traitement thermique.

Les échantillons sont refroidis à la température -80°C pendant 2 min pour que l'équilibre thermique soit atteint. Ensuite la température va passer de -80 °C à 100°C à une vitesse de 10°C/min. Une isotherme à 100°C est maintenue pendant 2 min ensuite un refroidissement est effectué avec la même vitesse de 100°C à -80°C sous un flux d'azote.

Le programme consiste d'abord à refroidir l'échantillon suivi d'un chauffage. Ce premier cycle sert à effacer l'histoire thermique du copolymère. A partir du deuxième cycle, les transitions thermiques sont déterminées. La transition vitreuse  $T_g$  est déterminée, par exemple lors du décrochement de la ligne de base (un point d'inflexion) à partir du thermogramme obtenu par DSC.



**Figure II. 18:** L'évolution de la température de transition vitreuse de copolymère (IBOA-co-HEA).

La figure III.18 représente les thermogrammes du poly (IBOA) et du poly (IBOA-co-HEA). Les deux polymères sont amorphes puisqu'ils présentent une transition vitreuse qui de 45°C pour poly (IBOA) et 37°C pour poly (IBOA-co-HEA). L'insertion de HEA diminue légèrement la rigidité du réseau et la valeur de la Tg est comprise entre celle de poly (IBOA) et de poly (HEA) ( $T_g=3.5^\circ\text{C}$ ) [47]. On conclut ainsi que la Tg est liée étroitement à la composition du mélange et par suite, à son architecture.

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

## I. Introduction :

Le processus de gonflement est une des caractéristiques les plus intéressantes d'un gel, et le suivi de sa cinétique, peut fournir des informations qui renseignent sur la capacité d'un polymère réticulé d'être gonflé. La masse et l'architecture des réseaux de polymères peuvent changer de façon contrôlée suite à la pénétration du solvant dans l'échantillon gonflé [48]. C'est une méthode standard utilisée dans le domaine des polymères, pour déterminer entre autres la densité de réticulation des réseaux, le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory [49] et les paramètres de solubilité et de diffusion.

## II. Test de volatilité :

Nous avons pris une série d'alcane, série des alcools et des huiles essentielles pour connaître leur volatilité à l'air libre. La technique utilisée est de prendre une quantité précise de 0.02 g de solvant et la peser chaque instant jusqu'à la disparition totale du solvant.

- Série d'alcane :

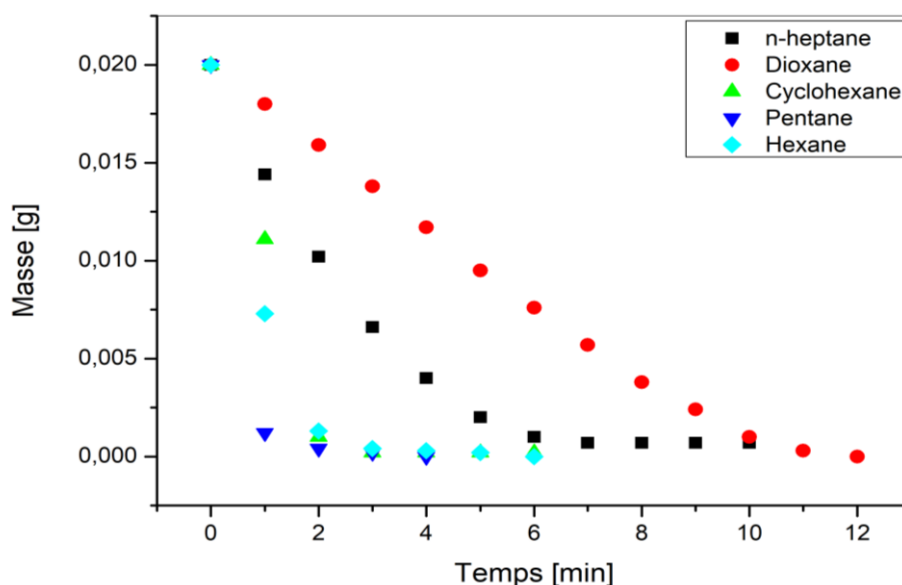


Figure III. 1: Test de volatilité des alcanes.

La figure III.1 représente la perte de masse des alcanes (n-heptane, dioxane, cyclohexane, pentane, hexane) en fonction de temps. On observe que le pentane s'évapore au bout de 4 min, l'hexane 6 min, n-heptane 10 min et pour le dioxane au bout de 12 min. On déduit ainsi que le dioxane est le moins volatil.

- Série d'alcools :

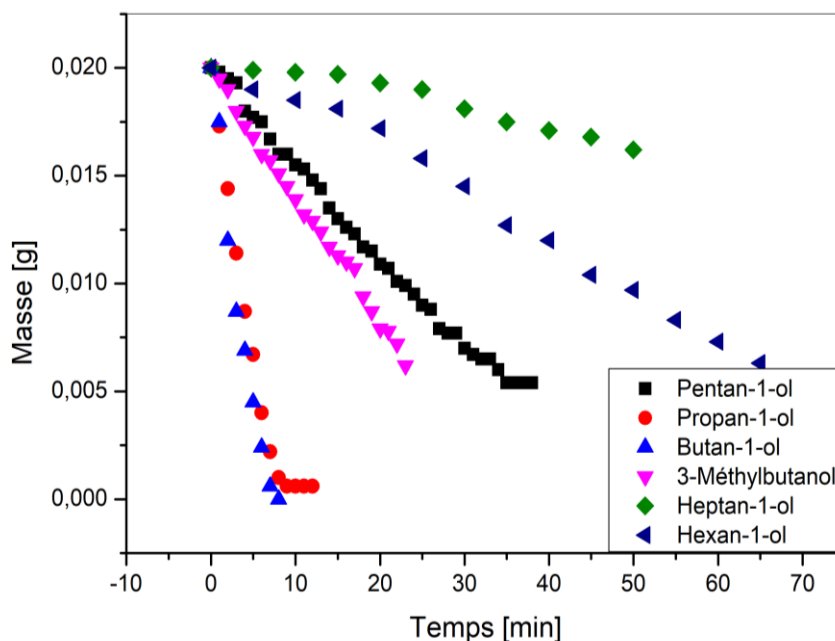


Figure III. 2: Test de volatilité des alcools.

La figure III-2 représente la perte de masse d'alcools (pentan-1-ol, propan-1-ol, butan-1-ol, 3-méthylbutanol, heptan-1-ol, hexan-1-ol) en fonction de temps. Les résultats montrent que le butan-1-ol s'évapore au bout de 9 min, le propan-1-ol au bout de 14 min, le 3-méthylbutanol au bout de 24 min, le pentan-1-ol au bout de 40 min, l'hexan-1-ol au bout de 65 min et l'heptan-1-ol s'évapore au bout de 50 min.

A partir de ces résultats, on conclut que la volatilité des solvants diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonée des alcools.

- Série des huiles essentielles :

La figure III.3 représente le test de volatilité des huiles essentielles (arbre de thé, limonène camomille et huile d'olive) en fonction de temps, les résultats obtenus dans le graphe montrent que l'arbre de thé, la camomille et le limonène s'évaporent au bout de 20 min alors que l'huile d'olive reste stable.

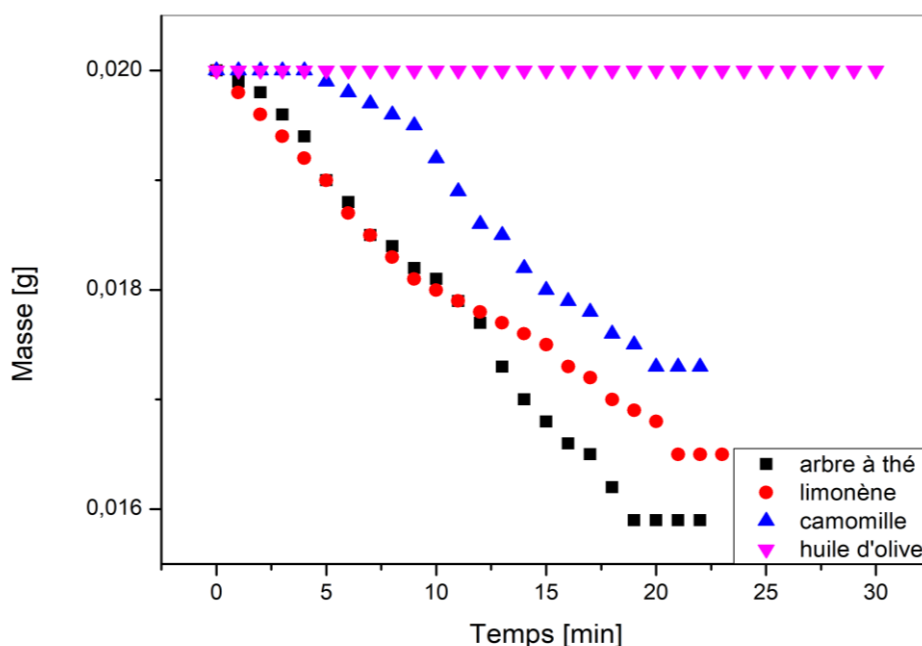


Figure III. 3: Test de volatilité des huiles essentielles.

### III. Analyse gravimétrique :

#### III.1. Principe :

La technique gravimétrique est une méthode d'analyse chimique qui consiste à peser une pastille à sec, puis l'immerger dans un bécher contenant un solvant en excès à une température ambiante. Pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps, nous retirons du bécher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis nous l'essuyons rapidement afin d'éviter le phénomène de dégonflement juste après nous procédons à la pesée de la pastille sur une balance de précision. Ensuite la pastille gonflée est remise dans le solvant pour continuer le gonflement.

L'effet de température sur le gonflement a aussi été examiné pour deux solvants : hexane et pentan-1-ol.

#### III.2. Dispositif utilisé :

Pour l'étude de gonflement, on dispose d'une balance de précision, des béchers de différentes capacités, un thermomètre et une plaque chauffante.

Les échantillons utilisés sont sous forme de disque, dont le diamètre et l'épaisseur sont respectivement de l'ordre de 30 mm et 10 mm (voir figure III.4).



Figure III. 4: Copolymère (IBOA-HEA) réticulé.

### III.3. Technique utilisée :

Pour étudier le comportement dynamique du gonflement, il faut d'abord que l'on pèse le réseau (pastille) à l'état sec avant qu'il ne soit trempé dans le solvant en excès, à une température fixée.

Pour suivre la cinétique de gonflement de ce copolymère en fonction du temps la pastille est retirée du solvant, essuyée pour enlever le solvant de la surface de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier absorbant. Juste après le séchage de la pastille pesée la toutes les 10 minutes au bout de 60 min après pendant 30 min, puis on la remet aussitôt dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement, jusqu' à ce que l'on obtient une valeur limite de saturation de réseau de notre copolymère. Pour suivre le phénomène inverse, la pastille gonflée est placée à l'air libre sur une balance analytique pour suivre la variation de la masse en fonction du temps, lors de l'évaporation du solvant c'est le phénomène de dégonflement.

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement. Ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse Initiale ou encore le volume final et initial. [41]

$$\tau = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Où :

$M_t$  : c'est la masse de la pastille gonflée à un instant « t » exprimé en minutes.

$M_0$  : la masse de la pastille sèche.

$\tau$  : Taux de gonflement en pourcentage.

**IV. Résultats et interprétations :**

Dans cette partie, on s'intéresse aux différents résultats obtenus lors des travaux effectués au laboratoire, sur le gonflement de réseaux de copolymères dans des solvants, leur exploitation et l'interprétant des différentes courbes.

L'étude expérimentale de la cinétique de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) à température ambiante ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ), en fonction du temps a été réalisée. Les solvants organiques retenus sont : éthanol, méthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, limonène, toluène, acétonitrile et hexane. A cette température, l'étude de gonflement a été aussi faite dans un mélange de solvant toluène et méthanol.

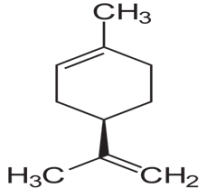
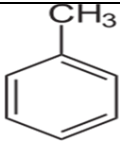
Pour mettre évidence l'effet de température sur la cinétique de gonflement, notre choix s'est porté sur deux solvants (hexane et pentan-1-ol) qui possèdent des températures d'évaporation assez élevées.

**❖ Les solvants utilisés :**

*Série d'alcools :*

| Solvants    | Structure                                                               | Masse molaire (g/mol) |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Méthanol    | $\text{CH}_3\text{-OH}$                                                 | 32.04                 |
| Ethanol     | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$                                     | 46.07                 |
| Propan-1-ol | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$                         | 60.09                 |
| Butan-1-ol  | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$             | 74.12                 |
| Pentan-1-ol | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ | 72.15                 |

Autres solvants:

| Solvants     | Structure                                                                          | Masse molaire (g/mol) | Volume molaire mL/mol |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Limonène     |   | 136.24                | 162.2                 |
| Acétonitrile | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$                                        | 41.05                 | 51.2                  |
| Toluène      |   | 92.14                 | 102.0                 |
| Hexane       |  | 86.18                 | 130.0                 |

#### IV.1. Etude de la cinétique de gonflement à température ambiante :

a- Série d'alcools :

La figure III.5 représente les variations du taux de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) en fonction du temps dans les alcools (méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol).

Une augmentation rapide du taux de gonflement est observée au début des courbes de cinétique elle est suivie par une stabilisation dans un plateau de valeur constante, indiquant une saturation du réseau qui ne peut plus absorber de solvant.

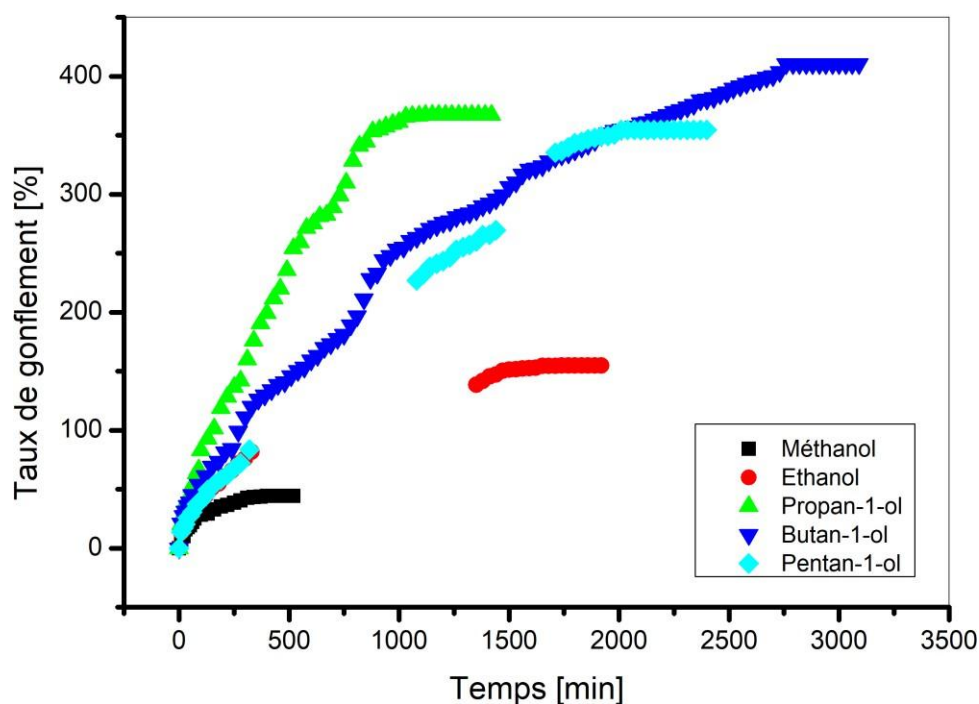
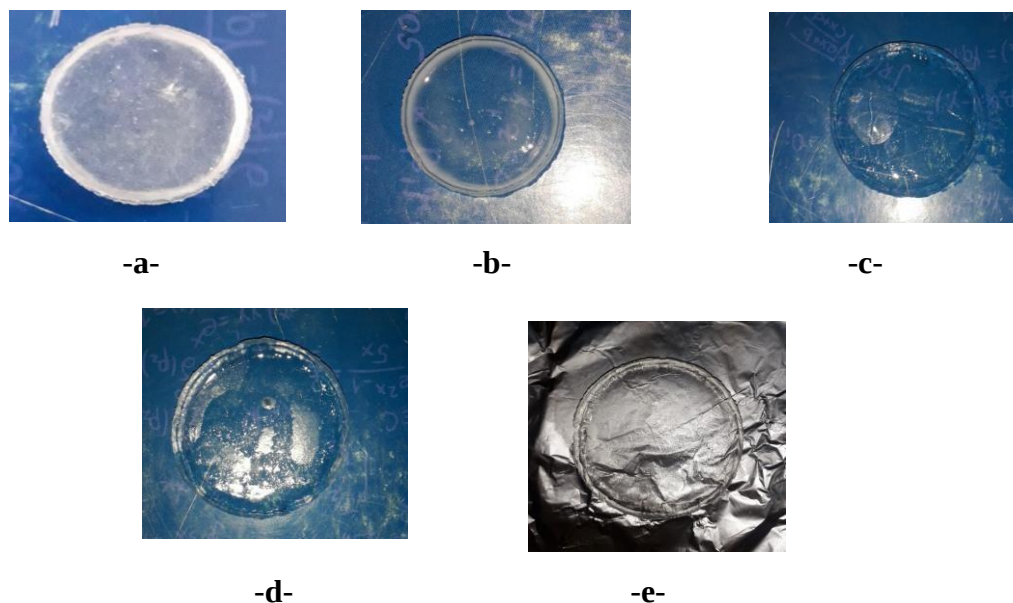


Figure III. 5: Cinétique de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) dans les alcools.

On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au réseau gonflé dans le butan-1-ol, le propan-1-ol et le pentan-1-ol avec des valeurs de (410%, 367%, 354% au bout de 2760 min, 1120 min et 2010 min respectivement).

Ce résultat montre que le poly (IBOA-co-HEA) présente un gonflement important avec ces trois solvants alors que le gonflement est moindre en utilisant l'éthanol avec une valeur de (155%), au bout de 1710 min et faible en utilisant le méthanol avec une valeur de 44% au bout de 400 min. A l'équilibre, l'état gonflé dans tous les alcools est illustré dans la figure III.6.

On peut donc déduire que le gonflement de réseau présente deux étapes : dans la première étape, on remarque une augmentation rapide du taux de gonflement provoquée par la diffusion rapide de solvant dans le copolymère (car il y'a un passage des chaînes de polymère d'un état enchevêtré à un état relâché) et la seconde étape est caractérisée par une valeur constante du taux de gonflement indiquant que le solvant ne peut plus se diffuser dans le réseau de copolymère qui a atteint l'équilibre thermodynamique (les chaînes de polymères sont à l'état de relâchement maximale).



**Figure III. 6:** Poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans les alcools à l'équilibre

**a)** Methanol    **b)** ethanol    **c)** propan-1-ol    **d)** butan-1-ol    **e)** pentan-1-ol.

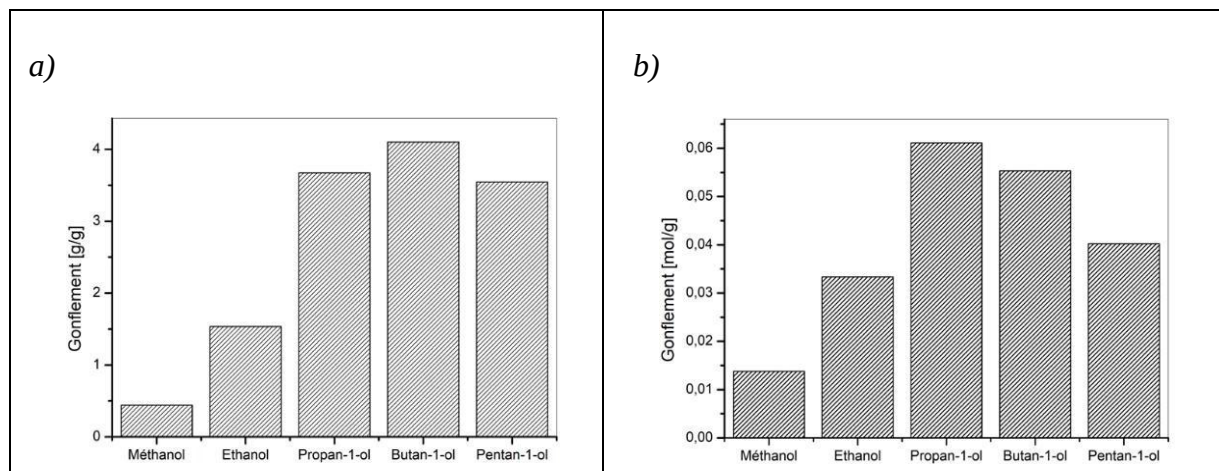
Des expériences de gonflement ont été réalisées avec des alcools linéaires allant du méthanol au pentan-1-ol. La solubilité à l'équilibre basée sur la masse pour chaque alcool est représentée dans la figure III.7.

En particulier, la solubilité augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone en passant de méthanol au butan-1-ol.

Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le squelette du copolymère a une faible affinité avec le groupe hydroxyle, alors qu'il a une affinité beaucoup plus grande avec les groupements alkyle. Le comportement de solubilité est contrôlé par des interactions énergétiques plutôt que par des effets de taille. Pour le pentan-1-ol, les interactions énergétiques défavorables entre les groupements  $-OH$  et les groupements aliphatiques sont plus importantes. Dans ce cas-là, c'est le terme entropique qui domine la solubilité.

La solubilité des petites molécules dans les polymères peut être aussi exprimée en  $\text{mol}_{\text{solvant}}/\text{g}_{\text{polymère}}$ . Comme la solubilité basée sur la masse ne prend en compte que la quantité totale de pénétrant dans le polymère gonflé. La solubilité molaire tient également compte de la taille du pénétrant. Comme la montre la figure III-7.a, la solubilité basée sur la masse des alcools dans le copolymère présente une tendance non monotone avec la taille des alcools.

Plus précisément, elle augmente d'abord dans l'ordre méthanol < éthanol < propan-1-ol puis diminue nettement avec l'augmentation de la taille du pénétrant.



**Figure III. 7:** Le gonflement maximal de poly (BOA-co-HEA) dans les alcools en

**a)** (g solvant /g polymère) **b)** (mol solvant / g polymère).

*b- Autres solvants :*

L'analyse de la figure III.8 montre une variation du taux de gonflement du poly (BOA-co-HEA) en fonction de temps dans quatre autres solvants (limonène, toluène, acétonitrile et hexane). Un taux de gonflement important dans le limonène (557%), un taux de gonflement moyen dans le toluène (327%), un taux de gonflement faible dans l'acétonitrile (25%) et un plus faible taux de gonflement dans l'hexane (11%) ont été notés.

On observe une augmentation rapide du taux de gonflement au début de la cinétique pour le limonène et le toluène mais on remarque que la cinétique de gonflement de toluène (au bout de 10 h) est plus rapide que limonène (au bout du 33 h), suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation des deux réseaux.

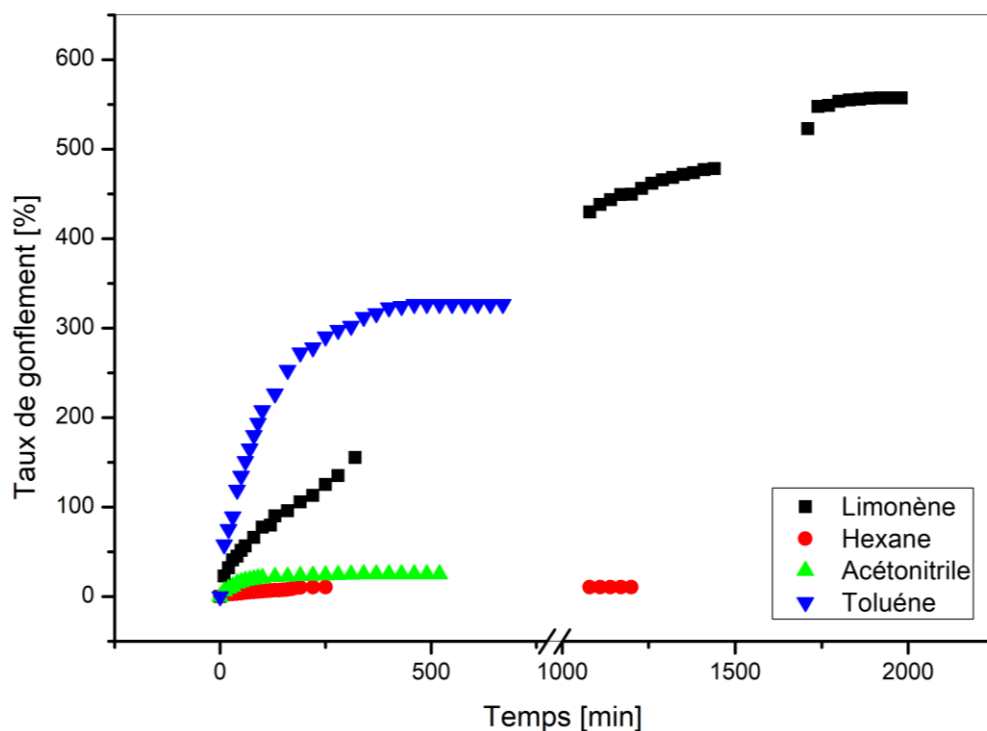


Figure III. 8: Taux de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) dans les différents solvants.

En revanche une augmentation plus faible de taux de gonflement est observée dans l'hexane et l'acétonitrile avec une cinétique très lente. L'équilibre thermodynamique est atteint au bout de 4 h pour l'hexane et 5 h pour l'acétonitrile. Les figures III-9 illustrent le gonflement maximal dans le limonène, le toluène, l'acétonitrile et l'hexane.

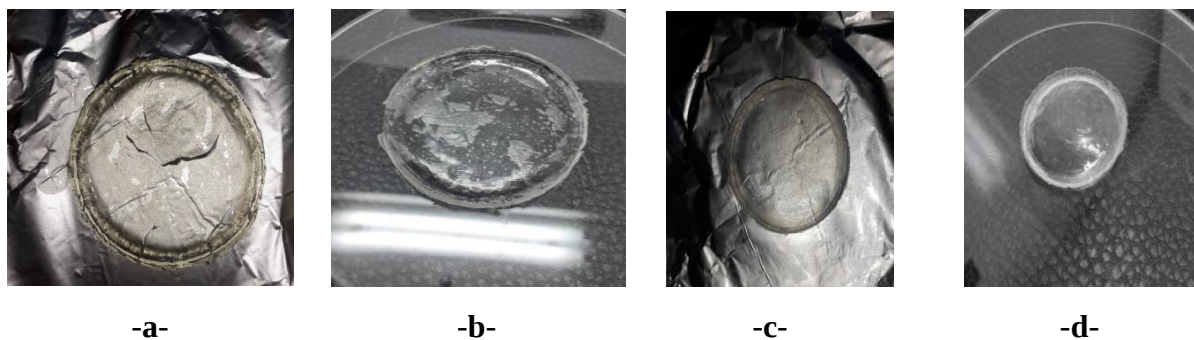
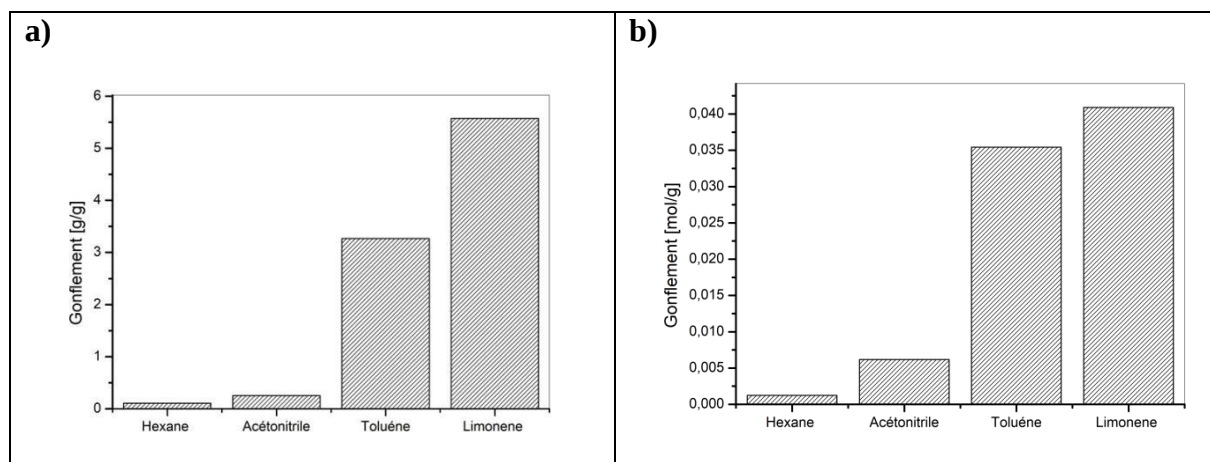


Figure III. 9: Poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans les différents solvants à l'équilibre

a) limonène b) toluène c) acétonitrile d) hexane

La figures III.10 représentent le gonflement de poly (IBOA-Co-HEA) dans les solvants (hexane, acétonitrile, toluène et limonène) en  $\text{g}_{\text{solvant}} / \text{g}_{\text{polymère}}$  et en  $\text{mol}_{\text{solvant}} / \text{g}_{\text{polymère}}$ . Les deux figures III.10.a et III.10.b montrent qu'à l'équilibre, les solubilités basées sur

la masse et sur la molarité par gramme de polymère augmente dans l'ordre hexane < acétonitrile < toluène < limonène.



**Figure III. 10:** Le gonflement de poly (BOA-co-HEA) dans les différents solvants en   
 **a)** ( g solvant/g polymère) et **b)** (mol solvant /g polymère)

#### IV.2. Etude de la cinétique de gonflement dans les mélanges (toluène -méthanol) :

La figure III.11 représente le taux de gonflement de poly (BOA-co-HEA) dans le mélange toluène/méthanol avec différents pourcentages en fonction de temps. La solubilité des mélanges binaires méthanol-toluène dans le poly (BOA-co-HEA) est rapportée en unités de g/g polymère. Des mélanges contenant 20%, 40%, 60% et 80% en poids de méthanol ont été considérés.

La valeur du taux de gonflement pour les mélanges 20% / 80% et 40% / 60% est intermédiaire aux valeurs obtenues dans le cas du gonflement du méthanol et toluène. Par contre le mélange contenant plus de toluène (60% et 80%) favorise le gonflement par rapport au toluène seul.

Il est intéressant de noter que la solubilité du mélange présente un maximum lorsque la fraction massique de toluène dans le mélange est d'environ 20%. Ces résultats suggèrent que le gonflement dans le méthanol est significativement augmenté par la présence de toluène. Ce comportement est probablement attribuable au gonflement du polymère induit par l'absorption du toluène.

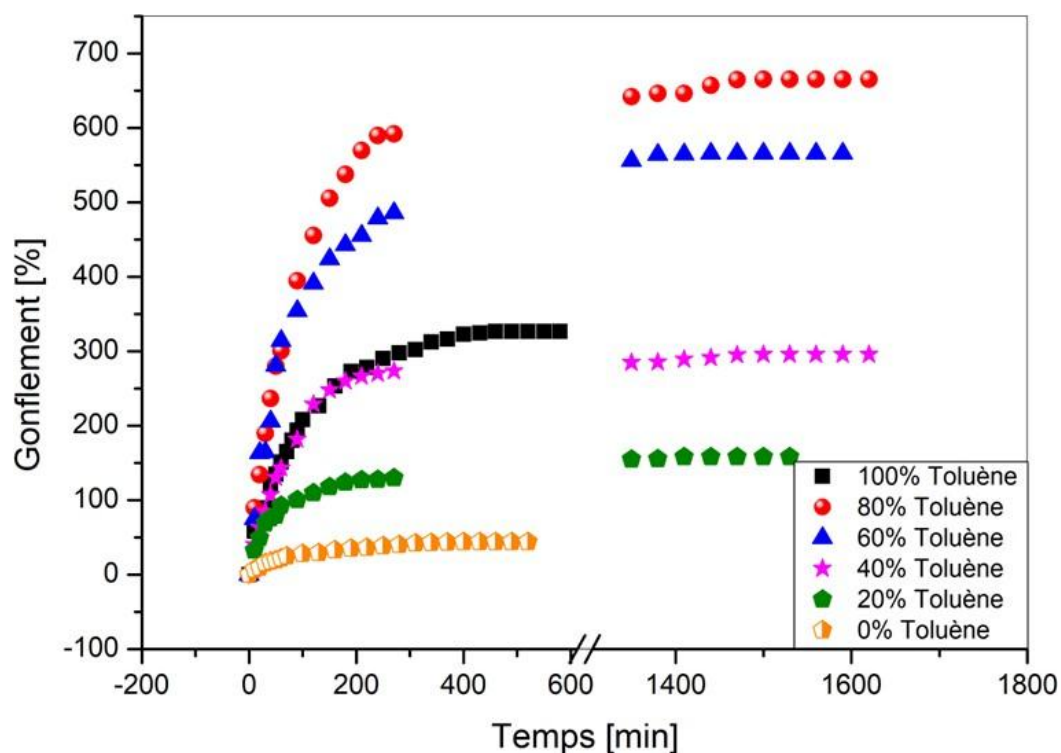


Figure III. 11: Cinétique de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) le mélange (toluène/ méthanol) à différents pourcentages.

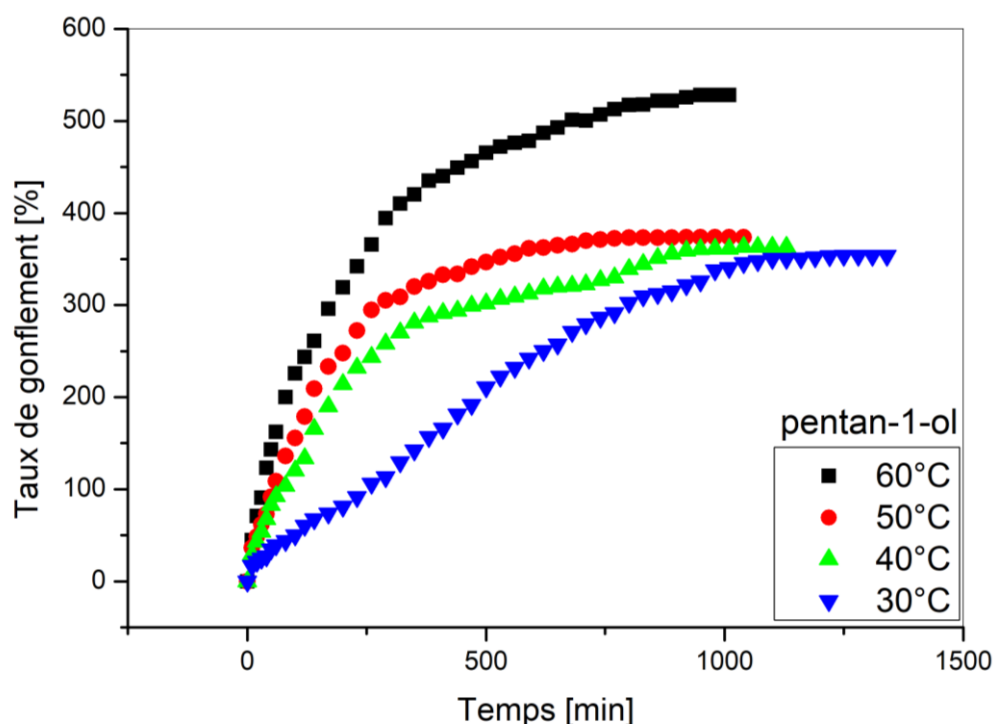
Tableau III. 1: Le taux de gonflement maximal dans le mélange (toluène- méthanol) à différents pourcentages.

| % Toluène / %Méthanol | Taux de gonflement maximal (%) |
|-----------------------|--------------------------------|
| 100% / 0%             | 327                            |
| 80% / 20%             | 665                            |
| 60% / 40%             | 566                            |
| 40% / 60%             | 296                            |
| 20% / 80%             | 158                            |
| 0% / 100%             | 44                             |

## VI.1. Etude de la cinétique de gonflement à différentes températures :

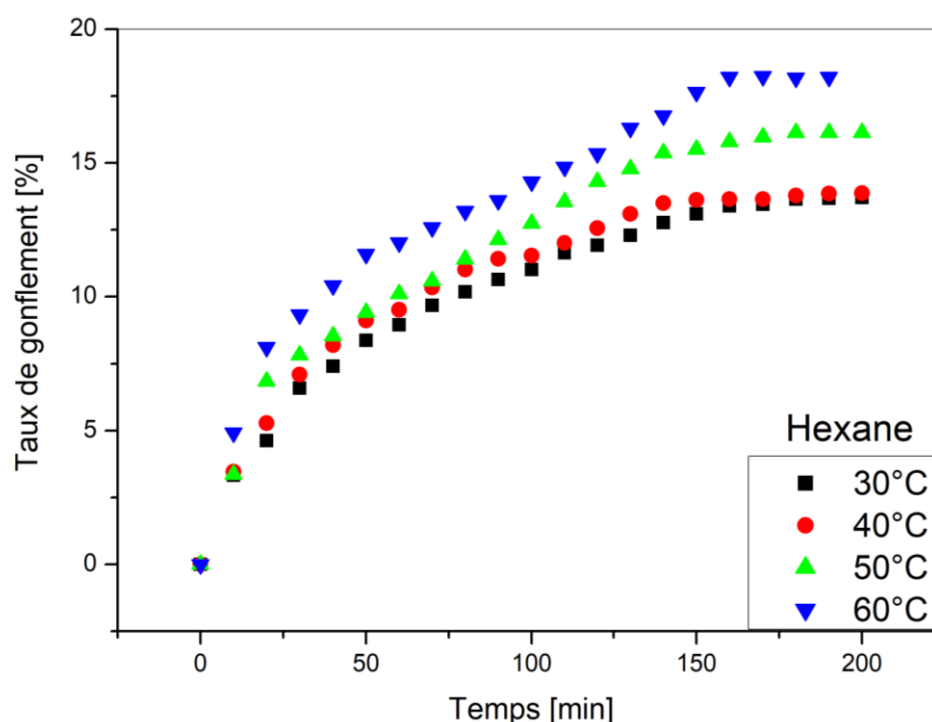
La figure III.12 représente les variations du taux de gonflement en fonction du poly (IBOA-co-HEA) dans le pentan-1-ol à différentes températures (30°C ; 40°C ; 50°C ; 60°C).

On remarque que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la température. En effet si la température passe de 30 à 60°C, le taux de gonflement à l'équilibre passe de 350% à 550% avec une cinétique rapide au début de gonflement.



**Figure III. 12:** Cinétique de gonflement de poly (IBOA-co-HEA) dans le pentan-1-ol à différentes températures.

La figure III.13 représente les variations du taux de gonflement en fonction du temps de poly (IBOA-co-HEA) dans l'hexane à différentes températures (30°C ; 40°C ; 50°C ; 60°C), l'équilibre thermodynamique est atteint au bout de 230 min qui indique la saturation des réseaux. Les résultats montrent qu'en augmentant la température, le pourcentage de gonflement augmente aussi avec des valeurs de 13.7%, 14.0%, 16% et 18% pour les réseaux gonflés à 30°C, 40°C, 50°C et 60°C respectivement.



**Figure III. 13:** Cinétique de gonflement du poly (IBOA-co-HEA) dans l'hexane à différentes températures.

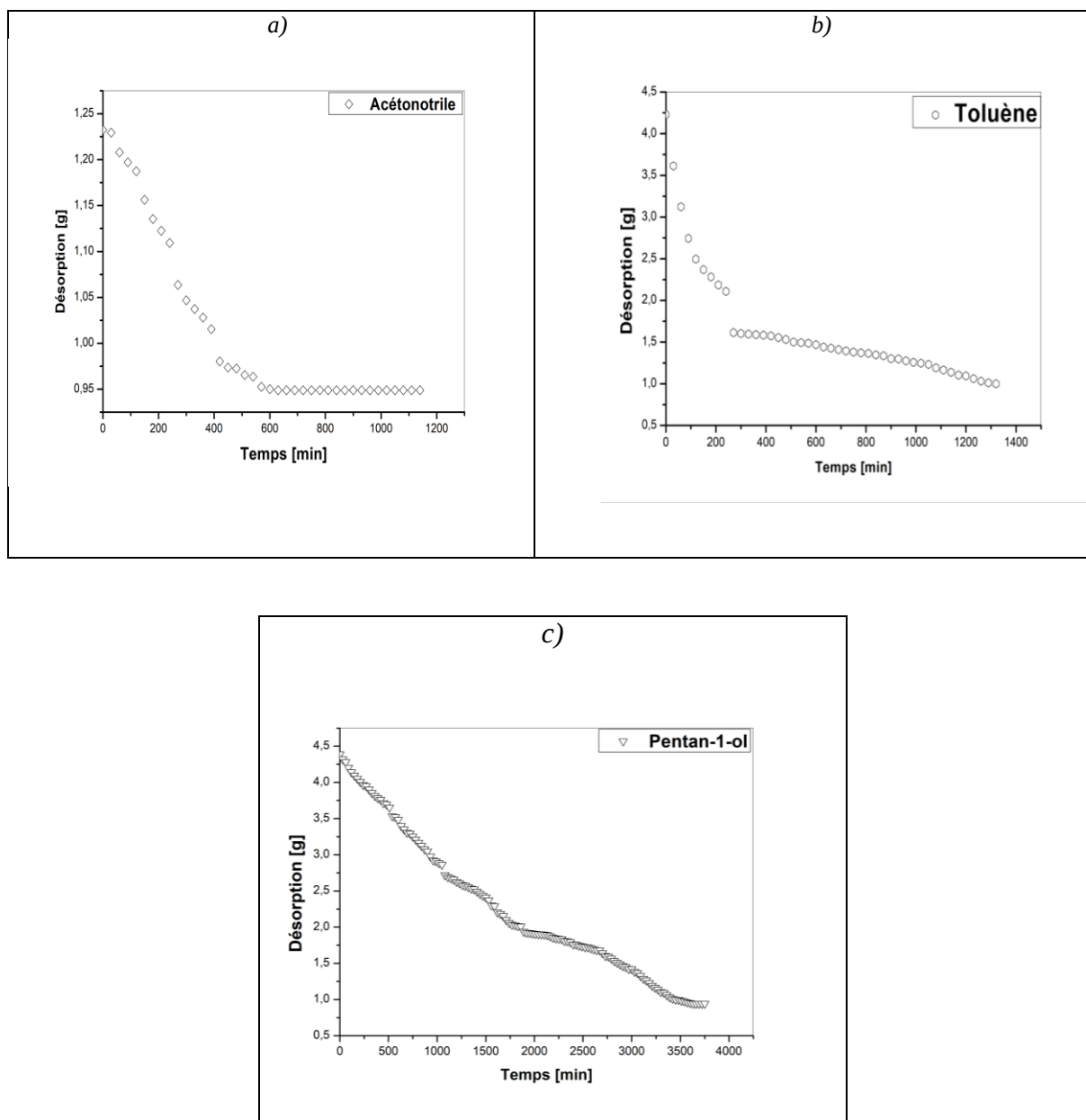
D'après ces résultats, on peut conclure que la température est un facteur qui influe sur la cinétique de gonflement.

### V. Etude de la cinétique de dégonflement :

Après l'étude de la cinétique de gonflement, on s'intéresse maintenant au comportement du phénomène inverse qui est « le dégonflement ». Le protocole expérimental utilisé consiste à peser une pastille du réseau gonflé (à l'état de saturation), à température ambiante, puis on déclenche alors un chronomètre au même instant pour suivre le comportement de la cinétique de dégonflement de ce réseau en fonction du temps.

La figure III.14 représente le dégonflement de poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans l'acétonitrile, toluène et le pentan-1-ol.

On observe que le réseau gonflé dans l'acétonitrile se dégonfle au bout de 1150 min, dans le toluène au bout de 1320 min et dans le pentan-1-ol au bout de 3500 min.



**Figure III. 14:** Cinétique de dégonflement de poly (IBOA-co-HEA) gonflé dans  
**a) acétonitrile    b) toluène    c) pentan-1-ol**

D'après les résultats, on peut conclure qu'après dégonflement, l'échantillon n'atteint pas sa taille initiale pour tous les solvants étudiés. La rétention est plus importante pour l'acétonitrile.

**VI. Détermination des paramètres de solubilité :**

Les résultats expérimentaux de gonflement du copolymère poly (IBOA-co-HEA) dans les différents solvants sont confrontés aux calculs de solubilité selon la méthode de FEDORS.

**VI.1. Etude de la solubilité :**

Dans cette partie on va calculer les valeurs des paramètres de solubilité du réseau utilisé et des solvants en faisant appel à la méthode de détermination de FEDORS [20]. Ceci permettra de déduire de façon approximative la solubilité du copolymère étudié vis-à-vis du solvant choisi.

**VI.2. Méthode de détermination de FEDORS :**

Dans cette partie, on fait un calcul du paramètre de solubilité du copolymère utilisé lors de cette étude, par la méthode de FEDORS. Cette méthode est considérée comme étant la méthode la plus simple [50]. Elle se base sur l'additivité des contributions énergétiques des différents groupements constituant la macromolécule.

Les contributions des groupements sont présentées par FEDORS dans un tableau qui illustre l'énergie de cohésion d'un groupement ainsi que sa contribution en volume.

Le paramètre de solubilité d'un liquide est défini comme étant la racine carrée de la densité de l'énergie de cohésion ( $\Delta e_i$ ), qui est définie comme le rapport entre l'énergie d'évaporation et du volume molaire ( $\Delta v_i$ ) pris à la même température, donc à partir de ces deux définitions très simples.

Donc pour chaque groupement chimique, on en déduit l'énergie cohésive :

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



Le paramètre de solubilité est donné par la relation suivante :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}}$$

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



A partir de la structure chimique des composés utilisés dans la synthèse de réseaux de copolymères et de leurs proportions dans le mélange initial, on peut calculer les paramètres de solubilité après avoir calculé l'énergie de cohésion et le volume molaire des monomères (HEA, IBOA), l'agent réticulant HDDA et du photo-amorceur Darocur 1173 et des solvants utilisés sont déterminés dans les tableaux ci-dessous.

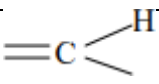
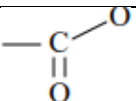
## VI.3. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes :

### a) Le paramètre de solubilité des composants :



Le 2-hydroxyéthyle-Acrylate (HEA) :

Tableau III. 2: Les composants chimiques du monomère HEA.

| Nombre de Groupement | Nature de Groupement                                                                | E Cohésion (J/mol) | V (cm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| 1                    | =CH <sub>2</sub>                                                                    | 4310               | 28.5                     |
| 1                    |  | 4310               | 13.5                     |
| 1                    |  | 18000              | 18.0                     |
| 2                    | CH <sub>2</sub>                                                                     | 4940               | 16.1                     |
| 1                    | OH                                                                                  | 29800              | 33.5                     |
| Total                |                                                                                     | <b>66300</b>       | <b>125.7</b>             |

- $$\sum \Delta e_i = \Delta e_i (=CH_2) + \Delta e_i (=CH-) + \Delta e_i (-COO_2-) + 2\Delta e_i (-CH_2-) + \Delta e_i (-OH)$$

$$= 1 \cdot 4310 + 1 \cdot 4310 + 1 \cdot 18000 + 2 \cdot 4940 + 1 \cdot 29800$$

$$\sum \Delta e_i = \mathbf{66300 \text{ J/mol}}$$

De manière identique :

$$\sum \Delta v_i = 1 \cdot 28.5 + 1 \cdot 13.5 + 1 \cdot 18.0 + 2 \cdot 16.1 + 1 \cdot 33.5$$

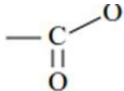
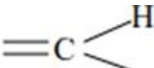
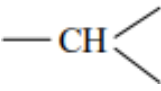
$$\sum \Delta v_i = 125.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{66300}{125.}}$$

$$\text{Alors } \delta = 22.97 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

Isobornyl Acrylate (IBOA) :

Tableau III. 3: Les composants chimiques du monomère IBOA.

| Nombre de Groupement | Nombre de Groupement                                                                | E Cohésion (J/mol) | V (cm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| 1                    |   | 18000              | 18.0                     |
| 1                    |  | 4310               | 13.5                     |
| 1                    | =CH <sub>2</sub>                                                                    | 4310               | 28.5                     |
| 3                    | -CH <sub>3</sub>                                                                    | 4710               | 33.5                     |
| 2                    |  | 3430               | -1.0                     |
| 2                    | Cycle à 5 atomes                                                                    | 1050               | 16.0                     |
| 3                    | CH <sub>2</sub>                                                                     | 4940               | 16.1                     |
| Total                |                                                                                     | 64530              | 238.8                    |

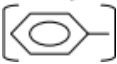
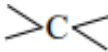
$$\delta = \sqrt{\frac{64530}{238.8}}$$

Alors  $\delta = 16.44 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$



Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173).

Tableau III. 4: Les composants chimiques de photo amorceur Darocur 1173.

| Nombre de Groupement | Nombre de Groupement                                                                        | E cohésion(J/mol) | V(cm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1                    | Phenyl<br> | 31940             | 71.4                    |
| 1                    | >C=O                                                                                        | 17370             | 10.8                    |
| 1                    |           | 1470              | -19.2                   |
| 1                    | OH                                                                                          | 29800             | 10.0                    |
| 2                    | CH <sub>3</sub>                                                                             | 4710              | 33.5                    |
| Totale               |                                                                                             | <b>90000</b>      | <b>140</b>              |

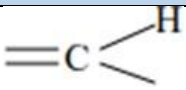
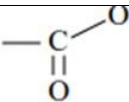
Alors :

$$\delta = \sqrt{\frac{90000}{140}}$$

$\delta = 25.3546 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$

✚ Le 1,6-Hexane-Diol-Di Acrylate (HDDA).

**Tableau III. 5:** Les composants chimiques de l'agent réticulant HDDA.

| Nombre de Groupement | Nombre de Groupement                                                              | E <sub>cohésion</sub> (J/mol) | V(cm <sup>3</sup> /mol) |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 2                    |  | 4310                          | 13.5                    |
| 2                    |  | 18000                         | 18.0                    |
| 2                    | =CH <sub>2</sub>                                                                  | 4310                          | 28.5                    |
| 6                    | -CH <sub>2</sub>                                                                  | 4940                          | 16.1                    |
| 2                    | -O-                                                                               | 3350                          | 3.8                     |
| Total                |                                                                                   | <b>82880</b>                  | <b>202.2</b>            |

Alors :

$$\delta = \sqrt{\frac{82880}{202.2}} = 20.2457 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

❖ Le paramètre de solubilité de réseaux en pourcentage molaire utilisés comme suit :

59.64% IBOA + 39.76% HEA + 0.1% HDDA + 0.5% Darocur.

❖ Après la polymérisation :

Après la photo-polymérisation radicalaire, on a une rupture de la double liaison (c=c) de la fonction acrylique. Ce qui implique que la contribution énergétique des différents groupements constituant la macromolécule va changer après la polymérisation.

## Cas de poly (IBOA) :

$$\Delta e_i = 64280 \text{ J/mol} \quad \Delta v_i = 211.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta_{\text{poly (IBOA)}} = 17.42 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$$

**Cas de poly (HEA) :**

$$\Delta e_i = 66050 \text{ J/mol} \quad \Delta v_i = 98.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta_{\text{Poly (HEA)}} = 25.85 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{\text{Darocur}} = 25.35 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{\text{HDDA}} = 23.1.351 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{\text{Copolymère}} = \sqrt{\frac{0.5964 \cdot \Delta e_i(\text{IBOA}) + 0.3976 \cdot \Delta e_i(\text{HEA}) + 0.001 \cdot \Delta e_i(\text{HDDA}) + 0.005 \cdot \Delta e_i(\text{Darocur})}{0.5964 \cdot \Delta v_i(\text{IBOA}) + 0.3976 \cdot \Delta v_i(\text{HEA}) + 0.001 \cdot \Delta v_i(\text{HDDA}) + 0.005 \cdot \Delta v_i(\text{Darocur})}}$$

$$\delta_{\text{Copolymère}} = \sqrt{\frac{0.5964 \cdot (64280) + 0.3976 \cdot (66050) + 0.001 \cdot (84140) + 0.005 \cdot (90000)}{0.5964 \cdot (211.9) + 0.3976 \cdot (98.8) + 0.001 \cdot (154.3) + 0.005 \cdot \Delta e_i(140)}}$$

$$\delta_{\text{Copolymère}} = 19.78 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

**b) Le paramètre de solubilité des solvants :**

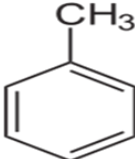
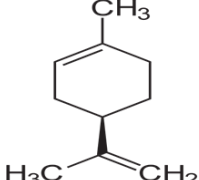
**Alcools :**

**Tableau III. 6:** Les composants chimiques et paramètre de solubilité des (alcools).

| Solvants    | Nature de groupements                                                                   | Paramètre de solubilité<br>$\delta_{\text{Solvant}} (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$ |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Méthanol    | CH <sub>3</sub> -OH                                                                     | <b>28.16</b>                                                                                 |
| Ethanol     | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                                                    | <b>25.72</b>                                                                                 |
| Propan-1-ol | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                                   | <b>24.21</b>                                                                                 |
| Butan-1-ol  | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                  | <b>23.18</b>                                                                                 |
| Pentan-1-ol | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH | <b>22.46</b>                                                                                 |

Autres solvants :

Tableau III. 7: Les composants chimiques et paramètre de solubilité des (alcools)

| Solvants     | Nature de groupements                                                               | Paramètre de solubilité<br>$\delta$ Solvant ( $J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ ) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Hexane       |    | 14.90                                                                     |
| Acétonitrile | $H_3C \equiv N$                                                                     | 22.93                                                                     |
| Toluène      |   | 20.65                                                                     |
| Limonène     |  | 14.98                                                                     |

## c) La Solubilité « S » :

La solubilité d'un constituant dans une solution (copolymère dans un solvant), est définie par la relation suivante, l'unité de la solubilité est : ( $J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ ).

$$S \approx (\delta_{\text{copoly}} - \delta_s)^2 \quad (\text{III.2})$$

Où :

$\delta_{\text{copoly}}$  : paramètre de solubilité du copolymère.

$\delta_s$  : paramètre de solubilité du solvant.

Un polymère présente une affinité vis-à-vis d'un solvant, si la valeur de la solubilité est proche de zéro. Un polymère est plus soluble dans un solvant que dans un autre, si la valeur de la solubilité est plus petite dans le premier que dans le deuxième.

On utilise la relation (III.2) pour le calcul de la solubilité entre le réseau de poly (IBOA-co-HEA) et les solvants. Selon les valeurs de la solubilité obtenues, on peut prédire le comportement du réseau (IBOA/HEA). Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III.8 et III.9.

• **Alcools :**

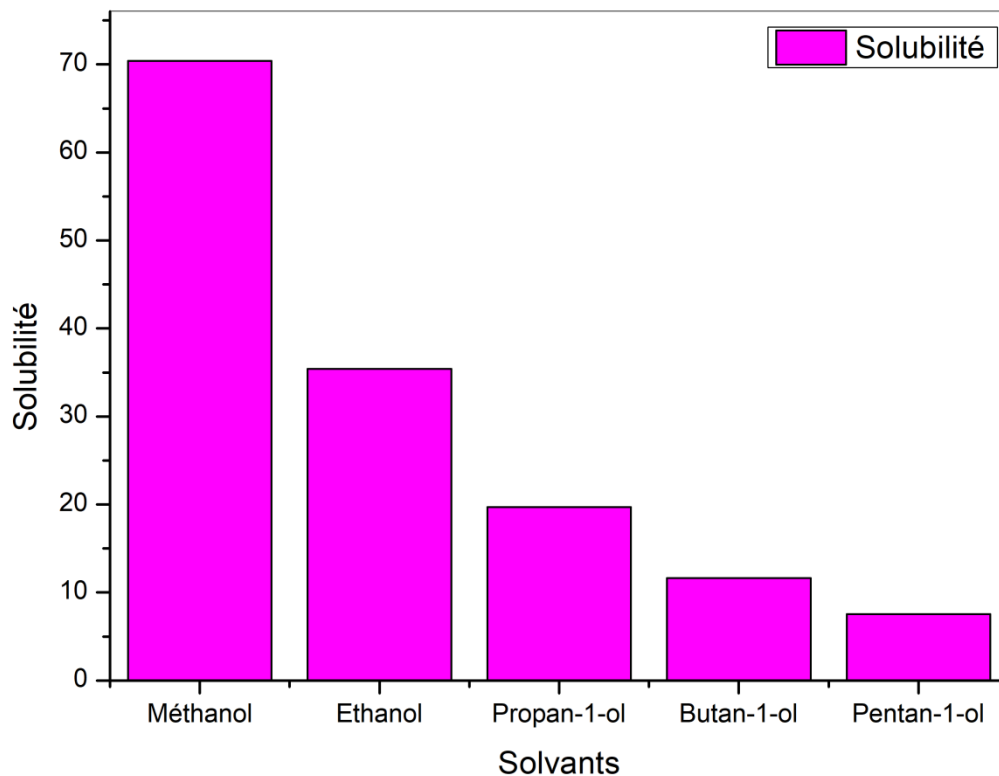
*Tableau III. 8: Solubilité de réseaux P (copoly/solvant) (alcools).*

| <b>Solvants</b> | <b>Solubilité</b><br>$S \approx (\delta_{\text{copoly}} - \delta_s)^2$ |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|
| Méthanol        | <b>70.39</b>                                                           |
| Ethanol         | <b>35.40</b>                                                           |
| Propan-1-ol     | <b>19.71</b>                                                           |
| Butan-1-ol      | <b>11.63</b>                                                           |
| Pentan-1-ol     | <b>7.55</b>                                                            |

• **Autres solvants:**

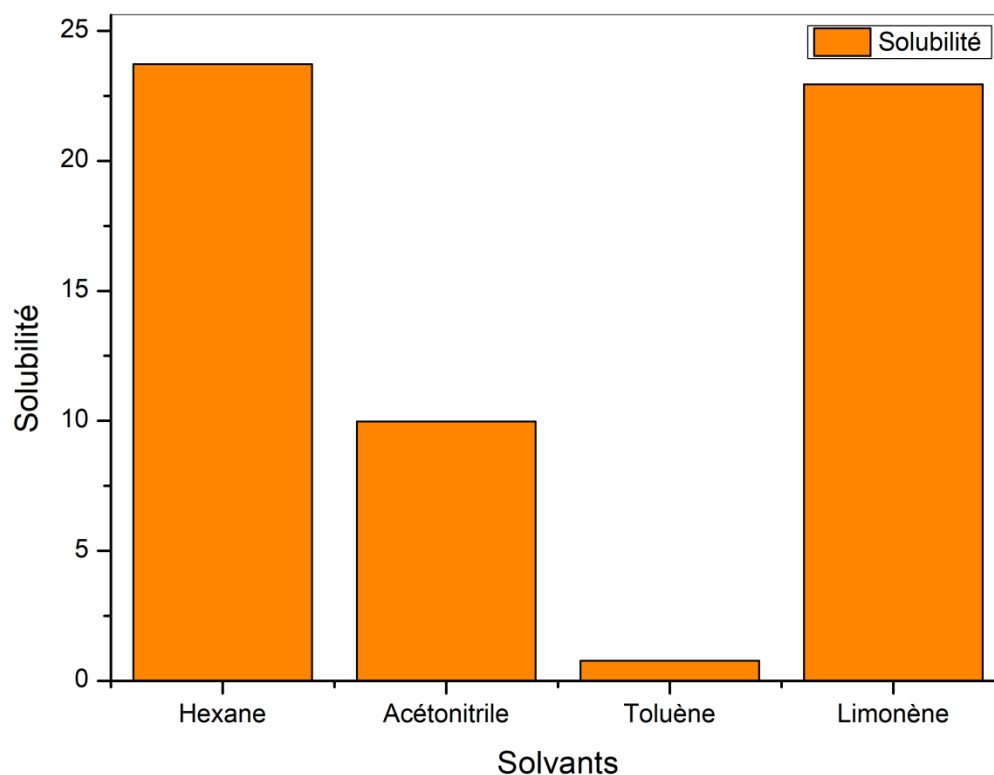
*Tableau III. 9: Solubilité de réseaux P ( copoly/solvant) autre solvants.*

| <b>Solvants</b> | <b>Solubilité</b><br>$S \approx (\delta_{\text{copoly}} - \delta_s)^2$ |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|
| Hexane          | <b>23.72</b>                                                           |
| Acétonitrile    | <b>9.98</b>                                                            |
| Toluène         | <b>0.77</b>                                                            |
| Limonène        | <b>22.94</b>                                                           |



**Figure III. 15:** Comparaison des solubilités (alcools) de réseau étudié.

Les figures III.15 et III.16 représentent la différence de solubilité du copolymère et du solvant élevée au carré pour les alcools et les autres solvants. On note que la solubilité augment avec la chaîne alkyle des alcools. Ce qui n'est pas en bon accord avec l'évolution du gonflement en masse dans le cas du pentan-1-ol.



**Figure III. 16:** Comparaison des solubilités (autres solvants) de réseau étudié.

Dans l'autre figure, un comportement totalement différent est noté pour le limonène qui a très bien gonflé dans la matrice et qui possède une différence de solubilité très élevée. Pour les autres hexane, acétonitrile et toluène la différence de solubilité est en parfaite cohérence avec le gonflement.

# ***Conclusion Générale***

# CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire de fin d'étude a pour objectif principale d'étudier l'influence de l'ajout du monomère HEA sur les propriétés physico-chimiques du monomère IBOA pour l'élaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV. Le travail de ce mémoire repose principalement sur trois parties :

La première partie de notre travail concerne la recherche bibliographie dans laquelle on a donné un concept général sur les polymères et leur classification, des propriétés thermique et mécanique ont été présentées ainsi que des notions sur les gels et leurs applications.

Dans la deuxième partie, on a exposé la synthèse de réseau de copolymère poly (IBOA-co-HEA), le principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC). Pour la préparation des échantillons deux monomères ont été utilisés IBOA et HEA, un agent réticulant HDDA et le darocur en tant que photo-amorceur. La polymérisation s'est faite sous irradiation UV sans solvant. La disparition de la bande acrylique a été suivie par FTIR-ATR. L'analyse par DSC a révélé que le copolymère est amorphe et possède une transition vitreuse plus faible que celle du poly (IBOA).

Enfin, la troisième partie de notre travail consiste à caractériser les échantillons par un suivi cinétique de gonflement dans une série d'alcools et dans d'autres solvants. On a réalisé une étude de la cinétique de gonflement en fonction du temps de nos échantillons polymérique dans en excès de solvants. En conséquence, les résultats obtenus ont montré que le taux gonflement dépend à la fois de la nature du solvant, de la composition du mélange binaire et de la température. On a aussi calculé les paramètres de solubilité selon la méthode prédictive de FEDORS qui permet d'évaluer la solubilité entre le solvant et la matrice polymère.

## Références bibliographiques :

- [1] Ebewele RO. 2000. *Polymer science and technology*. CRC press
- [2] J. G. Wijmans, R. W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107(1995) 1-21
- [3] Fontanille M, Gnanou Y, Six J-L. 2002. *Chimie et physico-chimie des polymères*. DunodParis
- [4] Jagur-Grodzinski J. 2003. Biomedical applications of polymers 2001-2002. *e-Polymers*3
- [5] Ebewele RO. 2000. *Polymer science and technology*. CRC press
- [6] Boudraa K, Bouchaour T, Maschke U. 2007. Swelling of poly (acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents. *International Review of Physics* 1:345-9
- [7] Combette P, Ernoult I. 2005. *Physique des polymères*. Presses inter Polytechnique
- [8] Bailon J-P, Dorlot J-M. 2000. *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique
- [9] Degallaix S. 1998. *Traité des Matériaux: Tome 2, Caractérisation expérimentale des matériaux: propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. PPUR presses polytechniques
- [10] Atkins MPW, De Paula MJ. 2013. *Chimie physique*. De Boeck Supérieur
- [11] MARECHAL E. 1998. Polycondensation et polyaddition. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* 1:1-15
- [12] Brock D. 1991. Review of artificial muscle based on contractile polymers, MASSACHUSETTS INST OF TECH CAMBRIDGE ARTIFICIAL INTELLIGENCELAB
- [13] Dušek K, Ilavský M. 1993. *Responsive gels: volume transitions I*. Springer
- [14] Shibayama M, Tanaka T. 1993. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. *Responsive gels: volume transitions I*:1-62
- [15] Osada Y, Ping Gong J, Tanaka Y. 2004. Polymer gels. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 44:87-112
- [16] Barton AF. 2017. *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*. Routledge

- [17] HAMRI S. 2013. *Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques*. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid
- [18] Burke J. 1984. Solubility parameters: theory and application.
- [19] Gaikwad E, Khabade S, Sutar T, Bhat M, Payghan SA. 2017. Three-dimensional hansen solubility parameters as predictors of miscibility in cocrystal formation. *Asian J. Pharm. Bull* 11:302-18
- [20] Fedors RF. 1974. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science* 14:147-54
- [21] Renvoizé V. 2010. *Physique PSI-PSI\*: cours complet avec tests, exercices et problèmes corrigés*. Pearson Education France
- [22] Lahlou M. 2004. Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives* 18:435-48
- [23] Palazzolo E, Laudicina VA, Germanà MA. 2013. Current and potential use of citrus essential oils. *Current Organic Chemistry* 17:3042-9
- [24] Cicolella A. 2008. Les composés organiques volatils (COV): définition, classification et propriétés. *Revue des maladies respiratoires* 25:155-63
- [25] P. WEISS, La chimie des polymères ; Université Médicale Virtuelle Francophone Support de Cours (Version PDF) 2009/2010
- [26] Czech Z, Kowalczyk A, Kabatc J, Świdarska J. 2013. Thermal stability of poly (2- ethylhexyl acrylates) used as plasticizers for medical application. *Polymer Bulletin* 70:1911-8
- [27] Jacobs C, Varshney SK, Hautekeer JP, Fayt R, Jerome R, Teyssie P. 1990. Termination mechanism in the anionic copolymerization of methyl methacrylate and tert-butyl acrylate. *Macromolecules* 23:4024-5
- [28] Maghraoui Y. 2005. *Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères a base de 2-ethylhexylacrylate*. Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science
- [29] biotechnologie. Cndisl. 2022 *Acrylate de 2-hydroxyéthyle*.  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Hydroxyethyl-acrylate>

- [30] biotechnologie cndis.2022. *Isobornyl Acrylate*.
- [31] Xu X, Chen L, Guo J, Cao X, Wang S. 2017. Synthesis and characteristics of tung oil- based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate. *RSC advances* 7:30439-45
- [32] zeggai N. 2018. *Etude thermophysique des copolymère réticulés a base de l'isoborylacrylate: approche expeérimentale et modélisation THESE EN COTUTELLEINTERNATIONALE*. UNIVERSITE DE LILLE
- [33] Sharma K, Mahato N, Cho MH, Lee YR. 2017. Converting citrus wastes into value- added products: Economic and environmently friendly approaches. *Nutrition* 34:29-46
- [34] Bouriche A. 2017. Etude de la solubilité des mésogènes dans une matrice polacrylique  
a. *Département de physique Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen Thèse doctorat*
- [35] Curing U. 1978. Science and Technology, ed. *SP Pappas, Technology Marketing Corp.,Stamford, CT*
- [36] Ley C, Allonas X, Christmann J, Ibrahim A, Carré C. Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire: de la photochimie moléculaire à l'holographie. *Proc. 14èmeColloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie/16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015), 2015:124-9: SFO (ISBN: 978-2-918241-13-3)*
- [37] Chaumont P-E. 2012. *La photopolymérisation des résines composites: données actuelles*. Université de Lorraine
- [38] Zovi O. 2009. *Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles(COV)*. INSA de Rouen
- [39] Irmouli Y. 2007. *Etude de systèmes de finitions pour bois: application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances*. Université Henri Poincaré-Nancy 1
- [40] Dali-Youcef B. 2009. Caractérisation de différents réseaux de polymère en présence desolvants isotropes et anisotropes thèse de doctorat
- [41] Papke B, Ratner M, Shriver D. 1981. Vibrational spectroscopy and structure of polymer electrolytes, poly (ethylene oxide) complexes of alkali metal salts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42:493-500

- [42] Wojtkowiak B, Chabanel M. 1977. *Spectrochimie moléculaire*. Technique et documentation Paris
- [43] Bhargava R, Wang S-Q, Koenig JL. 2003. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Liquid chromatography/FTIR microspectroscopy/microwave assisted synthesis*:137-91
- [44] Hollas JM. 2004. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons
- [45] Reig B, Vivies S. 2018. Protocole d'utilisation du calorimètre différentiel à balayage (DSC).
- [46] GRENET J, LEGENDRE B. 2010. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).
- [47] GODBOLE, Rutvik V., MA, Lan, DOERFERT, Michael D., et al. Combinatorial Methodology for Screening Selectivity in Polymeric Pervaporation Membranes. *ACS Combinatorial Science*, 2015, vol. 17, no 11, p. 663-670.
- [48] DUFRESNE A. 2010. Les nanotechnologies dans l'industrie papetière.
- [49] Flory PJ. 1953. *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press
- [50] te Nijenhuis, D.v.K.K. and D. Van Krevelen, Properties of polymers. 2009, Elsevier.

## Résumé :

Ce mémoire de master intitulé : la solubilité et la diffusion des composés organiques purs et des huiles essentielles dans un copolymère acrylique réticulé.

Le réseau de Poly (IBOA-co-HEA) est préparé par photo-polymérisation UV, en présence de le 1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA) en tant qu'agent de réticulation et le 2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (Darocur 1173) comme photo- initiateur. Ainsi une caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATIR), et l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

Cette étude nous permet de suivre le gonflement du réseau polymérique dans des solvants organiques. Les résultats obtenus montrent que le poly (IBOA-co-HEA) gonfle bien dans les solvants utilisés mais le taux de gonflement varie d'un solvant à un autre. Les résultats expérimentaux ont été optimisés à l'aide de calcul de paramètre de solubilités par le méthode de FEDORS.

## Abstract:

This master thesis entitled: Solubility and diffusion of pure organic compounds and essential oils in a cross-linked acrylic copolymer.

The Poly(IBOA-co-HEA) network is prepared by UV photopolymerization, in the presence of 1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA) as a cross-linking agent and 2- hydroxy 2-methylpropiophenone (Darocur 1173) as a photoinitiator. Thus a characterization by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Differential Enthalpy analysis (DSC).

This study allows us to follow the swelling of the polymeric network in organic solvents. The results obtained show that the poly (IBOA-co-HEA) swells well in the solvents used but the swelling rate varies from one solvent to another.

The experimental results have been optimized using FEDORS solubility parameter calculations.

## ملخص:

عنوان المذكرة: قابلية الذوبان وانتشار المركبات العضوية النقية والزيوت الأساسية في بوليمر أكريليك مشترك متقاطع. يتم تحضير شبكة Poly (IBOA-co-HEA) بواسطة البلمرة الضوئية فوق البنفسجية ، في وجود Hexanediol 1.6 diacrylate (HDDA) كعامل ربط متشابك و 2-hydroxy 2-methylpropiophenone (Darocur 1173) كإشعاع ضوئي. مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، وتحليل المحتوى الحراري التفاضلي (DSC) . تسمح لنا هذه الدراسة بمتابعة انتفاخ الشبكة بوليمريا في المذيبات العضوية، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البولي (IBOA-co-HEA) ، يتضخم جيدا في المذيبات المستخدمة ولكن معدل التضخم يختلف من مذيب إلى آخر. تم دراسة النتائج التجريبية باستخدام حساب معاملات الذوبان بطريقة FEDORS.

---

.