



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: **Physique des Polymères**

Par :

**M<sup>lle</sup> BENMESSAOUD Nouara**

Sur le thème

---

**Elaboration et Caractérisation Thermo-physique de Réseau Polymères Réticulés à base de monomère (2-Phénoxy-ethyl-Acrylate). Exploitation des Résultats par des Modèles Théoriques.**

---

Soutenue publiquement le 15/10/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Univ. Tlemcen	<b>Président du jury</b>
M <sup>r</sup> BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Univ. Tlemcen	<b>Directeur de thèse</b>
M <sup>r</sup> MASCHKE Ulrich	Dir de Rech	Univ. Lille1	<b>Co-encadreur</b>
M <sup>r</sup> BOUDRAA Kamel Eddine	MCA	Univ. Saida	<b>Examineur</b>
M <sup>r</sup> DEROUICHE Yazid	Professeur	Univ. Djelfa	<b>Examineur</b>
M <sup>me</sup> BEDJAOUI Lamia	Professeure	Univ. Tlemcen	<b>Examinatrice</b>

LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR LES MACROMOLECULES  
*BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# REMERCIEMENTS

Nous remercions **ALLAH** et lui rendons grâce pour la santé, le courage et la persévérance qu'il nous a accordés et qui nous ont permis d'avancer et d'aller au bout de cette modeste réalisation.

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein de l'équipe Réseau & Gel au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (UABT), sous la direction du Professeur **Tewfik BOUCHAOUR** et à l'unité UMET, Université de Lille1-Sciences et Technologies sous la direction de Mr **Ulrich MASCHKE**, Directeur de Recherche CNRS dans le cadre d'une bourse Franco-Algérienne PROFAS B+.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur **Tewfik BOUCHAOUR**. Je le remercie de m'avoir accueillie dans son équipe de recherche et de m'avoir dirigée et formée. Je le remercie également de sa confiance en moi.

Je tiens à remercier profondément mon co-directeur de thèse pour la partie Française, Monsieur **Ulrich MASCHKE**, Directeur de recherche CNRS, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie sincèrement tous les membres du jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail, pour leur contribution et pour avoir provoqué un échange scientifique très intéressant et enrichissant.

Mr. **Abdelhak BOUSSAID**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mme **Lamia BEDJAOU**, Professeure à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Mr **Kamel BOUDRAA** Maître de Conférences à l'université de Saida et Mr **Yazid DEROUICHE** Professeur à l'université de Djelfa, qui ont eu l'amabilité d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements au docteur **Salah HAMRI** maître de recherche au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques pour son aide.

Je tiens à remercier mes parents et toutes mes sœurs pour leur soutien permanent, constant et surtout sans aucune faille ; avec la patience et la confiance que vous avez toujours placée en moi, vous m'avez permis d'avancer en toute quiétude. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait et je leurs demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causé à la maison.

# **INTRODUCTION GENERALE**

<i>Introduction générale et motivation du travail</i> .....	1
---	---

## **Chapitre I : Recherche Bibliographique**

<b>I.1 Intoduction</b> .....	6
<b>I.2 Définition des gels</b> .....	6
<b>I.3 Classification des gels</b> .....	7
<b>I.3.1 Classification selon le type de réticulation</b> .....	7
<b>I.3.2 Classification selon l'origine</b> .....	8
<b>I.3.3 Classification selon la taille</b> .....	8
<b>I.3.4 Classification selon la nature de solvant</b> .....	9
<b>I.4 Application des gels de polymères</b> .....	9
<b>I.5 Polymérisation des réseaux de polymères</b> .....	10
• <b>Polymérisation par photo-irradiation</b> .....	10
<b>I.6 Les théories fondamentales de gonflement</b> .....	13
<b>I.6.1 Théorie de l'équilibre de gonflement</b> .....	14
<b>I.6.1.1 Traitement statistique de gonflement</b> .....	16
<b>I.6.1.2 Théorie de Flory-Rehner</b> .....	17
<b>I.6.1.2.1 Diagrammes de phases</b> .....	18
<b>I.6.1.2.2 Paramètres de solubilité</b> .....	19

<b>I.6.1.2.2.1 Méthodes de détermination des paramètres de solubilité.....</b>	<b>20</b>
<b>a) Méthodes indirectes.....</b>	<b>20</b>
<b>b) Méthodes de corrélation.....</b>	<b>20</b>
<b>c) Méthodes de contribution du groupe atomique.....</b>	<b>21</b>
<b>I.6.1.2.2.2 Calcul de paramètre de solubilité du réseau 2-phénoxy</b>	
<b>éthyle acrylate.....</b>	<b>21</b>
• <b>Par l'indice de réfraction.....</b>	<b>21</b>
• <b>Par la méthode de Hoftzyer et Van Krevelen (HVK)..</b>	<b>21</b>
• <b>Comparaison entre les paramètres de solubilité.....</b>	<b>23</b>
<b>I.6.1.2.3 Le paramètre d'interaction .....</b>	<b>23</b>
<b>I.6.2 Cinétique de gonflement.....</b>	<b>25</b>
<b>I.6.2.1 Modèle de diffusion collective .....</b>	<b>25</b>
<b>I.6.2.2 Modèle de diffusion Fickien.....</b>	<b>29</b>
<b>i. Le transport Fickien I.....</b>	<b>29</b>
<b>ii. transport Fickien II.....</b>	<b>30</b>
<b>iii. Le transport anormal .....</b>	<b>30</b>
<b>I.6.2.3 Modèle de Voigt.....</b>	<b>31</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>

## ***Chapitre II : Elaboration et Caractérisation des Produits***

<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2 Matériaux utilisés.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.1 Le photo-amorceur.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.2 Les monomères.....</b>	<b>41</b>
<b>II.2.3 L'agent réticulant.....</b>	<b>41</b>
<b>II.3 Caractérisation physico-chimique des réactifs.....</b>	<b>42</b>
<b>II.3.1 Caractérisation par la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>42</b>
<b>II.3.1.1 Principe.....</b>	<b>42</b>
<b>II.3.1.2 Description de l'instrument utilisé.....</b>	<b>43</b>
<b>II.3.1.3 Caractérisation des monomères.....</b>	<b>43</b>
<b>II.3.2 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....</b>	<b>44</b>
<b>II.3.2.1 Principe et méthodes.....</b>	<b>44</b>
<b>II.3.2.2 Description de l'instrument utilisé.....</b>	<b>45</b>
<b>II.3.2.2 Caractérisation des monomères.....</b>	<b>45</b>
<b>II.4 Elaboration des réseaux de polymères.....</b>	<b>46</b>
<b>II.4.1 Cinétique de polymérisation.....</b>	<b>47</b>
<b>II.4.2 Le dispositif utilisé pour la synthèse.....</b>	<b>49</b>
<b>II.4.3 Formulation des solutions photo réactives.....</b>	<b>49</b>
<b>II.4.4 Préparation des échantillons.....</b>	<b>51</b>
<b>II.5 Caractérisations des propriétés physiques des réseaux de polymères.....</b>	<b>52</b>
<b>II.5.1 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle.....</b>	<b>52</b>
<b>II.5.1.1 Généralités et principe de fonctionnement.....</b>	<b>52</b>

II.5.1.2 Description de l'instrument utilisé.....	53
II.5.1.3 Traitement thermique et rampes de température.....	53
II.5.1.4 Exploitation des résultats.....	54
II.5.1.4.1 Influence du taux de réticulation .....	54
II.5.1.4.2 Influence du taux du co-monomère .....	56
II.5.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG).....	58
II.5.2.1 Dispositif et principe.....	58
II.5.2.2 Mesures.....	59
II.5.2.3 Résultats des analyses ATG.....	59
II.5.3 Etude optique.....	60
II.5.3.1 Dispositif et principe.....	61
II.5.3.2 Exploitation des résultats.....	62
Références bibliographiques.....	65

## *Chapitre III : Détermination des Propriétés Physiques et Physico-chimiques par le Modèle Théorique d'Askadskii*

III.1 Introduction.....	67
III.2 Calcul de nombre d'unités répétées entre les points réticulés $m$ .....	68
III.3 Calcul de la température de transition vitreuse des réseaux de polymères poly(PEA).....	68

III.4 Calcul de la température de dégradation thermique $T_d$ pour les réseaux poly(PEA).....	74
III.5 Calcul de l'indice de réfraction $n$ en fonction de $m$ .....	75
III.6 Résultats et Discussions.....	77
Références bibliographiques.....	79

## *Chapitre IV : Etude Expérimentale et Exploitation par le modèle de Voigt*

IV.1. Etude de la cinétique de gonflement.....	81
IV.1.1 Influence de la nature de solvant .....	81
IV.1.2 Influence de la structure de réseau polymère et du solvant .....	83
IV.1.2.1 Influence du taux de réticulation.....	83
❖ Variation de la constante de temps de gonflement.....	86
❖ Variation de l'équilibre de gonflement.....	88
IV.1.2.2 Influence du taux de co-monomère (LA) .....	89
❖ Variation de la constante de temps de gonflement.....	92
❖ Variation de l'équilibre de gonflement.....	93
IV.1.3 Influence de la température.....	94
✚ Variation de la constante de temps de gonflement.....	97
IV.1.3.1 Détermination des diagrammes de phases.....	97
IV.1.3.2 Enthalpie d'absorption ( $\Delta H$ ) et entropie d'absorption ( $\Delta S$ )	99
IV.1.3.3 Énergie libre de gonflement de Gibbs ( $\Delta G$ ).....	101

<b>IV.2 Etude de la cinétique de dégonflement.....</b>	<b>102</b>
<b>IV.2.1 Influence de la nature de solvant.....</b>	<b>102</b>
<b>IV.2.2 Etude de la morphologie des réseaux lors de dégonflement.....</b>	<b>107</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>110</b>

## ***CONCLUSION GENERALE***

<b><i>Conclusion et perspectives.....</i></b>	<b>111</b>
---	------------

***Annexe :***

***-Publication***

***-Communication***

---

## *Introduction Générale*

---

Compte tenu du développement industriel et technologique, nous devons toujours synthétiser de nouveaux matériaux ou apporter des modifications sur la structure chimique des matériaux. L'étude des propriétés de ces matériaux synthétisés ou modifiés est une nécessité pour répondre à leurs domaines d'applications. A cet égard de nombreux mécanismes, outils et techniques ont été inventés ou développés pour étudier les propriétés des matériaux.

L'analyse des propriétés thermophysiques d'un matériau polymère élaboré à base d'un monomère aromatique acrylique le 2- phénoxy-éthyle-acrylate représente le principal objectif du présent travail. L'étude des propriétés physiques ou thermophysiques s'effectue soit d'une manière directe en utilisant des techniques comme l'analyse enthalpique différentielle (AED) pour l'étude de la variation de la température de transition vitreuse, soit d'une manière indirecte en étudiant la cinétique de gonflement/dégonflement de cette matrice dans différents solvants et dans différentes conditions.

Les processus de gonflement et de dégonflement des réseaux polymères dans les solvants de bas poids moléculaire ont fait l'objet de nombreuses études intensives depuis plusieurs décennies [1]. Il y a plus d'un demi-siècle, Flory et Rehner [2] ont développé une théorie de l'élasticité du caoutchouc, suggérant que l'équilibre de gonflement est atteint lorsque la pression osmotique de petites molécules de solvant qui favorisent le gonflement est équilibrée par les forces élastiques au niveau des réticulations opposées à l'extension du réseau. En 1978, Tanaka [3] a découvert que les gels de polymère changent de volume de façon discontinue et réversible en réponse à des changements environnementaux externes tels que le pH, la température et la composition du solvant. Depuis la découverte de ce phénomène, l'étude des gels polymères a progressé rapidement.

L'étude présente fait partie de la thématique qui consiste en une étude fondamentale des propriétés de gonflement de réseaux de polymères acryliques dans des solvants isotropes, qui entre dans le cadre d'une collaboration débutée depuis plus de deux décennies entre les deux laboratoires : Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'Université de Tlemcen- Algérie (LRM) et Unité Matériaux et

Transformation (UMET), UMR8207 (CNRS), de l'université des Sciences et Technologies de Lille-I (France).

Dans cette collaboration le travail de thèse a été effectué dans le cadre une convention de coopération de type PHC tassilli (CMEP) dirigé par la Professeure BEDJAOUI Lamia du côté algérien et par Monsieur MASCHKE Ulrich du côté français (12 MDU858 PHC TASSILI) m'a permis de bénéficier d'un stage d'un mois en 2014 puis d'une bourse de (07) mois de type PROFAS B+ durant l'année 2015-2016.

Cette thèse est rédigée en quatre chapitres :

- ❖ **Chapitre I** : Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. Il comporte d'abord des notions générales et des rappels sur les gels et les réseaux polymères, leurs différents modes de classification, leurs applications ainsi la description de synthèse par rayonnement UV. Les théories fondamentales de gonflement et de dégonflement sont décrites en détail dans cette partie, ainsi que les approches des modèles théoriques utilisées.
  
- ❖ **Chapitre II** : Dans ce chapitre on présente les différents matériaux précurseurs utilisés pour l'élaboration des différents réseaux de polymères étudiés, et la technique de photo-polymérisation par rayonnement UV utilisée pour l'élaboration des réseaux de polymères. La partie principale dans ce chapitre est consacrée à la caractérisation physique des matériaux élaborés. Cette étude fait appel à plusieurs techniques tel que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrie (ATG) et la détermination de l'indice de réfraction ( $n$ ). Les informations recueillies dans ce chapitre permettent ainsi d'acquérir une meilleure connaissance des matériaux de réseaux de polymères étudiés.
  
- ❖ **Chapitre III** : Dans ce chapitre on applique le modèle d'Askadskii pour déterminer théoriquement les paramètres physiques et les comparer avec les valeurs expérimentales déterminées dans le chapitre précédent. Ce modèle montre une bonne fiabilité et une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

- ❖ **Chapitre IV** : Ce dernier chapitre complète l'étude précédente des propriétés physiques et thermophysiques. Cependant, l'intérêt spécifique de ce chapitre sera de traiter les caractérisations physiques par masse des réseaux de polymères élaborés. Une cinétique de gonflement est étudiée en fonction de la nature du milieu qui le contient (solvant). L'influence de la structure des réseaux de polymères (réticulation et copolymérisation) sur la cinétique de gonflement est traitée aussi. Les diagrammes de phases expérimentaux sont déterminés à l'aide de l'étude de la cinétique de gonflement en fonction de la température. Ces résultats sont comparés à ceux théoriques obtenus à l'aide du modèle de Flory-Rehner. Le modèle viscoélastique de Voigt qui montre un bon accord avec les résultats expérimentaux de la cinétique gonflement: il aide à analyser la cinétique de gonflement plus précisément. Plusieurs paramètres thermodynamiques sont déterminés tels que l'enthalpie d'absorption, l'entropie d'absorption ainsi que l'énergie libre d'absorption à l'aide de l'équation de Van't Hoff. En dernier, on s'est intéressé à l'étude de la cinétique de dégonflement expérimentalement et théoriquement après avoir expliqué dans une dernière partie les conséquences de ce dégonflement.
- ❖ Une conclusion générale et des perspectives de ce travail sont données à la fin de ce manuscrit.

**Références :**

- [1] E. S. Matsuo, T. Tanaka, *J. Chem. Phys*, **89**, 1695-1703, (1988)
- [2] P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys*, **11**, 521-526, (1943).
- [3] T. Tanaka, *Phys Rev Lett*, **40**, 820-823, (1978).

---

## *Chapitre I :*

### *Etude bibliographique*

---

**D**ans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des réseaux de polymères et gels, leurs différents modes de classification, leurs applications ainsi que les méthodes de leur synthèse. Nous poursuivons ensuite cette étude bibliographique en présentant les bases d'un formalisme théorique, basé sur la théorie de Flory-Rehner, décrivant les propriétés thermodynamiques des mélanges réseaux de polymères et solvant organiques. On met l'accent sur les modèles théoriques décrivant la cinétique de gonflement.

## **I.1 Introduction**

Les polymères sont des macromolécules constituées de nombreux monomères liés les uns aux autres. Ces polymères peuvent être regroupés selon différents paramètres. La structure de base d'un polymère peut être utilisée pour classer les polymères en polymères linéaires et polymères réticulés. Le polymère linéaire se compose de chaînes de polymère, le polymère réticulé a soit des chaînes reliées par des liens, soit une structure 3D. Les propriétés sont radicalement différentes. Le polymère linéaire est soluble, présente un point de fusion, a une plus grande extension à la rupture et est généralement moins stable thermiquement. D'autre part, les polymères réticulés sont insolubles (en fonction de la densité de réticulation) ne présentent pas de fusion et sont plus stables thermiquement. En général, le polymère réticulé a une meilleure résistance aux intempéries et une meilleure stabilité ainsi ces matériaux présentent une large déformation élastique réversible et sont capables d'absorber une large quantité de solvant. Ces deux caractéristiques fascinantes, l'élasticité et gonflement, confèrent aux réseaux de polymères une entité spéciale différente des autres matériaux.

## **I.2 Définition des gels:**

Les gels de polymères sont des matériaux fascinants qui diffèrent à bien des égards des solides ordinaires [1]. Bien qu'ils possèdent toutes les caractéristiques normales des solides tels que la stabilité de la forme, la résistance au cisaillement, etc., ils peuvent absorber le solvant et gonfler à des proportions beaucoup plus grandes que leur taille initiale (sèche) : ils présentent une réponse élastique linéaire à la déformation jusqu'à l'atteinte du seuil de saturation. Le fait que le gel soit un solide imprégné de solvant signifie qu'il peut être considéré comme une combinaison d'un solide et d'un liquide, et que son état d'équilibre est déterminé par l'interaction entre les deux composants. La définition ci-dessus s'applique même aux réseaux de polymères secs dans lesquels le composant "liquide" peut être identifié avec les monomères non réticulés qui interagissent de manière répulsive par des forces de volume exclues à courte portée. Lorsque le réseau est déformé, la pression osmotique du composant liquide s'ajuste pour équilibrer les contraintes élastiques locales. Si le composant liquide modifie ses caractéristiques (par changement de température, solvant, etc.), le réseau s'efforce de

s'adapter à la nouvelle pression osmotique, ce qui entraîne un nouvel équilibre. Cette interaction détermine la réponse du gel à toutes les perturbations externes sous lesquelles le réseau maintient son intégrité (c.-à-d. ne se casse pas).

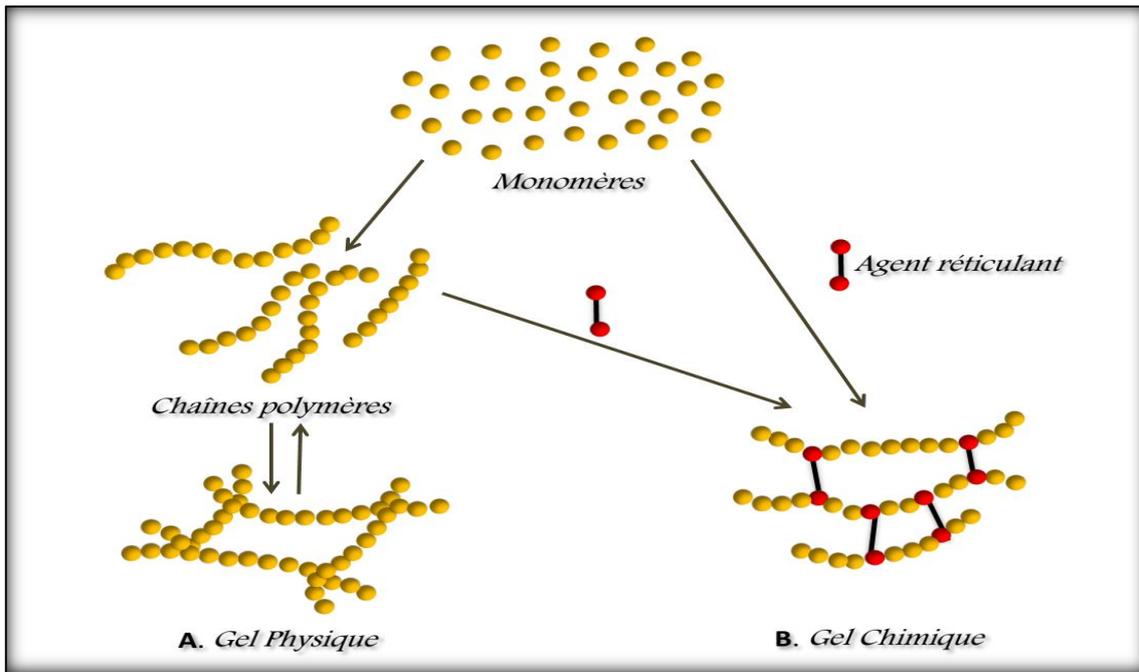
### **I.3 Classification des gels:**

Un gel se comporte à la fois une structure de réseau à trois dimensions (3D) et comme un support. Bien qu'il soit possible que le milieu soit un gaz, il s'agit généralement d'un liquide. Les gels sont classés en fonction du type de réticulation qui crée leurs réseaux 3D (qu'ils soient naturels ou artificiels) de la forme et de la taille de la configuration du gel et les types de solvants [1, 2].

#### **I.3.1 classification selon le type de réticulation :**

Selon la nature des liaisons intermoléculaires qui relient les chaînes linéaires dans un réseau polymère, les gels peuvent être divisés en deux groupes :

- ✚ **Gels chimiques:** Ils sont constitués de chaînes de polymères liées entre elles par des liaisons covalentes, le réseau alors formé dans la solution possède une très grande stabilité et ne peut être dissous que par dégradation (ne dépendent pas des facteurs extérieurs tel que la température, le pH, la concentration, déformation mécanique...). C'est pourquoi cette destruction du gel est dite irréversible.
- ✚ **Gels physiques:** Les gels physiques sont au contraire constitués de liaisons de faible énergie. Ces liaisons peuvent être des microcristaux, des hélices, ou des liaisons hydrogènes. Pour liquéfier ces gels réversibles, il suffit de modifier leurs conditions physico-chimiques, telles que la température, la concentration en monomères, la qualité du solvant ou le pH. En général, le gel se reforme lorsqu'il est replacé dans les conditions physiques initiales. En conséquence, ces gels sont aussi dits *réversibles*.



**Figure I.1:** (A) formation de gel par association physique de chaînes polymères (gel physique).  
 (B) gel réalisé par polymérisation et réticulation (gel chimique).

### I.3.2 Classification selon l'origine:

Selon la nature, les gels peuvent être classés en deux catégories:

- ✚ **Les gels naturels:** Les aliments gélifiés typiques de l'antiquité sont des gels créés à l'aide de matériaux naturels. Parce qu'ils sont constitués de polymères naturels, il existe de nombreuses formes de polysaccharides et de protéines.
- ✚ **Les gels synthétiques:** Plusieurs systèmes organiques sont synthétisés et présentent des propriétés similaires de celles naturelles : les couches superabsorbantes et les lentilles de contact, que nous utilisons quotidiennement sont des gels en polymères synthétiques solubles dans l'eau, tels que le poly (alcool vinylique) et le poly (hydroxyéthyle de méthacrylate).

### I.3.3 Classification selon la taille:

Les gels peuvent aussi être classés en fonction de leur taille, selon la nomenclature IUPAC en:

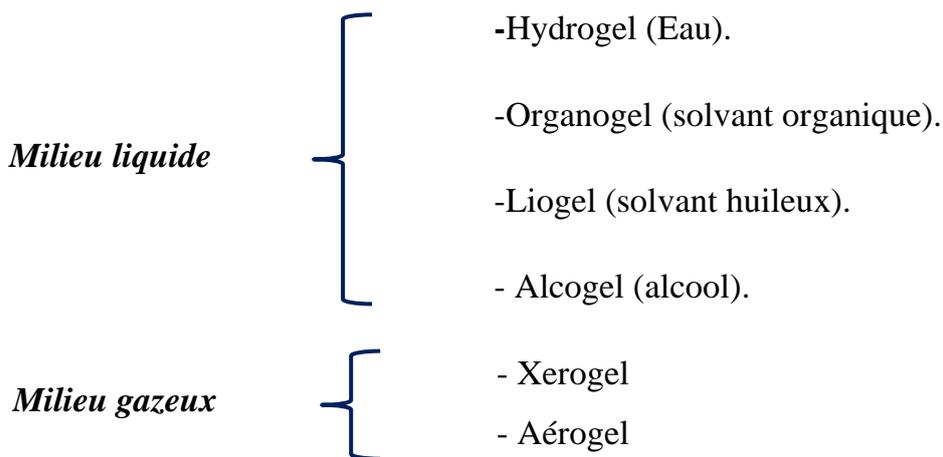
- **Macrogels** dont l'ordre de grandeur est de l'ordre du millimètre ou plus.

- **Microgels** dont la taille varie entre 100 nm et 100 µm.

- **Nanogels** dont la taille varie entre 1 nm et 100 nm.

### I.3.4 Classification selon la nature de solvant:

Selon la matière contenue dans la matrice polymère les gels peuvent être classés en:



### I.4 Application de gonflement des réseaux polymères :

Les gels polymériques ont de nombreuses applications potentielles dans divers domaines : dans l'industrie pétrolière, par exemple l'utilisation de la technologie du gonflement des élastomères offre des solutions de rechange réalisables dans l'achèvement des puits, l'assainissement des puits et l'isolation hydraulique annulaire. Elle aide aussi à améliorer le volume de production et le taux de récupération des hydrocarbures, diminuant ainsi l'impact sur l'environnement [3-5]. En particulier dans les industries pharmaceutiques en concevant la libération contrôlée de médicaments et en utilisant des ingrédients cosmétiques, la compréhension de la cinétique des gels est hautement souhaitable [6]. La connaissance de la cinétique du gel est une exigence importante pour la production d'aliments stockables dans l'industrie agricole et le développement d'organes artificiels dans des applications médicales. Dans le domaine environnemental, le gonflement est utilisé pour la dépollution des eaux usées, des mers et des océans des solvants organiques et de déchets pétroliers [7-11]. Le gonflement

trouve aussi son application dans le domaine artisanal tel que la lithographie où le polymère gonflé est utilisé pour l'impression [12].

### **I.5 Polymérisation des réseaux de polymères:**

La polymérisation des réseaux polymères est différente à celles des polymères linéaires à cause de la présence des ponts de réticulation. La nature de réticulation fait choisir la méthode et la technique de polymérisation. Les polymères peuvent être réticulés par liaison chimique ou interaction physique. Les méthodes synthétiques pour les polymères chimiquement réticulés sont classées en réticulation pendant la polymérisation et réticulation des chaînes polymères après polymérisation (*postcross-linking of polymerchains*). Dans le premier procédé, la polymérisation par croissance en chaîne comme la polymérisation radicalaire ainsi que la polymérisation en phase de croissance comme la polycondensation et la polyaddition peuvent être utilisées pour la construction de polymères réticulés. La réticulation des chaînes polymère après polymérisation est habituellement effectuée par la réaction entre des groupes réactifs sur les chaînes polymères et un agent de réticulation ayant deux groupes réactifs ou plus. La polymérisation de groupes fonctionnels introduits sur des chaînes polymères donne également les polymères réticulés. Les réactions de réticulation sont habituellement favorisées par chauffage ou photo-irradiation, bien que l'addition de catalyseurs et l'irradiation de rayons radioactifs soient également utilisées pour favoriser la réticulation [13-14].

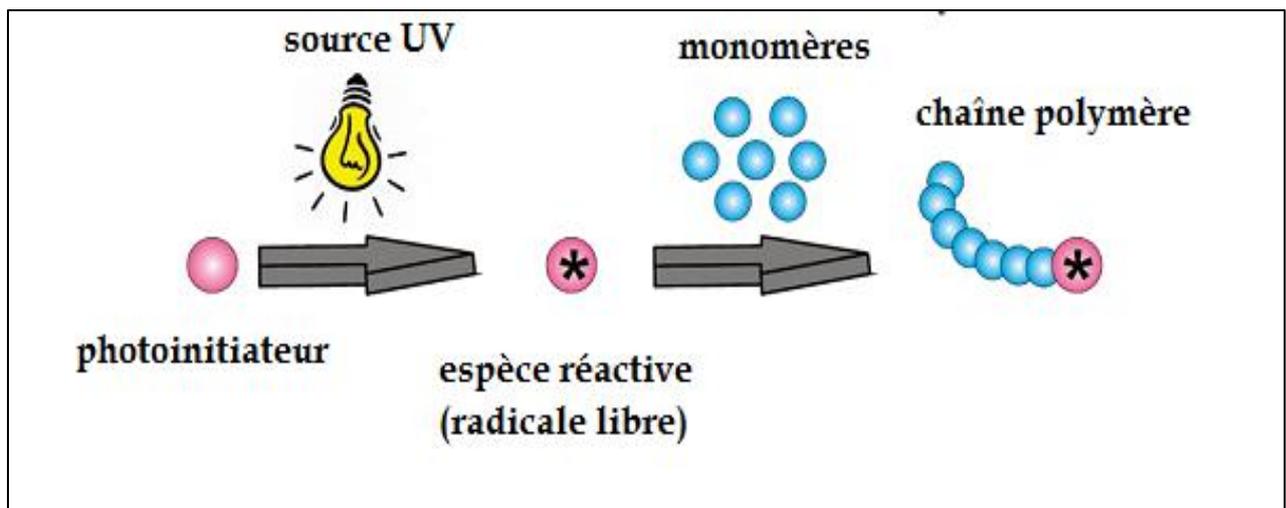
La réticulation physique est réalisée en utilisant des interactions autres que la liaison covalente, telles que la liaison hydrogène, l'interaction hydrophobe, la liaison ionique et la liaison de coordination. Les liaisons transversales physiques peuvent être dissociées de manière réversible et recombinaées sous des stimuli spécifiques tels que le chauffage / refroidissement.

- **Polymérisation par photo-irradiation:**

Dans ce contexte on s'intéresse surtout à la photo-polymérisation par rayonnement UV (ou la polymérisation radicalaire). Cette technique consiste à transformer rapidement une résine liquide sans solvant en un polymère solide, à température ambiante. Comme

la plupart des monomères sont essentiellement transparents aux rayonnements émis par les sources UV conventionnelles, habituellement les lampes au mercure, ils ne produisent pas d'espèces initiatrices avec des rendements suffisamment élevés. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire dans la formulation durcissable aux UV un photo-initiateur qui absorbe efficacement la lumière incidente et génère des radicaux libres ou des ions réactifs par clivage des états électroniquement excités. Le photo-initiateur joue un rôle clé en ce qu'il régit à la fois le taux d'initiation et la profondeur du durcissement à travers son absorbance [15, 16]. Le processus d'initiation d'une réaction de polymérisation par rayonnement UV est schématisé sur la figure (I. 2).

La réticulation UV est une méthode de durcissement applicable dans de nombreux domaines [17] tels que : les revêtements, les encres et les adhésifs aussi dans les domaines de pointe, l'optoélectronique, l'imagerie laser, la stéréo-lithographie et la nanotechnologie...



**Figure I.2:** Mécanisme de photo-polymérisation par irradiation UV.

La plupart des efforts de recherche sont actuellement axés sur les aspects cinétique et mécanisme de ces processus de réticulation induits par la lumière, ainsi que dans la conception de nouveaux photo-initiateurs, des monomères et des oligomères fonctionnalisés, les plus adaptés à la production de réseaux polymères performants.

La mise au point de nouveaux initiateurs de radicaux libres ou de systèmes d'initiation fonctionnant dans des conditions de faible intensité lumineuse ou d'irradiation douce a

fait l'objet de plusieurs recherches. Une découverte intéressante est l'application des pérovskites [18] (LSMO, MAPbI<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub>) en tant que nouveaux photo-initiateurs radicalaires (composés inorganiques) lorsqu'ils sont combinés avec un sel d'iodonium et un autre aditif N-vinylcarbazole (NVK) pour la polymérisation radicalaire du Triméthylolpropane triacrylate (TMPTA). L'une des réalisations récentes [19] consiste à une synthèse de deux nouveaux photoinitiateurs thioxantones à double composant chromophore, appelé TX-EDA et TX-DETA, par une réaction du thioxanthone aldéhyde (TX-A) avec l'éthylènediamine (EDA) et la diéthylènetriamine (DETA), respectivement via une réaction de base de Schiff. Ces initiateurs sont caractérisés par la nature double chromophore qui entraîne une absorption accrue dans la région proche de l'UV par rapport au TX-A vierge. Plus récemment Al Mousawi et al [20] ont synthétisé six composants à base de carbazole. Ces carbazoles sont proposés comme nouveaux photo-initiateurs à hautes performances (avec le sel iodonium et/ou l'amine) pour les polymérisations radicalaires et cationiques des acrylates.

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui permet de suivre la cinétique de polymérisation en temps réel, tandis que Harikrishna et al. [21] ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les conversions en pourcentage de chaque monomère dans les compositions par rapport au temps d'irradiation pour une étude de photopolymérisation d'émulsions à haute phase interne à base de 2-méth-acrylates d'éthylhexyle (HEMA) et de diméthacrylate d'éthylèneglycol (EGMA) qui a été réalisée en présence d'une faible concentration de différents photoamorceurs (Darocur 1173, Irgacur 819, Irgacur 2959...) en utilisant un rayonnement UV visible.

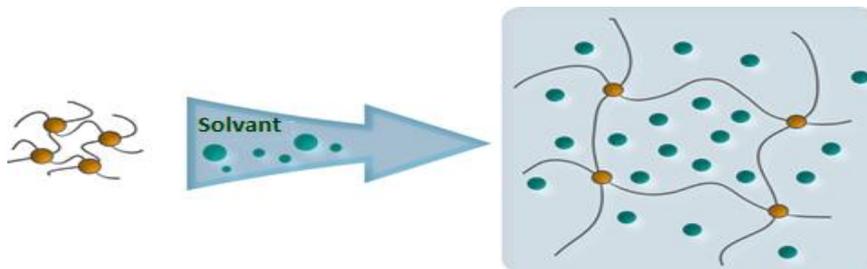
Le temps nécessaire à la photo-polymérisation est considérablement faible, ce qui se situe dans la plage de quelques secondes à quelques minutes, tandis que la polymérisation thermique peut prendre plusieurs heures, mais parfois, les deux techniques sont combinées dans la même polymérisation comme le cas [22] de la double polymérisation UV-thermique de l'acrylate de polyuréthane. Les résultats de cette étude montrent que le durcissement thermique attendu est la principale méthode

de durcissement et que l'utilisation de l'irradiation UV complète l'ampleur du durcissement, ce qui conduit à une dureté beaucoup plus élevée.

En outre, la dose de rayonnement et le temps de rayonnement sont également une question importante qui affecte la cinétique de polymérisation ainsi que le taux de polymérisation. Une intensité lumineuse plus élevée assure une polymérisation plus complète et réduit le temps d'exposition aux rayonnements UV pendant lequel l'oxygène atmosphérique se diffuse dans le film et élimine à la fois les radicaux initiateurs et les radicaux polymères [16], l'inhibition de l'oxygène peut aussi être effectuée par un flux d'un gaz inerte tel que l'azote. Un modèle cinétique [23] prenant en compte plusieurs facteurs (toutes les voies de terminaison possibles, L'inhibition par les molécules d'oxygène...) a été appliqué avec succès à la cinétique de photopolymérisation initiée par un photoinitiateur de type I. La comparaison avec les expériences révèle un bon accord à la fois pour les courbes de conversion et les courbes de taux de polymérisation. On souligne pour la première fois dans cette étude que les macroradicaux agissent comme les principaux absorbeurs d'O<sub>2</sub> aux premiers stades du processus, alors que les radicaux initiateurs sont presque totalement impliqués dans les réactions d'initiation avec le monomère.

### **I.6 Les théories fondamentales de gonflement:**

Le processus de gonflement est par définition l'augmentation des volumes des mailles de réseau polymère lorsqu'il est imbibé dans un milieu liquide ou gazeux (solvant) par le biais de diffusion des molécules du solvant vers la matrice de polymère (voir figure I.3).



**Figure I.3:** Processus de gonflement.

### I.6.1 Théorie de l'équilibre de gonflement :

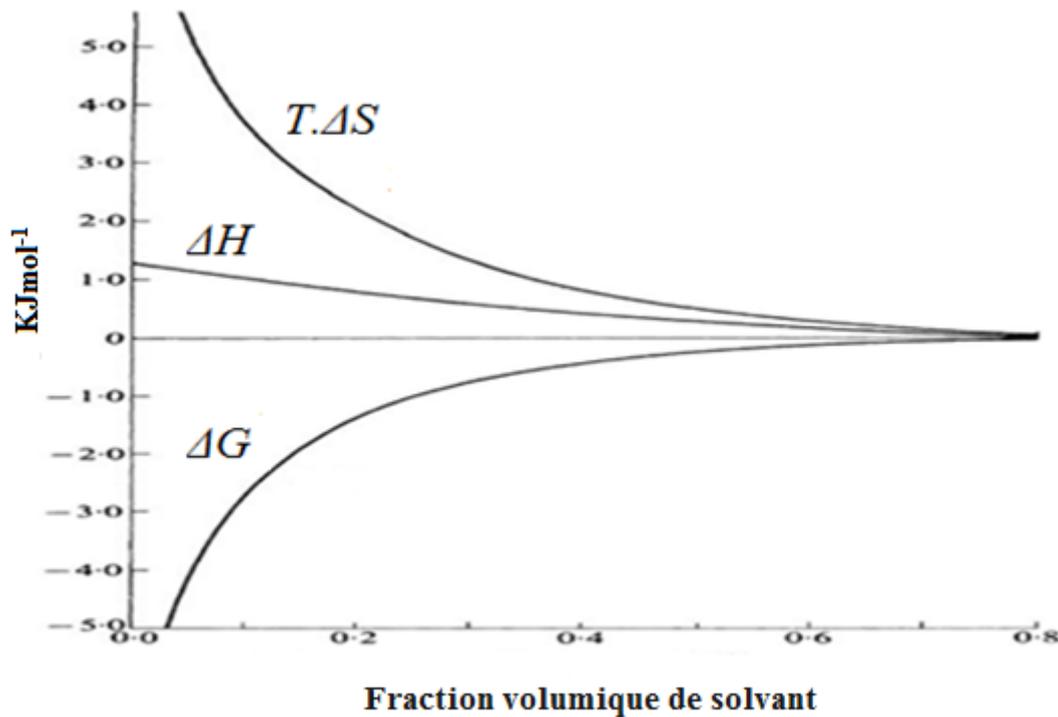
L'équilibre d'un système polymère-liquide est déterminé par la condition que son énergie libre soit minimale en ce qui concerne les changements dans la composition des phases mixtes. Par conséquent, dans le cas où les phases mixtes sont un polymère et un liquide pur, cela signifie que la modification de l'énergie libre résultant du transfert d'une petite quantité de liquide de la phase liquide pure à la phase mixte doit être nulle. Afin d'aborder ce point de manière quantitative, il est fréquent d'utiliser l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , définie comme la modification de l'énergie libre de Gibbs du système en raison du transfert d'une quantité unitaire (1 mole) de liquide de la phase liquide à une très grande quantité de la phase mixte [24]. La condition d'équilibre par rapport au transfert de liquide dans un système à pression constante est alors:

$$\Delta G = 0 \quad (\text{I.1})$$

En terme thermodynamique la variation de l'énergie libre peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.2})$$

Les valeurs de  $\Delta G$  et  $\Delta H$  peuvent être déterminées expérimentalement. Gee et ses collaborateurs [25, 26] ont réussi à déterminer les valeurs de  $\Delta G$  et  $\Delta H$  pour différents systèmes (réseaux polymère/solvant) par une mesure calorimétrique directe. La figure (I.4) montre un de ses résultats pour le système caoutchouc/benzène.



**Figure I.4 :** Energie libre, chaleur et entropie de dilution pour le système caoutchouc-benzène, calculée à partir de la pression de vapeur et des données osmotiques.

D'une manière générale, dans le processus de gonflement dans des solvants isotropes, le terme le plus importants est  $T.\Delta S$  qui est toujours positif et relativement large. Le terme de l'enthalpie  $\Delta H$  est relativement faible, il peut être positif dans le cas correspondant à l'absorption de la chaleur de mélange et dans ce cas le signe positif de  $\Delta H$  signifie que ce terme agit dans le sens de réduction de la valeur numérique de  $\Delta G$ , c'est-à-dire qu'il a tendance à s'opposer au processus de gonflement, comme il peut être aussi négatif dans d'autres cas. On peut conclure donc que la « force motrice » dans le processus de gonflement est la forte augmentation de l'entropie associée, la variation correspondante de la teneur en chaleur ou de l'énergie interne étant relativement peu importante.

Il est à noter que les caractéristiques du phénomène de gonflement dans les solvants isotropes sont en contradiction avec les caractéristiques typiques des substances qui gonflent dans l'eau où  $\Delta H$  est généralement négative et grande (c'est-à-dire la chaleur est évoluée sur l'absorption de l'eau) alors que l'entropie est négative et plus petite.

Il est évident, par conséquent, que la facilité de gonflement n'implique aucune attraction chimique spécifique entre le réseau et les molécules liquides. Il s'agit d'un processus purement physique de mélange ou d'inter-diffusion dans lequel les deux composants peuvent être considérés comme chimiquement neutres.

### **I.6.1.1 Traitement statistique de gonflement [24] :**

Le problème essentiel dans le traitement statistique de gonflement est de déterminer l'augmentation de l'entropie qui accompagne le mélange de molécules polymères et liquides. Cette augmentation de l'entropie provient de la plus grande probabilité de l'état mixte par rapport à l'état non mélangé et peut être calculée en fonction du nombre de configurations disponibles pour le système à n'importe quelle composition donnée.

Afin d'aborder ce problème on va utiliser la théorie de Flory-Huggins qui consiste à considérer un réseau périodique tridimensionnel composant de  $n$  sites dont  $n_S$  sont occupés par les petites molécules de solvant et les autres par  $n_P$  molécules de polymères comportant chacune  $x$  segments en formant un mélange homogène.

$$n = n_S + x.n_P \quad (\text{I.3})$$

Contrairement au mélange de petites molécules, des problèmes de calcul sont impliqués parce que la taille des molécules de solvant et de soluté est extrêmement différente. De plus, un certain nombre de conformations polymères doivent être prises en compte. Cependant, les résultats basés sur un modèle de simple réseau (simple lattice model) peuvent être exprimés sous la forme suivante:

$$\Delta S_{mel} = -k_B (n_S \cdot \ln \varphi_S + n_P \ln \varphi_P) \quad (\text{I.4})$$

Où

- $k_B$  est la constante de Boltzmann
- $\varphi_S$  et  $\varphi_P$  représentent les fractions volumiques respectives du solvant et du polymère.

Ensuite, nous allons considérer l'échange de l'enthalpie lors du mélange.

$$\Delta H_{mel} = k_B \cdot T \cdot \chi \cdot n_s \cdot \varphi_P = k_B \cdot T \cdot \chi \cdot n \cdot \varphi_s \cdot \varphi_P \quad (\text{I.5})$$

$\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui estime une mesure de la compatibilité entre le polymère et le liquide; par conséquent l'énergie libre de mélange est donc:

$$\Delta G_{mel} = k_B T \left( n_s \ln(\varphi_s) + n_p \ln(\varphi_p) + \chi \varphi_s \varphi_p \right) \quad (\text{I.6})$$

Cette équation a montré une grande compatibilité avec les résultats expérimentaux aux cas des mélanges de polymères linéaires / solvants. Cependant, pour le cas des réseaux polymères il faut apporter quelques modifications à cette équation : on prend en considération le terme d'énergie libre d'élasticité décrit par la théorie de Flory-Rehner.

### I.6.1.2 La théorie de Flory-Rehner:

Frenkel [27] est le premier à tenter de créer un critère pour l'équilibre de gonflement sur la base d'un calcul approximatif de la limite de gonflement du caoutchouc vulcanisé. Si la structure squelettique réticulée n'est pas rompue par l'action du solvant, un état d'équilibre de gonflement peut être atteint. Le polymère dans le réseau est progressivement dilaté car le solvant est absorbé. Les chaînes reliant les points de réticulation de réseau multifonctionnels sont obligées d'assumer des configurations plus allongées, moins probables. Par conséquent, un déclin de l'entropie configurative de chaîne est produit par gonflement. Contrairement à cela, une croissance de l'entropie du mélange du solvant avec le polymère aide à gonfler. En négligeant les effets de la chaleur de mélange du solvant et du polymère, l'entropie de la configuration de la chaîne et l'entropie osmotique ou mixte deviennent égales en grandeur et l'équilibre sera obtenu lorsque ces entropies s'équilibreront mutuellement.

Ce critère a ensuite été développé par Flory et Rehner [28] dans une théorie générale. La principale hypothèse de Flory et Rehner est que le changement d'énergie libre se compose de deux contributions, dont ils sont supposés être séparables et additifs.

Ceux-ci sont l'énergie libre de mélange  $\Delta G_{mel}$  (décrite au-dessus) et l'énergie libre de déformation élastique  $\Delta G_{el}$ .

$$\Delta G = \Delta G_{mel} + \Delta G_{el} \quad (\text{I.7})$$

Comme l'élasticité des réseaux polymères est d'une forme entropique, le terme élasticité peut être écrit comme  $\Delta G_{el} = -T \cdot \Delta S_{el}$  définissant  $\Delta S_{el}$  comme changement d'entropie due à la déformation, y compris le gonflement des réseaux [29].

Le changement d'énergie libre élastique ( $\Delta G_{el}$ ) du réseau pendant la déformation peut être représenté en fonction des paramètres d'élasticités par le modèle suivant:

$$\Delta G_{el} = \frac{3 \cdot k_B \cdot T \cdot \alpha \cdot \varphi_0^{2/3}}{2 \cdot N_c} \left[ \varphi_P^{1/3} - \varphi_P \right] + \frac{\beta \cdot \varphi_P}{N_c} \ln \varphi_P \quad (\text{I.8})$$

Avec :

$N_c$  représente le nombre moyen des unités répétitives en deux points de réticulation consécutives.

$\varphi_0$  est la fraction volumique de réseau polymère dans l'état de référence (non gonflé).

Les valeurs les plus importantes dans cette équation sont ceux des paramètres d'élasticité de réseau  $\alpha$  et  $\beta$ . Plusieurs modèles sont suggérés par un ensemble des chercheurs afin de trouver des valeurs fiables de ces paramètres. Selon James et Guth [30] ces paramètres peuvent prendre les simples valeurs  $\alpha=1$  et  $\beta=0$ , mais Flory [31] propose un modèle qui dépend de la fonctionnalité du monomère  $f$  de sorte que:  $\alpha=1$  et  $\beta=2/f$ , ce modèle est modifié par Petrovic [32] suggérant que les deux paramètres dépendent de la fonctionnalité  $f$  comme suit:

$$\alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_P}{f} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2\varphi_P}{f} \quad (\text{I.9})$$

#### 1.6.1.2.1 Diagrammes de phases:

Un diagramme de phase représente la variation de la composition des phases en équilibre en fonction de la température. Ces compositions sont obtenues par le calcul

des potentiels chimiques des substances. Les potentiels chimiques du solvant  $\mu_s$  et de polymère  $\mu_p$  sont définis respectivement comme suit :

$$\mu_s = \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_s} \right)_{n_p, P, T} \quad (\text{I.10})$$

$$\mu_p = \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_p} \right)_{n_s, P, T} \quad (\text{I.11})$$

$P$  est la pression et  $T$  est la température absolue.

Après quelques manipulations simples on obtient les potentiels chimiques [33] à partir les équations (I.10) et (I.11):

$$\mu_s = k_B T n_s \left\{ \frac{\alpha}{N_C} \varphi_0^{2/3} \cdot \varphi_P^{1/3} - \frac{\beta \varphi_P}{N_C} + \frac{\varphi_P \ln \varphi_S}{n_S} + \chi \varphi_P^2 \right\} \quad (\text{I.12})$$

$$\mu_p = k_B T \left\{ \frac{\alpha}{N_C} \varphi_0^{2/3} \cdot \varphi_P^{1/3} - \frac{\beta \varphi_P}{N_C} + \frac{\varphi_P \ln \varphi_S}{n_S} + \chi \varphi_P^2 + \frac{3\alpha \varphi_0}{2N_C} \left[ \frac{\varphi_P^{-2/3}}{3} - 1 \right] + \frac{\beta}{N_C} (1 + \ln \varphi_P) - \frac{1 + \ln \varphi_S}{n_S} + \chi (\varphi_S - \varphi_P) \right\} \quad (\text{I.13})$$

#### I.6.1.2.2 Paramètres de solubilité:

Le paramètre de solubilité a d'abord été proposé par Hildebrand et Scott [34] comme étant une quantité utile pour la caractérisation de la force des interactions dans les liquides simples. Son utilité a été prouvée expérimentalement de nombreuses fois. Le concept a été étendu aux systèmes polymère-solvant.

Le paramètre de solubilité  $\delta$  est défini comme la racine carré de l'énergie de vaporisation  $\Delta E$  par unité de volume  $V$ :

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{MPa})^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

Ainsi,  $\delta$  est proportionnel à la cohésion du matériau ou à la force d'attraction entre les molécules constituant le matériau.

Le paramètre Hildebrand défini par l'équation (I.14) s'est avéré utile pour des solutions régulières, c'est-à-dire des solutions sans polarité moléculaire ou interactions spécifiques, et de bonnes estimations de l'énergie de Gibbs en excès (et par conséquent des coefficients d'activité, etc.).

Hansen [35] a développé une théorie des paramètres de solubilité, qui porte son nom, selon laquelle l'énergie de vaporisation peut être divisée en contributions des forces non polaires (dispersion) (d), des forces polaires (p) et de la liaison hydrogène (h):

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (\text{I.15})$$

Le paramètre de solubilité de Hildebrand peut être exprimé en fonction des trois paramètres de solubilité de Hansen associés à chaque contribution:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{I.16})$$

#### I.6.1.2.2.1 Méthodes de détermination des paramètres de solubilité:

Les paramètres de Hildebrand ne peuvent pas être calculés directement pour les polymères à partir des données de chaleur de vaporisation en raison de leur absence de volatilité. Cependant, il est calculé en utilisant la méthode de corrélation indirecte ou de groupe de contribution atomique.

##### a) Méthodes indirectes :

Les techniques de détermination des paramètres de solubilité du polymère ont été largement décrites dans la littérature, pression osmotique [36], valeurs de gonflement [37-38], volume spécifique [39], la viscosité intrinsèque [40, 29] et la chromatographie en phase gazeuse inverse [41].

##### b) Méthodes de corrélation :

Certaines des techniques basées sur les méthodes de corrélation dépendent du moment dipolaire [42], de l'indice de réfraction [42, 43] et de la constante diélectrique [44]. La

méthode la plus simple pour la détermination des paramètres de solubilité des polymères est la méthode de contribution de groupe, basée sur l'hypothèse de la contribution de différents groupes fonctionnels [45].

**c) Méthodes de contribution du groupe atomique :**

Les méthodes précédentes ont été utilisées pour estimer le paramètre de solubilité. Hoftzyer et Van Krevlen (VKH) [46], Fedors [36] et Barton [47] ont passé en revue ces méthodes et des tableaux de valeurs de groupe ont été donnés. Le volume molaire de solvants et de polymères peut également être estimé par des techniques de contribution de groupe.

**I.6.1.2.2.2 Calcul de paramètre de solubilité du réseau poly(2-phénoxy éthyle acrylate) (poly(PEA)):**

• **Par l'indice de réfraction:**

En se basant sur l'équation trouvée par D. D. Lawson et al [43] dans leur tentative de trouver une corrélation entre les paramètres de solubilité et les indices de réfraction. Leur étude est appliquée sur une série de composés modèles et de polymères de type hydrocarbures et matériaux organiques.

$$\delta \cong \sqrt{C \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}} \quad (\text{I.17})$$

Où  $n$  représente l'indice de réfraction du polymère et  $C$  est une constante qui dépend de la nature chimique de polymère. Elle a pour valeur pour les types aromatique  $C=287.6$  (voir le tableau de la référence [43]).

En appliquant le modèle sur un réseau lâche (0.1% HDDA), sachant que  $n=1.555$ , on obtient la valeur de paramètre de solubilité  $\delta_p=19.42\text{MPa}$ .

• **Par la méthode de Hoftzyer et Van Krevelen (HVK):**

Le paramètre de solubilité des polymères et des solvants peut être calculé en se basant sur la méthode de Hoftzyer et Van Krevelen (HVK) [46]. Leur méthode permet

d'estimer les composantes individuelles des paramètres de solubilité à partir des contributions de groupe en utilisant les équations suivantes:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d_i}}{V} \quad (\text{I.18})$$

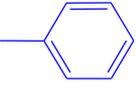
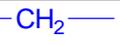
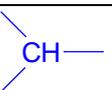
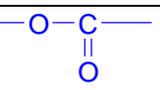
$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{p_i}^2}}{V} \quad (\text{I.19})$$

$$\delta_h = \left( \frac{\sum E_{h_i}}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{I.20})$$

$F_{d_i}$  et  $F_{p_i}$  sont respectivement les constantes attractives molaires pour les composantes dispersives et polaires.  $E_{h_i}$  est l'énergie de cohésion qui décrit la contribution de la liaison hydrogène, ce paramètre est calculé en se basant sur la méthode de Small [48]. Ces constantes sont mentionnées dans le tableau (I.1):

La valeur du paramètre de solubilité du réseau calculé par la méthode VHK est:  $\delta_p = 19.84$  MPa. Cette valeur est très proche de celle calculée par la méthode de l'indice de réfraction.

**Tableau I.1:** Paramètre de solubilité de différents solvants calculés selon la méthode de VHK.

<b>Groupement</b>	$F_{d_i}$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$F_{p_i}$ (MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> .mol <sup>-1</sup>	$E_{h_i}$ J/mol	$V_i$ cm <sup>3</sup> /mol
	<b>1430</b>	<b>110</b>	<b>0</b>	<b>69.67</b>
	<b>100</b>	<b>400</b>	<b>3000</b>	<b>7.61</b>
	<b>270</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>16.13</b>
	<b>80</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>11.47</b>
	<b>390</b>	<b>490</b>	<b>7000</b>	<b>21.43</b>

- **Comparaison entre les paramètres de solubilité:**

On peut prédire théoriquement que si un solvant est compatible ou non avec la matrice polymère en comparant leurs paramètres de solubilité par la simple relation ci-dessous:

$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (\text{I.21})$$

Tel que  $\delta_p$  est le paramètre de solubilité de polymère et  $\delta_s$  est celui des solvants. Le tableau ci-dessous montre la solubilité des différents solvants avec notre matrice de polymère.

**Tableau I.2:** Solubilité des réseaux modèles de poly(PEA)/Solvant.

Solvant	$\delta_s$ (MPa) <sup>1/2</sup> [23]	$S$ (poly(PEA))(MPa)
THF	18.6	1.54
Toluène	18.2	2.69
Acétone	19.7	0.02
MIBK	17	8.06

Selon les valeurs de  $S$  citées en tableau on peut classer les solvants suivant l'ordre de compatibilité (plus compatible ou moins compatible) comme suit : Acétone, THF, Toluène et Méthylisobutylcétone (MIBK). Les valeurs de  $S$  pour les trois premiers solvants montent une bonne compatibilité avec le réseau contrairement au cas de MIBK qui apparaît incompatible avec notre réseau.

### I.6.1.2.3 Le paramètre d'interaction:

La détermination des paramètres d'interaction a fait l'objet de plusieurs études. Différentes techniques ont été utilisées pour la détermination de ces paramètres tel que : la pression de vapeur de solvant, la pression osmotique, la diffusion de la lumière, la chromatographie gaz-liquide, la diffusion des rayons X de faible angle [49].

Typiquement, il est assumé que le paramètre  $\chi$  ne dépend que de la température  $\chi=f(T)$  [29, 50, 51]. Cependant, l'analyse des données thermodynamiques en fonction de l'énergie libre de Flory nécessite de remplacer  $\chi \sim f(T)$  par  $\chi \sim f(T, \phi)$  [29, 52, 53].

Flory et Tataru [54] ont montré par une étude expérimentale que le paramètre d'interaction du réseau polymère  $\chi_r$  est différent de celui du polymère linéaire  $\chi_l$  de la même nature. Cette différence entre les paramètres  $\chi_r$  et  $\chi_l$  est confirmée par Eichinger, Yen [55, 56], Brotzman [57-59], Neuburger [60] et par Zhao [61, 62] pour plusieurs systèmes.

McKenna et al [63, 64] ont étudié le comportement de gonflement du caoutchouc naturel durci dans des bons et mauvais solvants. Les auteurs ont constaté que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins dépend de la densité de réticulation  $\rho$  par une relation linéaire qui relie les deux paramètres:

$$\frac{\chi_r - \chi_l}{\chi_l} = \rho \cdot \nu \quad (\text{I.22})$$

Où  $\chi_l$  est la valeur du polymère non réticulé à la limite de solution diluée pour un bon solvant et à la limite de la miscibilité pour les mauvais solvants et  $\nu$  est un paramètre qui dépend du type de solvant utilisé dans l'essai de gonflement.

Une recherche intéressante effectuée par Hergenrother et Hilton [65] concernant les caoutchoucs hydrocarbonés gonflés dans l'heptane, montre que la valeur  $\chi_r$  varie en fonction du logarithme de la fraction volumique du caoutchouc  $\phi_r$  et ils ont proposé une relation de la forme  $\chi_r = a + b \cdot \ln \phi_r$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes.

Horta et Pastoriza [66], ont publié une étude complète du paramètre d'interaction des réseaux réticulés et des polymères en étoile. Ils ont conclu que le paramètre d'interaction est plus grand pour les gels que pour les polymères linéaires correspondants et ceci est dû principalement à une contribution entropique supplémentaire dans les réseaux. En se basant sur les résultats précédents, Marzocca [67] a calculé la variation du  $\chi_r$  en fonction de la densité de réticulation pour le système SBR/toluène. L'auteur a complété son étude [68] en concluant que le paramètre d'interaction  $\chi_r$  n'est pas constant lorsque le réseau est gonflé dans le toluène et que  $\chi_r$  est une fonction de la fraction volumique du caoutchouc,  $\phi_r$ , qui change avec la densité de réticulation du composé durci et le type de structure des molécules.

Le paramètre d'interaction  $\chi_r$  peut être calculé par une équation empirique largement utilisée basée sur les paramètres de solubilité de Hildebrand. Cette équation est suggérée par Rodriguez [69], elle comprend une composante entropique  $\beta$  indépendante de la température et une composante enthalpique,  $\chi_H = \frac{V_s}{RT}(\delta_s - \delta_p)^2$ :

$$\chi_r = \beta + \frac{V_s}{RT}(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (\text{I.23})$$

Où  $\delta_s$  et  $\delta_p$  sont les paramètres de solubilité de solvant et de polymère respectivement,  $R$  la constante de gaz parfait et  $T$  la température absolue et le paramètre  $\beta$ , que l'on appelle parfois le paramètre de maille, est habituellement d'environ  $0,35 \pm 0,1$ .

### I.6.2 Cinétique de gonflement:

Les molécules de solvant ne pénètrent pas seulement dans le polymère, mais ils le gonflent aussi. Ainsi, la limite entre le liquide et le polymère gonflant change avec le temps. La sorption du pénétrant s'accompagne également de changements morphologiques en masse et peut entraîner des phénomènes tels que la tension et le craquage de gonflement.

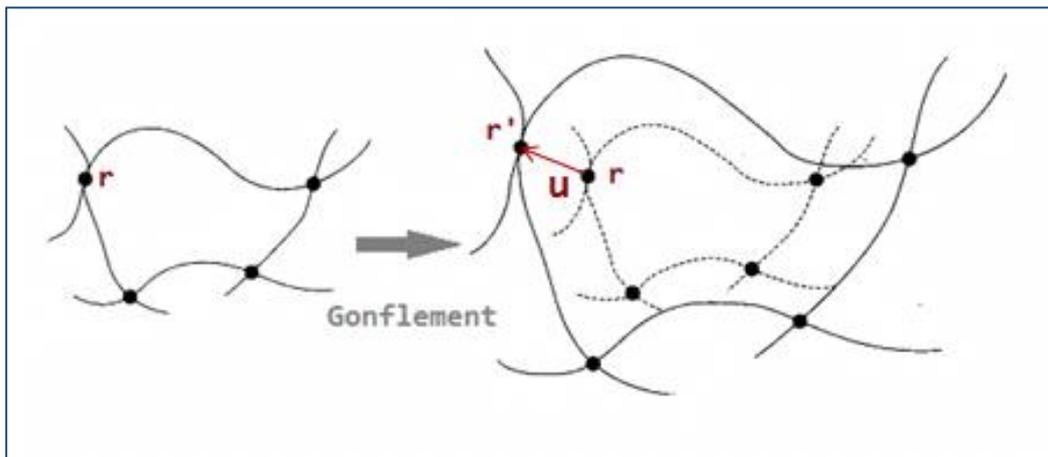
La théorie de Flory-Rehner permet de décrire l'équilibre thermodynamique du gonflement, mais il faut voir d'autres modèles théoriques afin de comprendre le chemin parcouru par le gel pour atteindre cet équilibre.

#### I.6.2.1 Modèle de diffusion collective:

En 1973 Tanaka Toyochia a montré avec ses collègues, en utilisant la technique de la diffusion de la lumière que, le réseau polymère lui-même est diffusif malgré le fait que les chaînes polymères sont réticulées, d'où l'utilisation du terme '*model de diffusion collective*'. Sur la base de ces observations, Tanaka, Hockeret Benedek (THB) ont développé une théorie cinétique pour le gonflement des gels. En supposant que le solvant en repos, ils ont écrit une équation de mouvement pour le réseau de polymères [70].

On peut résumer brièvement ici le schéma du modèle de diffusion collective. Considérons le processus pour un point  $r$  sur le réseau de gel pour passer au point  $r'$  comme le montre la figure (I.5). Le vecteur défini par l'équation (I.24) s'appelle le vecteur de déformation :

$$u = r' - r \quad (\text{I.24})$$



**Figure I.5:** Les lignes indiquent les chaînes de réseau de gel et les points noirs montrent les points de réticulation,  $r$  et  $r'$  indiquent le vecteur de position avant et après le gonflement, respectivement, et  $u$  est le vecteur de déformation.

L'équation de mouvement pour le mouvement d'un élément de volume microscopique du gel est donnée par:

$$F = \nabla \cdot \tilde{\sigma} - f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (\text{I.25})$$

Où  $\sigma$  est le tenseur de contrainte ( $\sigma_{ik}$ , l'indice  $ik$  indique chaque élément d'une coordonnée cartésienne), et  $f$  est le coefficient de frottement entre le réseau et le solvant. Comme la force  $F$  peut être donnée en tant que produit de la masse de l'élément de volume microscopique et de l'accélération:

$$F = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (\text{I.26})$$

$\rho$  représente la densité de l'élément de volume microscopique. En remplaçant l'équation (I.26) dans l'équation (I.25), et en utilisant également les relations suivantes entre le tenseur de contrainte ( $\sigma_{ik}$ ) et le tenseur de déformation  $u_{ik}$ , d'un matériau isotrope:

$$\sigma_{ik} = 2\mu \left( u_{ik} - \frac{1}{3} \nabla \cdot u \delta_{ik} \right) + K \nabla \cdot u \delta_{ik} \quad (\text{I.27})$$

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.28})$$

On obtient donc l'équation (I.29) qui sera l'équation fondamentale pour étudier la cinétique de gonflement et de dégonflement:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_0 \nabla^2 u + \frac{K + \mu/3}{f} \nabla \cdot (\nabla \cdot u) \quad (\text{I.29})$$

Où  $D_0$  est la constante de coefficient de diffusion collectif lié aux modules longitudinaux par la relation suivante:

$$D_0 = (K + 4\mu/3)/f \quad (\text{I.30})$$

Avec,  $K$  et  $\mu$  sont respectivement les modules de compression et de cisaillement du milieu.

Tanaka et Fillmore [71] ont utilisé cette théorie pour décrire la cinétique de gonflement des gels sphériques, en supposant que le module de cisaillement du gel est négligeable par rapport au module de masse osmotique. La solution de l'équation du mouvement du réseau polymérique ayant une géométrie sphérique ( $\mu=0$ ) est donnée par:

$$\Delta a(t) = \frac{6\Delta a_0}{\pi^2} e^{-(\pi/a^2) D_0 t} \quad (\text{I.31})$$

$\Delta a(t)$  représente le changement du rayon du gel, et  $D_0=K/f$ .

Ils ont constaté que le temps de relaxation est proportionnel au carré de la taille linéaire d'un gel et inversement proportionnel à la constante de diffusion collective du réseau de gel.

Peters et Candau [72, 73] ont développé un modèle avec un module de cisaillement non négligeable pour caractériser la cinétique du gonflement des sphères, des cylindres et des disques en gels polymères.

Tous ces travaux ont été réalisés en supposant que le mouvement du solvant à l'intérieur du réseau de gel est nul. Doi et Onuki indiquent que le mouvement du solvant contribue directement à la cinétique de gonflement [74]. Sauf le cas des gels sphériques, le processus de gonflement change à la fois l'énergie de contrainte et de cisaillement du réseau de polymères.

Li et ses collègues ont rectifié l'erreur dans le modèle de THB en prenant en considération l'effet du module de cisaillement. Ce dernier joue un rôle important car il maintient le système en forme en raison du couplage de tout changement dans différentes directions. En conséquence, la géométrie du gel joue un rôle important. Le paramètre le plus influent par le module de cisaillement est le coefficient de diffusion collectif  $D_0$ , tel que les valeurs de  $D_0$  sont jugées plus petites pour les cylindres et les disques que pour les sphères. Les valeurs relatives de  $D_0$  pour les sphères, les cylindres et les disques étaient respectivement 1, 2/3 et 1/3 [75]. L'argument avancé par Tanaka pour expliquer ce résultat est le suivant: dans la géométrie sphérique, la diffusion se produit en trois dimensions, par contre dans la géométrie cylindrique la diffusion s'effectue en deux dimensions (radiales), et une seule dimension pour le disque (axial).

Le modèle théorique proposé par Li et Tanaka pour décrire la cinétique de gonflement/dégonflement de gel avec des formes arbitraires consiste à décomposer le processus de gonflement en deux processus imaginaires. Le premier processus est un processus de diffusion de réseau pur décrit par une équation de diffusion collective avec la vitesse nulle du solvant. Ce processus augmente l'énergie de cisaillement de l'échantillon, et dans le second processus, le solvant se déplace avec le réseau afin que la vitesse du solvant soit la même que la vitesse du réseau.

Malgré toutes les améliorations apportées à ce modèle il reste limité pour les faibles déformations, ce qui a incité certains chercheurs à trouver d'autres modèles mathématiques afin de résoudre un tel problème. Mais ça n'empêche pas au modèle de rester très utilisé puisqu'il est adopté par plusieurs travaux récents [76-79].

### **I.6.2.2 Modèle de diffusion Fickien:**

Il existe trois modes de diffusion des molécules dans les polymères:

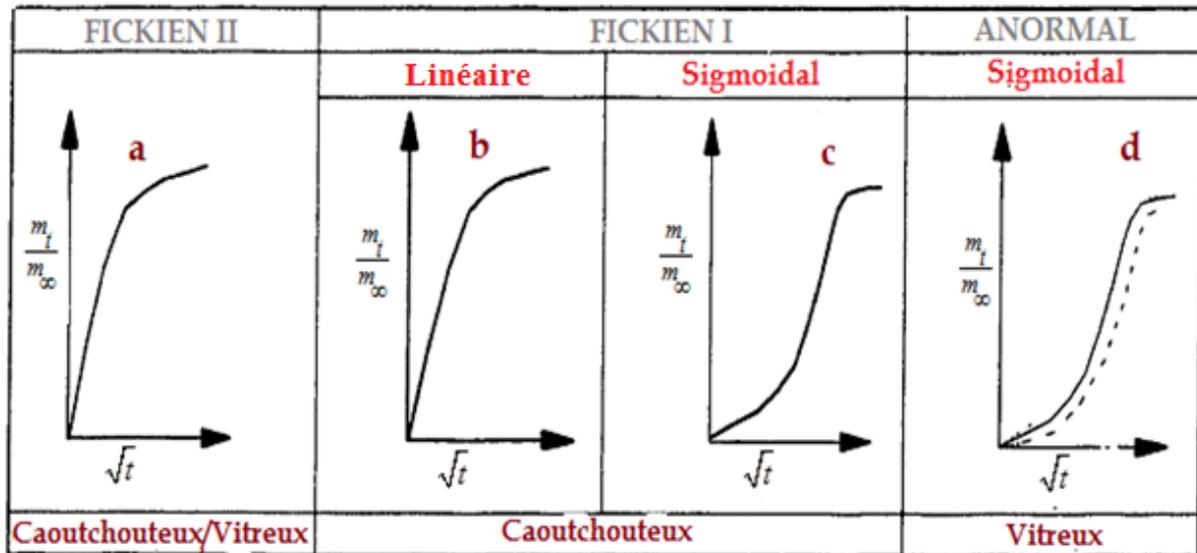
- La diffusion Fickienne I (ou Fickien II).
- Transport anormal (diffusion non fickienne).
- Transport de cas II.

La figure (I.6) présente les différentes courbes de gonflement en tant qu'indicateurs de types de transport.

Il est proposé que le transport soit appelé Fickien si la première loi de Fick est valide et la limite se déplace.

#### **i. Le transport Fickien I :**

Le transport est considéré comme 'Fickien I' si le gel reste à son état caoutchouteux au cours du gonflement. Dans ce cas l'allure des courbes dans la partie initiale (généralement 40-60 %) elle est soit linéaire (Fig I.6.b) soit sigmoïdale (Fig I.6.c). Après la partie linéaire ou sigmoïdale, la courbe devient concave. Deux paramètres caractérisent ce modèle ; la première partie est décrite par le coefficient de diffusion 'D' alors que la seconde est caractérisée par le taux de relaxation ' $\tau$ '.



**Figure I.6:** Courbes de gonflement pour le transport Fickien I, Fickien II et anormal.

**ii. Le transport Fickien II :**

Le transport Fickien II se caractérise par un seul paramètre, le coefficient de diffusion. La relaxation moléculaire dans ce cas peut être bien plus rapide que la diffusion ( $T > T_g$ ) ou extrêmement lente ( $T < T_g$ ) et donc pas observée sur l'échelle de temps expérimentale.

**iii. Le transport anormal :**

Le modèle est proposé par Berrens et Hopfenberg en 1978 [80] et développé par Joshi et Astarita [81]. Ce modèle est inapproprié pour un gonflement caoutchoutique. Il est généralement observé sous la température de transition vitreuse  $T_g$ .

L'équation empirique générale pour décrire ces différents modes de transport est la suivante:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k \cdot t^n \tag{I.32}$$

Les constantes  $n$  et  $k$  sont des caractéristiques du système polymère/solvants.

$m_t$  est la masse des molécules absorbées à l'instant 't'.

$m_\infty$  est la masse des molécules absorbées à l'état d'équilibre (saturation).

La résolution de cette équation pour différentes géométries a été effectuée par Nikolaos A. Peppas et ses collaborateurs [82, 83].

A titre d'exemple la résolution pour un système à forme sphérique est donnée par:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{a^2} t\right) \quad (\text{I.33})$$

$D$  : Coefficient de diffusion.

$a$  : rayon de la sphère.

$n$  : un exposant diffusionnel

Cette expression apparaît beaucoup similaire à celle obtenue par le modèle de Tanaka pour la variation du volume d'une sphère (voir équation (I.31)).

De nombreux chercheurs au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à l'Université de Tlemcen ont exploité leurs résultats expérimentaux en utilisant le modèle de diffusion de Fick. Dans sa thèse de doctorat, Monsieur Dali Youcef [84] a trouvé que le modèle est parfaitement conforme avec les résultats obtenus par l'expérience et ceci pour toute la série de solvants qu'il a utilisée et quel que soit les paramètres physiques choisis (température, composition, etc...). La conformité est observée même pour des systèmes gonflés dans des solvants colorés [85-87]. L'étude a été étendue à des réseaux de polymères gonflés dans les cristaux liquides [88] et le résultat est toujours similaire.

### I.6.2.3 Modèle de Voigt:

Le modèle de Voigt [89,90] consiste en un modèle analogique constitué d'un amortisseur et d'un ressort mis en parallèle comme l'indique la figure I.7.

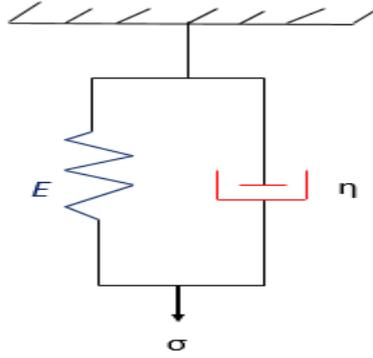


Figure I.7: Représentation schématique du modèle de Voigt.

Lorsqu'une contrainte ( $\sigma$ ) est appliquée à un instant  $t_0$ , la réponse en contrainte ( $\varepsilon$ ) du modèle à module de Young ( $E$ ) est donnée à un instant  $t$  par une expression de la forme:

$$\varepsilon(t) = \sigma / E \left[ 1 - \exp\left\{-(t_0 - t) / \tau_0\right\} \right] \quad (\text{I.34})$$

Ce modèle a été appliqué pour la première fois dans le domaine de gonflement des réseaux polymères par Omidian et al [91]. L'idée consiste à associer à l'élément ressort dans le modèle de Voigt à la résistance à la dilatation de l'absorbant et l'élément amortisseur à la résistance à la perméation. Notant dans ce cas, il n'y a pas de tension appliquée de manière externe. Au lieu de cela, le réseau de chaînes polymères dans l'absorbant est soumis à une contrainte due à l'interaction avec le solvant. Le système diffère fondamentalement de l'étirement d'un caoutchouc sec en ce sens que le volume augmente beaucoup avec le temps et que les chaînes se séparent les unes des autres. Par conséquent, le module de l'équation (I.34) ne peut avoir la même signification pour les absorbants. Dans ce cas-là  $\varepsilon(t)$  représente le taux de gonflement à l'instant  $t$ . L'équation I.34 devient comme suit :

$$Q(t) = Q_{\max} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \right] \quad \text{I.35}$$

$Q(t)$  dans cette équation dépend de deux paramètres principaux:

- $Q_{\max}$  (paramètre de puissance), est à la fois une mesure de la résistance à la dilatation du réseau de polymères et le degré ultime d'absorption.

- $\tau_s$  : constante du temps de gonflement s'appelle aussi 'paramètre de vitesse' qui est une mesure de la résistance à la diffusion du solvant.

Parmi les travaux les plus importants se basant sur le modèle Voigt, qui ont donné une grande compatibilité avec les résultats expérimentaux, on cite les travaux d'Omidian et al qui ont, les premiers, utilisé ce modèle dans une série d'étude sur la préparation et les propriétés des polymères superabsorbants [91-93], un certain nombre d'aspects ont été explorés, tels que la capacité ultime d'absorption d'eau, le taux d'absorption et la dépendance de l'absorption sur la composition du monomère, le degré de réticulation, le type d'agent de réticulation et type de processus de polymérisation, ainsi que sur la température et la concentration de l'initiateur. Un bon accord aux données de gonflement est obtenu en utilisant le modèle de Voigt, et à l'aide de ce modèle les caractéristiques de gonflement des différents absorbants pourraient être expliquées en termes plus fondamentaux...

Dans une étude récente [94], K. Lejcus et al ont utilisé le modèle de Voigt pour analyser la cinétique de gonflement sous la charge du sol et des substrats du sol de différentes densités.

Plus récemment [95], une étude basée sur le modèle de Voigt a été faite sur le gonflement d'un superabsorbant de l'eau de perlite expansée et matériaux composites de résine de polyacrylate de sodium.

Ce modèle est considéré comme le plus connu et le plus souvent appliqué pour modéliser le comportement de fluage et de relaxation du polymère, notamment dans l'étude des hydrogels. Il est appliqué avec succès dans le présent travail, pour l'étude du gonflement des réseaux poly(PEA) dans les solvants organiques.

---

**Références:**

- [1] Y. Osada and K. Kajiwara, (ed.), T. Fushimi, O. Hirasu, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura and L. Wang, (assoc. ed.), H. Ishida, (translator) *Gels Hand Book*, Vol. 1–3, Academic Press, San Diego, (2001)
- [2] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev*, **34**, 821–836, (2005)
- [3] M. Akhtar, S.Z. Qamar, T. Pervez, *J. trends dev. mach. assoc. Technol*, **16**, 71-74, (2012)
- [4] H. Liu, Y. Bu, J.G. Sanjayan, A. Nazari, Z. Shen, *J. Constr Build Mat*, **104**, 72-84, (2016)
- [5] M. Zielińska, R. Seyger, W. K. Dierkes, D. Bielinski, J. W. M. J. Noordermeer, *J. Elastomery.*, **20**, 6-17, (2016).
- [6] C. G. Gebelein, T. C. Cheng, V. C. Yang, *Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers*, Springer Science+Business Media, LLC, (1990)
- [7] B. Wu, M. H. Zhou, *J. Waste Manage*, **29**, 355-359, (2009)
- [8] J. L. Gurav, A. V. Rao, D. Y. Nadargi, H. H. Park, *J. Mater Sci*, **45**, 503-510, (2010)
- [9] A. Zhang, M. Chen, C. Du, H. Guo, H. Bai, L. Li, *ACS Appl. Mater. Inter*, **5**, 10201-10206, (2013)
- [10] P. Si, J. Wang, C. Zhao, H. Xu, K. Yang, W. Wang *J. Polym. Adv. Technol*, **26**, 1091-1096, (2015)
- [11] S. Kizil, H. B. J. Sonmez, *J. Environ Manage*, **23**, 330-339, (2017)
- [12] K. L. Lai, I. C. Leu, M. H. Hon, *J. Micromech. Microeng*, **19**, 037001-037005, (2009)
- [13] S. Kobayashi, K. Müllen, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, (2015)
- [14] S. Mane, S. Ponrathnam, N. Chavan, *Canadian Chemical Transactions Rev*, **3**, 473-485 (2015)
- [15] C. Decker, *J. Polym. Int*, **45**, 133-141, (1998)
- [16] C. Decker, *J. Macromol. Rapid Commun*, **23**, 1067–1093, (2002)
- [17] J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley VCH, (2012)

- 
- [18] H. Mokbel, F. Dumur, B. Raveau, F. Morlet-Savary, C. Simonnet-Jegat, D. Gignes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Pierre Fouassier, J. Lalevee, *J. Tetrahedron*, **72**, 7686-7690, (2016)
- [19] J. Kreutzer, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, **55**, 3475-3482, (2017)
- [20] A. Al Mousawi, A. Arar, M. Ibrahim-Ouali, S. Duval, F. Dumur, P. Garra, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gignes, J-P. Fouassiera, J. Lalevée, *J. Photochem. Photobiol. Sci*, **17**, 578-585, (2018)
- [21] R. Harikrishna, A. W. Shaikh, S. Ponrathnam, C. R. Rajan, S. Bhongale, *J. Des. Monomers Polym.*, **17**, 1-6, (2014)
- [22] M. Sarrafi, B. Kaffashi, S. Bastani, *J. Coat. Technol. Res*, **15**, 527-534, (2018)
- [23] J. Christmann, C. Ley, X. Allonas, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, *J. Polymer*, **160**, 254-264, (2019)
- [24] L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*, 3rd Ed, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- [25] G. Gee, W. J. C. Orr, *Trans. Faraday Soc*, **42**, 507-517, (1945)
- [26] G. Gee, W. J. C. Orr, *J. Rubber Chem. Technol*, **20**, 429-441, (1946)
- [27] J. Frenkel, *J. Rubber Chem. Technol.*, **13**, 264-274, (1940)
- [28] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521- 526, (1943)
- [29] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York: Cornell University Press, (1953)
- [30] H. James, E. J. Guth, *J. Chem. Phys*, **15**, 669-938, (1947)
- [31] P. J. Flory, *J. Chem. Phys*, **18**, 108-111, (1950)
- [32] Z. S. Petrovic, W. J. MaKnight, R. Koningsveld, K. Dusek, *Macromolecules*, **20**, 1088-1096, (1987)
- [33] F. Benmouna, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theory Simul*, **8**, 479–491 (1999)
- [34] J. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd Ed., Reinhold, New York, (1950)
- [35] C. M. Hansen, *J. Paint Technol*, **39**, 104-117, (1967)
- [36] R. F. Fedors, *J. Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147-154, (1974)

- 
- [37] M. B. Huglin, D. J. Pass, *J. Appl. Polym. Sci*, **12**, 473-485, (1968)
- [38] E. E. Hamurcu, B.M. Baysal, *J. Polym. Sci*, **32**, 591-594, (1994)
- [39] Z. Liron, S. Cohen, *J. Pharm. Sci*, **72**, 499-504, (1983)
- [40] L. A. Errede, *Macromolecules*, **19**, 1522-1525, (1986)
- [41] A. J. Ashworth, G. J. Price, *Macromolecules*, **19**, 362-363 (1986)
- [42] D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci*, **19**, 1163-1179, (1975)
- [43] D. D. Lawson, J. D. Ingham, *J. Nature*, **223**, 614-615, (1969)
- [44] J. R. Darbye, N. W. Touchette, K. Sears, *J. Polym. Eng. Sci*, **7**, 295-309, (1967)
- [45] R. Ravindra, *J. Carbohd. Polym*, **36**, 121-127, (1998)
- [46] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure*, Elsevier, (2009)
- [47] A.F.M. Barton, *CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, Boca Raton, FL: CRC Press, (1983)
- [48] P.A. Small, *J. Appl. Chem*, **3**, 71-80, (1953)
- [49] R. M. Masegosa, M. G. Prolongo, A. Horta, *Macromolecules*, **19**, 1478-1486, (1986)
- [50] A. Yu. Grosberg, A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press, New York (1994)
- [51] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford, (1996)
- [52] N. Schuld, B. A. Wolf, *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley, New York, (1999)
- [53] V. A. Baulin, A. Halperin, *J. Macromol. Theory Simul*, **12**, 549-559, (2003)
- [54] P. J. Flory and Y. I. Tatara, *J. Polymer Science*, **13**, 683-702, (1975)
- [55] L. Y. Yen, B. E. Eichinger, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, **16**, 117-120, (1978)
- [56] L. Y. Yen, B. E. Eichinger, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, **16**, 121-130, (1978)
- [57] R. W. Brotzman, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **14**, 1445-1448, (1981)
- [58] R. W. Brotzman, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **15**, 531-535, (1982)
- [59] R. W. Brotzman, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **16**, 1131-1136, (1983)
- [60] N. A. Neuburger, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **21**, 3060-3070, (1988)
- [61] Y. Zhao, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **25**, 6988-6995, (1992)
- [62] Y. Zhao, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **25**, 6996-7002, (1992)

- 
- [63] G. B. McKenna, K. M. Flynn, Y. Chen, *J. Polym. Commun*, **29**, 272-275, (1988)
- [64] G. B. McKenna, K. M. Flynn, Y. Chen, *J. Polym*, **31**, 1937-1945, (1990)
- [65] W. L. Hergenrother, A. S. Hilton, *J. Rubber Chem. Technol.*, **76**, 832-845, (2003)
- [66] A. Horta, M. A. Pastoriza, *Euro Poly J*, **41**, 2793-2802, (2005)
- [67] A. J. Marzocca, *Euro Poly J*, **43**, 2682–2689, (2007)
- [68] A. J. Marzocca, A. L. Rodriguez Garraza, M. A. Mansilla, *J. Polym Test*, **29**, 119–126, (2010)
- [69] F. Rodriguez, *Principle of Polymer Systems*, Taylor & Francis Routledge, 5th Ed, (2003)
- [70] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek, *J. Chem. Phys*, **59**, 5151-5159, (1973)
- [71] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys*, **70**, 1214-1218, (1979)
- [72] A. Peters, S. J. Candau, *Macromolecules*, **19**, 1952-1955, (1986)
- [73] A. Peters, S. J. Candau, *Macromolecules*, **21**, 2278-2282, (1988)
- [74] M. Doi, A. Onuki, *J. Phys. II*, **2**, 1631–1656, (1992)
- [75] Y. Li, T. Tanaka, *J. Chem. Phys*, **92**, 1365-1371, (1990)
- [76] J. Wahrmund, J. W. Kim, L. Y. Chu, C. Wang, Y. Li, A. Fernandez-Nieves, D. A. Weitz, A. Krokhnin, Z. Hu, *Macromolecules*, **42**, 9357-9365 (2009)
- [77] O. Tari, O. Pekcan, *AIP Conf. Proc*, **1400**, 470-475, (2011)
- [78] A. C. Mersky, M. Pervizpour, *Proceeding of The National Conference of Undergraduate Research*, (2013)
- [79] M. Tokita, *J. Gels*, **2**, 17-31, (2016)
- [80] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *J. Polym*, **19**, 489-497, (1978)
- [81] S. Joshi, G. Astarita, *J. Polym*, **20**, 455-458, (1979)
- [82] P. L. Ritger, N. A. Peppas, *J. Con Rel*, **5**, 23-36, (1987)
- [83] P. L. Ritger, N. A. Peppas, *J. Con Rel*, **5**, 37-42, (1987)
- [84] B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2009)
- [85] Y. Bendahma, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2011)

- [86] Y. Bendahma, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2019)
- [87] K. Boudraa, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2010)
- [88] S. Hamri, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2013)
- [89] N. W. Tschoegle, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour*, Springer-Verlag, Berlin, (1989)
- [90] J. J. Aklonis, W. J. Macknight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley-Interscience, New York, (1983)
- [91] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, I. Meldrum, *J. Polym*, **39**, 6697-6704, (1998).
- [92] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, I. Meldrum, *J. Polym*, **40**, 1753-1761, (1999).
- [93] K. Kabiri, H. Omidian, S. A. Hashemi, M. J. Zohuriaan-Mehr, *Europ Polymer J*, **39**, 1341-1348, (2003).
- [94] K. Lejcuś, M. Spitalniak, J. Dabrowska, *J. Polym*, **10**, 271-283, (2018).
- [95] Y. Tian, Y. Tang, S. Li, H. Lv, P. Liu, Q. Jing, *e-Polymers*, **19**, 365-368, (2019)

---

*Chapitre II :*

*Elaboration et caractérisation des  
produits*

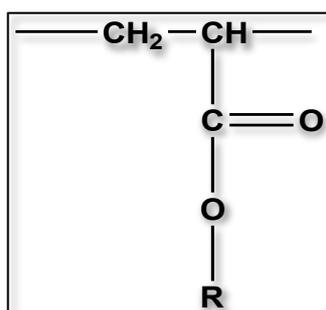
---

**D**ans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, dans un premier temps, les différents matériaux précurseurs (monomères) et la technique pour préparer les réseaux. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation des matériaux polymères ainsi les résultats de leur caractérisation.

## II.1 Introduction:

Les acrylates sont une famille de polymères, qui sont un type de polymère vinylique. Ils sont connus pour leur transparence, leur résistance à la rupture et leur élasticité.

Les acrylates sont bien sûr fabriqués à partir de monomères acryliques qui sont généralement basés sur la structure de l'acide acrylique, qui se compose d'un groupe vinyle et d'une extrémité d'acide carboxylique.



**Figure II.1:** Présentation de la fonction acrylate

Les polymères traités dans cette étude sont à base du monomère aromatique 2-phénoxy éthyle acrylate qui est choisi pour plusieurs raisons:

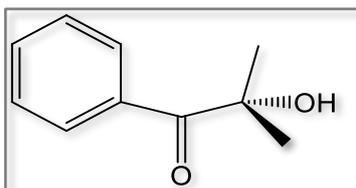
- La présence du cycle aromatique dans sa structure chimique assure une stabilité thermique qui permet d'obtenir un matériau polymère thermiquement stable.
- La structure de ce monomère permet également d'obtenir des matériaux souples contrairement à d'autres polymères aromatiques tels que le polystyrène qui a une structure rigide.
- La présence de la fonction acrylate, très réactive, donne un bon taux de conversion par photopolymérisation sous rayonnement UV.

## II.2 Matériaux utilisés :

### II.2.1 Le photo-amorceur :

Le photo-initiateur *2-Hydroxy-2-methylpropiophenone* (figure II.2) connu par le *Darocur 1173* est fourni par *Ciba*. La fabrication des réseaux polymères a été faite en irradiant les mélanges en présence de ce photo-amorceur qui permet d'amorcer la réaction de

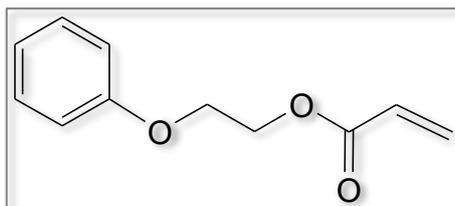
polymérisation en utilisant une lampe UV (de type Philips TL08), sa longueur d'onde caractéristique est  $\lambda = 365 \text{ nm}$  et son intensité est  $I_0 = 1.5 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figure II.2:** Structure chimique du Darocur 1173.

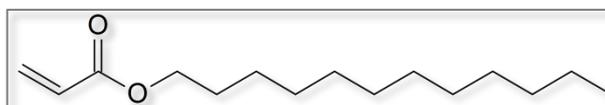
### II.2.2 Les monomères :

- Le monomère principal choisi pour l'élaboration des réseaux isotropes est le monomère de type aromatique : *2-Phenoxy-ethyl-acrylate* (PEA) fourni par *CRAY VALLEY*, sa structure chimique est présentée sur la figure **II.3**.



**Figure II.3:** Structure chimique du monomère 2-Phenoxy-Ethyl-Acrylate (PEA).

- *Lauryl acrylate* (LA) est un monomère aliphatique monofonctionnel utilisé comme co-monomère dans la polymérisation. Ce produit est fourni par *RAHN AG*, sa structure chimique est présentée dans la figure **II.4**.

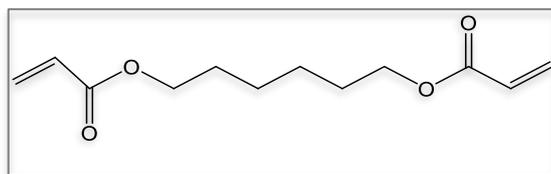


**Figure II.4:** Structure chimique du monomère Lauryl acrylate (LA).

### II.2.3 L'agent réticulant :

Pour obtenir des réseaux polymères, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant au mélange initial, l'agent réticulant utilisé au cours de ce travail est le *1,6-Hexanediol*

*diacrylate* (HDDA) dont la structure chimique est donnée sur la figure II.5. Ce monomère est fourni par *Sigma Aldrich*.



**Figure II.5:** Structure chimique de 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA).

### II.3 Caractérisation physico-chimique des réactifs :

#### II.3.1 Caractérisation par la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

##### II.3.1.1 Principe :

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un moyen de diagnostic à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale, permettant de déterminer les groupes fonctionnels présents dans les molécules [1]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie classique de la mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constantes de force [2]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [3]. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.3.1.2 Description de l'instrument utilisé :

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés dans la gamme de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un modèle FTIR Perkin-Elmer Frontier spectromètre, en mode ATR, avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Le nombre de scans accumulés était de 16.

### II.3.1.3 Caractérisation des monomères :

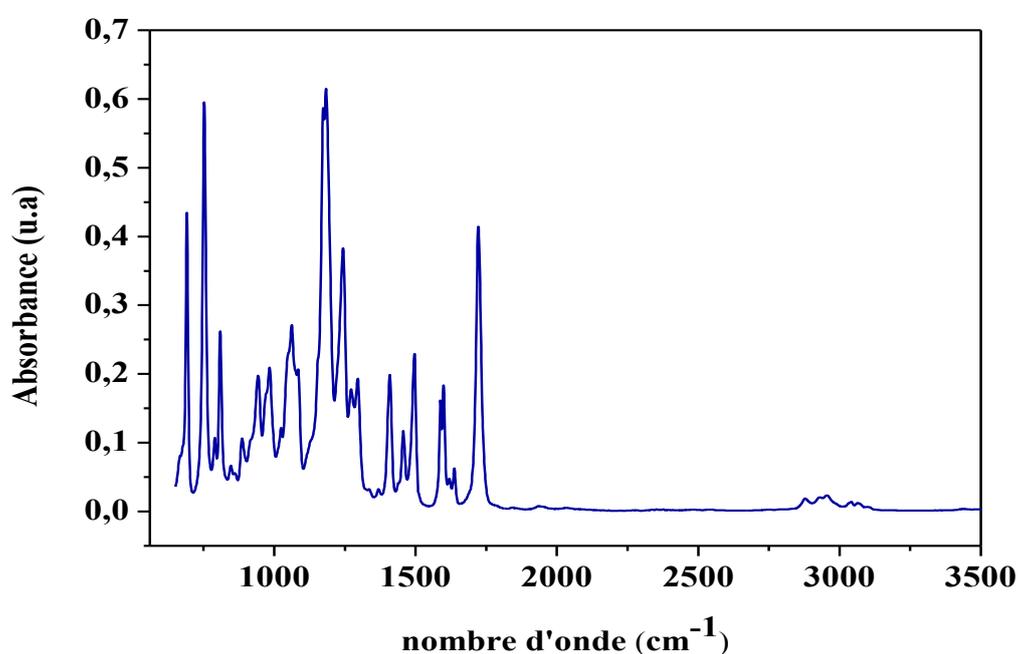


Figure II.6: Spectre infrarouge du monomère PEA.

Le spectre montre des raies d'absorptions caractéristiques suivantes (en  $\text{cm}^{-1}$ ): 1720 (vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ ), 1639 (vibration de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  aliphatique), 1600-1450 (vibration de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  aromatique), 3000-3010 (vibration de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  aromatique).

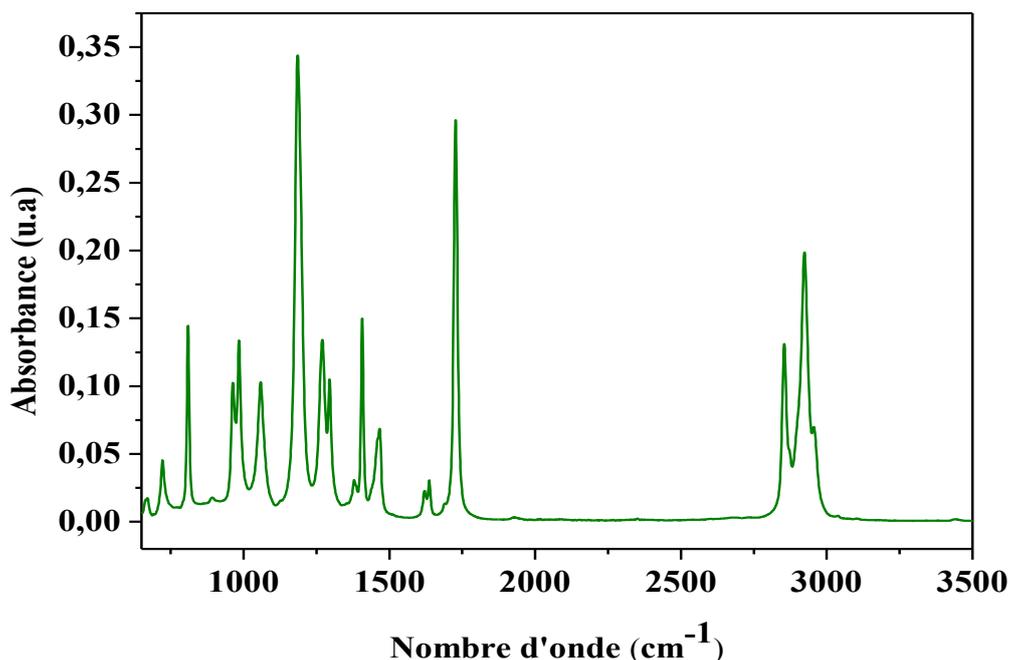


Figure II.7: Spectre infrarouge du monomère LA.

Les bandes IR caractéristiques sont les suivantes :  $1636\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1750\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  (C-H aliphatique).

### II.3.2 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) :

#### II.3.2.1 Principe et méthodes :

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation appelée spin nucléaire. Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique peut prendre différentes orientations correspondant à différents niveaux d'énergie. Lorsqu'un champ alternatif est superposé au champ statique, il y a absorption d'énergie s'il y a résonance. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

### II.3.2.2 Description de l'instrument utilisé :

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés dans des solvants deutérés appropriés (concentration 6 mg / 10 ml) avec du tétraméthylsilane comme étalon interne, en utilisant un spectromètre Bruker AC 300 MHz.

### II.3.2.3 Caractérisation des monomères :

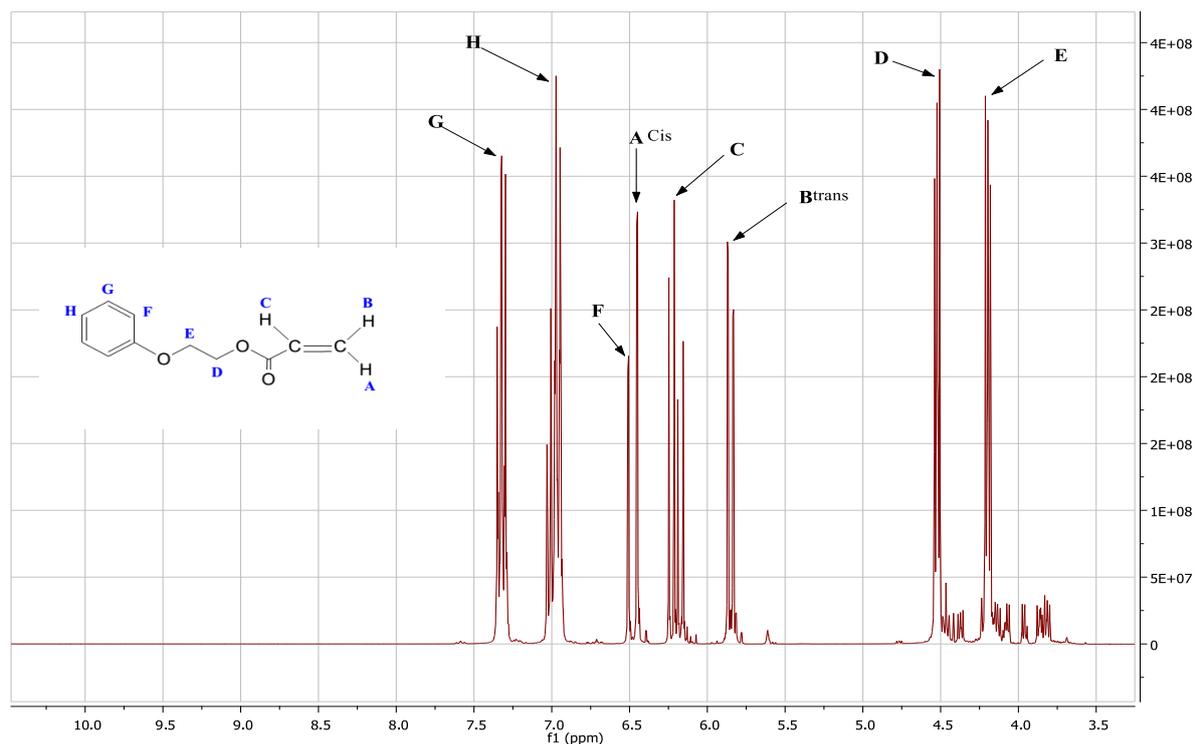
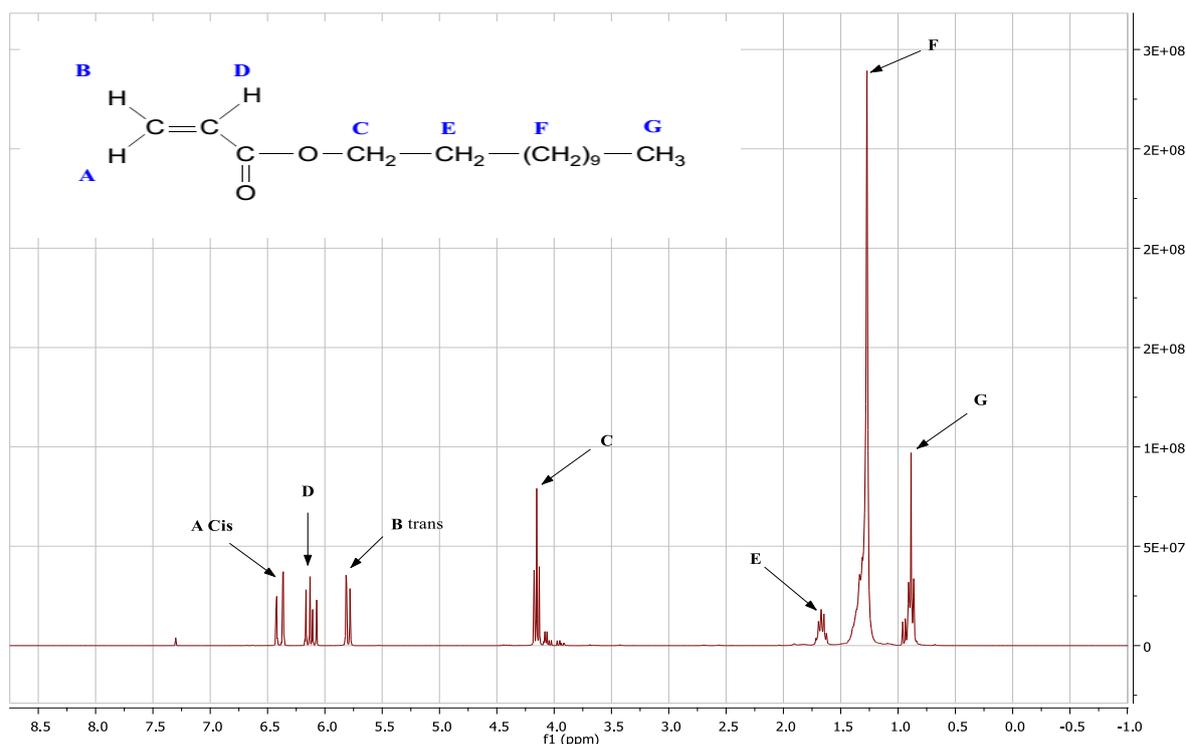


Figure II.8: Spectre RMN $^1\text{H}$  de PEA.



**Figure II.9:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de LA.

La caractérisation RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  nous renseigne sur la pureté des produits, les spectres ci-dessus confirment la présence des différents protons des deux molécules (PEA et LA).

#### II.4 Elaboration des réseaux de polymères :

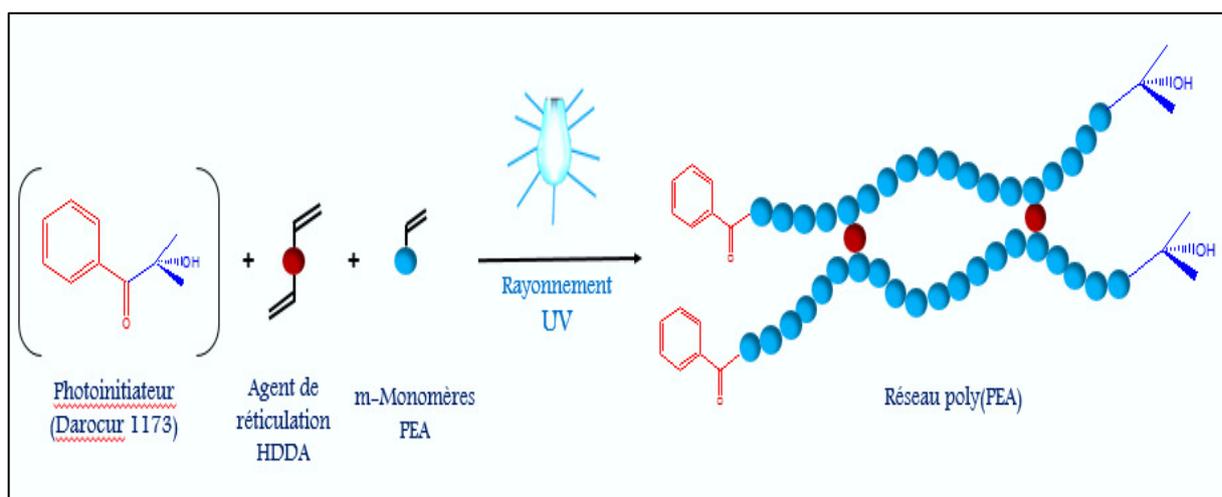
La méthode qu'on a utilisé pour l'élaboration des réseaux polymères chimiquement réticulés est la photo-polymérisation par rayonnement UV, où la réticulation s'effectue en même temps avec la polymérisation.

Les formulations durcissables aux UV sont généralement constituées de trois composants de base : -un photoamorceur (2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one (Darocur 1173)) qui absorbe efficacement la lumière incidente et qui génère facilement des radicaux ou des ions réactifs

-un monomère bi-fonctionnel (hexanediol diacrylate (HDDA)) qui agit comme un agent de réticulation pour la construction de réseau de polymères

-et le monomère fonctionnalisé (2-Phenoxy-Ethyl-Acrylate (monomère principal) et le Lauryl Acrylate (co-monomère) qui, lors de la polymérisation, constituera l'ossature du polymère tridimensionnel.

La polymérisation peut se faire donc en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Lors de l'amorçage sous rayonnement ultraviolet, un photon est absorbé par une molécule et les radicaux formés induisent la polymérisation radicalaire. Ensuite, lors de l'étape de propagation, il se produit l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macro-radicaux, pendant cette opération les monomères multifonctionnels (agents réticulants) sont incorporés dans les macro-radicaux et servent comme des ponts chimiques reliant les chaînes macromoléculaires entre elles. Lors de la terminaison, le centre actif radicalaire est détruit et la chaîne devient alors inactive, (non-propageante) (voir la figure **II.10**).



**Figure II.10:** Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous une irradiation UV.

#### II.4.1 Cinétique de polymérisation :

La réaction de photopolymérisation peut être suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), cette technique permet d'enregistrer les courbes de conversion en fonction du temps des résines photosensibles subissant une polymérisation rapide lors de l'exposition UV.

Les doubles liaisons acryliques ont des pics d'absorbance spécifiques [4-6] à  $810\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$  torsion),  $986\text{ cm}^{-1}$  (trans  $=\text{CH}_2$  balancement),  $1410\text{ cm}^{-1}$  (déformation de groupes  $=\text{CH}_2$ ) et  $1636\text{ cm}^{-1}$  (étirement des doubles liaisons d'acrylate) dans le spectre IR. Les longueurs d'onde de  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $1636\text{ cm}^{-1}$  sont sélectionnées pour calculer la conversion.

En suivant continuellement (à des intervalles de temps rapprochés) à ces deux longueurs d'ondes la diminution des maximums d'absorbances de ces bandes lors de l'exposition au rayonnement UV jusqu'à leurs disparitions. Cette disparition indique la conversion totale des monomères (oligomères) dans le système précurseur et permet aussi de préciser le temps nécessaire à l'exposition au rayonnement UV. Ce temps est fixé à 25 minutes dans le cas du système qui contient 0.1% HDDA+ 0.5% Darocur1173 + 99.4% PEA comme il est montré sur la figure II.11. Le temps de polymérisation/réticulation selon le type de monomère acrylate : par exemple le temps de polymérisation du isobornyl acrylate [7] (IBOA) dure 35 min pour une conversation maximale en revanche ce temps est réduit à 15 min pour le n-butyle [8].

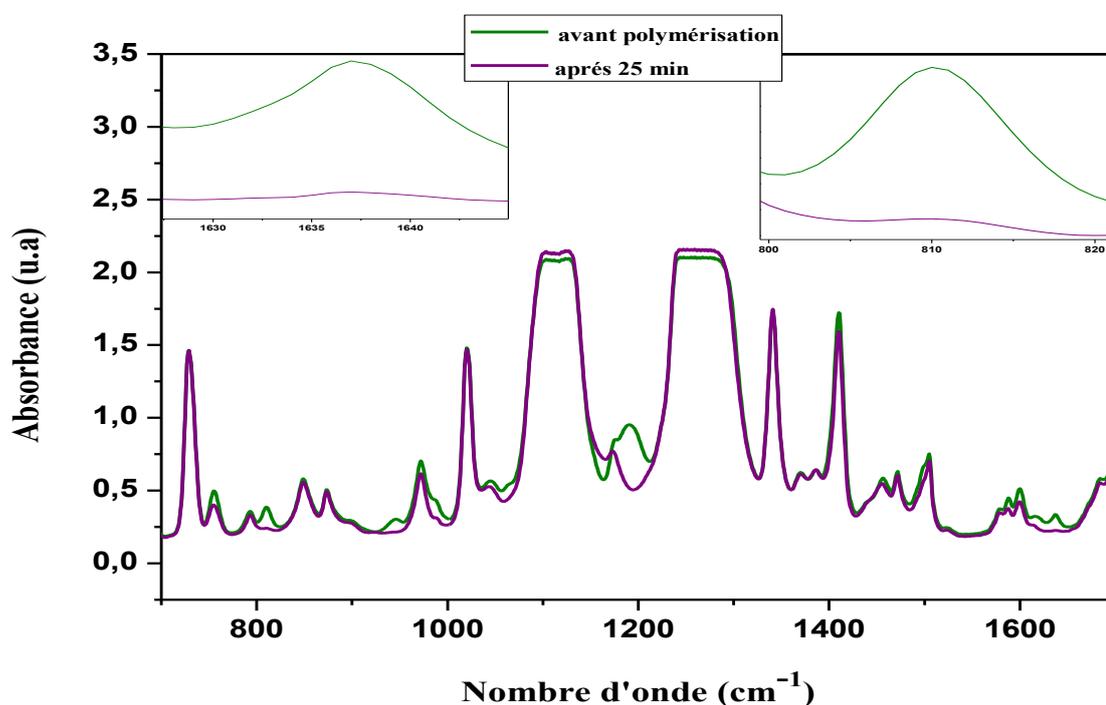


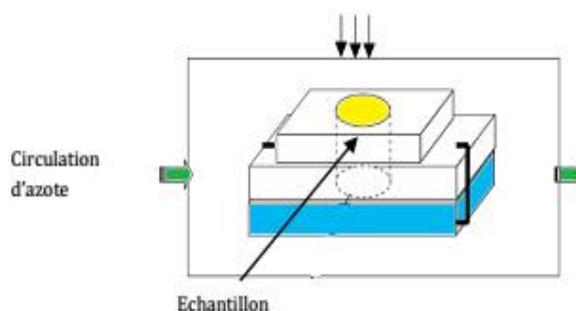
Figure II.11: Illustration de la disparition des bandes caractéristiques des acrylates.

### II.4.2 Le dispositif utilisé pour la synthèse :

La synthèse se fait dans un moule démontable, formé de deux plaques carrées fabriquées en téflon. La plaque supérieure est trouée, assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal formant ainsi un anneau de diamètre de 25 mm qui donne la forme cylindrique de l'échantillon. Les plaques attachées sont mises par la suite dans une chambre en verre bien fermée (chambre étanche) dont on fait circuler un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition des processus radicalaires par l'oxygène. Deux trous ont été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre.

Le deuxième élément essentiel de notre dispositif UV est la source lumineuse. Nous avons utilisé dans notre étude une source lumineuse composée d'une lampe statique de type «Philips TL08» ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda=365$  nm et une intensité  $I_0=1.5$  mW/cm<sup>2</sup>.

La figure II.12 illustre le dispositif de photopolymérisation : la chambre réactionnelle avec flux d'azote et le schéma du moule en téflon.



**Figure II.12:** Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV.

### II.4.3 Formulation des solutions photo réactives :

La première étape de cette synthèse est la formulation de solutions photo réactives. Dans le cas de la synthèse de réseaux isotropes, ces solutions réactives initiales sont composées de trois éléments détaillés dans les tableaux **II.1** et **II.2**.

Dans le but de préparer plusieurs réseaux isotropes possédant différents degrés de réticulation, plusieurs solutions différentes ont ainsi été formulées et sont récapitulées dans le tableau **II.1** : telle que la quantité de réticulant HDDA fixée à la valeur désirée alors que la quantité de monomère PEA est ajustée dans la formulation initiale. La fraction massique de photo amorceur a été maintenue constante pour toute l'étude. On note que les pourcentages de chaque molécule dans la solution sont donnés en masse.

Le tableau **II.2** montre les pourcentages massiques des composants pour la construction des réseaux copolymères, et cette fois-ci on fixe les quantités d'amorceur et de l'agent réticulant et on fait varier la quantité du co-monomère (LA) en complétant le mélange par les quantités ajustées du monomère principal (PEA).

**Tableau II.1:** Formulations photo-réactives à partir du monomère 2-phenoxy éthyle acrylate avec différents taux en agent réticulant HDDA.

%mass	Masse (mg)	% mass	Masse (mg)	% mass	masse (mg)
PEA	PEA	HDDA	HDDA	Darocur	Darocur
94.5	972.9	5	50.0	0.5	5.2
98.5	1000.3	1	10.6	0.5	5.0
99	1000.3	0.5	5.0	0.5	5.1
99.4	1004.2	0.1	1.3	0.5	5.1

**Tableau II.2:** Formulations photo-réactives à partir du monomère 2-phenoxy éthyle acrylate avec différents taux du co-monomère (LA).

%mass	Masse	%mass	Masse (mg)	% mass	Masse (mg)	% mass	Masse(mg)
PEA	(mg) PEA	LA	LA	HDDA	HDDA	Darocur	Darocur
97	977	2.5	25	0.1	1.2	0.5	5
94.5	950	5	53	0.1	1.1	0.5	5.1
92	932	7.5	75.8	0.1	1	0.5	4.9
89.5	900	10	100	0.1	1.2	0.5	5.1

#### II.4.4 Préparation des échantillons :

Afin de limiter les risques de dégradation par la lumière des composants, la pesée est effectuée dans une salle rouge de très faible luminosité. Le pilulier qui contient le mélange est enrobé par un papier d'aluminium pour le protéger de la lumière. Ce pilulier est ensuite placé sur un agitateur mécanique permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation. Préalablement à l'étape de polymérisation, cette agitation est maintenue pendant une période de 24 heures.

Une fois les solutions initiales préparées et agitées, on peut alors entamer l'étape de polymérisation de ces solutions sous rayonnement UV afin d'obtenir des réseaux. Pour ce faire, une quantité (1gramme environ) du contenu de chaque pilulier est versée dans le porte échantillon en téflon, décrit précédemment.

Le moule est placé alors dans la chambre de polymérisation étanche. On effectue alors un balayage d'azote pendant 10 minutes pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre réactionnelle. Une fois cette opération effectuée, on place la chambre sous la lampe UV où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation.

Durant cette période, un flux d'azote est toujours maintenu dans la chambre de polymérisation. Une fois la polymérisation terminée, l'échantillon qui était un liquide, s'est solidifié et est devenu un élastomère transparent. Ce dernier peut être considéré comme une seule macromolécule réticulée chimiquement et formant un réseau tridimensionnel. Ce solide est alors extrait de la chambre de polymérisation puis du moule en téflon.



**Figure II.13:** Photographie d'un réseau de poly(PEA) après l'étape de polymérisation.

## II.5 Caractérisations des propriétés physiques des réseaux de polymères :

### II.5.1 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle :

#### II.5.1.1 Généralités et principe de fonctionnement :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de caractérisation thermique des matériaux. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure en dynamique (rampe de température) des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (Figure II.14).

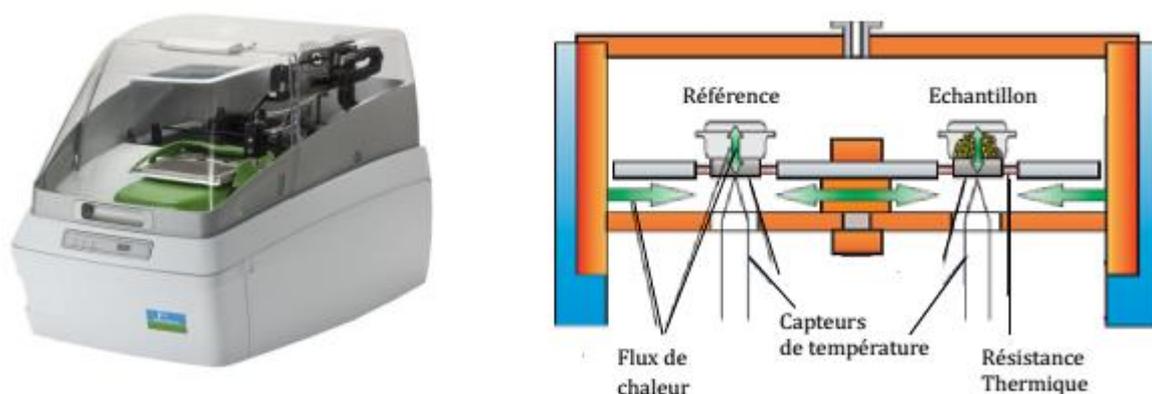


Figure II.14: Illustration de l'appareillage de DSC.

Cette technique est utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ), et en déduire le taux de cristallinité du polymère. Dans le cas des élastomères, la DSC est utilisée principalement pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Par convention, la  $T_g$  se détecte sur un thermogramme DSC par un brusque changement de pente (saut de capacité calorifique). Toutefois, la transition vitreuse n'a pas lieu à une température unique, mais plutôt sur un intervalle de température qui marque la mise en mouvement des chaînes de la phase amorphe qui passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

La  $T_g$  peut être déterminée graphiquement selon différents critères : au début du changement de pente ( $T_g$ , Onset), au point d'inflexion ( $T_g$ , Midpoint), ou en fin de changement de pente ( $T_g$ , Endset). Les élastomères sont le plus souvent amorphes. Dans ce

manuscrit, toutes les valeurs expérimentales de  $T_g$  correspondent au « Midpoint » (point d'inflexion du changement de pente) [9].

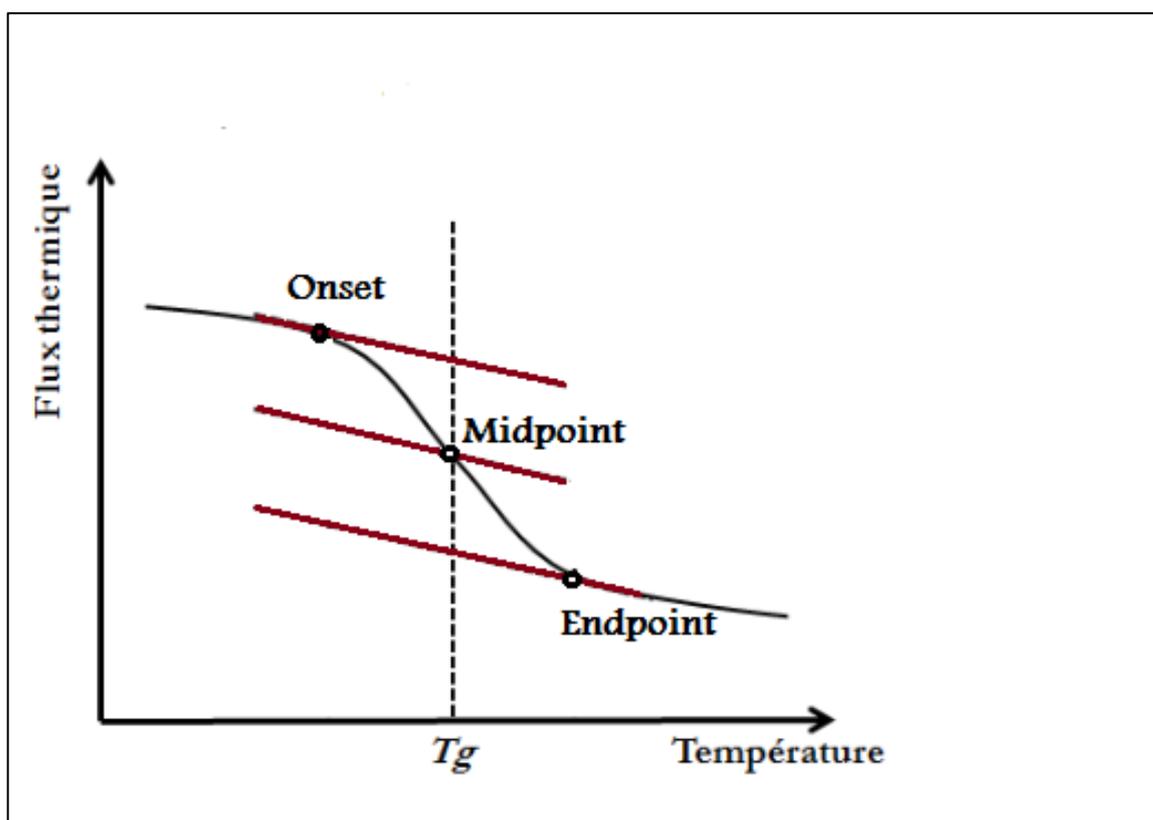


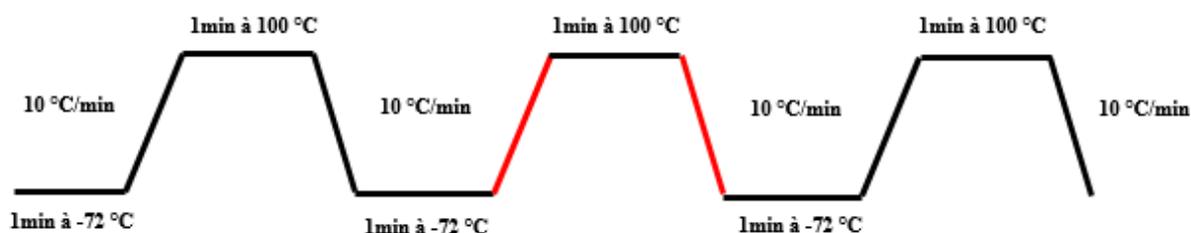
Figure II.15: Thermogramme DSC d'un polymère.

### II.5.1.2 Description de l'instrument utilisé :

L'analyse thermique différentielle (ATD), a été réalisée dans un calorimètre de type *Perkin Elmer Pyris Diamond DSC 8000*, équipé d'un système de refroidissement (intracooler) pouvant opérer jusqu'à la température de  $-90\text{ °C}$ .

### II.5.1.3 traitement thermique et rampes de température :

La rampe de température appliquée aux échantillons de poly(PEA) et poly(PEA-co-LA) est illustrée sur la figure II.16 les mesures des différentes propriétés thermiques ont toujours été enregistrées lors de la seconde rampe de température à  $10\text{ °C/min}$  (traits rouge). Le premier cycle de température montée-descente à  $10\text{ °C/min}$  permet d'effacer l'histoire thermique du matériau.

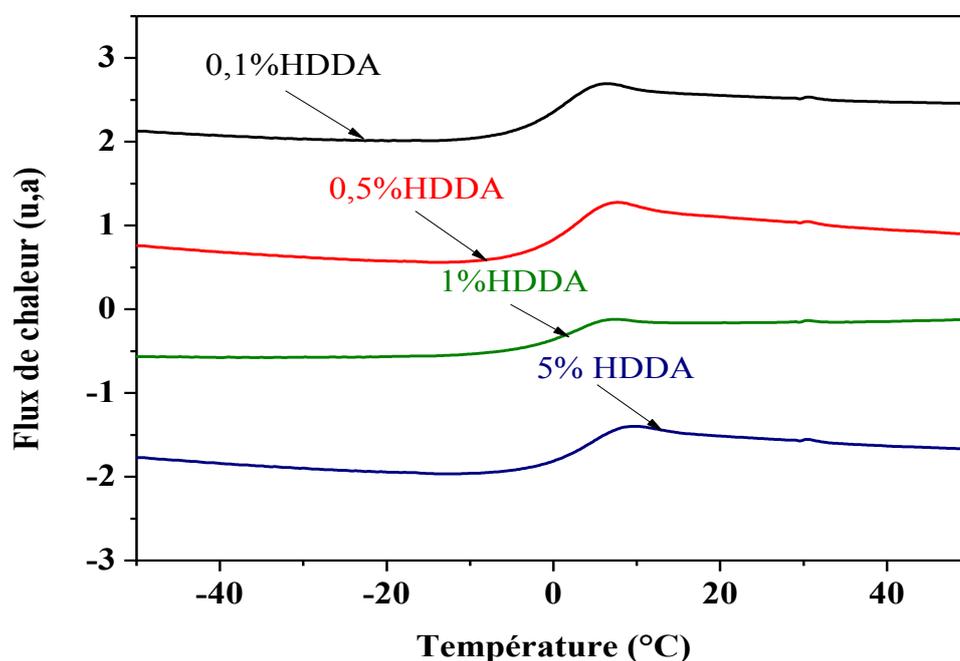


**Figure II.16:** Rampes de température appliquées aux échantillons de poly(PEA) et poly(PEA-co-LA) (les mesures des propriétés thermiques ont été enregistrées lors de la seconde rampe de température (en rouge)).

### II.5.1.4 Exploitation des résultats :

#### II.5.1.4.1 Influence du taux de réticulation :

La figure ci-contre (II.17) montre les thermogrammes caractéristiques aux réseaux de polymères poly(PEA/HDDA).

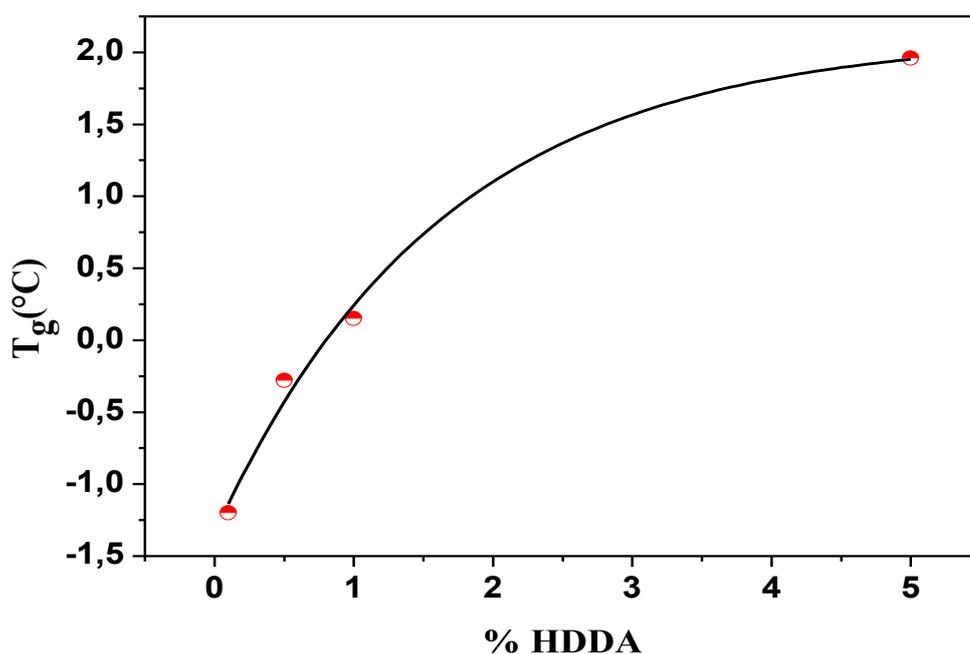


**Figure II.17:** Thermogrammes DSC de réseaux de polymères poly(PEA/HDDA).

Pour visualiser l'influence de l'augmentation de la  $T_g$ , nous avons tracé (figure II.18) l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la densité de réticulation des réseaux poly(PEA). Sur ce graphe il apparaît clairement que la  $T_g$  s'élève suite à

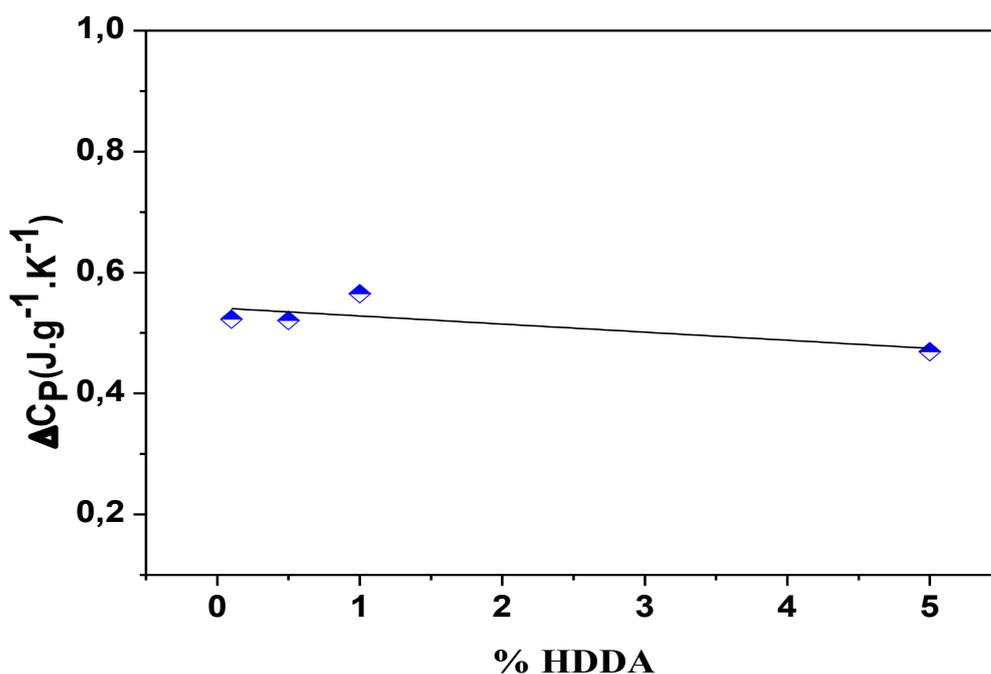
l'augmentation du taux de réticulation. On note aussi que cette augmentation semble être d'allure exponentielle.

Nous avons ensuite reporté sur la figure **II.19** l'évolution de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  (liée à la transition vitreuse) en fonction du taux de réticulation. Il apparaît que la réticulation n'a pas d'influence notable sur la valeur de  $\Delta C_p$  qui reste pratiquement constante suite à l'élévation du taux de réticulation.



**Figure II.18:** Température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de (% HDDA).

Comme le montre la figure **II.17**, l'augmentation du taux de réticulant augmente la température de transition vitreuse d'un polymère à matrice polymère poly(PEA/HDDA). Cet effet peut s'expliquer par la mobilité interne du système. En effet, la présence de points de réticulation entre les chaînes polymères réduit la mobilité globale du système. Ainsi, une diminution de la mobilité des molécules entraîne une augmentation de la  $T_g$  car elle nécessite plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes polymères.



**Figure II.19:** Capacité calorifique en fonction de (% HDDA).

On a tracé sur la figure **II.19**, l'évolution de la capacité thermique  $\Delta C_p$  (liée à la transition vitreuse) en fonction du degré de réticulation. Il apparaît que la réticulation n'a pas d'influence significative sur  $\Delta C_p$  qui reste sensiblement constant.

#### **II.5.1.4.2 Influence du taux du co-monomère :**

La figure **II.20** représente les thermogrammes DSC de différents réseaux de copolymères (PEA-co-LA/0.1% HDDA). L'addition de monomère LA, de 0 à 10%, diminue la température de transition vitreuse  $T_g$ .

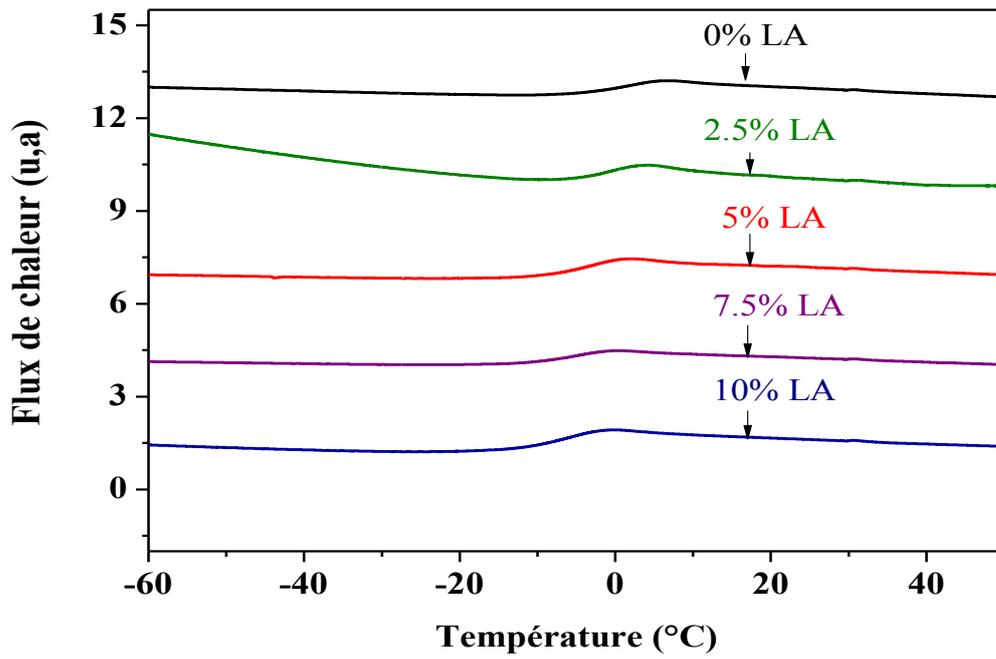


Figure II.20: Thermogrammes DSC de réseaux poly(PEA-co-LA / 0.1% HDDA).

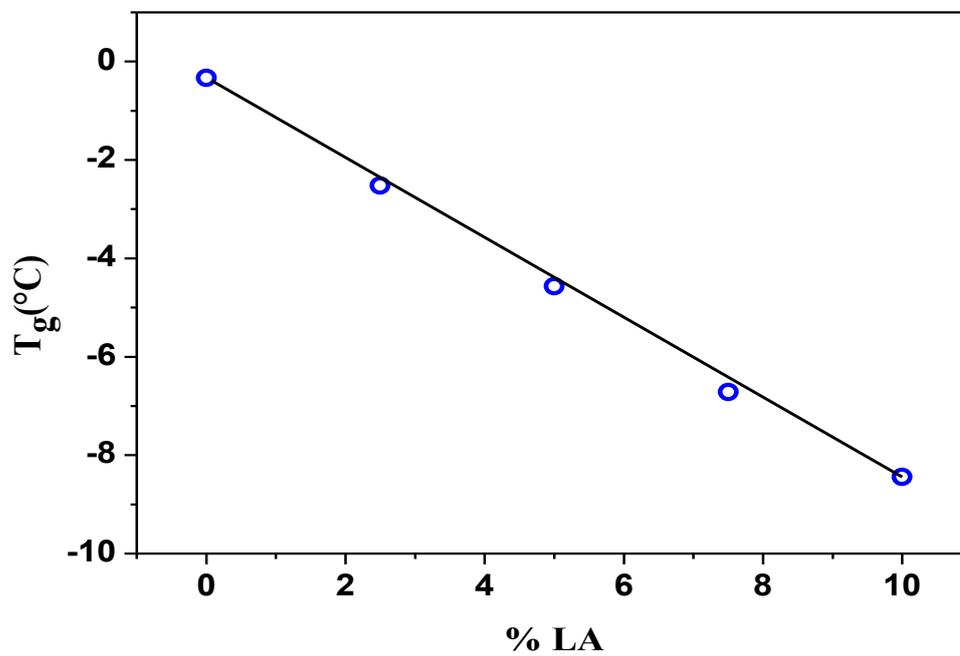


Figure II.21: Température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de (% LA).

La figure II.21 montre une relation linéaire entre la température de transition vitreuse et le taux de lauryl acrylate (% LA). La distribution statique de ces monomères aliphatiques, caractérisée par leurs longues chaînes, rend les cycles aromatiques séparés et éloignés de ceux des monomères de PEA, ce qui augmente la mobilité interne du système et par conséquent la diminution des valeurs de  $T_g$ .

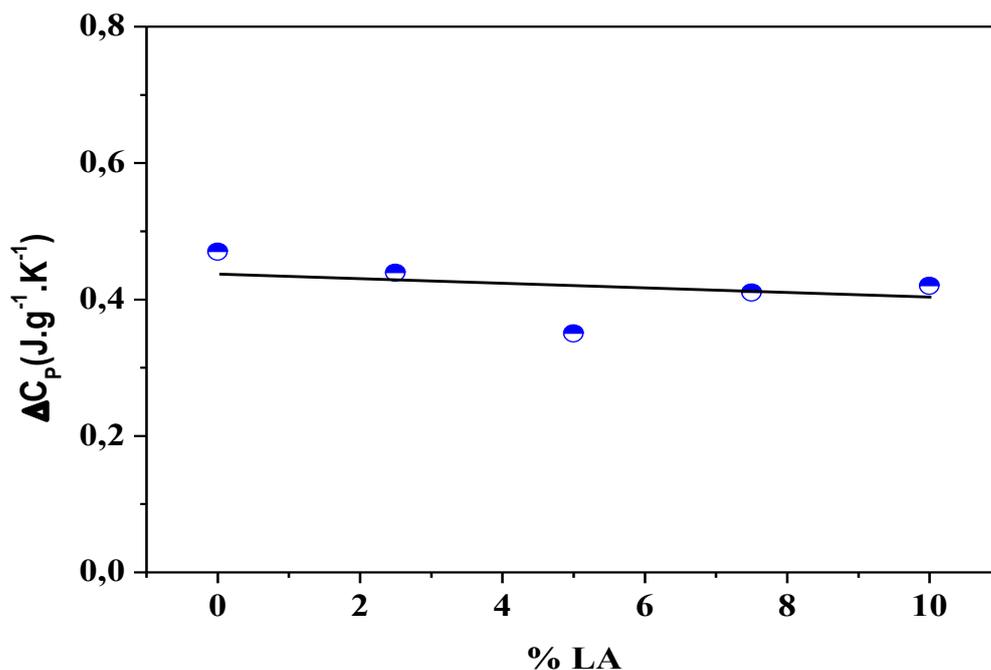


Figure II.22: Capacité calorifique en fonction de (% LA).

La capacité calorifique diminue légèrement à mesure que le taux de co-monomère (% LA) augmente.

## II.5.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG):

### II.5.2.1 Dispositif et principe:

L'analyse thermogravimétrie (ATG) constitue un instrument utile pour la caractérisation de quelques produits du point de vue des propriétés thermiques. Cette technique apporte des informations utiles sur la stabilité thermique des produits de réaction, et surtout sur la température à laquelle commence leur décomposition thermique, phénomène irréversible qui affecte leurs propriétés et limite le domaine d'utilisation.

Le principe de l'ATG consiste à mesurer en continu, à l'aide d'une microbalance, les variations de masse d'un échantillon solide en fonction du temps à une température donnée lors de sa transformation physico-chimique.

### II.5.2.2 Mesures :

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide de l'appareil pyris1 TGA (Figure II.23). L'échantillon (5 à 10 mg) est mis dans un récipient fixé à une micro balance. Un thermocouple mesure la température. Le poids est mesuré en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne une idée de la nature du produit.

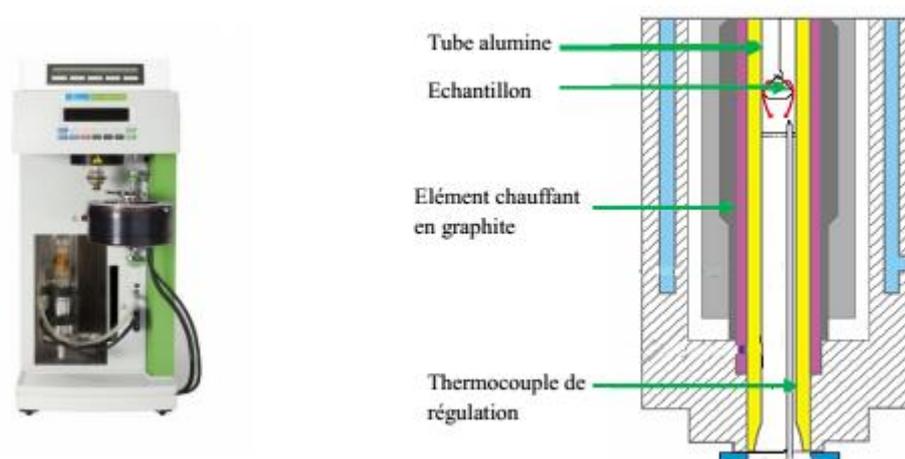


Figure II.23: Illustration de l'appareillage ATG.

### II.5.2.3 Résultats des analyses ATG:

Les courbes de perte de poids ont été enregistrées sur l'intervalle de température 20-700 °C avec une vitesse de 10 °C/min, dans une atmosphère d'azote et elles sont présentées dans la figure II.24. Il est clair d'après cette figure que le degré de réticulation n'apporte pas de modifications; ni sur le comportement de dégradation ni sur la valeur de la température de dégradation  $T_d$ . Cela peut être expliqué par le fait que la valeur de la température de dégradation de l'agent de réticulation a une valeur égale ou proche de celle du monomère 2-phénoxy-éthyl-acrylate. Cette possibilité est confirmée par ce qu'on a trouvé dans la littérature [10] que la courbe thermogravimétrique du poly(HDDA) montre une valeur de  $T_d$  très proche de celle du poly(PEA).

Les thermogrammes présentent une stabilité thermique dans l'intervalle 20-100 °C (Figure II.24). Une première perte de masse de 1 et 6 % apparait entre 100 °C et 300 °C, celle-ci peut être attribuée au départ de la fraction des monomères résiduels et puis le réseau manifeste une perte de masse plus significative à partir de la température 320 °C jusqu'à la décomposition de 95% vers la température 430 °C. La présence d'un troisième domaine pour la décomposition totale peut être due à une réaction d'oxydation due à la présence d'oxygène.

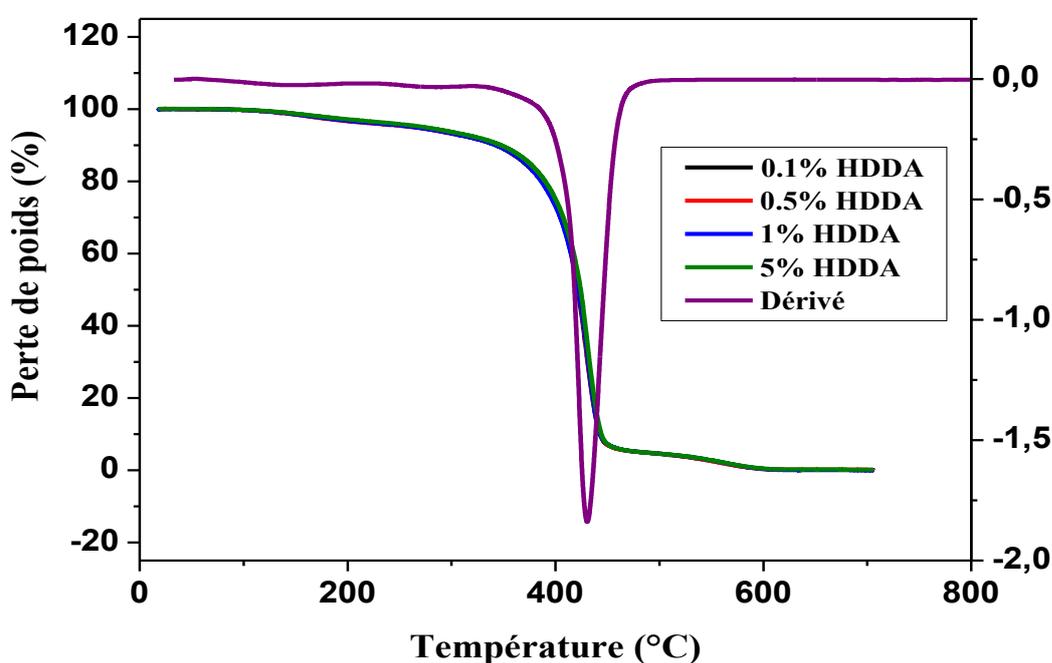


Figure II.23: Courbe thermogravimétrique du système poly(PEA/HDDA).

### II.5.3 Etude optique :

L'indice de réfraction ( $n$ ) est une propriété optique importante des polymères et est largement utilisé dans la science des matériaux. La connaissance de l'indice de réfraction est cruciale dans toutes les applications optiques de polymères transparents. Comme il est caractéristique pour chaque matériau, il peut être utilisé à des fins d'identification ou pour la prédiction d'autres propriétés. Par exemple, l'indice de réfraction subit une transition du second ordre à la température de transition vitreuse et peut donc être utilisé pour déterminer sa valeur. L'augmentation spécifique de l'indice de réfraction ( $dn/dc$ ) des solutions de polymères diluées, mesurée lors d'expériences de dispersion de la lumière, est nécessaire

pour déterminer la masse moléculaire et la taille et la forme des polymères dans les solutions.

L'indice de réfraction est défini comme la vitesse de la lumière dans le vide par rapport à la vitesse dans le polymère. Il est directement lié à la polarisabilité et dépend de la longueur d'onde de la lumière.

Un polymère typique a un indice de réfraction de 1.30 à 1.70, mais un indice de réfraction plus élevé est souvent requis pour des applications spécifiques. L'indice de réfraction est lié à la réfractivité molaire, à la structure et au poids du monomère. En général, une réfractivité molaire élevée et de faibles volumes molaires augmentent l'indice de réfraction du polymère

### II.5.3.1 Dispositif et principe :

La mesure de l'indice de réfraction des réseaux de polymères se fait par la méthode proposée par par *M. Gharbia* et ces collaborateurs [11]. Cette méthode simple donne des résultats avec une précision meilleure que  $10^{-4}$ . Le dispositif utilisé pour cette méthode est présenté sur la figure ci-contre :



**Figure II.25:** Dispositif utilisé pour mesurer l'indice de réfraction des échantillons.

Le principe de cette technique expérimentale optique consiste à mesurer la déviation par réflexion d'un faisceau laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) en incidence normale (figure II.26).

Pour mesurer l'indice réfraction, nous illuminons un prisme (coin d'air sous vide constitué de 2 lames de verre collées) qui donne un premier point rectangulaire. Le même prisme contenant le film mince de réseau polymère donne un deuxième point rectangulaire de déviation. Les lois de Descartes permettent de mesurer l'indice de réfraction.

Selon la loi de Snell-Descartes on a :

$$n \cdot \sin(2\alpha) = \sin(2\alpha + D) \quad \text{donc :} \quad n = \frac{\sin(2\alpha + D)}{\sin(2\alpha)} \quad (\text{II.1})$$

et d'après le schéma on a :

$$\sin(2\alpha + D) = AC/IC \quad \text{et} \quad \sin(2\alpha) = AB/IB \quad (\text{II.2})$$

de (II.1) et (II.2) on obtient :

$$n = \frac{AC}{\sqrt{AI^2 + AC^2}} \cdot \frac{\sqrt{AI^2 + AB^2}}{AB} \quad (\text{II.3})$$

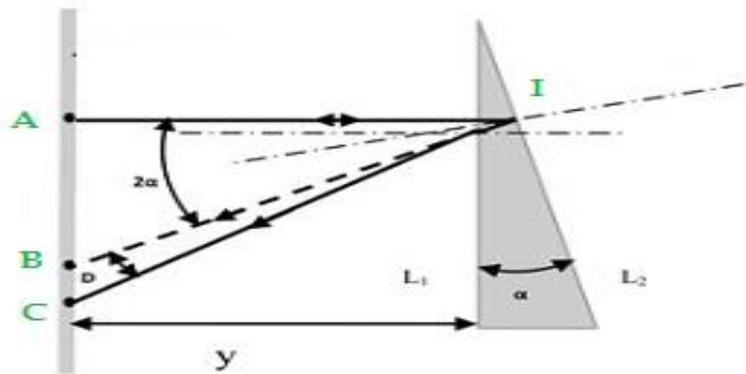


Figure II.26: Schéma descriptif du chemin du faisceau laser [11].

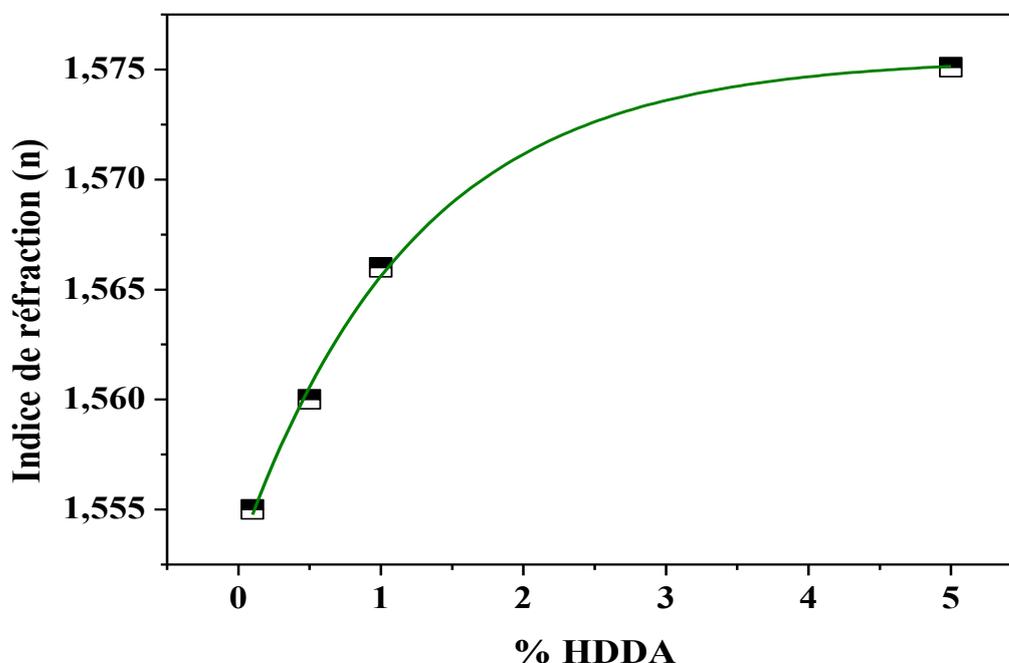
### II.5.3.2 Exploitation des résultats :

Le **tableau II.3** montre les résultats obtenus

**Tableau II.3:** Valeurs de l'indice de réfraction de réseau de poly(PEA) pour différents taux en agent réticulant HDDA

réseaux	% HDDA	L'indice de réfraction
I	0.1	1.555
II	0.5	1.560
III	1	1.566
IV	5	1.575

Le tableau **II.3** indique des valeurs importantes de l'indice de réfraction. La variation de ce dernier paramètre en fonction du taux de réticulation est montrée sur la figure (**II.27**). Cette variation apparaît être de manière exponentielle. On constate que l'indice de réfraction augmente dans les réseaux rigides. Lorsqu'un faisceau de lumière pénètre dans un milieu, il provoque une perturbation de la densité électronique, ce qui ralentit l'onde électromagnétique [12]. Les matériaux denses (ou rigides) ralentissent l'onde en augmentant l'indice de réfraction  $n$ .

**Figure II.27:** Variation de l'indice de réfraction en fonction du (% HDDA)

Le comportement de ces deux paramètres ( $T_g$ ,  $n$ ) est similaire et montre un comportement exponentiel. Cette observation nous porte à penser qu'il existe une relation entre les deux propriétés. Mais plus de travail est nécessaire pour confirmer cette remarque. Le degré de réticulation n'a pas d'influence sur la température de dégradation thermique.

**Références bibliographiques :**

- [1] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*, Academic Press, (1975)
- [2] H. Haken, H. C. Wolf, *Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*, Springer, (1995)
- [3] D. I. Bowers, W. F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, (1989)
- [4] H. le xuan, C. Decker, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem*, **31**, 769-780, (1993)
- [5] L. Xuan Hien, D. M. Thanh, N. H. Tai, *J. Chem*, **56**, 761-766, (2018)
- [6] M. Sarrafi, B. Kaffashi, S. Bastani, *J. Coat. Technol. Res*, **15**, 527-534, (2018)
- [7] N. Zeggai, B. Dali Youcef, F. Dubois, T. Bouchaour, P. Supiot, L. Bedjaoui, U. Maschke, *Polym. Test*, **72**, 432-438, (2018)
- [8] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1-9, (2004)
- [9] M. Ben Hassine, Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité " Mécanique - Matériaux " (2013)
- [10] E. V. Chernikova, A. V. Plutalova, E. S. Garina, and D. V. Vishnevetsky, *J. Polym Chem*, **7**, 3622-3632, (2016)
- [11] I. Loubiri, S. Fadhel, M. Gharbia, *J. Mol Cryst Liq Cryst*, **648**, 22-28, (2017)
- [12] D.W. Van Krevelen, K. TeNijenhuis, *Properties of polymers: correlations with chemical structure*, 4th edn. Elsevier, Amsterdam (2009).

---

## *Chapitre III :*

### *Détermination des Propriétés Physiques et Physico-Chimiques par les Modèles Théoriques d'Askadskii*

---

**L**a température de dégradation thermique, l'indice de réfraction et la température de transition vitreuse sont calculés pour des réseaux de polymères basés sur le PEA ayant différentes quantités d'unités de répétition dans le fragment entre les réticulations par les modèles empiriques d'Askadskii. Les résultats estimés sont comparés à ceux obtenus dans le chapitre précédent.

### III.1 Introduction :

La capacité de prédire les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères à partir de la structure moléculaire a eu une grande importance dans la conception des polymères. Leur synthèse et leur caractérisation expérimentale sont devenues de plus en plus coûteuses et prennent beaucoup de temps. Par conséquent, il est de plus en plus nécessaire de développer des méthodes prédictives pour évaluer les candidats pour des applications spécifiques. Les approches qui tirent les meilleures prédictions des propriétés physiques des polymères à partir de la structure chimique de leur unité répétitive sont les méthodes de van Krevelen [1], Bicerano [2,3] et Askadskii – Matveev [4-10].

Les propriétés physiques des polymères changent selon leurs structures chimiques. Un polymère linéaire et un autre polymère réticulé de même type d'unité répétitive n'ont pas les mêmes propriétés physiques. Aussi, dans un polymère réticulé la nature du point de réticulation (que ce soit de même nature de l'unité répétitive de la chaîne ou de nature différente) ainsi que le taux de réticulation affectent les propriétés physico-chimiques des polymères. Le choix des modèles de calcul des paramètres physiques des polymères prenant en compte tous ces facteurs est donc impératif. Beaucoup de travaux sont consacrés pour le calcul des paramètres physiques des polymères linéaires. Actuellement Askadskii est parmi les chercheurs les plus réputés dans le domaine du calcul des propriétés physiques des polymères que ce soit linéaires ou réticulés. Ses modèles empiriques simples montrent une fiabilité pour la prédiction des valeurs des grandeurs physiques.

Dans le présent travail, on va appliquer les modèles d'Askadskii pour prédire les valeurs de la température de transition vitreuse et celle de la dégradation thermique ainsi que l'indice de réfraction des réseaux de polymère poly(2-phénoxy-éthyl-acrylate) réticulés par 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) en prenant en considération la variation du taux de réticulation.

Dans la partie finale de ce chapitre on fait une étude comparative entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par les modèles empiriques d'Askadskii.

### III.2 Calcul de nombre d'unités répétées entre les points réticulés $m$ :

Cette étape est nécessaire pour effectuer les calculs. On peut calculer le nombre d'unités répétées entre les points réticulés (le nombre des bandes C-C entre deux points de réticulation)  $m$  par la relation théorique suivante [11] :

$$m = \frac{\overline{M}_c}{M_r} \quad \text{III.1}$$

- $\overline{M}_c$  : est le poids moléculaire moyen en nombre entre deux points de réticulations.

On obtient la valeur de  $\overline{M}_c$  théoriquement par la relation suivante [11]:

$$\overline{M}_{c \text{ theor}} = \frac{M_r}{X} \quad \text{III.2}$$

Tel que :

- ❖  $M_r$  : représente le poids moléculaire de l'unité répétitive 2-phénoxy-éthyl-acrylate ( $M_r = 192.214 \text{ g/mol}$ ).
- ❖  $X = \text{mol HDDA/mol PEA}$

### III.3 Calcul de la température de transition vitreuse des réseaux de polymères poly(PEA) :

L'approche d'Askadskii at al pour le calcul de la température de transition vitreuse est fondée sur le fait de considérer l'unité comme un ensemble d'oscillateurs anharmoniques, reliés par différents types de liaisons intermoléculaires. Les grandeurs des incréments, mises dans le calcul, ont une signification physique définie et sont caractérisées énergétiquement à la fois comme interactions faiblement dispersives et interactions fortement intermoléculaires (interaction dipôle-dipôle, liaisons H, etc.)

La formule générale utilisée pour le calcul de la température de transition vitreuse des réseaux polymères est la suivante :

$$T_g = \frac{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{f.r.}}{\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{l.ch.} + \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{crl.p.}} \quad \text{III.3}$$

Où :  $\sum_i \Delta V_i$  est le volume de van der Waals du fragment répété dans le réseau.

$\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{l.ch.}$  est une sélection de constantes pour les chaînes linéaires participant au fragment répétitif du réseau tel que :

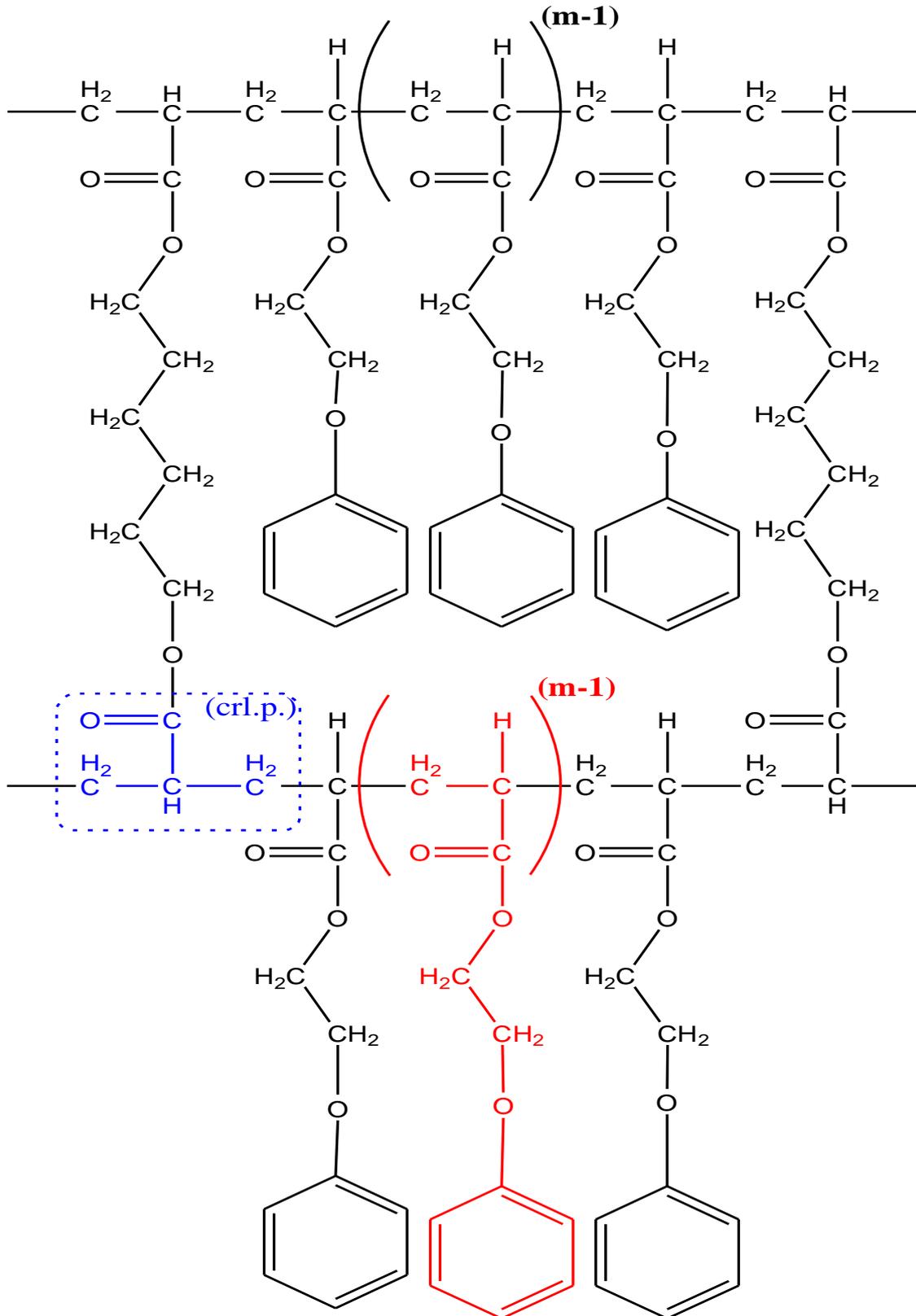
- $a_i$  est une sélection de constantes, qui caractérise l'énergie d'une interaction de dispersion faible comme la contribution moyenne de chaque atome dans cette interaction.
- $b_j$  est une sélection de constantes qui caractérise l'énergie d'une forte interaction intermoléculaire spécifique (dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, etc.).

$\left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{crl.p.}$  est une sélection de constantes pour le point de liaison réseau.

On va appliquer cette équation à notre réseau poly(PEA) dont la structure s'affiche sur la figure III.1. Il possède.

$$\begin{aligned} \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{crl.p.} &= \Delta V_{C,7} + 2.\Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,48} + 5.\Delta V_{H,124} + \Delta V_{O,139} = 8.7 + 2*13.1 + 5*2 + 5.8 \\ &= 66.6 A^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{l.ch.1} &= \Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,48} + 2.\Delta V_{C,40} + 5.\Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20} + 10.\Delta V_{H,124} + \Delta V_{O,139} + \Delta V_{O,130} + \Delta V_{O,129} + \\ &[\Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,48} + 2.\Delta V_{C,40} + 5.\Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20} + 12.\Delta V_{H,124} + \Delta V_{O,139} + \Delta V_{O,130} + \Delta V_{O,129}] \cdot (m-1) = \\ &8.7 + 15.9 + 2*16.2 + 5*12.7 + 11.6 + 102 + 5.8 + 2.7 + 3.4 + \\ &[13.1 + 8.7 + 15.9 + 2*16.2 + 5*12.7 + 11.6 + 12*2 + 5.8 + 2.7 + 4.4] \cdot (m-1) = \\ &(181*m - 17.1) A^3 \end{aligned}$$



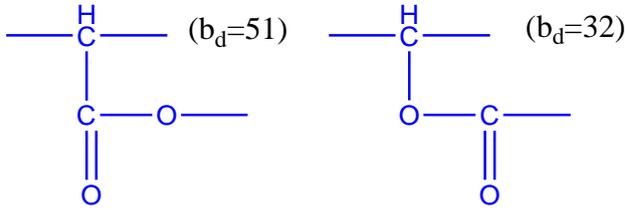
**Figure III.1 :** Schéma représentatif du réseau polymère poly(PEA).

Détermination des Propriétés Physiques et Physico-Chimiques par Le Modèle  
Théorique d'Askadskii

**Tableau III.1** : Valeurs numériques des incréments  $K_i$ ,  $a_i$  et  $b_j$ .

Atome ou type d'interaction intermoléculaire	Symbole	$a_i$ ( $10^3$ K <sup>-1</sup> )	$b_j$ ( $10^3$ K <sup>-1</sup> A <sup>3</sup> )	Symbole	Valeur numérique		
Carbone	$a_C$	0.02		$K_C$	1.150		
				$K_C^d$	1.920		
Hydrogène	$a_H$	19.98		$K_H$	2.307		
				$K_H^d$	0.556		
Oxygène dans la chaîne principale	$a_{O,m}$	22.95		$K_O$	0.058		
				$K_O^d$	1.572		
Oxygène dans le groupe latéral  -O-  =O	$a_{O,s}$  $a_{O,s'}$	-	16.00  8.00	-	-		
Interaction dipôle – dipôle *	$b_d$	-	-55.4	-	-		
Liaison hydrogène	$b_h$	-	-139.6	-	-		
Type de substitution des cycles benzéniques  para  méta  ortho-	$b_p$  $b_m$  $b_o$	-	-25.6  16.0  16.0	-	-		

(\*) Pour les fragments :



$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{l.ch.2} = 2 \cdot \Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,40} + 6 \cdot \Delta V_{H,124} + \Delta V_{O,129} = 2 \cdot 13.1 + 16.2 + 6 \cdot 2 + 3.4 = 57.8 A^3$$

$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{f.r.} = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{crl.p.} + \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{l.ch.1} + \left( \sum_i \Delta V_i \right)_{l.ch.2} = 66.6 + (181.1 \cdot m - 17.1) + 57.8 = (181 \cdot m + 107.6) A^3$$

$$\left( \sum_i K_i \cdot \Delta V_i \right)_{crl.p.} = K_C \cdot (\Delta V_{C,7} + 2 \cdot \Delta V_{C,10}) + K_H \cdot (5 \cdot \Delta V_{H,124}) + K_C^d \cdot (\Delta V_{C,48}) + K_O^d \cdot (\Delta V_{C,139}) = 1.150 \cdot (8.7 + 2 \cdot 13.1) + 1.920 \cdot 15.9 + 2.307 \cdot 5 \cdot 2 + 1572 \cdot 5.8 = 102.85 \cdot 10^3 A^3 K^{-1}$$

$$\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{l.ch.1} = a_C (\Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,48} + 2 \cdot \Delta V_{C,40} + 5 \cdot \Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20}) + a_H (10 \cdot \Delta V_{H,124}) + a_{O_s^-} (\Delta V_{O,130} + \Delta V_{O,129}) + a_{O_s=} (\Delta V_{O,139}) + b_d + \left[ a_C (\Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,7} + \Delta V_{C,48} + 2 \cdot \Delta V_{C,40} + 5 \cdot \Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20}) + a_H (12 \cdot \Delta V_{H,124}) + a_{O_s^-} (\Delta V_{O,130} + \Delta V_{O,129}) + a_{O_s=} (\Delta V_{O,139}) + b_d \right] \cdot (m-1) = 0.02 \cdot (8.7 + 15.9 + 2 \cdot 16.2 + 5 \cdot 12.7 + 11.6) + 19.98 \cdot (10 \cdot 2) + 16 \cdot (2.7 + 3.4) + 8 \cdot (5.8) + 51 \left[ 0.02 \cdot (13.1 + 8.7 + 15.9 + 2 \cdot 16.2 + 5 \cdot 12.7 + 11.6) + 19.98 \cdot (12 \cdot 2) + 16 \cdot (2.7 + 3.4) + 8 \cdot (5.8) + 51 \right] \cdot (m-1) = (677.42 \cdot m - 80.78) \cdot 10^{-3} A^3 K^{-1}$$

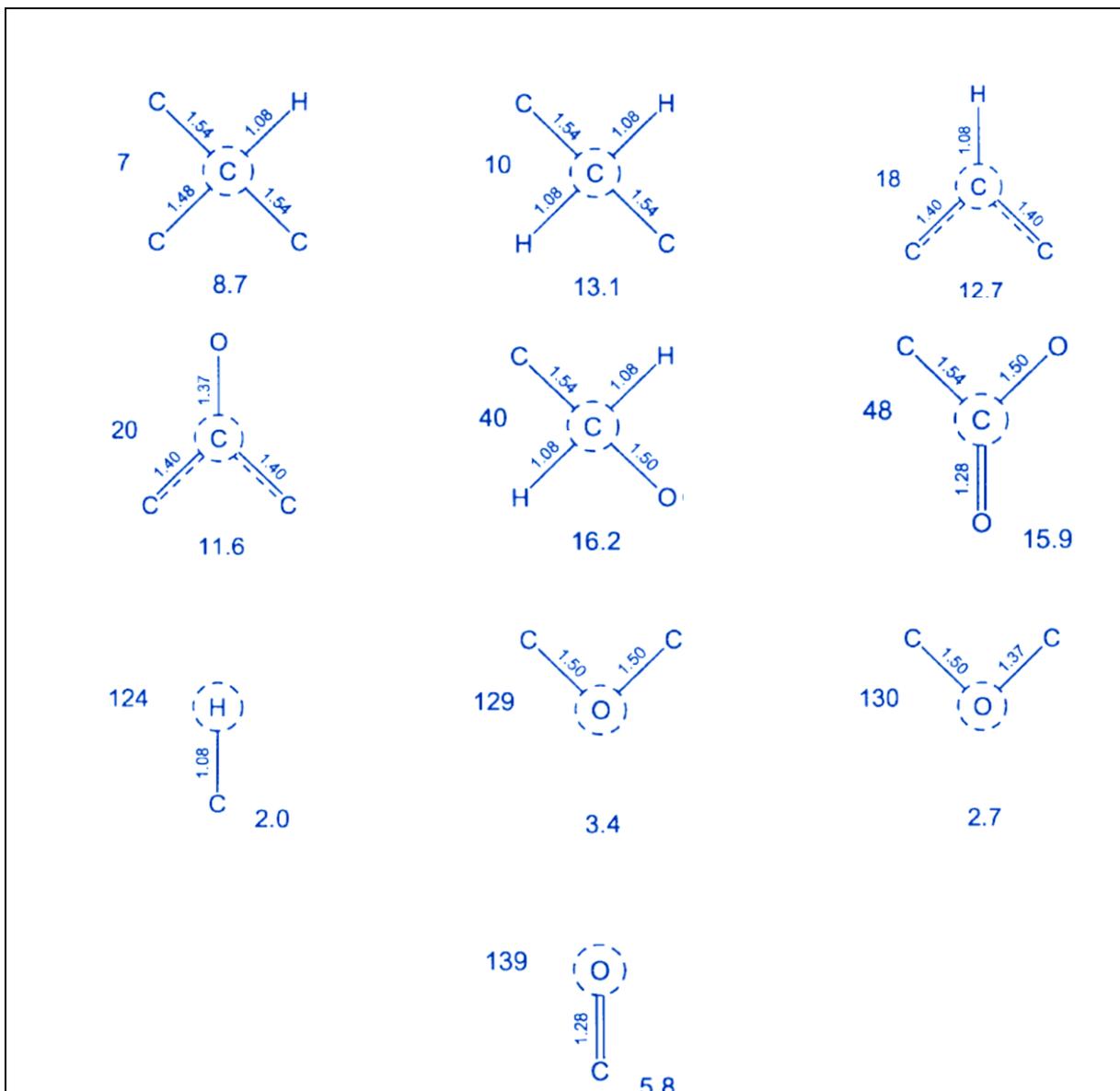
$$\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{l.ch.2} = a_C (2 \cdot \Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,40}) + a_H (6 \cdot \Delta V_{H,124}) + a_{O_s^-} (\Delta V_{O,129}) = 0.02 \cdot (2 \cdot 13.1 + 16.2) + 19.98 \cdot (6 \cdot 2) + 16 \cdot (3.4) = 295.01 \cdot 10^{-3} A^3 K^{-1}$$

Détermination des Propriétés Physiques et Physico-Chimiques par Le Modèle  
Théorique d'Askadskii

Donc, de toutes ces équations la formule générale de la température de transition vitreuse  $T_g$  est la suivante :

$$T_g = \frac{181 * m + 107.6}{677.42 * m + 317.08} \cdot 10^3 \quad \text{III.4}$$

**Tableau III.2 :** Incréments des volumes de Van der Waals d'atomes.



### III.4 Calcul de la température de dégradation thermique $T_d$ pour les réseaux poly(PEA) :

L'approche de calcul de la température de la dégradation thermique  $T_d$  est la même que pour l'estimation de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Mais dans ce cas, l'énergie des liaisons chimiques, mais pas celle de l'interaction intermoléculaire, est prise en compte dans les calculs, bien que cette dernière présente également une influence significative sur l'énergie de dissociation des liaisons chimiques.

La forme qui décrit le processus de dégradation est la suivante :

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i} \quad \text{III.5}$$

Où

- $T_d$  : est la température 'Onset' de la dégradation thermique.
- $K_i$  : sont des contributions des atomes individuels à la dégradation initiale.

Le calcul de  $T_d$  pour les réseaux poly(PEA) de la même structure montrée sur la figure (III.1) est fait comme suit :

$$\begin{aligned} \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{l.ch.1} &= K_C (\Delta V_{C,7} + 5 * \Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20} + 2 * \Delta V_{C,40}) + K_C^d (\Delta V_{C,48}) + K_H (10 * \Delta V_{H,124}) + \\ &K_O (\Delta V_{O,130}) + K_O^d (\Delta V_{O,139} + \Delta V_{O,129}) + \\ &\left[ K_C (\Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,7} + 5 * \Delta V_{C,18} + \Delta V_{C,20} + 2 * \Delta V_{C,40}) + K_C^d (\Delta V_{C,48}) + K_H (12 * \Delta V_{H,124}) + \right] * (m-1) = \\ &\left[ K_O (\Delta V_{O,130}) + K_O^d (\Delta V_{O,139} + \Delta V_{O,129}) \right] * (m-1) = \\ &1.15(8.7 + 5 * 12.7 + 11.6 + 2 * 16.2) + 1.92(15.9) + 2.307(10 * 2) + 0.058(2.7) + 1.572(5.8 + 3.4) + \\ &\left[ 1.15(13.1 + 8.7 + 5 * 12.7 + 11.6 + 2 * 16.2) + 1.92(15.9) + 2.307(12 * 2) + 0.058(2.7) + \right] * (m-1) = \\ &\left[ 1.572(5.8 + 3.4) \right] * (m-1) = \\ &249.21 * m - 24.29 A^{\circ 3} K^{-1}. \end{aligned}$$

$$\left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{l.ch.2} = K_C (2 * \Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,40}) + K_H (6 * \Delta V_{H,124}) + K_O^d (\Delta V_{O,139}) =$$

$$1.15(2 * 13.1 + 16.2) + 2.307(6 * 2) + 1.572(5.8) = 85.56 A^{o3} K^{-1}.$$

$$\left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{crl.p} = K_C (2 * \Delta V_{C,10} + \Delta V_{C,7}) + K_C^d (\Delta V_{C,48}) + K_H (5 * \Delta V_{H,124}) + K_O^d (\Delta V_{O,139}) =$$

$$1.15(2 * 13.1 + 8.7) + 1.92(15.9) + 2.307(5 * 2) + 1.572(5.8) = 102.85 A^{o3} K^{-1}.$$

Donc  $T_d$  est de la forme :

$$T_d = \frac{181 * m + 107.6}{249.21 * m + 164.12} \cdot 10^3 (K) \quad \text{III.6}$$

### III.5 Calcul de l'indice de réfraction $n$ en fonction de $m$ :

L'indice de réfraction est la propriété optique la plus importante des polymères. L'indice de réfraction  $n$  est déterminé à partir la relation suivante qui se dérive de la célèbre formule Lorentz-Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_{av} \sum_i R_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad \text{III.7}$$

Où :

- $N_A$  est le nombre d'Avogadro;
- $k_{av}$  est le coefficient moyen de garnissage moléculaire (pour les corps monolithiques volumineux,  $k_{av} = 0,681$ ; pour les films,  $k_{av} = 0,695$ );
- $\sum_i R_i$  est la réfraction moléculaire qui comprend les réfractions  $R_i$  relatives à chaque atome et au type de liaison (double, triple, etc.).

**Tableau III.3** : Réfractions atomiques de séries d'atomes dans des composés organiques  
d'après les données d'Eisenlore [4]

Atomes, groupes atomiques et caractéristiques de la structure	Symbole	$R_D$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Carbone	$R_C$	2.418
Hydrogène	$R_H$	1.100
Oxygène dans:		
OH	$R_{O-}$	1.525
Ether	$R_{O<}$	1.643
CO	$R_{O=}$	2.21
Double liaison C=C	$R_{=}$	1.733

$$\left( \sum_i R_i \right)_{l.ch.1} = 10R_C + 3R_{C=} + 10R_H + R_{O=} + 2R_{O<} +$$

$$[11R_C + 3R_{C=} + 12R_H + R_{O=} + 2R_{O<}](m-1) =$$

$$10*2.418 + 3*1.733 + 10*1.1 + 2.211 + 2*1.643 +$$

$$[11*2.418 + 3*1.733 + 12*1.1 + 2.211 + 2*1.643](m-1) =$$

$$50.494 * m - 4.618$$

$$\left( \sum_i R_i \right)_{l.ch.2} = 3R_C + 6R_H + R_{O<} = 3*2.418 + 6*1.1 + 1.643 = 15.497$$

$$\left( \sum_i R_i \right)_{crl.p.} = 4R_C + 5R_H + R_{O=} = 4*2.418 + 5*1.1 + 2.211 = 17.383$$

$$\left( \sum_i R_i \right) = \left( \sum_i R_i \right)_{l.ch.1} + \left( \sum_i R_i \right)_{l.ch.2} + \left( \sum_i R_i \right)_{crl.p} = 50.494 * m + 28.262$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{0.695(50.494 * m + 28.262)}{0.6023(181 * m + 107.6)} \quad \text{III.8}$$

### III.6 Résultats et discussions:

En analysant les données du tableau **III.4**, nous constatons que le modèle d'Askadskii nous permet d'obtenir des valeurs de la température de transition vitreuse assez similaires à celles obtenues expérimentalement et que le taux de variation de ce paramètre ( $T_g$ ) varie de la même manière dans les deux cas.

Il y a une correspondance parfaite entre les résultats obtenus expérimentalement et par calcul que le taux de réticulation (% HDDA) n'a aucune influence sur la température de dégradation thermique. On note une différence de 20 °C entre les valeurs théoriques et expérimentales. Cette différence est considérée acceptable pour les valeurs  $T_d$  de l'ordre de 400 °C ou plus et montre que ce modèle est très efficace pour estimer les valeurs  $T_d$  des matériaux.

Les résultats obtenus avec les modèles empiriques d'Askadskii sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement dans le cas des températures de transition vitreuse et de la dégradation thermique, tandis que le calcul de l'indice de réfraction montre que cette dernière n'est pas affectée par le degré de réticulation qui est une contradiction avec ce qu'on a obtenu par expérience. Dans le cas de valeurs très proches, un simple facteur dans l'équation peut affecter les résultats. Par exemple, utiliser la valeur  $K_{av}$  au lieu d'utiliser les valeurs  $K$  calculées pour chaque cas peut être une raison.

Dans l'ensemble, la comparaison entre les résultats théoriques et les résultats appliqués est acceptable, même si la différence entre les résultats est dans la norme et que d'autres expériences seront menées à l'avenir.

**Tableau III.4:** Valeurs estimées et disponibles des paramètres physiques du réseau poly(PEA).

<b>Paramètre</b>	<b>% HDDA</b>	<b>Valeurs estimées</b>	<b>Valeurs expérimentales</b>
<b>Températures de transition vitreuse  (<math>T_g</math>)</b>	<b>0.1</b>	<b>-6</b>	<b>-1.2</b>
	<b>0.5</b>	<b>-5.6</b>	<b>0.28</b>
	<b>1</b>	<b>-5.5</b>	<b>0.15</b>
	<b>5</b>	<b>-4.3</b>	<b>1.96</b>
<b>Températures de dégradation thermique  (<math>T_d</math>)</b>	<b>0.1</b>	<b>450 °C</b>	<b>430 °C</b>
	<b>0.5</b>	<b>450 °C</b>	<b>540 °C</b>
	<b>1</b>	<b>450 °C</b>	<b>540 °C</b>
	<b>5</b>	<b>450 °C</b>	<b>540 °C</b>
<b>Indice de réfraction  (n)</b>	<b>0.1</b>	<b>1.557</b>	<b>1.555</b>
	<b>0.5</b>	<b>1.556</b>	<b>1.560</b>
	<b>1</b>	<b>1.556</b>	<b>1.566</b>
	<b>5</b>	<b>1.556</b>	<b>1.575</b>

**Références bibliographique :**

- [1] D.W. Van Krevelen, and K. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th ed., Ed. Amsterdam: Elsevier, (2009).
- [2] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, 3rd ed, Ed. New York: Marcel Dekker, (2002).
- [3] J. Bicerano, R. L. Sammler, C. J. Carriere, and J. T. Seitz, *Polym Sci B Polym Phys.*, **34**, 2247– 2259, (1996)
- [4] A. A. Askadskii, *Computational Materials Science of Polymers*, 1st ed., Ed. Cambridge: Cambridge Int., (2003).
- [5] A. A. Askadskii, *Physical Properties of Polymers: Prediction and Control*, 1st ed., Ed. Amsterdam: Gordon and Breach, (1996).
- [6] A. A. Askadskii, *Analysis of the Structure and Properties of High\_Crosslinked Polymer Networks*, 1st ed., Ed. London, Paris, New York, Melbourne: Harwood, (1992).
- [7] A. A. Askadskii, *Polymer Science U.S.S.R.*, **32**, 2061-2069, (1990)
- [8] A. A. Askadskii, *Review Journal of Chemistry*, **5**, 83-142, (2015)
- [9] A. A. Askadskii, T. A. Matseevich, V. A. Markov, *Polymer Science, Series A*, **58**, 506-516, (2016)
- [10] A. A. Askadskii, T. Matseevich, A. Matseevich, *MATEC Web of Conferences*, **251**, 01043-01049, (2018)
- [11] C. T. Reinhart and N. A. Peppas, *Membrane Science*, **18**, 227-239, (1984)

---

## *Chapitre IV :*

### *Etude Expérimentale et Exploitation par le Modèle de Voigt*

---

**D**ans les chapitres précédents, nous avons élaboré des réseaux de polyacrylates et nous avons les caractérisé par différents techniques. Dans cette partie nous allons les caractériser par gonflement dans les solvants isotropes. Le comportement du gonflement a été étudié en fonction de trois paramètres, à savoir, la nature du solvant, l'architecture du réseau et la température. Cette étude fait appel au modèle de Voigt pour mieux analyser la cinétique de gonflement.

### IV.1 Etude de la cinétique de gonflement:

Les chaînes de polymères flexibles peuvent être reliées entre elles par des agents réticulant en formant un réseau élastomère qui peut gonfler dans un solvant. La quantité de solvant absorbée par une matrice de polymère est gouvernée par plusieurs facteurs tels que la nature de solvant, la structure de polymère, la densité de réticulation, la nature du réticulant, la taille du pénétrant, la température, etc...

Pour étudier la cinétique de gonflement, un échantillon sous forme de pastille cylindrique (décrit dans le chapitre précédent) est pesé à l'état sec et immergé dans différents solvants à température ambiante ( $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'échantillon est prélevé à des intervalles de temps réguliers, essuyé avec un papier filtre pour enlever le liquide libre à la surface puis pesé. Le taux de gonflement massique en pourcentage ( $\tau$  (%)) est calculé à partir de l'expression suivante :

$$\tau (\%) = 100. (m_t - m_0 / m_0) \quad \text{IV.1}$$

Où :  $m_t$  est la masse du réseau gonflé à l'instant  $t$  et  $m_0$  est la masse du réseau polymère à l'état sec.

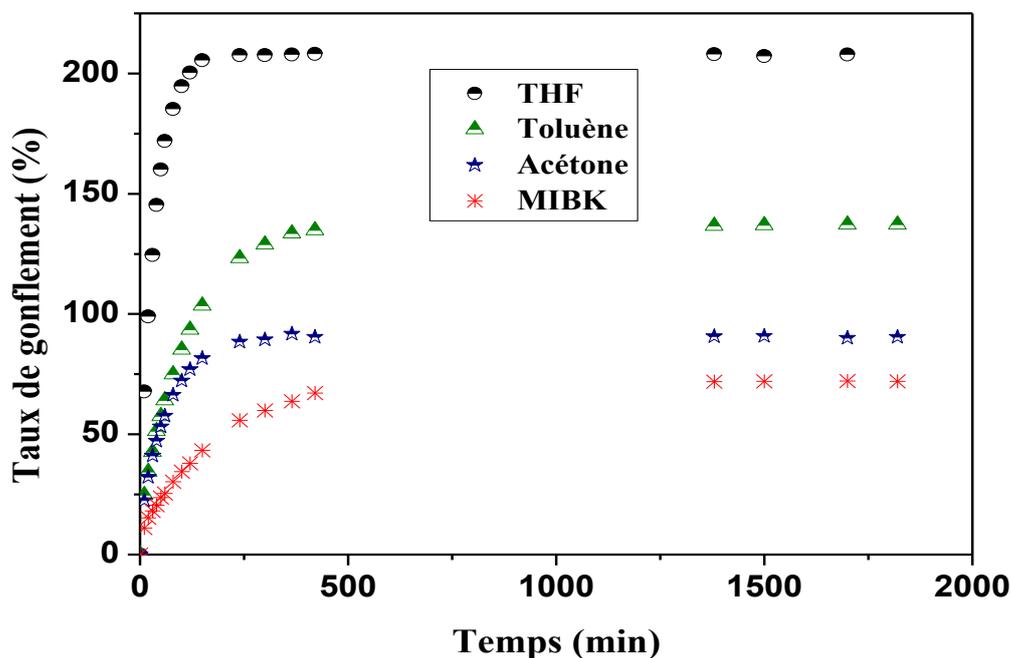
L'étude de la cinétique de gonflement est effectuée sur des échantillons de réseaux polymères en poly(PEA/HDDA/Darocur1173) et copolymère poly(PEA-co-LA/0.1% HDDA/Darocur1173) dans différents solvants isotropes en étudiant l'influence de la densité de réticulation des réseaux de polymères, la température du solvant et la structure des composants chimiques (copolymérisation).

#### IV.1.1 Influence de la nature de solvant :

La figure IV.1 montre les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de poly(2-phénoxy-éthyl-acrylate) réticulé à 0.1% en HDDA à température ambiante ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans des solvants organiques (THF, toluène, acétone et méthylisobutylcétone (MIBK)). Les réseaux poly(PEA) présentent un comportement de gonflement similaire pour tous les solvants. Les courbes de la cinétique de

gonflement ont une forme similaire mais ils sont différents en valeur et en vitesse pour atteindre l'équilibre de gonflement.

On constate clairement un gonflement significatif de la courbe correspondant au réseau poly(PEA) gonflé dans le THF. Par conséquent, ce résultat montre que le réseau poly(PEA) réticulé à 0.1% de HDDA a une grande miscibilité avec les molécules de THF. De plus, dans le cas de l'acétone, l'équilibre thermodynamique, est rapidement atteint indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant. On peut noter que le THF est un bon solvant pour le réseau poly(PEA), alors que l'acétone et le MIBK sont des mauvais solvants pour ce dernier. Le toluène a un degré intermédiaire de gonflement par rapport à ceux du THF et de l'acétone car la valeur de sa solubilité est comprise entre celles de ces deux derniers. Le toluène est probablement un solvant moyen pour le réseau poly(PEA). On observe également que la cinétique de gonflement du toluène et du MIBK est plus lente par rapport celle des autres solvants.



**Figure IV.1:** Comportement du gonflement du réseau de poly(PEA)/0.1% HDDA en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

Les résultats des paramètres de solubilités calculés dans le chapitre I montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux pour la majorité des solvants à l'exception du cas d'acétone qui présente parmi les quatre solvants la meilleure valeur de la solubilité (la plus basse voir Chapitre I) avec le réseau de poly(PEA) mais ne gonfle que moyennement, cela peut être due à sa structure chimique (encombrement stérique et interactions éventuelles).

Notant aussi que les réseaux de poly(PEA) ne gonflent pas dans des hydrocarbures comme le n-hexane, l'éther de pétrole et des solvants contenant des groupes hydroxyle tels que le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol. Les réseaux montrent aussi un gonflement modeste dans les cristaux liquides.

#### **IV.1.2 Influence de la structure de réseau polymère et du solvant:**

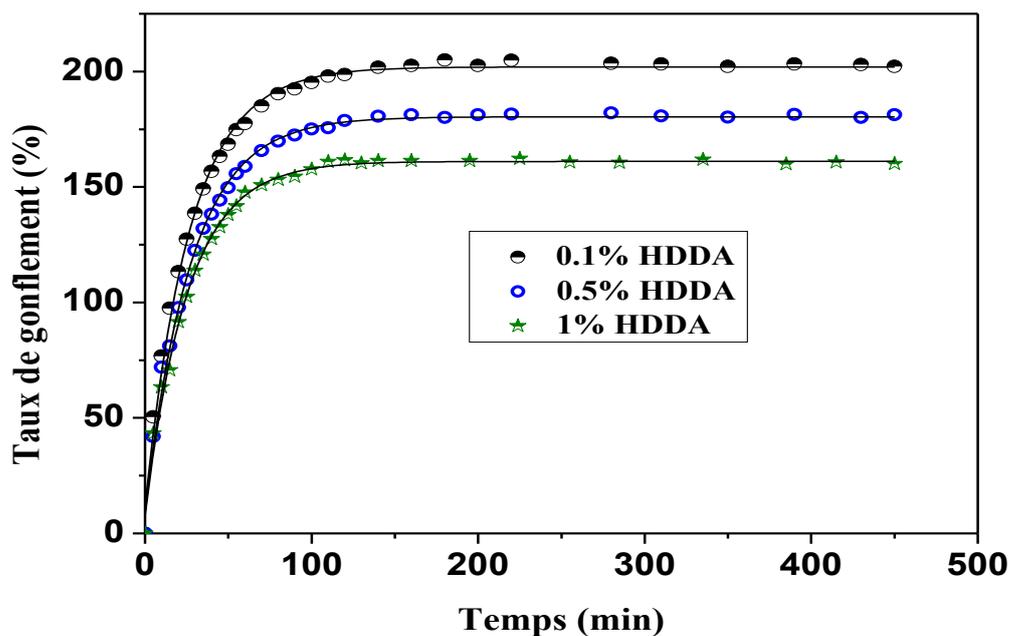
La diffusion d'un pénétrant dans la matrice polymère dépend de la morphologie du polymère, qui contrôle la propagation d'une molécule d'un site à un autre et la flexibilité des chaînes de polymère requise pour coopérer avec le mouvement. Tous les facteurs morphologiques qui modifient soit la structure, soit la souplesse des chaînes polymères devraient changer la diffusivité de la molécule [1]. La structure chimique du solvant est aussi un facteur important qui peut empêcher la diffusion dans le réseau de polymère, en effet le type de solvant peut engendrer des interactions et parfois l'encombrement stérique freine la diffusion.

##### **IV.1.2.1 Influence du taux de réticulation :**

Dans le cas des polymères réticulés, un paramètre supplémentaire qui est le taux de réticulation du réseau polymère affecte le gonflement. L'espace entre les intersections de réticulation détermine un volume spécifique qui peut recevoir des molécules de solvant dans le processus de gonflement.

L'étude comparative du comportement de gonflement du poly(PEA/HDDA) dans différents solvants a été faite. Il est clair depuis les figures de IV.2 à IV.6 que le réseau faiblement réticulé (lâche) a le gonflement le plus important. Ce rapport de gonflement diminue avec chaque fois qu'on augmente le taux de l'agent de réticulation, ceci est dû

à la mobilité des chaînes de polymères. La diffusion d'un solvant à travers une matrice de polymère entraîne une relaxation des chaînes de polymère, qui étaient enchevêtrées auparavant. Ainsi, il se forme des cavités entre les points de réticulation permettant la mobilité et la diffusion des molécules de solvant. Cependant, dans le cas d'une forte réticulation, la fraction des régions tendues des chaînes de réseau peut diminuer par une interaction entre les chaînes de réseau du polymère et les molécules pénétrantes. Une structure de polymère hautement réticulée inhibera le processus de transport plus qu'un polymère linéaire parce que de telles chaînes sont plus étroitement liées ensemble et résistent à la formation de vides capables de recevoir des molécules diffusantes. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour créer de tels vides sera importante.



**Figure IV.2** : Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA / HDDDA) dans le THF. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35

L'absence de la courbe de cinétique de gonflement de 5% HDDDA dans la figure IV.2 est due à l'impossibilité de suivre cette cinétique parce que la pastille subit une forte dégradation dès qu'on la met dans le solvant.

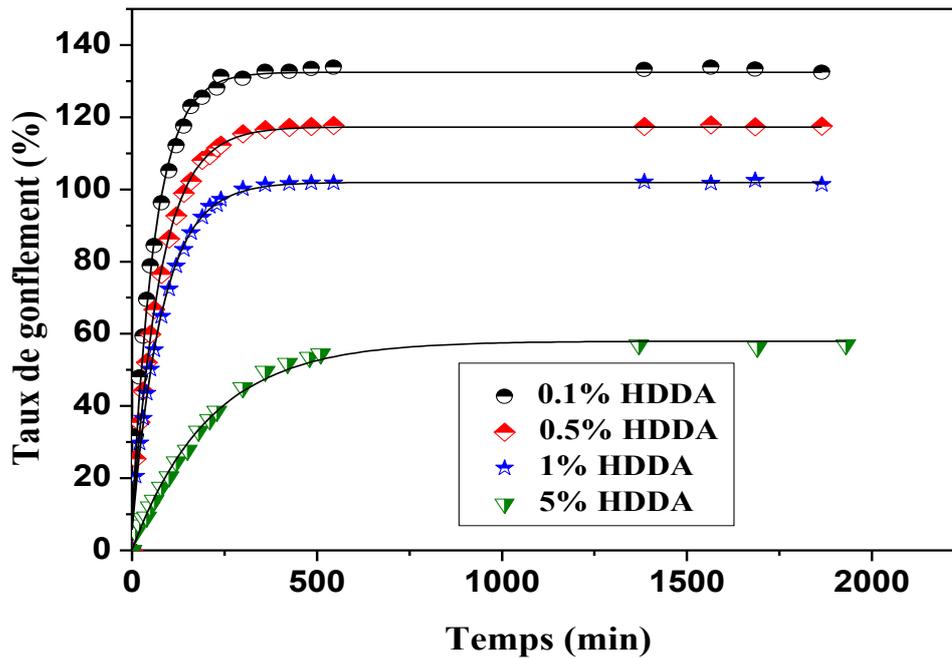


Figure IV.3 : Cinétique de gonflement des réseaux poly (PEA / HDDA) dans le toluène. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.

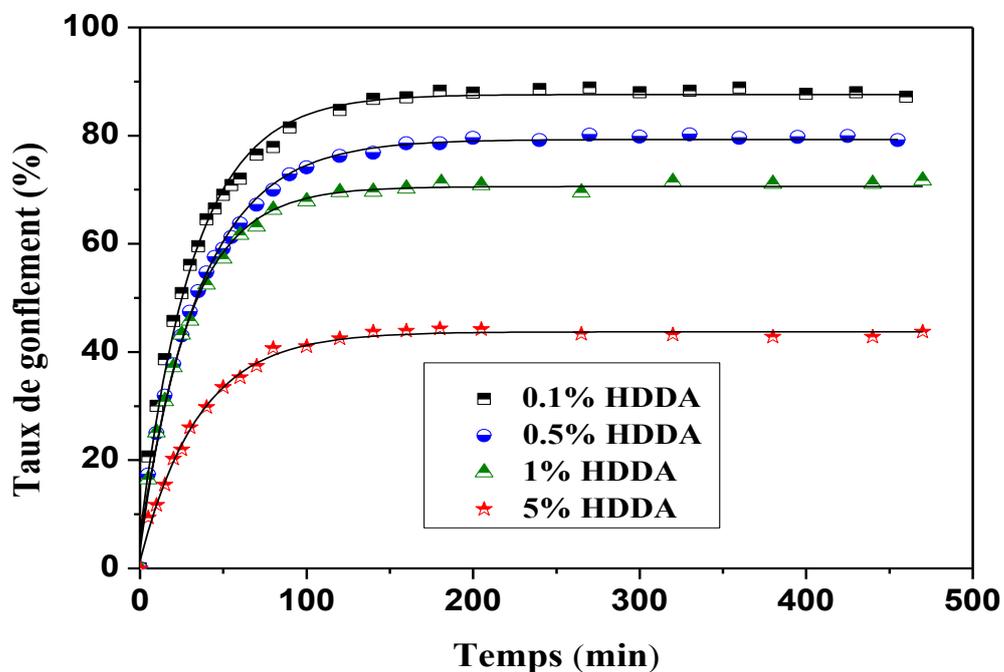
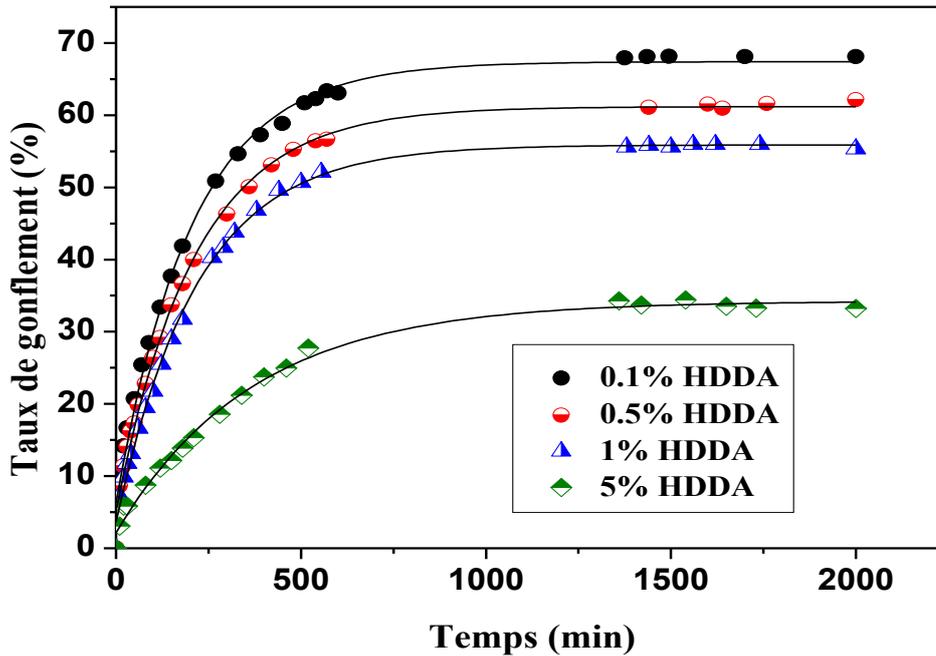


Figure IV.4 : Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA / HDDA) dans l'acétone. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.



**Figure IV.5 :** Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA / HDDA) dans le MIBK. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.

En se basant sur l'équation **I.35** décrite dans le chapitre I, les données expérimentales permettent de déterminer les valeurs  $\tau_s$  et  $Q_{max}$ . Une bonne corrélation est notée entre les données théoriques et expérimentales justifiées par la valeur du coefficient de détermination,  $R^2 \approx 0,99$  pour toutes les courbes.

❖ **Variation de la constante de temps de gonflement :**

La variation de la constante de temps de gonflement  $\tau_s$  en fonction du degré de réticulation (% HDDA) est représentée sur la figure **IV.6**. La relation linéaire est déterminée et exprimée en équations **[IV.2 à IV.5]**.

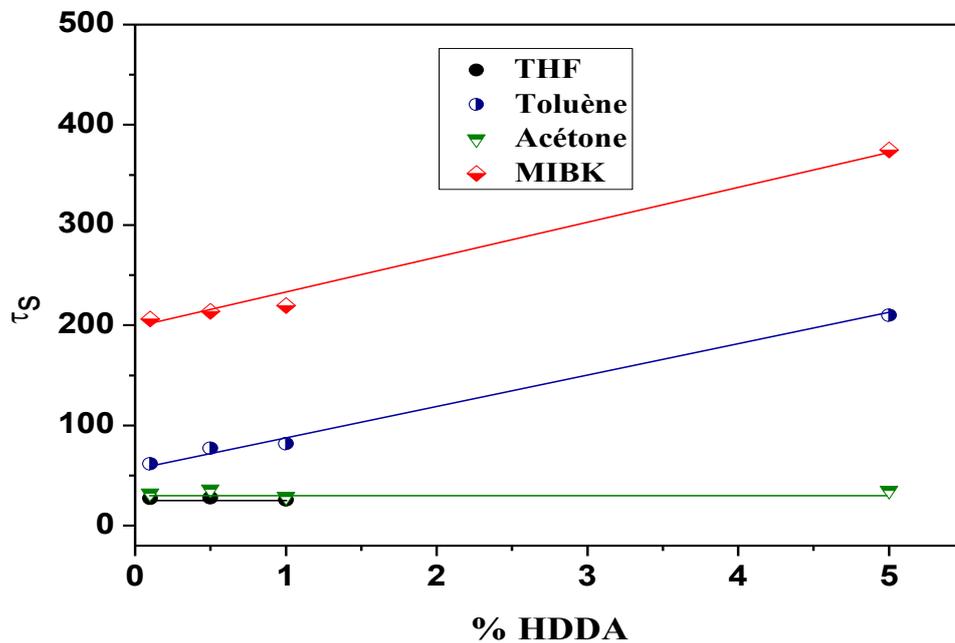
THF  $\tau_s = 27.7 C$  **IV.2**

Toluène  $\tau_s = 57.49 + 30.34 C$  **IV.3**

Acétone  $\tau_s = 32.6 C$  **IV.4**

MIBK  $\tau_s = 194.91 + 35 C$  **IV.5**

Où  $C$  représente le degré de réticulation des réseaux de polymères (% HDDA).



**Figure IV.6 :** Variation de la constante de temps de gonflement ( $\tau_s$ ) en fonction de (%HDDA). Les lignes continues donnent l'allure des courbes.

Les valeurs des paramètres de perméation pour des systèmes avec le THF et l'acétone sont considérablement plus petits que ceux avec le toluène et le MIBK. L'effet de la réticulation est différent selon le système: on remarque que  $\tau_s$  n'est pas influencé par le taux de réticulation dans le cas des systèmes gonflés dans le THF et l'acétone cela signifie que la variation de la structure des réseaux polymères ne peut pas empêcher la perméation des molécules de solvants. Ceci est en accord avec le calcul de la miscibilité: le THF et l'acétone sont les plus miscibles avec le réseau de poly(PEA) (voir valeurs chap I). En revanche on remarque dans le cas des systèmes gonflés dans le toluène et le MIBK que le degré de réticulation ne limite pas seulement le volume du réseau polymère gonflé, mais il prolonge également le temps de gonflement ce qui signifie que l'augmentation du taux de réticulant provoque l'augmentation de la résistance à la perméation vers les réseaux polymères. Les valeurs les plus élevées pour le paramètre de perméation sont de système gonflé dans le MIBK, ce qui signifie que la résistance à la perméation la plus élevée s'est produite dans ce système et ça

revient à la miscibilité avec le réseau polymère. On peut signaler également d'après les valeurs de miscibilité que le MIBK est le moins miscible que le toluène. La structure chimique peut également jouer un rôle dans la perméation.

❖ **Variation de l'équilibre de gonflement :**

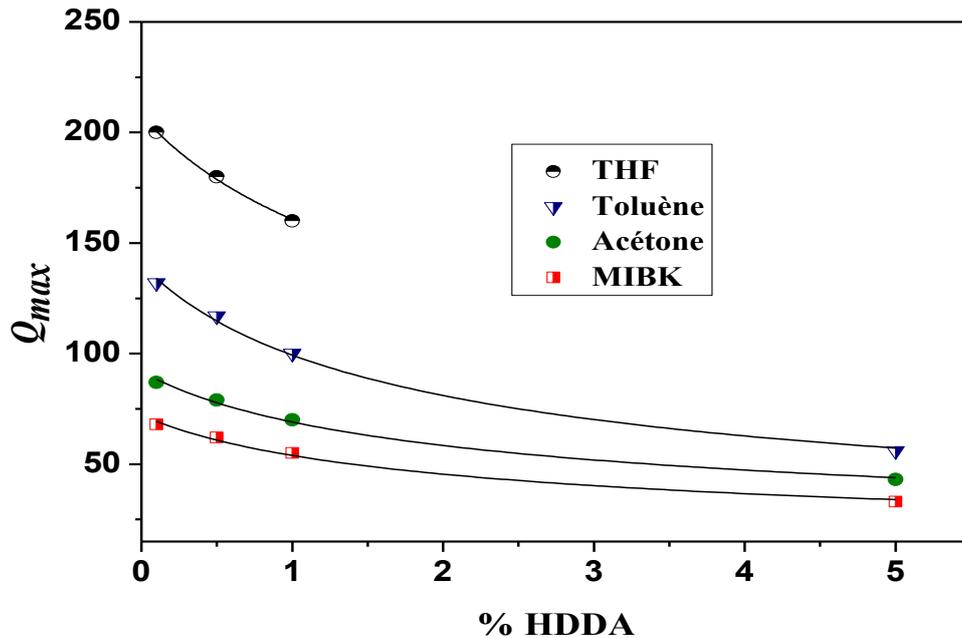


Figure IV.7 : Degré d'équilibre de gonflement ( $Q_{max}$ ) en fonction (% HDDA).

La figure IV.7 présente la variation de l'équilibre de gonflement en fonction du taux de réticulation (% HDDA) des réseaux polymères. Le paramètre d'expansion diminue au fur et à mesure que le taux d'agent de réticulation augmente. Ceci est interprété comme une preuve de l'augmentation de la résistance à l'expansion causée par les réticulations supplémentaires. Le réseau de polymères agit comme une barrière contre la diffusion de solvant, donc moins de molécules de solvant se diffusent vers le réseau hautement réticulé. On constate que cette variation suit une relation de loi de puissance avec le taux de réticulation :

$$Q_{max} = a.(1+C)^b \quad \text{IV.6}$$

Où  $a$  et  $b$  sont des valeurs constantes pour un gel individuel. Les valeurs de ' $a$ ' et ' $b$ ' sont obtenues à partir l'ajustement des courbes indiquées dans le tableau (IV.1).

**Tableau IV.1** : Représentation des valeurs  $a$  et  $b$  et coefficient de détermination  $R^2$  Pour différents systèmes.

	$a$	$b$	$R^2$
<b>THF</b>	207	-0.3706	0.9942
<b>Toluène</b>	140	-0.5008	0.9947
<b>Acétone</b>	192	-.4121	0.9930
<b>MIBK</b>	72	-0.4207	0.9888

#### IV.1.2.2 Influence du taux de co-monomère (LA) :

L'introduction statique d'une faible quantité d'un autre monomère de type aliphatique (lauryl acrylate (LA)) de nature chimique différente de celle de PEA a pour but de voir son influence sur le comportement de gonflement.

On note que les valeurs de LA ne peuvent pas dépasser les 10% du mélange car au-delà de cette valeur les pastilles sont devenues effritées, et aussi les faibles valeurs de LA permettent de garder approximativement les propriétés physiques et thermiques des réseaux de poly(PEA).

Les figures (III.8 à III.11) présentent l'influence de taux de co-monomère aliphatique lauryl acrylate (LA) sur la cinétique de gonflement dans différents solvants (THF, Toluène, acétone et MIBK). D'une manière générale on remarque que l'augmentation de pourcentage massique de LA est dans le sens d'augmenter le taux de gonflement. On note aussi que le taux de gonflement est peu influencé dans le cas des systèmes gonflés dans le THF et l'acétone par rapport aux cas des systèmes gonflés dans le toluène et MIBK où on remarque que les courbes de la cinétique de gonflement sont bien séparées et éloignées les unes des autres.

Basant sur le modèle de Voigt on va essayer d'expliquer en détail ces phénomènes.

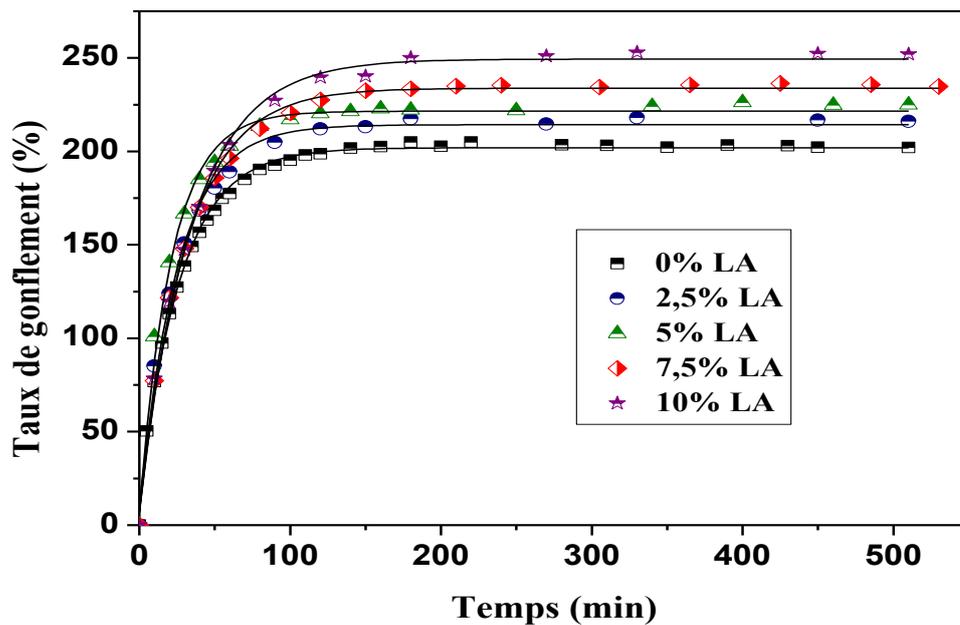


Figure IV.8: Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA-co-LA / 0.1% HDDA) dans le THF. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35

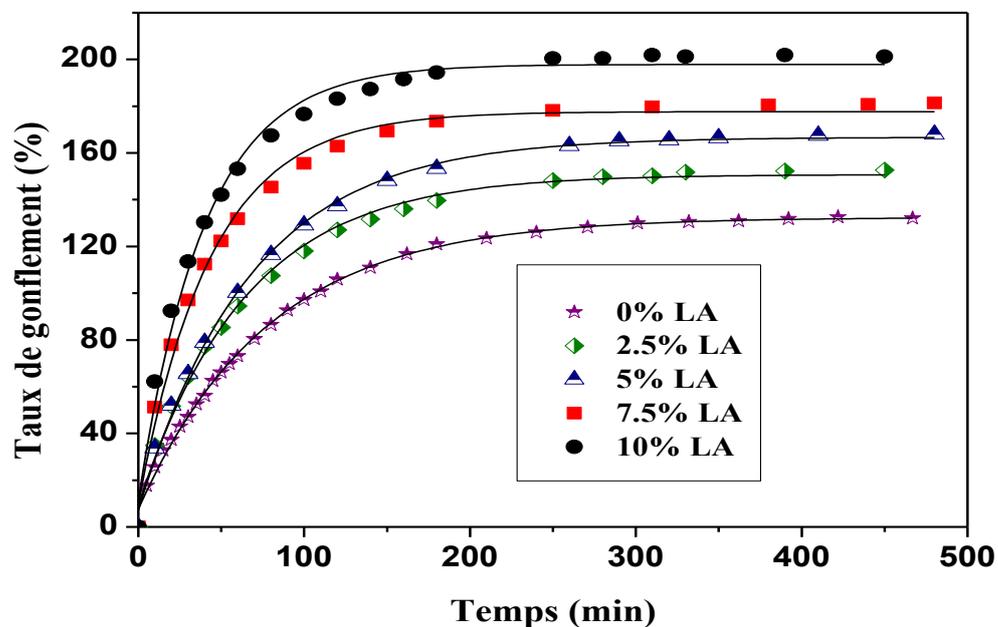
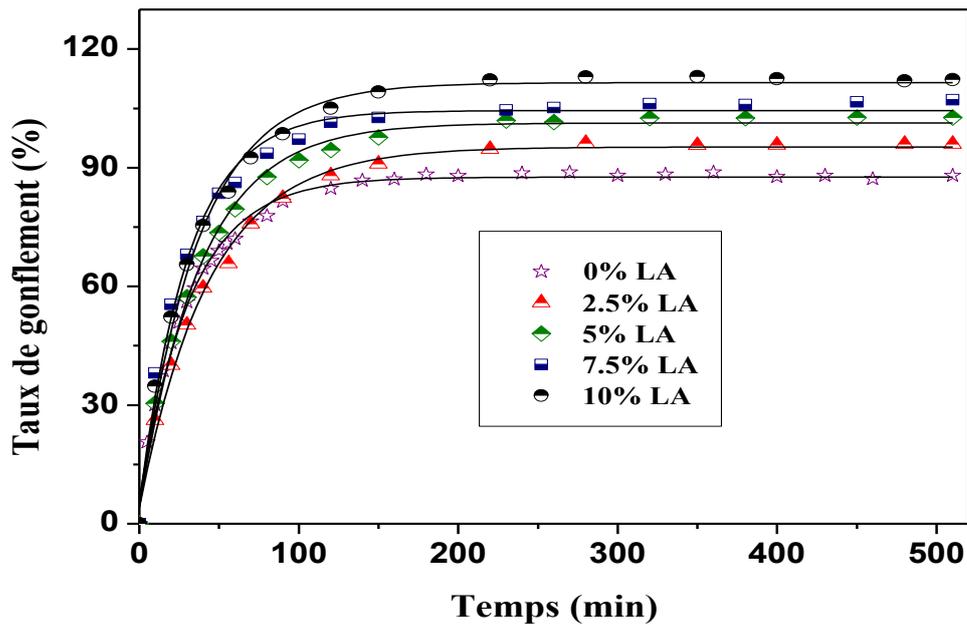
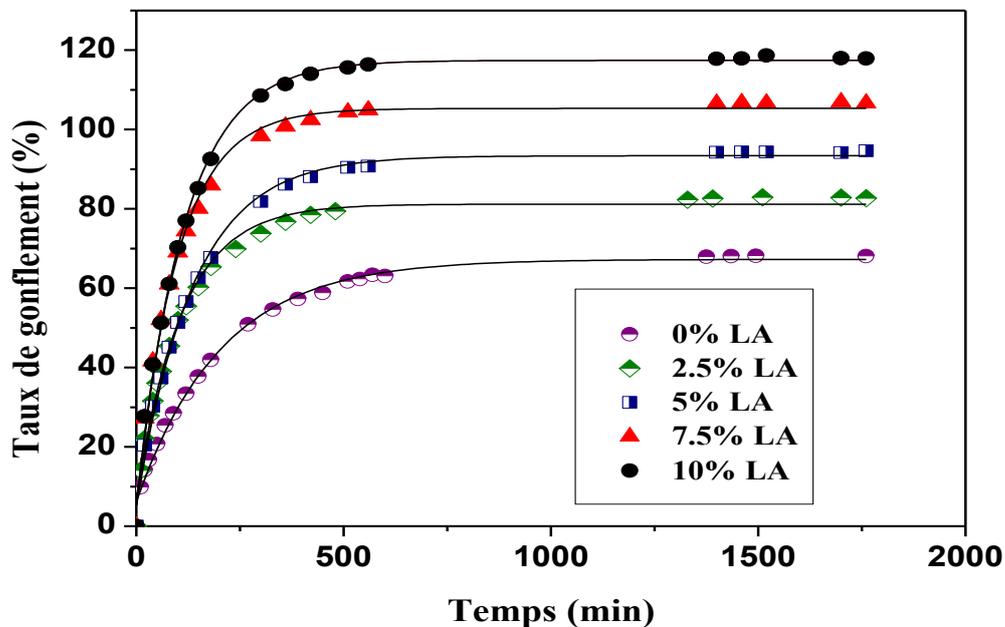


Figure IV.9: Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA-co-LA / 0.1% HDDA) dans le toluène. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35



**Figure IV.10:** Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA-co-LA / 0.1% HDDDA) dans l'acétone. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.



**Figure IV.11:** Cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA-co-LA / 0.1% HDDDA) dans MIBK. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.

❖ **Variation de la constante de temps de gonflement :**

La variation de la constante de temps de gonflement  $\tau_s$  en fonction du taux massique du co-monomère, lauryl acrylate (% LA) est illustrée sur la figure **IV.12**. Les courbes ont une forme linéaire. Ce tracé linéaire peut être exprimé pour les systèmes : poly(PEA-co-LA)/THF, poly(PEA-co-LA)/toluène, poly(PEA-co-LA)/acétone et poly(PEA-co-LA)/MIBK, respectivement, par des équations **IV.6** à **IV.9**:

$$\tau_s = 24.8 C' \quad \text{IV.6}$$

$$\tau_s = 68.37 - 2.54 C' \quad \text{IV.7}$$

$$\tau_s = 36.2 C' \quad \text{IV.8}$$

$$\tau_s = 173.96 - 7.54 C' \quad \text{IV.9}$$

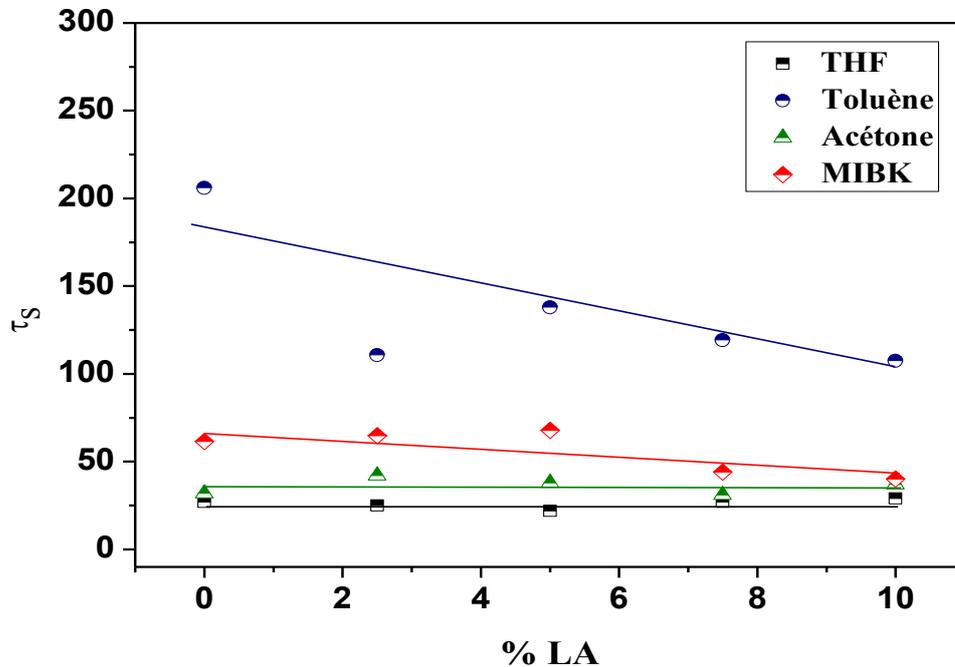
Où  $C'$  représente le taux du co-monomère (% LA).

Comme auparavant, on note que les valeurs de la constante de temps de gonflement des systèmes gonflés dans le THF et dans l'acétone sont faibles devant ceux gonflés dans le toluène et dans le MIBK. Ces valeurs ne sont pas influencées par le taux de co-monomère LA dans le cas de THF et l'acétone contrairement aux cas de toluène et de MIBK où  $\tau_s$  montre une diminution avec l'augmentation du taux de LA. La diminution du paramètre  $\tau_s$  se traduit par l'accélération de l'absorption en diminuant la résistance à la perméation.

On constate que cette facilité de diffusion des molécules de solvants revient aux :

- changement géométrique des réseaux c.-à-d. un agrandissement aux niveaux des mailles. Ce grandissement peut s'expliquer par le fait que la structure des molécules de LA fait séparer et éloigner les monomères aromatiques constituant les réseaux polymères et par conséquent créer un espace libre plus grand, ce qui facilite la pénétration des solvants.
- changement structural et par conséquent l'interaction entre le solvant et le réseaux copolymère change.

- miscibilité pour le THF et l'acétone vis-à-vis du réseau du poly(PEA) est meilleurs par rapport aux toluène et MIBK.



**Figure IV.12 :** Variation de la constante de temps de gonflement ( $\tau_s$ ) en fonction de LA. Les lignes continues donnent l'allure des courbes.

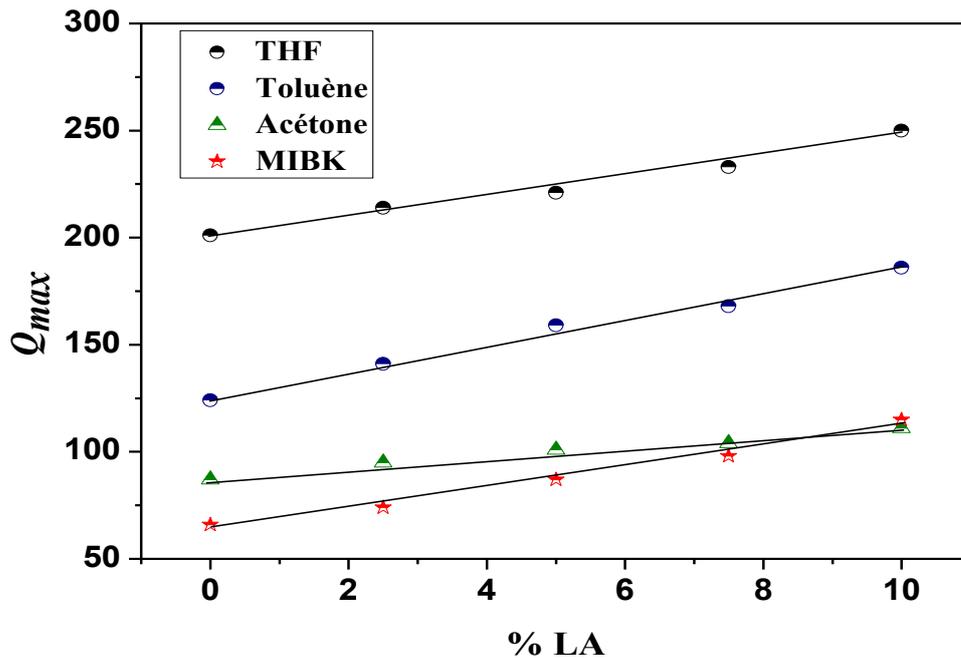
❖ **Variation de l'équilibre de gonflement :**

Le comportement de variation du degré de l'équilibre de gonflement en fonction du degré du comonomère (% LA) est illustré à la figure IV.13 Les équations IV.10-IV.13 expriment la relation linéaire trouvée entre le  $Q_{max}$  et le taux de comonomère (% LA) pour tous les systèmes.

L'équilibre de gonflement augmente proportionnellement avec le degré de comonomère lauryl acrylate (% LA). Cela est dû à l'augmentation de la mobilité interne, qui affecte l'élasticité des chaînes polymères; il est intéressant de noter que ces résultats ont été prouvés précédemment lors d'un examen de transition vitreuse, et une bonne corrélation est notée entre DSC et les résultats de gonflement.

On peut conclure dans cette partie que le gonflement n'est pas gouverné seulement par la différence de solubilité des solvants avec les réseaux mais aussi par la morphologie

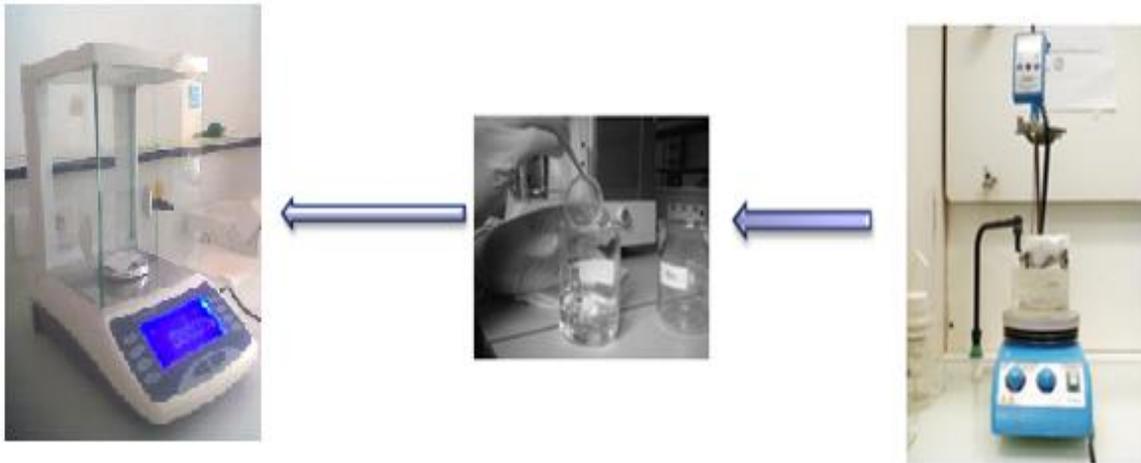
du réseau polymère lui-même, qui contrôle la propagation d'une molécule d'un site à l'autre et la flexibilité des chaînes de polymère nécessaires pour coopérer avec le mouvement. On peut s'attendre à ce que tous les facteurs morphologiques qui modifient soit la structure, soit la souplesse des chaînes polymères changent la diffusivité de la molécule.



**Figure IV.13 :** Degré d'équilibre de gonflement ( $Q_{max}$ ) en fonction (% HDDA). Les lignes continues donnent l'allure des courbes.

### IV.1.3 Influence de la température :

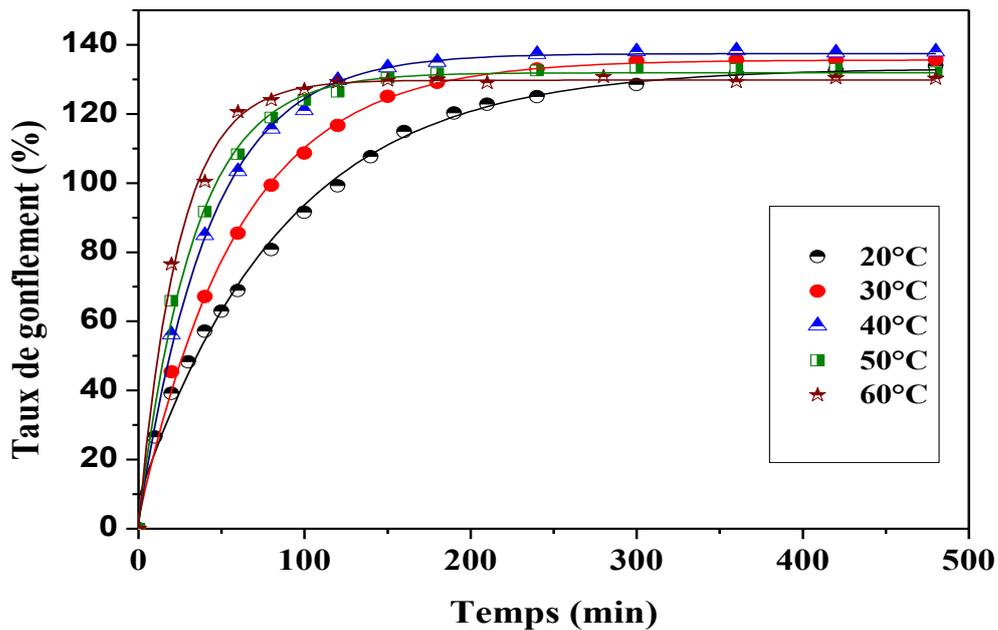
L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de gonflement a besoin de dispositif présenté sur la figure IV.14. Ce dispositif est constitué d'un bain marie et d'un thermostat numérique pour fixer la température à la valeur désirée. La pesée s'effectue à température ambiante.



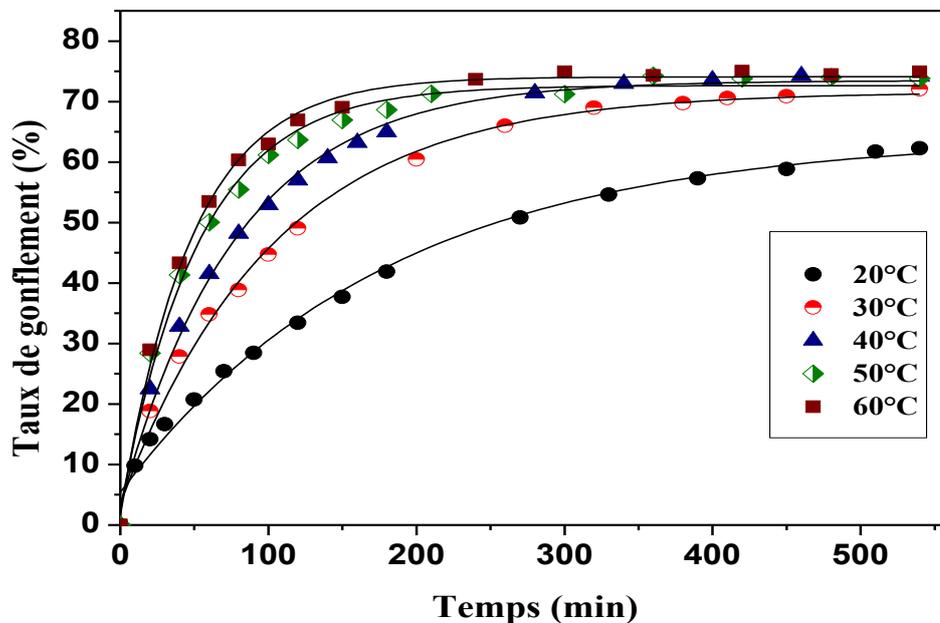
**Figure IV.14:** Protocole expérimental pour étudier l'influence de la température sur le cinétique de gonflement.

Les figures **IV.15** et **IV.16** montrent l'influence de la température sur la cinétique de gonflement du système poly(PEA/0.1% HDDA) gonflé dans le toluène et MIBK respectivement. Notant que la température influe légèrement le taux maximal de gonflement ( $Q_{max}$ ) dans le cas du système gonflé dans MIBK; cette influence n'est pas observable dans le cas du toluène. Cependant, ce paramètre a une influence sur la montée des courbes dans les deux cas, c-à-d à des températures plus élevées, l'équilibre est atteint plus tôt qu'à la température ambiante. On note aussi un bon accord entre les résultats théoriques à ceux obtenus par expérience.

L'effet de la température sur le gonflement du réseau poly(PEA) dans le THF et l'acétone est défavorable à cause de la difficulté de manipulation avec ces deux solvants qui sont volatils et s'évaporent rapidement en fonction de la température ainsi que les pastilles subissent une forte dégradation lors d'une faible augmentation de température dans le cas de THF.



**Figure IV.15:** Effet thermique sur la cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA/ 0.1% HDDA) dans le toluène. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.



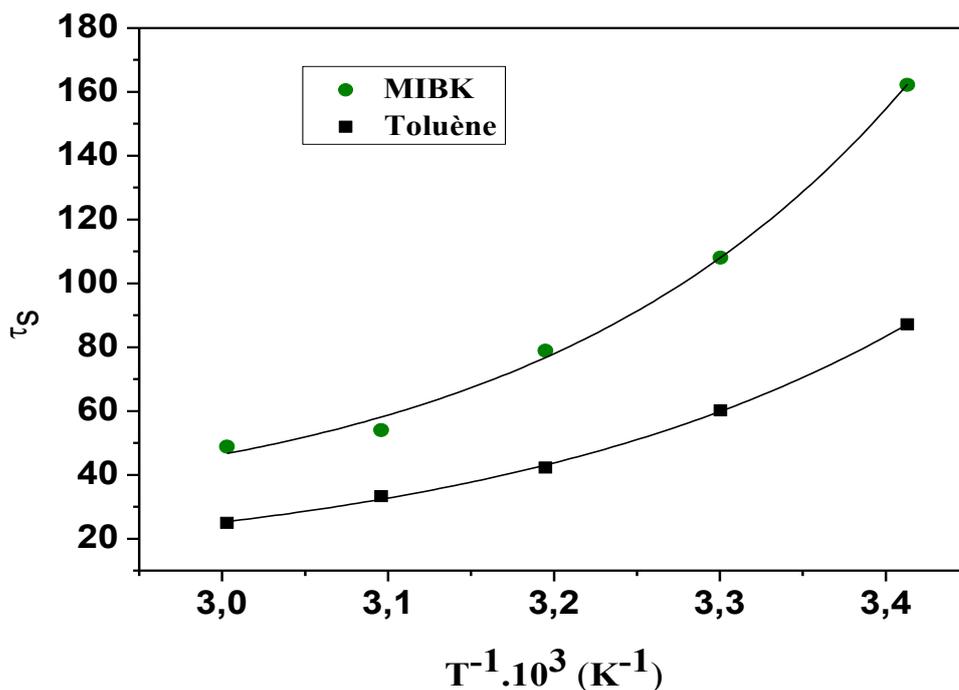
**Figure IV.16:** Effet thermique sur la cinétique de gonflement des réseaux poly(PEA/ 0.1% HDDA) dans le MIBK. Les courbes en trait continu (-) représentent les courbes théoriques (fit) à partir de l'équation I.35.

**✚ Variation de la constante de temps de gonflement :**

La variation de la constante de temps de gonflement avec la température est illustrée sur la figure IV.17. Le comportement de la variation de la constante de temps de gonflement  $\tau_s$  en fonction de la température pour les deux systèmes (poly(PEA/0.1% HDDA) /toluène et poly(PEA/0.1% HDDA)/MIBK) semble suivre la loi exponentielle d'Arrhenius, exprimée dans l'équation IV.11:

$$\tau_s = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{IV.11}$$

Où  $\tau_0$  est une constante donnée et  $E_a$  est l'énergie d'activation de mouvement des chaînes, dont les valeurs sont respectivement de 30,45 kJ mol<sup>-1</sup> et 48,33 kJ mol<sup>-1</sup> pour le toluène et le MIBK.



**Figure IV.17 :** Variation de la constante de temps de gonflement en fonction de la température. Les lignes continues donnent l'allure des courbes.

**IV.1.3.1 Détermination des diagrammes de phases :**

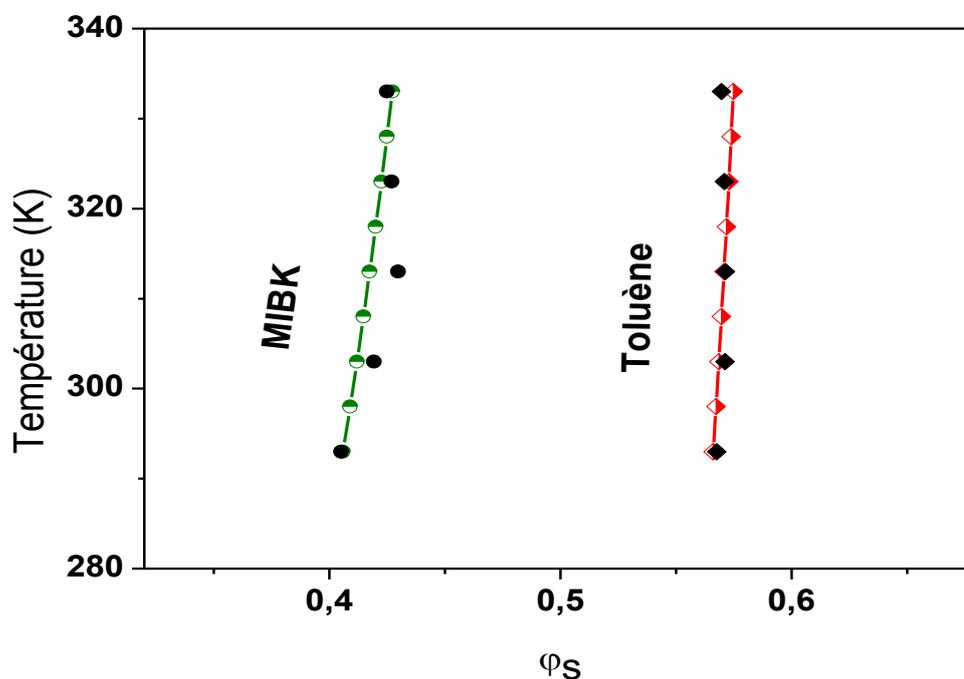
Les diagrammes de phase expérimentaux sont représentés dans le cas de l'équilibre thermodynamique. Chaque point de la courbe correspond aux valeurs du plateau

(maximum de gonflement) des courbes de cinétique de gonflement. Nous considérons toujours le réseau flexible poly(PEA/ 0.1% HDDA) gonflé dans différents solvants.

La figure **IV.18** illustre les variations de la température en fonction de la fraction massique du solvant définie comme suit :

$$\varphi_s = \tau / (\tau + 1) \quad \text{IV.12}$$

Où le taux de gonflement  $\tau$  est donné par la relation **IV.1**:



**Figure IV.18** : Diagrammes de phases des systèmes poly(PEA/0.1%HDDA).

La figure **IV.18** montre que, dans la région droite de chaque courbe, le réseau n'a pas encore atteint sa saturation, c'est à dire le maximum de gonflement. Dans la région gauche du graphe, le réseau se trouve à son état d'équilibre thermodynamique. Cette zone correspond à l'excès de solvant.

Le diagramme de phase du réseau poly(PEA/0.1% HDDA), gonflé dans le toluène, est représenté par une droite verticale montrant la non-dépendance avec la température tandis que celui gonflé dans le MIBK n'est pas linéaire, en effet, on observe une légère dépendance de la température correspondant à une faible miscibilité polymère/solvant.

Les diagrammes de phases théoriques sont représentés par des lignes continues. Ces diagrammes sont obtenus en se basant sur l'équation de Flory-Rehner décrite dans le chapitre I, on prend en considération les paramètres d'élasticités proposés par Pétrovic et al, qui tient compte de la fonctionnalité  $f$  du monomère et de la fraction volumique du polymère.

$$F^i = \frac{3\alpha\varphi_0^{2/3}}{2N_c} \left[ \varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta\varphi_2}{N_c} \ln(\varphi_2) + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad \text{IV.13}$$

Tel que :

$$\alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_2}{f} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2\varphi_2}{f} \quad \text{IV.14}$$

Et

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad \text{IV.15}$$

Les valeurs de  $A$  et  $B$  sont indiquées sur le tableau **IV.2**.

Les diagrammes de phases calculés à partir du modèle théorique montrent une bonne corrélation avec les diagrammes de phases expérimentaux.

**Tableau IV.2 :** Valeurs des paramètres de  $A$  et  $B$  obtenus lors de l'ajustement des résultats expérimentaux.

Solvant	A	B
Toluène	<b>-21.4</b>	<b>2800</b>
MIBK	<b>-17</b>	<b>1750</b>

#### IV.1.3.2 Enthalpie d'absorption ( $\Delta H$ ) et entropie d'absorption ( $\Delta S$ ) [2-3] :

Afin de calculer la chaleur d'absorption,  $\Delta H$ , on a calculé la constante d'absorption d'équilibre  $K_0$ , à partir de considérations sur le processus d'équilibre se produisant dans la phase liquide à température et pression constantes.

$$K_0 = \frac{\text{masse de solvant absorbée}}{\text{masse du réseau polymère à l'état sec}} \quad \text{IV.16}$$

Ainsi, en réalisant les relations entre  $K_0$  et diverses quantités thermodynamiques, on peut calculer le changement d'enthalpie (c'est-à-dire la chaleur d'absorption),  $\Delta H$ , et le changement d'entropie d'absorption  $\Delta S$ , en utilisant la relation de Van 't Hoff [4].

$$\log K_0 = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad \text{IV.17}$$

En supposant que  $\Delta H$  et  $\Delta S$  restent constants au cours de l'intervalle de température étudié (20-60 °C), un graphique de  $\log K$ , en fonction de  $1/T$ , comme montré sur la figure **IV.13**, est linéaire à partir duquel  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont obtenus de l'intersection et de la pente, respectivement. Ces résultats sont inclus dans le tableau **IV.3**.

$\Delta H$  est un paramètre enthalpique impliquant des contributions de la loi de Henry, qui est nécessaire pour la formation d'un site et la dissolution de l'espèce dans ce site (la formation du site implique une contribution endothermique [5]). Il implique également la contribution du mécanisme d'absorption de remplissage de pores de Langmuir, auquel cas le site existe déjà dans la matrice polymère et l'absorption par remplissage de trous donne une chaleur exothermique d'absorption. Les valeurs positives de  $\Delta H$  obtenues pour les deux solvants suggèrent que l'absorption dans ce cas est dominée par le mode de Henry avec des contributions endothermiques. Cependant, les valeurs  $\Delta S$  sont positives.

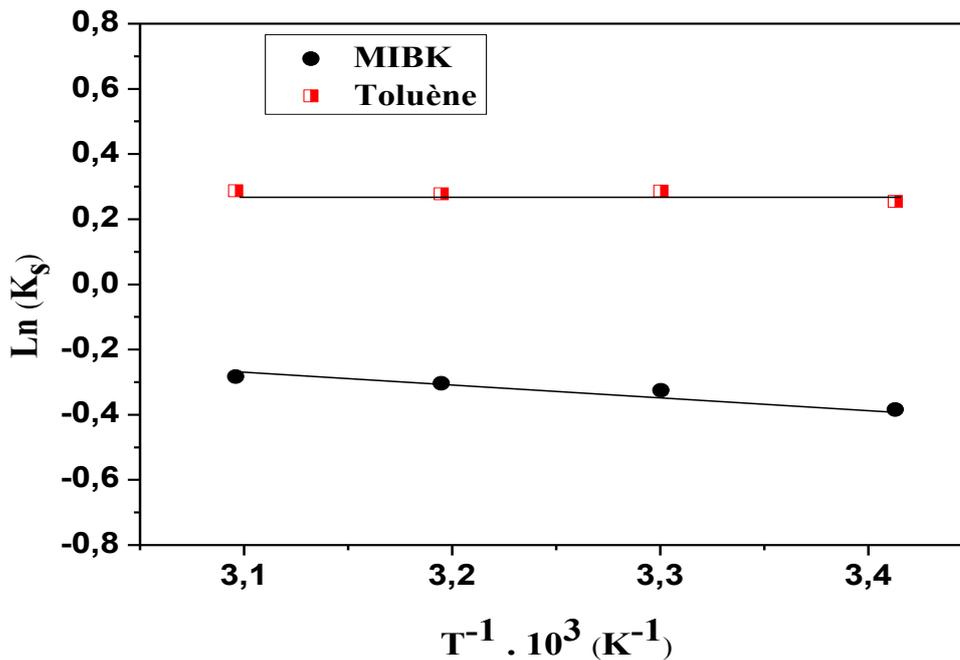


Figure IV.19: Courbes de Van't Hoff de  $\log K$  en fonction de  $1/T$ . Les lignes continues donnent l'allure des courbes.

Tableau IV.3: Valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$  du processus de gonflement.

Solvant	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Toluène	0.32	6.2936	-1.4
MIBK	5.93	13.06	2.36

### IV.1.3.3 Énergie libre de gonflement de Gibbs ( $\Delta G$ ) :

Le changement de  $\Delta G$  a été obtenu en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{IV.18}$$

Où  $T$  est la température en Kelvin. Les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  précédemment déterminées et les valeurs calculées de  $\Delta G$  sont également indiquées dans le tableau IV.3.

L'énergie standard d'absorption de Gibbs,  $\Delta G$ , est positive à 20 °C pour le système poly(PEA)/ MIBK ce qui était une indication du non spontanéité de la solubilité de mélange. En revanche la valeur négative de  $\Delta G$  du système poly(PEA)/toluène indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus de gonflement

#### IV.2 Etude de la cinétique de dégonflement :

Une fois atteint son équilibre de gonflement, le réseau polymère est mis à l'air libre pour que le processus inverse s'effectue, où, à cette fois-ci les molécules de solvants vont diffuser vers l'extérieur à l'état gazeux. Le processus de dégonflement est schématisé dans la figure IV.20.

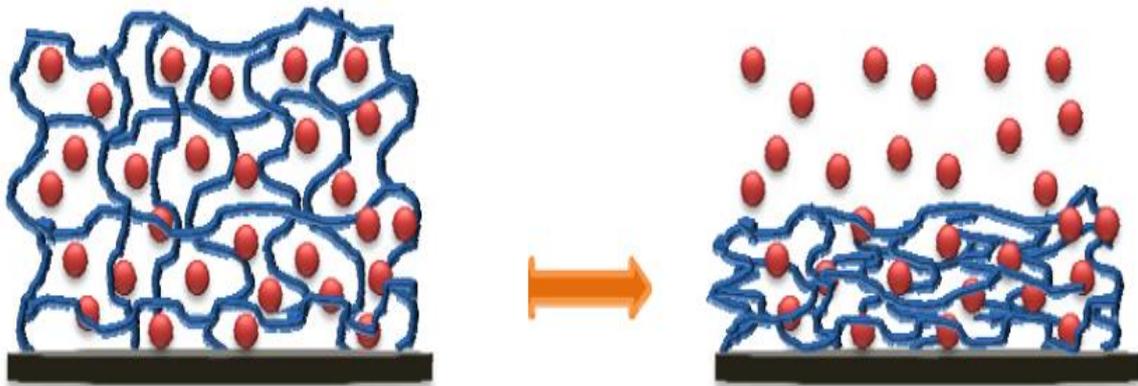


Figure IV.20: Schéma représentant le processus de dégonflement.

##### IV.2.1 Influence de la nature de solvant :

La figure IV.21 présente la cinétique de dégonflement des réseaux poly(PEA/0.1% HDDA) gonflés dans différents solvants.

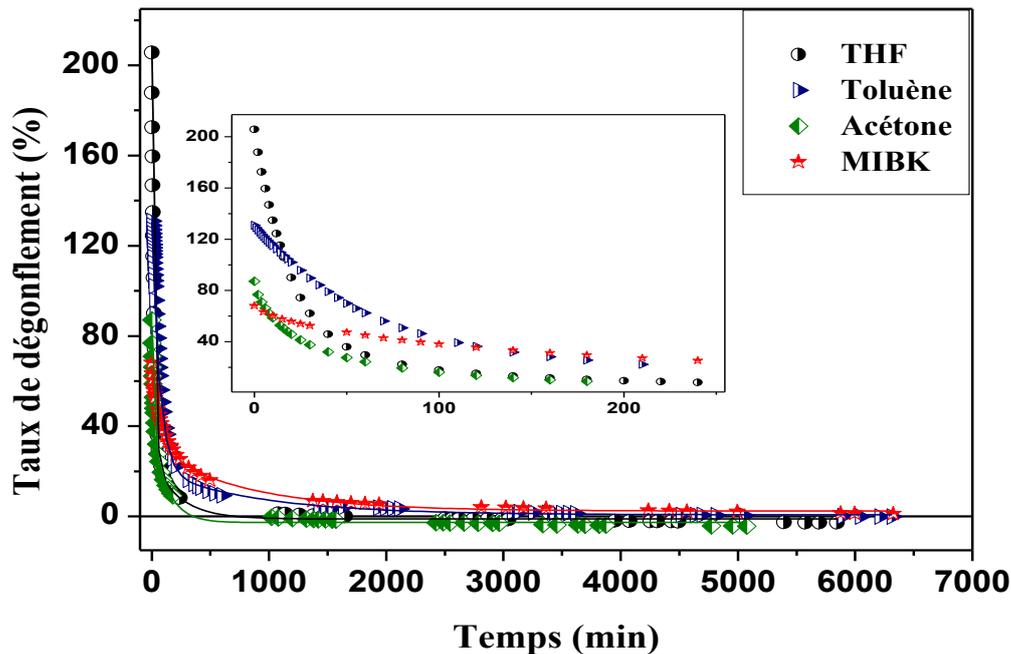


Figure IV.21: Cinétique de dégonflement des réseaux de poly(PEA/0.1% HDDA) à température ambiante et pour différents solvants.

Tout comme dans le cas de gonflement, les courbes de dégonflement montrent une cinétique similaire en forme mais différente en valeurs et vitesse de dégonflement.

La figure IV.21 représente les courbes de la cinétique de dégonflement des réseaux polymères gonflés dans différents solvants. On peut voir que les quantités de solvant absorbées par les gels diminuaient rapidement lors du dégonflement initial (environ 70% de perte de masse) dans un temps très court (échelles de temps de la minute), ensuite il ralentit sa vitesse (les échelles de temps d'heures) jusqu'à l'atteinte finalement des quantités d'équilibre qui correspondent à la masse initiale du réseau à l'état sec et parfois légèrement inférieure à la masse initiale et ce n'est pas étonnant car cette faible quantité de masse perdue représente les monomères résiduels qui n'entrent pas dans la réaction de polymérisation et donc du solvant qui les fait sortir lors du dégonflement.

On constate que les allures montrent un bon accord avec l'équation (IV.19) qui comprend deux fonctions exponentielles de sorte que la première fonction

exponentielle décrit la première partie de dégonflement (partie rapide) alors que la deuxième correspond à la partie où le dégonflement devient plus lent.

$$Q(t) = Q_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{d1}}\right) + Q_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{d2}}\right) \quad \text{IV.19}$$

$Q_1$  et  $Q_2$  sont les amplitudes de dégonflement de chaque étape, et  $\tau_{d1}$  et  $\tau_{d2}$  sont les constantes de temps de dégonflement.

Les valeurs  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\tau_{d1}$  et  $\tau_{d2}$  pour chaque système sont indiquées dans le tableau (IV.4).

**Tableau IV.4** : Valeurs des paramètres de dégonflement.

	$Q_1$	$Q_2$	$\tau_{d1}$	$\tau_{d2}$
THF	<b>180.06</b>	<b>26.82</b>	<b>20.26</b>	<b>227.25</b>
Toluène	<b>109.99</b>	<b>19.25</b>	<b>65.49</b>	<b>895.36</b>
Acétone	<b>43.61</b>	<b>43.49</b>	<b>14.15</b>	<b>126.5</b>
MIBK	<b>35.13</b>	<b>27.49</b>	<b>27.49</b>	<b>806.03</b>

Les figures III.22 à III.25 présentent chaque dégonflement individuel, ainsi qu'une superposition entre les courbes de gonflement et dégonflement pendant les 500 premières minutes. Les courbes de gonflement et celles correspondantes de dégonflement pour chaque solvant montrent des allures exponentielles asymétriques. Ceci n'est pas étonnant puisque le gonflement atteint son équilibre dans un temps plus court par rapport au dégonflement qui dure plus longtemps (parfois des jours) pour atteindre son équilibre.

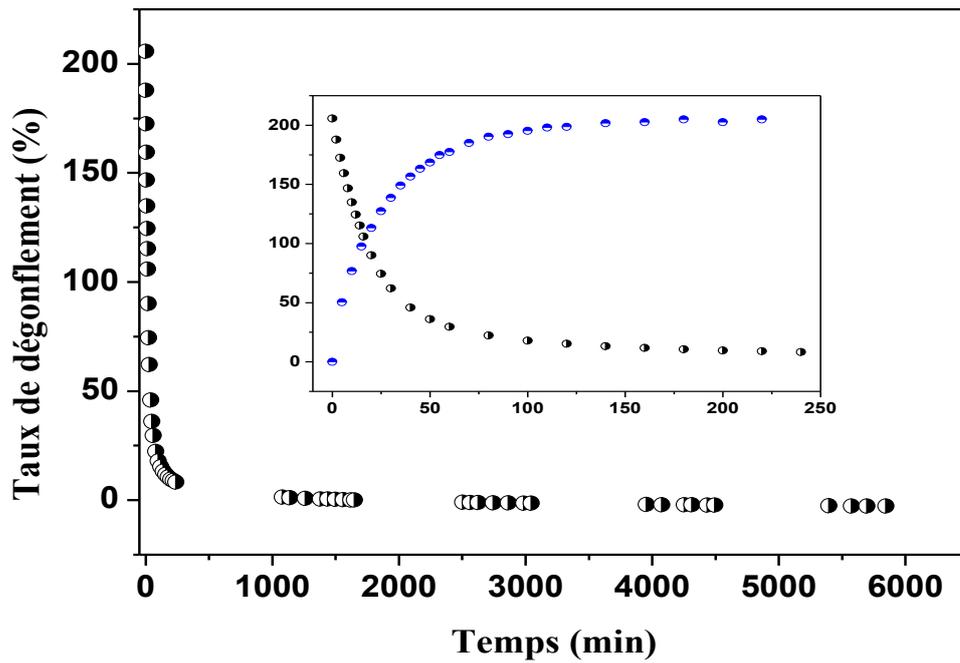


Figure IV.22: Comportement de dégonflement du réseau de poly(PEA/0.1% HDDA), gonflé dans le THF, en fonction du temps, à température ambiante.

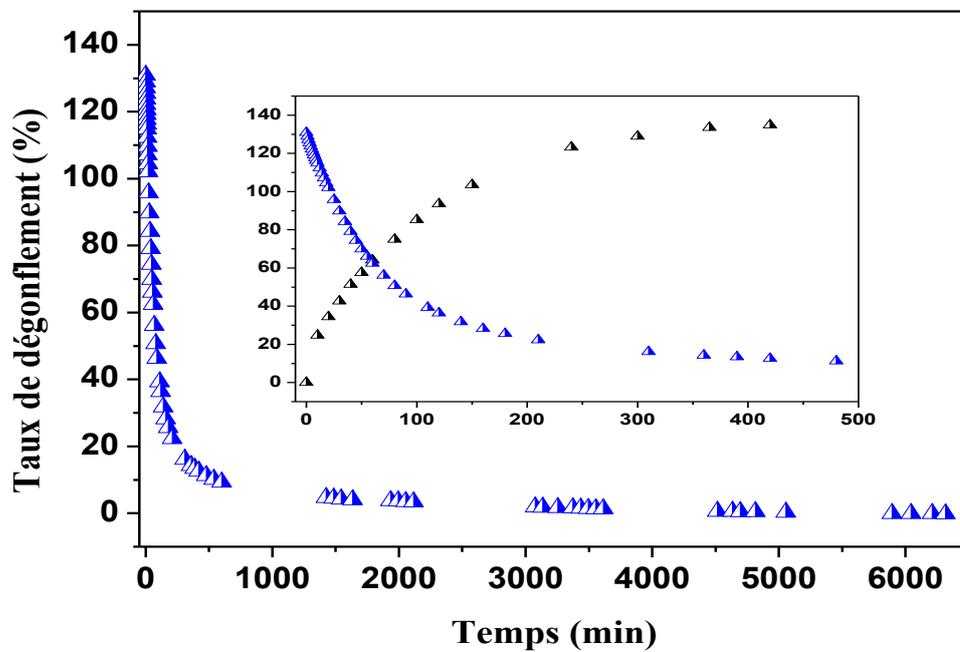


Figure IV.23: Comportement de dégonflement du réseau de poly(PEA/0.1% HDDA), gonflé dans le toluène, en fonction du temps, à température ambiante.

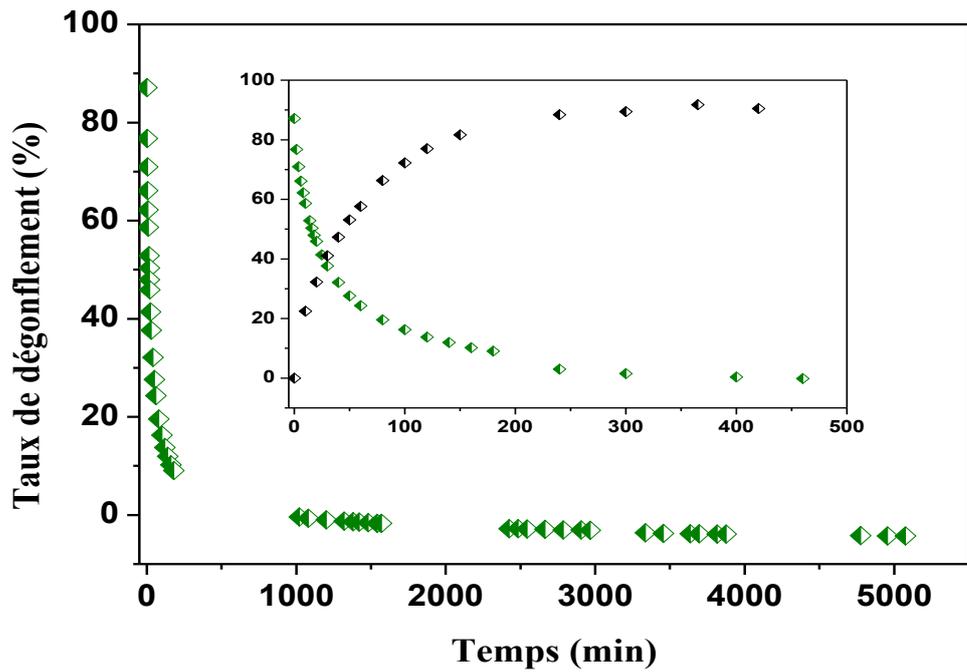


Figure IV.24: Comportement de dégonflement du réseau de poly(PEA/0.1% HDDA), gonflé dans l'acétone, en fonction du temps, à température ambiante.

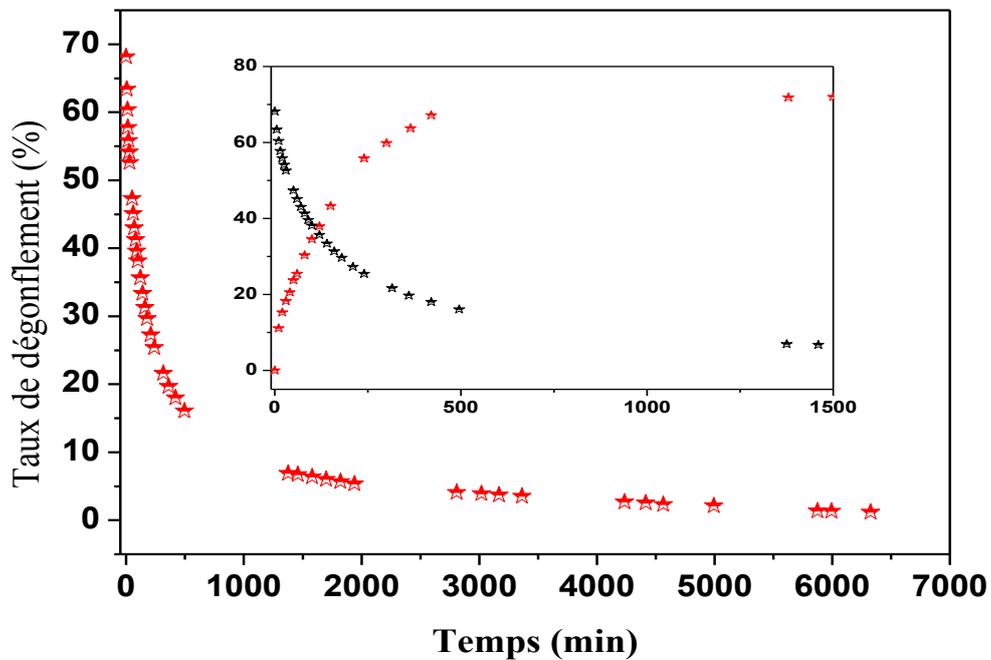


Figure IV.25: Comportement de dégonflement du réseau de poly(PEA/0.1% HDDA), gonflé dans le MIBK, en fonction du temps, à température ambiante.

### **IV.2.2 Etude de la morphologie des réseaux lors de dégonflement :**

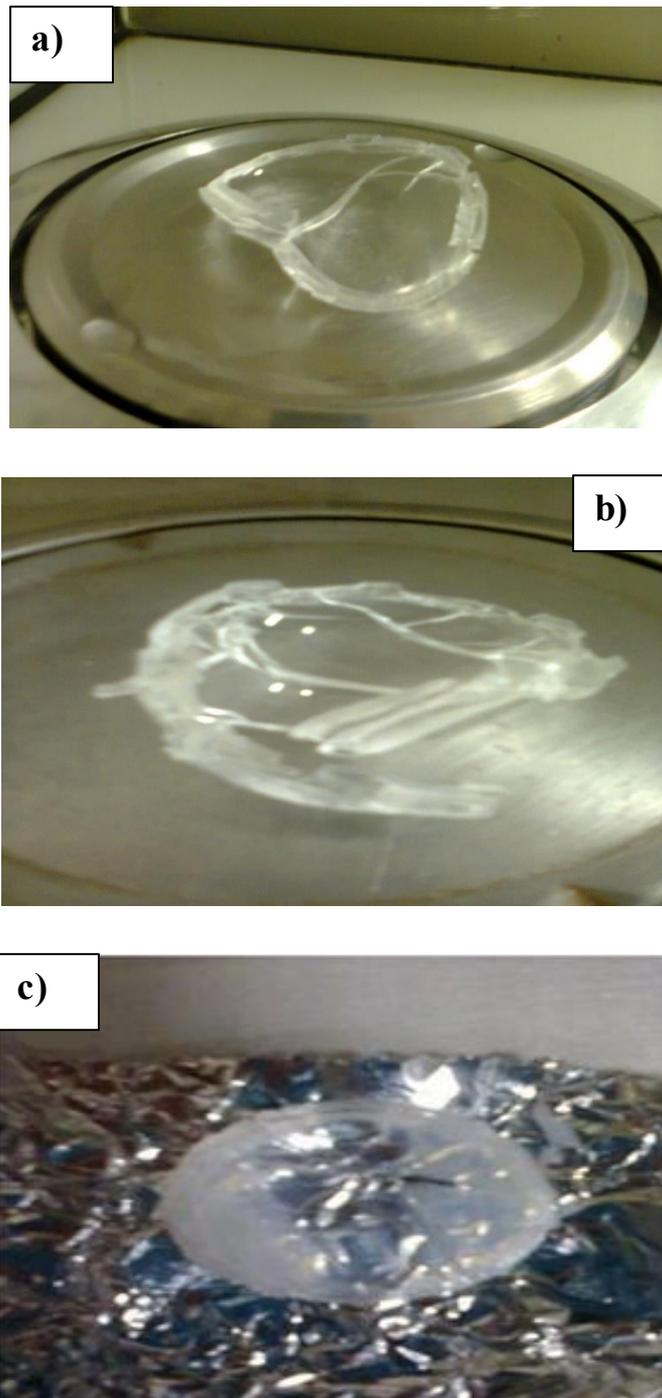
Les réseaux polymères changent de la morphologie et montrent des déformations remarquables lors de dégonflement. La première observation qu'on peut remarquer est la concavité des pastilles vers la direction de l'évaporation accompagnée par l'apparition des fissures dès les premières minutes de dégonflement qui augmentent avec le temps tel qu'il est montré sur les figures **IV.26.a** (début de dégonflement) et **IV.26.b** (après quelques minutes). Un changement de couleur peut apparait aussi pendant le dégonflement, où les réseaux deviennent opaques, mais cette opacité commence à disparaître à la fin du dégonflement (figure **IV.26.c**)

G. W. Scherer a pu, dans une série de publications sur le dégonflement des gels polymères [6-10], donner des explications physiques soutenues par une modélisation mathématique à ces phénomènes observés.

Les pastilles déposées sur une surface plane sèchent par évaporation d'un seul côté. Elles deviennent initialement concaves vers la direction d'évaporation et puis tendent à revenir à leurs états initiaux. La concavité résulte de la faible perméabilité du gel au liquide interstitiel car la surface supérieure se contracte le plus rapidement, puisqu'elle expulse le plus facilement le liquide. Ensuite, la surface supérieure sèche se contracte plus lentement que l'intérieur humide, et les pastilles tendent à devenir concaves.

Lorsque le liquide s'évapore d'un gel, les capillaires remplis par ce liquide sont remplacés par l'air. Comme l'énergie de l'interface solide-vapeur est supérieure à l'énergie de l'interface solide-liquide, le liquide a tendance à s'écouler pour couvrir la surface exposée. Lorsque le liquide s'étire vers l'avant, une contrainte de traction se développe dans le liquide et des contraintes de compression sont imposées à la phase solide. A l'équilibre, l'énergie de déformation élastique stockée dans les phases liquide et solide équilibre l'énergie de surface acquise en remplaçant l'interface solide-vapeur par une interface solide-liquide.

Comme la phase solide se contracte d'abord sur la surface extérieure, des fissures peuvent se produire. Cela peut sembler étrange, car la contraction est provoquée par les contraintes de compression dans la phase solide. Cependant, la tension résulte de la



**Figure IV.26:** Morphologie des pastilles gonflées dans le THF lors de dégonflement a) concavité, b) fissure et c) changement de couleur.

contrainte relative (ou différentielle) dans un corps. Si une région se contracte plus que la région voisine, elle connaîtra des tensions. Si un défaut est présent, il se propagera, car il permet au matériau de chaque côté de la faille de se contracter plus librement. Par exemple, considérons une plaque de matériau poreux qui sèche par évaporation. La

surface extérieure a tendance à se contracter plus vite que le plan médian du gel, à cause de la plus grande pression dans le liquide près de la surface. S'il y a une fissure qui est perpendiculaire à la surface de la plaque, elle s'ouvrira lorsque le matériau de chaque côté se contractera. Cela reflète la contrainte de traction causée par la contraction différentielle. Dans les matériaux poreux, un gradient de pression dans le liquide provoque une contraction différentielle de la phase solide, ce qui entraîne une contrainte.

L'évaporation rapide de la couche supérieure crée une hétérogénéité à l'ensemble du gel (remplissage des cavités) ce qui conduit à l'apparition d'une couleur blanche. Cette couleur disparaît au fur et à mesure car l'homogénéité revient à nouveau lorsque la totalité du liquide est éliminée du gel.

**Références bibliographiques :**

- [1] N. E. Schlotter and P. Y. Furlan, *J. Polymer*, **33**, 3323-3342, (1992)
- [2] M. T. Ramesan, *J. Elastomer Plast*, **46**, 303-324, (2014)
- [3] S. Karakuş, S. Şişmanoğlu, G. Akdut, Ö. Ürk, E. T. T. Şişmanoğlu, A. Kilislioğlu, *J. Chem Soc Pak*, **39**, 17-24, (2017)
- [4] U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, *J. Chem. Eng*, **35**, 298-303, (1990)
- [5] J. T. Bamgbose, A. A. Bamigbade, S. Adewuyi, E. O. Dare, A. A. Lasisi, A. N. Njah, *J. Chem. Chem. Eng*, **6**, 272-283, (2012)
- [6] G. W. Scherer, *MRS Proceedings*, **73**, 225-230, (1986)
- [7] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **92**, 375-382, (1987)
- [8] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **92**, 122-144, (1987)
- [9] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, 83-100, (1987)
- [10] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **92**, 375-382, (1987)

---

## *Conclusion et Perspectives*

---

---

Notre travail de recherche présenté dans ce manuscrit tente à contribuer à une meilleure compréhension des propriétés physiques et thermophysiques des réseaux de polymères à base des monomères acryliques.

Cette étude a été consacrée dans un premier temps à l'élaboration des réseaux polymères chimiquement réticulés pour différentes structures chimiques. Nous avons réalisé ces synthèses par la voie photo-chimique en polymérisant les formulations réactives par rayonnement ultraviolet (UV). Nous avons poursuivi cette étape d'élaboration par la caractérisation de ces matériaux élaborés par différentes techniques physique et physico-chimique (calorimétrie (DSC) et optique). L'étude de la variation de ces paramètres en fonction du taux de réticulation montre que ce dernier a une influence sur la température de transition vitreuse et sur l'indice de réfraction. Le comportement de ces deux paramètres ( $T_g$ ,  $n$ ) est similaire et montre un comportement exponentiel. Cette observation nous amène à penser qu'il existe une relation entre les deux propriétés mais plus de travail est nécessaire pour confirmer cette remarque. Le degré de réticulation n'a aucune influence sur la température de dégradation thermique. Les résultats obtenus avec les modèles empiriques d'Askadskii sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement pour le cas des températures de transition vitreuse et de la dégradation thermique, tandis que le calcul de l'indice de réfraction montre que ce dernier n'est pas affecté par le degré de réticulation qui n'est pas le cas dans l'expérimental. Dans l'ensemble, la comparaison entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux est acceptable, même la différence entre les résultats est dans la norme et d'autres expériences seront faites à l'avenir.

Le comportement de gonflement du poly(PEA) réticulé est étudié en fonction de différents paramètres. Dans un premier temps on a étudié l'effet de la nature de solvant sur la cinétique de gonflement, l'analyse quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a suggéré que le THF est un bon solvant tandis que le toluène est un solvant moyen alors que l'acétone et le MIBK sont classés comme des mauvais solvants. Ce résultat montre un bon accord avec ce qu'on a obtenu théoriquement par le calcul du paramètre de solubilité à l'aide du modèle Hoftyzer et Van Krevelen HVK.

---

Le deuxième paramètre étudié est l'influence de la structure du réseau lui-même. Pour cet égard, l'architecture des polymères a été modifiée par deux paramètres, le degré de réticulation et le degré de copolymérisation, le premier paramètre a été augmenté par l'augmentation de la quantité de l'agent réticulant (HDDA), alors que la copolymérisation a été réalisée par l'introduction d'un autre monomère, nommé lauryl acrylate (LA). L'analyse de cette étude a été faite à l'aide de modèle viscoélastique de Voigt. Ce modèle est caractérisé par deux paramètres, le premier paramètre du modèle est censé représenter la résistance à l'expansion du réseau polymère dans l'absorbant, et le deuxième paramètre représente la résistance à la diffusion de solvant. On a trouvé pour tous les systèmes que la résistance à l'expansion augmente à mesure que le taux de réticulation augmente. La variation du deuxième paramètre en fonction du taux de réticulation nous informe que les systèmes gonflés dans le THF et l'acétone ne résistent pas beaucoup à la diffusion des solvants vers les réseaux et cette résistance garde sa valeur quel que soit la structure de polymères. En revanche les systèmes gonflés dans le toluène et MIBK montre une résistance à la diffusion très importante et cette résistance augmente proportionnellement avec l'augmentation du taux de réticulation. L'analyse par le modèle de Voigt montre que l'augmentation du co-monomère sert à diminuer la résistance de la dilatation des réseaux et par conséquent l'augmentation du taux de gonflement cette augmentation est prononçable dans le cas de toluène et de MIBK. Les informations obtenues par le deuxième paramètre montrent une accélération de la diffusion des molécules de toluène et de MIBK vers les matrices de polymères. Encore une fois on montre que la diffusion des solvants n'est pas affectée par la structure des réseaux de polymères gonflés dans l'acétone et dans le THF.

Une étude thermique est effectuée sur la cinétique de gonflement sur les systèmes gonflés dans le toluène et dans le MIBK montre que la température n'influe pas sur le taux de gonflement mais il a un effet sur la montée, pour atteindre le plateau (maximum gonflement). Cela signifie que la température sert à accélérer la diffusion des molécules de solvants. La variation de  $\tau_s$  en fonction de la température a une forme exponentielle qui correspond bien à la loi d'Arrhenius et à travers de cette loi on a déduit les valeurs de l'énergie d'activation de chaque système. Les diagrammes de phase des systèmes

---

poly(PEA/0.1% HDDA)/solvant qui sont déterminés expérimentalement et théoriquement à l'aide de la théorie de Flory-Rehner. Cette étude nous a permis également d'obtenir l'enthalpie et l'entropie de gonflement des systèmes à l'aide de la relation de Van't Hoff. Le calcul de l'énergie libre de Gibbs indique que  $\Delta G$ , est positive à 20 °C pour le système poly(PEA)/ MIBK ce qui est une indication de la non spontanéité de la solubilité de mélange. En revanche la valeur négative de  $\Delta G$  du système poly(PEA)/ Toluène indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus de gonflement.

L'étude de la cinétique de dégonflement est faite seulement en fonction de la nature du solvant. La cinétique de dégonflement est caractérisée par sa longue durée pour atteindre l'équilibre et on constate qu'elle est composée de deux étapes : la première étape consiste à une perte de masse considérable (environ 70 % de masse) dans un temps très court (échelles de temps de minute) suivi d'une deuxième étape où la perte de masse devient très lente sur les échelles de temps en heures.

Comme perspectives ;

- Sur l'axe expérimental on propose de projeter cette étude sur des réseaux polymère où le pourcentage de copolymère soit considérable ou bien de construire des réseaux polymère interpénétré.
- Une étude mécanique par DMA de ces réseaux est également nécessaires
- Sur le plan théorique on suggère d'appliquer la méthode statistique du plan d'expériences sur le cas de notre système, ainsi qu'une étude conformationnelle sur un modèle de réseaux et étudier les interactions avec les différents solvants.
- Chercher un domaine d'utilisation des produits obtenus.

### **Publications:**

- 1- "Determination of the  $T_g$ ,  $T_d$  and the refractive index ( $n$ ) of the poly(PEA) networks as function of the degree of crosslinking".  
Nouara Benmessaoud, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke, *Int. J. Sci. Res & Eng. Tech*, **8**, 13-18, (2019).
- 2- "Swelling and thermal behavior of a cross-linked polymer networks poly(2-phenoxyethyl acrylate): exploitation by the Voigt viscoelastic model"  
Nouara Benmessaoud, Salah Hamri, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke.  
*Polymer Bulletin* **00**: 1-22, (2019) <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03040-2>.

### **Communications:**

- 1- « Diagramme de phases de mélanges de matériaux polymères et de solvants isotropes ». Journée des doctorants de l'UMET, **Lille 1, France**. 19 janvier **2016**.  
Nouara Benmessaoud, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke  
*Communication par affiche* :
- 2- « Etude de la cinétique de gonflement et de dégonflement de réseaux polymères acryliques à base d'un monomère phénylique ».   
Nouara Benmessaoud, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke  
*Communication par affiche* : Journées Nord-Ouest Européennes des jeunes chercheurs (JNOEJC), **villeneuve d'ascq, France**. 9-10 juin **2016**.
- 3- « Elaboration of a stimuli sensitive poly(2-phenoxy ethyl acrylate) crosslinked network UV cured –Swelling characterization in isotropic solvents ».   
Nouara Benmessaoud, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke  
*Communication orale* : 4<sup>ème</sup> conférence internationale des énergie renouvelables (CIER 2016), **Hmmamet-Tunisie**. 20-22 décembre **2016**.

- 4- « Determination of the  $T_g$ ,  $T_d$  and the refractive index ( $n$ ) of the poly(PEA) networks as function of the degree of crosslinking».

Nouara Benmessaoud, Tewfik Bouchaour, Ulrich Maschke

*Communication par affiche*: 6<sup>ème</sup> conférence internationale des énergie renouvelables (CIER 2018), **Hmmamet-Tunisie**. 18-22 décembre **2018**.



# Swelling and thermal behavior of a cross-linked polymer networks poly(2-phenoxyethyl acrylate): exploitation by the Voigt viscoelastic model

Nouara Benmessaoud<sup>1</sup> · Salah Hamri<sup>1,2</sup>  · Tewfik Bouchaour<sup>1</sup> · Ulrich Maschke<sup>3</sup>

Received: 17 July 2019 / Revised: 14 November 2019 / Accepted: 27 November 2019  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

## Abstract

The response-ability to the external and internal environmental condition qualifies the smart polymer material to be successfully applied in artificial muscle, drug delivery and water treatment. A three-dimensional polymer network based on the phenyl monomer, 2-phenoxy ethyl acrylate (PEA), was polymerized under ultraviolet (UV) radiation using the Darocur 1173 as an initiator of the polymerization reaction, and the 1,6-hexane-diol diacrylate (HDDA) as a chemical cross-linker. The analysis of the thermophysical properties of this elaborated polymeric material represents the main goal of the present work. The infrared spectroscopy (FTIR) and the dynamic scaling calorimetry (DSC) were used to examine, respectively, the vibration of the carbon double bond (C=C) and the glass transition temperature  $T_g$ . It is found that parameters, the rate of reticulation and monomer composition have a remarkable effect on the variation of  $T_g$ . The swelling behavior of the cross-linked poly(PEA/HDDA) was investigated; the effects of solvent nature, the degree of cross-linking, temperature and chemical structure have a significant influence on material swelling properties. The theoretical investigation based, especially on the Voigt model, Flory–Rehner theory and solubility approximation, permits to give much information about several parameters such as the swelling time constant, swelling equilibrium constant, solubility prediction, entropy and enthalpy. It ended interestingly that the Voigt model shows a good agreement with swelling experimental results.

**Keywords** Cross-linked network · UV photopolymerization · Glass transition temperature · Swelling · Voigt model

---

✉ Salah Hamri  
salah\_hamri@yahoo.fr

Extended author information available on the last page of the article

## Introduction

Intelligent material has a smart behavior toward the internal and external conditions such as temperature [1], pH of the medium [2], magnetic and electric field [3, 4]. The investigation of the intelligent comportment of such material was the principle motivation for many researchers and encourages them to invent mechanisms, techniques, experimental and theoretical tools [5, 6].

Among the experimental method, the swelling study permits to analyze the physical properties of substances [7, 8]. Material with swelling capacity can be used in numerous applications; in drug delivery, the polymer networks can be used to release a medicament after swelling in the stomach; pH in this application was considered as a stimulus [9]. In the oil and gas sector, swelling elastomers have been successfully deployed in zonal isolation where it is used to separate between unwanted and production zones, and this permits to avoid the mixing of redundant fluids. Furthermore, it can be applied to be a partial replacement of cement and to slim the down of wells [10]. It helps also to improve the volume of production and the recovery rate of hydrocarbons, thus reducing the impact on the environment. Additionally, the swelling polymer has been widely used for the cleanup of the water surface from organic solvents and petroleum waste [11–13].

The phenomenon of swelling of polymer networks is a classical subject of polymer science. Many years ago, Flory and Rehner [14] developed a theory of rubber elasticity, suggesting that the swelling equilibrium is reached when the osmotic pressure of small solvent molecules that promote swelling is balanced by the elastic forces at the cross-links opposing network strand extension. In 1978, Tanaka [15] discovered that polymer gels change volume discontinuously and reversibly in response to external environmental changes such as pH, temperature and solvent composition. Since the discovery of this phenomenon, the study of polymer gels has progressed rapidly. Recently, Kowalski et al. [16] studied the effect of the structure on the swelling properties of poly(acrylic acid) high methylated pectin hydrogels which are obtained by free radical polymerization/grafting reaction. It was found that the introduction of a small amount of pectin to the hydrogel increases the swelling capacity, but the further increase in pectin content causes a deterioration of these properties.

Idaat et al. [17] evaluated the effect of monomer sequence along the network chain of polymer gels on the swelling behavior by utilizing two gel synthetic methods, copolymerization and co-cross-linking. It was found that the swelling measurement of the obtained gels showed totally different behaviors between the copolymerization and the co-cross-linking gels.

Bendahma et al. [18] presented a study about the removal of eosin Y from water; the three-dimensional poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-designed poly(HEMA) was used as retention support. Uptake of water by swelling of hydrogel permits to the pollutant, eosin Y, to be well retained by the porous polymer network poly(HEMA).

In the present work, the polymer network based on an aromatic acrylic monomer was elaborated by the UV light curing technique with many advantages such

as the carries out at room temperature, no solvent required and time reduction. The difunctional monomer HDDA was used to cross-link the polymer chains which product a three-dimensional architecture of the elaborated polymer.

To our knowledge of the literature, there is no study of the swelling and determination of thermophysical properties peculiarly for the polymer networks poly(2-phenoxy ethyl acrylate)-designed poly(PEA). The monomer 2-phenoxy ethyl acrylate was chosen for several reasons: (a) the presence of the aromatic ring in its chemical structure ensures thermal stability which makes it possible to obtain a thermally stable polymer material. (b) The structure of this monomer also makes it possible to obtain flexible materials unlike other aromatic polymers such as polystyrene which has a rigid structure. (c) The presence of the acrylate function, very reactive, allows a good conversion rate by photopolymerization under UV radiation.

Polymer architecture was varied by two parameters, the degree of reticulation and the degree of copolymerization; the first parameter was increased by the increase in the HDDA cross-linker quantity, whereas the copolymerization was realized by the introduction of another monomer, named lauryl acrylate noted LA, as results, these parameters affected clearly the glass transition temperature  $T_g$ .

The kinetics of swelling of the poly(PEA) was investigated to examine the effect of solvent nature, two isotropic solvents, polar aliphatic and apolar aromatic, respectively, and toluene and MIBK were chosen to swell the polymer networks. It is found that toluene is a good solvent, whereas the MIBK is a bad solvent; this results due to the different chemical structures of solvents. Porosity was varied by the increase in the percentage of the difunctional monomer HDDA, consequently, a decrease in swelling in toluene and MIBK is noted, respectively, from 130 to 55% and from 68 to 30%. Chemical structure factor was varied by the introduction of the monomer LA that has a long linear chemical structure; it noted an increase in the swelling rate due to the basic chemical structure. The temperature was also varied; the phase diagram shows different behaviors in the case of the two previous solvents.

On the other hand, the Voigt viscoelastic model consists of applying stress, in parallel, on an elastic spring and a viscous damper, which associated, respectively, to the two resistances of the network expansion and molecule diffusion. This model is considered as the best known and the most often applied to model the creep and relaxation behavior of polymer, especially in the study of hydrogels [19–21]. It is successfully applied in the present work, for the swelling study of poly(PEA) networks in organic solvents.

The Voigt viscoelastic model allows for analyzing the present swelling results. In fact, theoretical parameters, the time swelling constant explain the diffusion of toluene/MIBK solvents and the equilibrium constant explains the plate obtained, many equations were proposed to explain the present experimental results, and it noted the good correlation between experimental and theoretical results.

## Experimental part

### Materials

The acrylic monomer used in this study is 2-phenoxy ethyl acrylate (PEA) that was provided, by Sigma-Aldrich. Lauryl acrylate (LA) (from RAHN AG). The cross-linking agent is 1,6-hexane-diol diacrylate (HDDA) (obtained from Cray Valley, France). The photopolymerization agent used is 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1 (Darocur 1173, from Ciba Geigy). The chemical structures of the different components are shown in Fig. 1. The two solvents used in this study are toluene and methyl isobutyl ketone MIBK purchased from Sigma-Aldrich.

### Sample preparation and FTIR examination

The elaboration of polymer networks was made by irradiating the mixtures of three basic components (monomer, cross-linker and photoinitiator) using a UV lamp (Philips TL08 type with a wavelength characteristic,  $\lambda = 365$  nm and intensity of  $I_0 = 1.5$  mW/cm<sup>2</sup>) in an inert atmosphere, created by a stream of nitrogen gas circulating in a quartz chamber that contains the sample holder (a cylindrical Teflon mold).

Fourier transform infrared FTIR spectra were recorded in the range of 4000–600 cm<sup>-1</sup> with PerkinElmer Frontier FTIR model spectrometer, in ATR mode, with a spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. The number of scans accumulated was 16.

The reagent solution was examined by FTIR, before and after polymerization. 20 min was the time of exposition under UV light, to achieve a quasi-complete conversion of monomers (98%) in the precursor system; however, Fig. 2 shows the quasi-total disappearance of the acrylate characteristic band (C=C) at 1635 cm<sup>-1</sup>. The cross-linked polymers networks obtained based on poly(PEA) and poly(PEA-co-LA) were flexible and optically transparent.

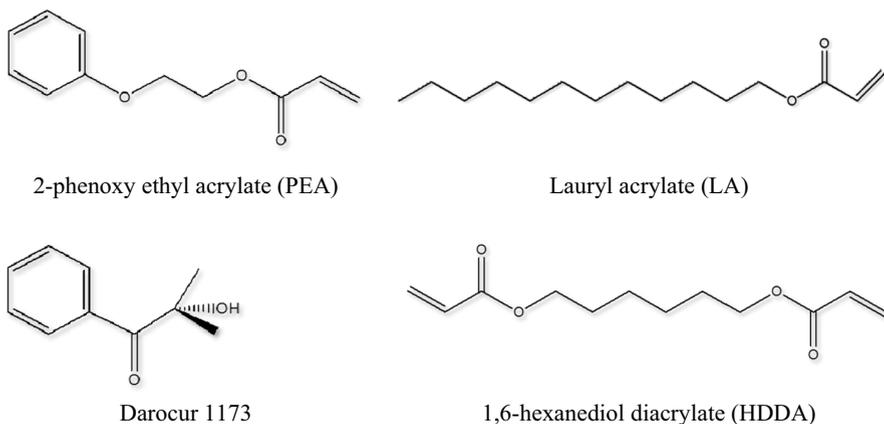


Fig. 1 Chemical structure of the components of the initial mixtures

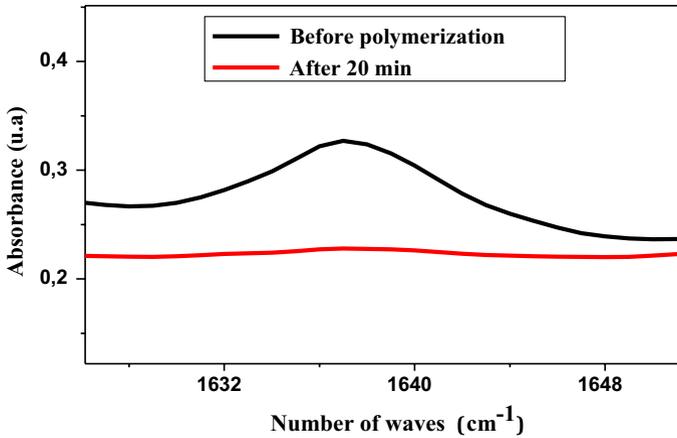


Fig. 2 Illustration of the disappearance of the characteristic band of acrylates (C=C) at  $1635\text{ cm}^{-1}$

### Differential scanning calorimetry DSC

The glass transition temperature and heat capacity were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a PerkinElmer Pyris Diamond DSC 8000 apparatus. Samples of about 5 mg were analyzed under nitrogen gas flow at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  from  $-72$  to  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Swelling measurements

To study the swelling kinetic behavior, a cylindrical sample was weighed and immersed in a different solvent at room temperature. The sample was taken out at regular intervals of time, wiped with a filter paper to remove the free liquid on the surface and then weighted. The degree of swelling is calculated from the following expression 1:

$$\tau (\%) = 100 \cdot (m_t - m_0 / m_0) \tag{1}$$

where  $\tau (\%)$  is the degree of swelling.  $m_t$  is the weight of the swollen network at time  $t$ .  $m_0$  is the weight of initially dried network.

### Theoretical part

The exploitation of the Voigt viscoelastic model allows analyzing efficiently the swelling kinetics results. The Flory–Rehner model permits to determine the phase diagrams of the polymer/solvent mixture.

The thermodynamic parameters especially, the enthalpy, entropy and free energy, were determined by van't Hoff's equation. The solubility calculation predicts the solubility of polymer networks in the chosen solvent.

## The Voigt model

The Voigt model is based on Eq. 2 which relates between swelling rate and two important parameters, the swelling time constant and the power parameter.

$$Q(t) = Q_{\max} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \right] \quad (2)$$

where  $Q(t)$  is the rate of swelling at time  $t$ .  $Q_{\max}$  called the power parameter which measures the resistance to the polymer network expansion and the equilibrium degree of swelling.  $\tau_s$  called the swelling time constant or rate parameter which measures the resistance to solvent diffusion.

## Solubility model

It is theoretically possible to predict, approximately the solubility of the polymer in a solvent, as expressed by Eq. 3:

$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (3)$$

where  $\delta_p$  is the solubility parameter of the polymer and  $\delta_s$  is that of the solvents calculated by the method of Hoftzyer and Van Krevelen (HVK) [22, 23] as it is expressed in Eq. 4. The units for these parameters are  $(\text{MPa})^{1/2}$ . The solubility parameter can be expressed according to the three solubility parameter:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4)$$

where  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  and  $\delta_h$  are the Hansen solubility parameters for the dispersion, polar and hydrogen bonding interactions, respectively, which can be estimated from the group contributions using Eqs. 5, 6 and 7:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d_i}}{V} \quad (5)$$

$$\delta_p = \frac{(\sum F_{p_i})^{1/2}}{V} \quad (6)$$

$$\delta_h = \left( \frac{\sum E_{h_i}}{V} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$F_{d_i}$  and  $F_{p_i}$  are, respectively, the molar attractant constants for the dispersive and polar components.  $E_{h_i}$  is the cohesion energy that describes the contribution of the hydrogen bond, and this parameter is calculated based on the Small method [24].  $V$  is the molar volume of the unit of material.

### Phase diagrams

The phase diagrams provide information on the thermodynamic stability of the coexistence phases as a function of temperature and composite. Experimentally, it can be obtained by plotting temperature versus solvent weight fraction ( $\varphi_s$ ) which can be calculated from Eq. 8:

$$\varphi_s = \tau / (\tau + 1) \tag{8}$$

The phase diagrams can be determined by means of the Flory–Rehner theory.

### Flory–Rehner theory

The main hypothesis of this theory is that the change in free energy consists of separable and additive quantities [25]. These are the free energy of mixing  $\Delta G_{\text{mix}}$  and the free energy of elastic strain  $\Delta G_{\text{el}}$  as expressed in Eq. 9:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{el}} \tag{9}$$

In order to determine the phase diagram, the chemical potential which can be obtained from the derivative of the free energy. The chemical potentials [26] of solvent and polymer noted, respectively,  $\mu_s$  and  $\mu_p$ , are defined on Eqs. 10 and 11 as follows:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_s} \right)_{n_p, P, T} \tag{10}$$

$$\mu_p = \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_p} \right)_{n_s, P, T} \tag{11}$$

where  $P$  is the pressure,  $T$  is the absolute temperature,  $n_s$  and  $n_p$  are numbers of molecules of solvent and polymers, respectively.

Equations 12 and 13 correspond to the chemical potentials of the solvent and the polymer, respectively, obtained from Eqs. 10 and 11:

$$\mu_s = k_B T n_s \left\{ \frac{\alpha}{N_C} \varphi_0^{2/3} \cdot \varphi_P^{1/3} - \frac{\beta \varphi_P}{N_C} + \frac{\varphi_P \ln \varphi_S}{n_s} + \chi \varphi_P^2 \right\} \tag{12}$$

$$\mu_p = k_B T \left\{ \frac{\alpha}{N_C} \varphi_0^{2/3} \cdot \varphi_P^{1/3} - \frac{\beta \varphi_P}{N_C} + \frac{\varphi_P \ln \varphi_S}{n_s} + \chi \varphi_P^2 + \frac{3\alpha \varphi_0}{2N_C} \left[ \frac{\varphi_P^{-2/3}}{3} - 1 \right] + \frac{\beta}{N_C} (1 + \ln \varphi_P) - \frac{1 + \ln \varphi_S}{n_s} + \chi (\varphi_S - \varphi_P) \right\} \tag{13}$$

where the elasticity parameters  $\alpha$  and  $\beta$  are obtained from Petrovic model, Eq. 14: [27]

$$\alpha = \frac{f - 2 + 2\varphi_p}{f} \quad \text{and} \quad \beta = \frac{2\varphi_p}{f} \quad (14)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  represent the network elasticity parameters.  $f$  being the functionality of the monomers.  $k_B$  is the Boltzmann constant.  $\varphi_S$  and  $\varphi_P$  represent, respectively, the volume fraction of the solvent and the polymer.  $N_c$  represents the average number of repetitive units at two consecutive cross-linking points.  $\varphi_0$  is the volume fraction of the polymer network in the reference state (dried network).  $\chi$  is the interaction parameter of Flory–Huggins.

### Thermodynamic quantities, $\Delta H$ , $\Delta S$ , $\Delta G$

In order to calculate the heat of absorption  $\Delta H$ , the equilibrium absorption constant  $K_s$  was calculated from considerations of the equilibrium process occurring in the liquid phase at constant temperature and pressure, as expressed on Eq. 15:

$$K_s = \frac{\text{mass of absorbed solvent}}{\text{mass of dried network polymer}} \quad (15)$$

Thus, by realizing the relations between  $K_s$  and various thermodynamic quantities, enthalpy  $\Delta H$  and entropy  $\Delta S$  can be calculated using Eq. 16 of van't Hoff [28].

$$\log K_s = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (16)$$

$\Delta G$  values were obtained using the expression 17:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

## Results and discussion

### Glass transition examination

To examine the glass transition temperature, two parameters will be varied, the degree of cross-linked and the degree of co-monomers.

### Influence of the degree of cross-linking

As shown in Fig. 3, the increase in the cross-linker percentage increases the glass transition temperature of a polymer matrix poly(PEA/HDDA). This effect can be explained in terms of the internal mobility of the system. Indeed, the presence of cross-linking points between the polymer chains reduces the overall mobility of the system. Thus, a reduction in the mobility of the molecules leads to an increase in the  $T_g$  because it requires more thermal energy to cause the movements of the polymer chains.

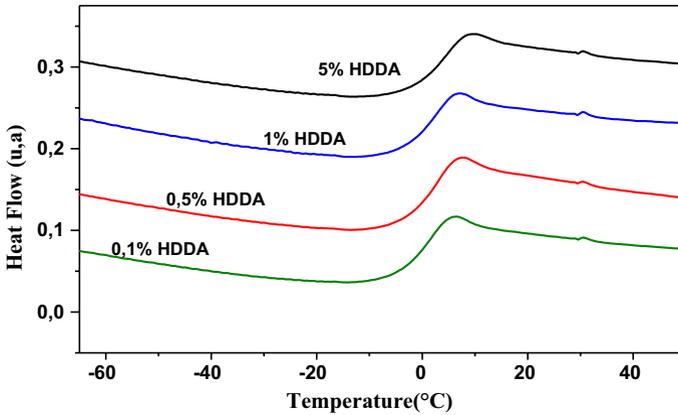


Fig. 3 DSC thermograms of polymer networks poly(PEA/HDDA)

On Fig. 4, the  $T_g$  increases as the degree of cross-linking increases and seems to be exponential. On Fig. 5, the evolution of the heat capacity  $\Delta C_p$  (related to the glass transition) as a function of the degree of cross-linking is presented. It appears that cross-linking has no significant influence on  $\Delta C_p$  which remains substantially constant.

**Influence of the degree of co-monomer**

Figure 6 represents the DSC thermograms of different copolymer networks (PEA-co-LA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA). The addition of LA monomer, from 0 to 10%, decreases the glass transition temperature  $T_g$ .

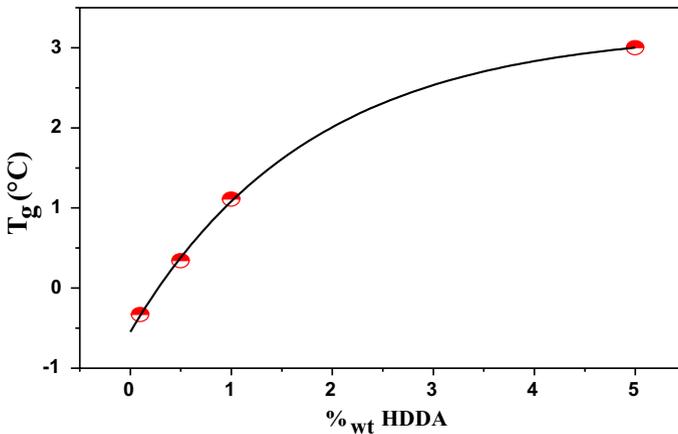


Fig. 4 Glass transition temperature  $T_g$  versus (%<sub>wt</sub> HDDA)

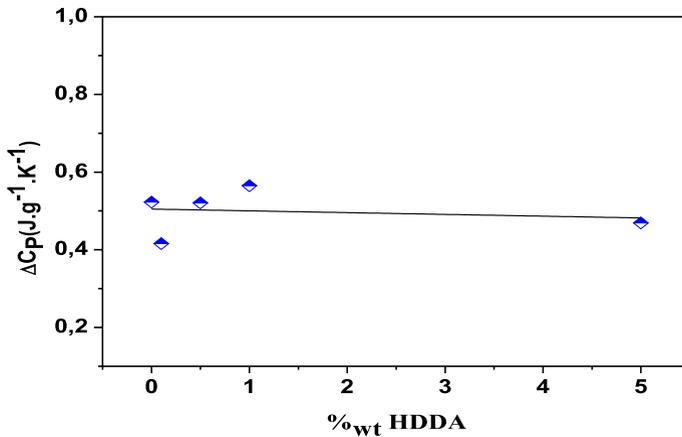


Fig. 5 Heat capacity  $\Delta C_p$  versus (%wt HDDA)

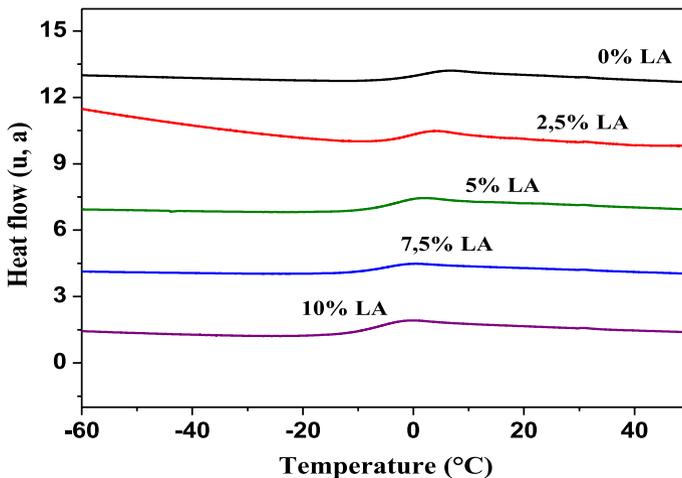


Fig. 6 DSC thermograms of poly(PEA-co-LA/0.1%wt HDDA) networks

Figure 7 shows a linear relationship between the glass transition temperature and the degree of lauryl acrylate (%wt LA). The static distribution of these aliphatic monomers, characterized by their long chains, makes the aromatic rings separate and away from those of monomers of PEA, which increases the internal mobility of the system and consequently the decrease in  $T_g$  values.

On Fig. 8, the heat capacity decreases slightly as the degree of co-monomer (%wt LA) increases.

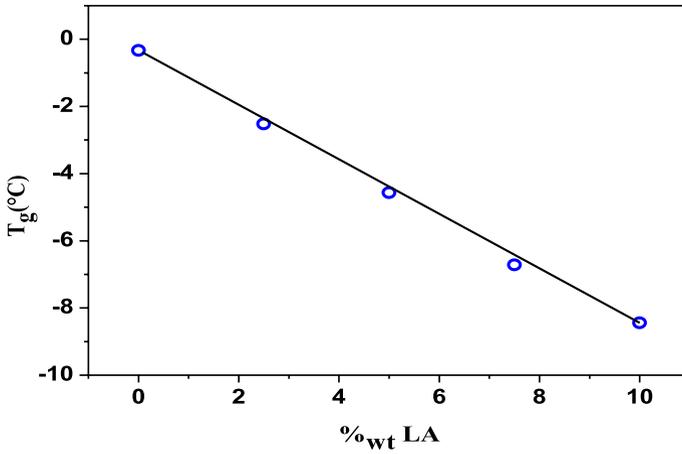


Fig. 7 Glass transition temperature  $T_g$  versus (%wt LA)

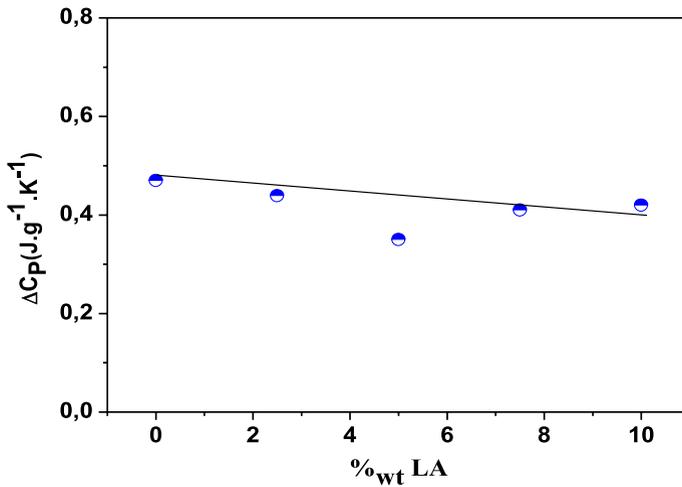


Fig. 8 Heat capacity  $\Delta C_p$  versus (%wt LA)

### Swelling behavior investigation

The effects of the cross-linking agent and copolymerization on the swelling ratio were studied. The swelling time constant and equilibrium degree of swelling are obtained from Eq. 2.

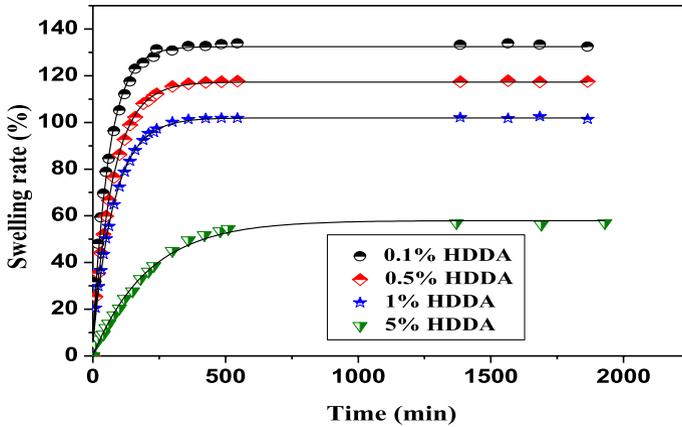


Fig. 9 Kinetics swelling of poly(PEA/HDDA) networks in toluene. Solid curves are the fit to Eq. 2

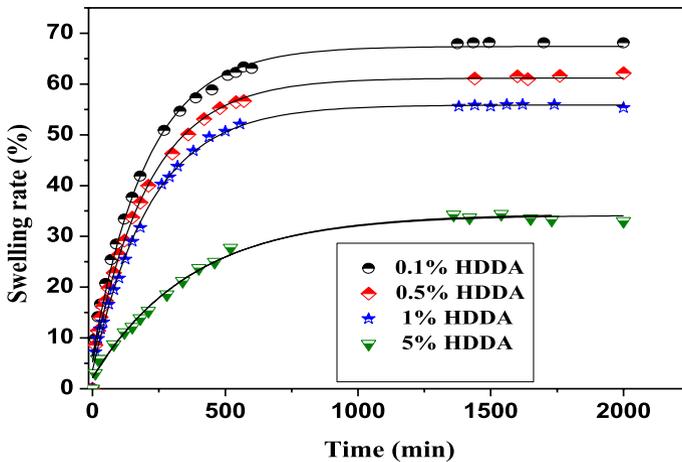


Fig. 10 Kinetics swelling of poly(PEA/HDDA) networks in MIBK. Solid curves are the fit to Eq. 2

### Effect of the cross-linking agent

The comparative study of the swelling behavior of poly(PEA/HDDA) in two solvents was presented; it is clear from Figs. 9 and 10 that the polymer network low cross-linked has the largest swelling, nature solvent effect shows a remarkable effect; in fact, the polymer network swells highly in toluene and attained a swelling rate about 130%, whereas in MIBK, the swelling rate is registered at 68%. Solubility approximation can be calculated based on Eq. 3, it concluded from Table 1 that toluene is more miscible with the poly(PEA) network than MIBK, which confirms the experimental results of swelling, for the system poly(PEA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA).

**Table 1** The solubility of poly(PEA) model networks/ solvents

Solvent	$\delta_s$ (MPa) [23]	$S$ (poly(PEA))
Toluene	18.2	2.69
MIBK	17	8.06

The solubility parameter of poly(PEA/HDDA) was calculated by the VHK method,  $\delta_p = 19.84$  MPa

Based on Eq. 2, the experimental data permit to determine the  $\tau_s$  and  $Q_{max}$  values. A good correlation is noted between theoretical and experimental data justified by the value of the coefficient of determination,  $R^2 \approx 0.99$  for all curves.

The variation of the swelling time constant  $\tau_s$  as a function of the degree of cross-linking (%wt HDDA) is shown in Fig. 11. The linear relationship is determined and expressed in Eqs. 18 and 19 which relate between the two previous parameters, for the solvents, toluene and MIBK, respectively:

$$\tau_s = 57.49 + 30.34 C \tag{18}$$

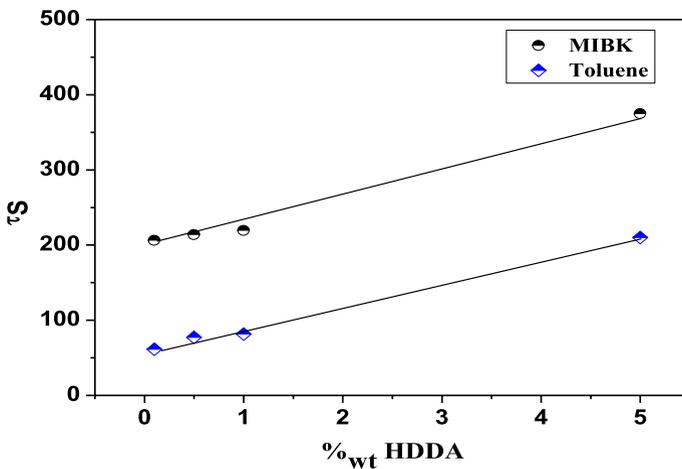
$$\tau_s = 194.91 + 35 C \tag{19}$$

where  $C$  represents the degree of cross-linking of polymer networks (%wt HDDA).

Figure 12 illustrates a power-law relationship between the equilibrium degree of swelling and degree of cross-linker as you can see on Eq. 20:

$$Q_{max} = a.(1 + C)^b \tag{20}$$

where  $a$  and  $b$  are constants for an individual gel, and their values are shown in Table 2.



**Fig. 11** Swelling time constant ( $\tau_s$ ) versus (%wt HDDA). Lines are guides to the eye

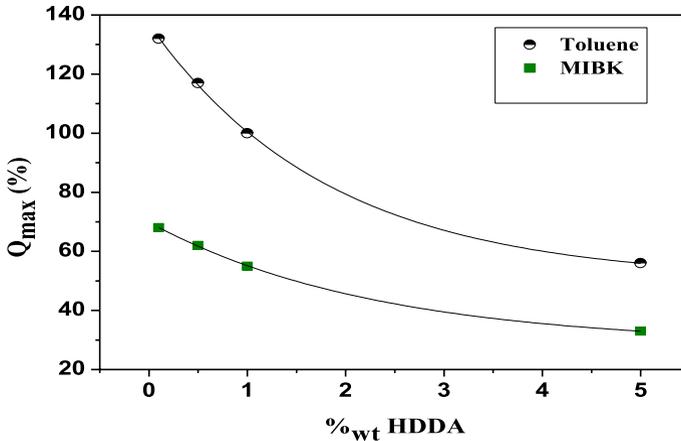


Fig. 12 Equilibrium degree of swelling ( $Q_{max}$ ) versus ( $\%_{wt}$  HDDA)

**Table 2** Representation of the values  $a$ ,  $b$  and the coefficient of determination  $R^2$  for the two systems

	$a$	$b$	$R^2$
Toluene	140	-0.5008	0.9947
MIBK	72	-0.4207	0.9888

The diffusion of a solvent through a polymer matrix results in the relaxation of the polymer chains previously entangled. Thus, cavities are formed between the cross-linking points allowing mobility and diffusion of the solvent molecules.

However, a highly cross-linked polymer structure will inhibit the transport process more than a low cross-linked polymer network because such chains are more closely bonded together and resist to the increase in the polymer porosity and consequently, increases the diffusion of solvent molecules and the energy required to create such porosity will be important.

### Effect of copolymerization

Figures 13 and 14 show the influence of the copolymerization rate on the swelling kinetics. The increase in LA monomer improves the swelling in toluene and MIBK, respectively, from 130 to 200% and from 68 to 120%. Using Eq. 2, a better fit was obtained to the experimental data.

The variation of the swelling time constant  $\tau_s$  as a function of the mass ratio of the co-monomer, lauryl acrylate ( $\%_{wt}$  LA) is illustrated in Fig. 15. The curves have a linear shape with a negative slope. This linear plot can be expressed for two systems poly(PEA)/toluene and poly(PEA)/MIBK, respectively, by Eqs. 21 and 22:

$$\tau_s = 68.37 - 2.54 C' \tag{21}$$

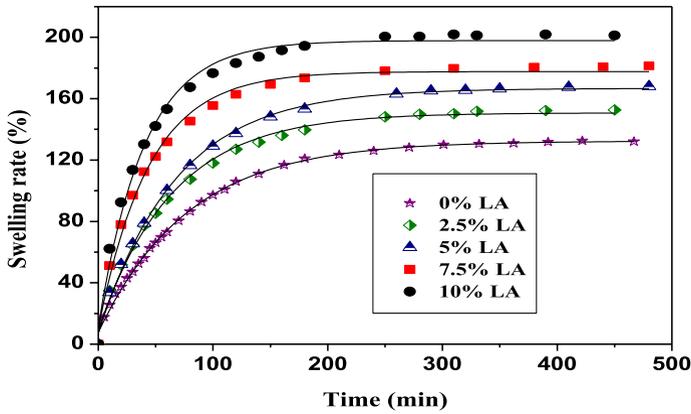


Fig. 13 Kinetics swelling of poly(PEA-co-LA/0.1%wt HDDA) networks in toluene. Solid curves are the fit to Eq. 2

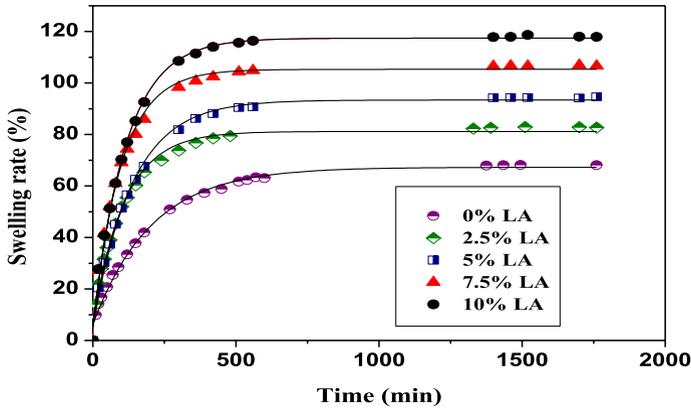


Fig. 14 Kinetics swelling of poly(PEA-co-LA/0.1%wt HDDA) networks in MIBK. Solid curves are the fit to Eq. 2

$$\tau_s = 173.96 - 7.54 C' \tag{22}$$

where  $C'$  represents the ratio of the co-monomer (%wt LA).

As the degree of lauryl acrylate (%wt LA) increases, the diffusion capacity of the solvent molecules inside the polymer network increases. This returns to two reasons, firstly, the geometric change of networks, i.e., a magnification at the mesh levels. Due secondly to the linear chemical structure of the new introduced monomer, therefore the interaction in the system, solvent/poly(PEA-co-LA), can be varied.

The variation behavior of the equilibrium degree of swelling as a function of the degree of the co-monomer (%wt LA) is illustrated in Fig. 16. Equations 23 and 24 express the linear relationship found between the equilibrium swelling

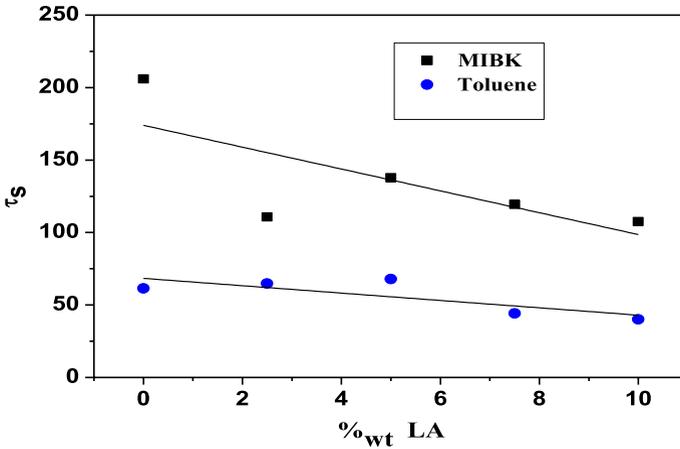


Fig. 15 Swelling time constant ( $\tau_s$ ) versus ( $\%_{wt}$  LA). Lines are guides to the eye

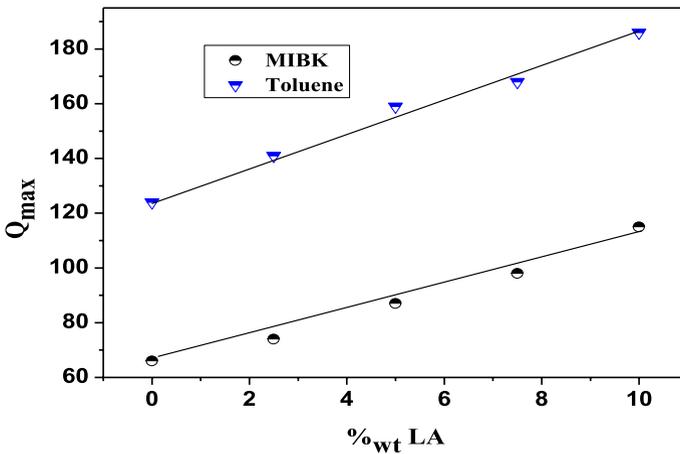


Fig. 16 Equilibrium degree of swelling ( $Q_{max}$ ) versus ( $\%_{wt}$  LA). Lines are guides to the eye

and degree of the co-monomer ( $\%_{wt}$  LA) for both systems swollen in toluene and MIBK, respectively.

$$Q_{max} = 63.6 + 4.88 C' \tag{23}$$

$$Q_{max} = 125 + 4.04 C' \tag{24}$$

The swelling equilibrium increases proportionally with the degree of lauryl acrylate co-monomer ( $\%_{wt}$  LA). This is due to the internal mobility increases, which

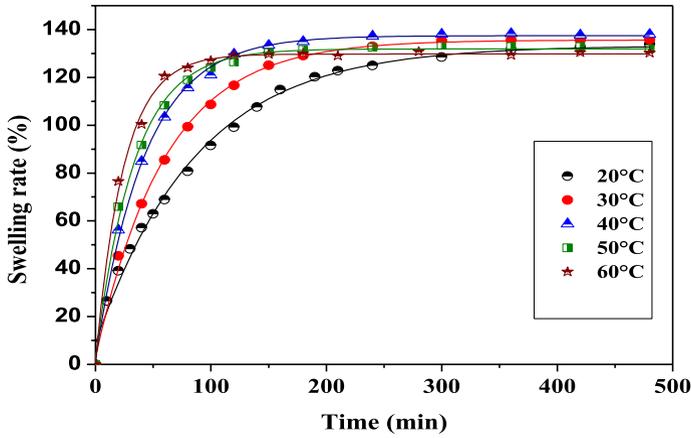


Fig. 17 Thermal effect on the kinetics swelling of poly(PEA/0.1%wt HDDDA) networks in toluene. Solid curves are the fit to Eq. 2

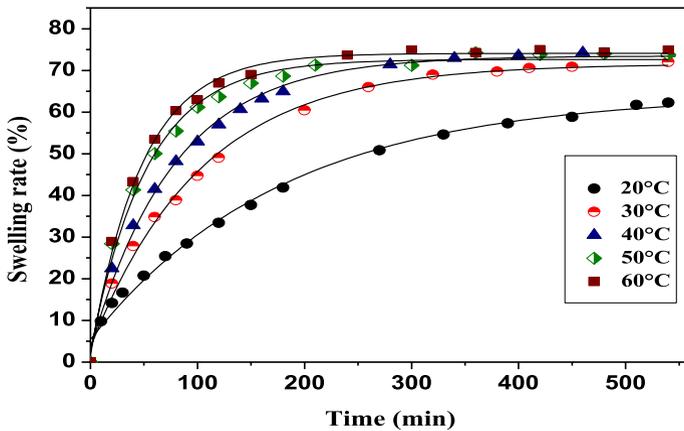


Fig. 18 Thermal effect on the kinetics swelling of poly(PEA/0.1%wt HDDDA) networks in MIBK. Solid curves are the fit to Eq. 2

affect the elasticity and viscosity of the polymer chains; interestingly, these results were proved previously in glass transition examination, and a good correlation is noted between DSC and swelling results.

### Temperature effect

Figures 17 and 18 show the influence of temperature on the swelling kinetics of the poly(PEA/0.1%wt HDDDA) in toluene and MIBK, respectively. Note that the temperature slightly influences the  $Q_{max}$  in the case of MIBK; this influence is not observable in the case of toluene. However, this parameter has an influence on the rise

of curves in both cases; at higher temperatures, the equilibrium is reached earlier than that at room temperature and a best theoretical fits to the experimental data are noted.

The variation of the swelling time constant with the temperature is illustrated in Fig. 19. The behavior of the variation of the swelling time constant  $\tau_s$  as a function of temperature for the two systems (poly(PEA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA)/toluene and poly(PEA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA)/MIBK) seems to follow the exponential law of Arrhenius, expressed on Eq. 25:

$$\tau_s = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (25)$$

where  $\tau_0$  is a given constant and  $E_a$  is the activation energy of the mobility chains, whose values are 30.45 kJ mol<sup>-1</sup> and 48.33 kJ mol<sup>-1</sup> for toluene and MIBK, respectively.

### Determination of phase diagrams

Experimental phase diagrams are represented in the case of thermodynamic equilibrium for the flexible poly(PEA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA) network swelled in toluene and MIBK. Each point of the curve corresponds to the swelling equilibrium values of the swelling kinetics curves.

Figure 20 illustrates the variations of the temperature as a function of the mass fraction of the solvent defined by Eq. 8. All systems show a large region on the left-hand side of the figure, where a single phase appears at low solvent volume fractions. The biphasic region of the polymer network and isotropic solvent can be found on the right hand side of the diagram.

The phase diagram of the poly(PEA/0.1%<sub>wt</sub> HDDA) swollen in toluene is represented by a vertical line indicating independence with temperature. This is explained

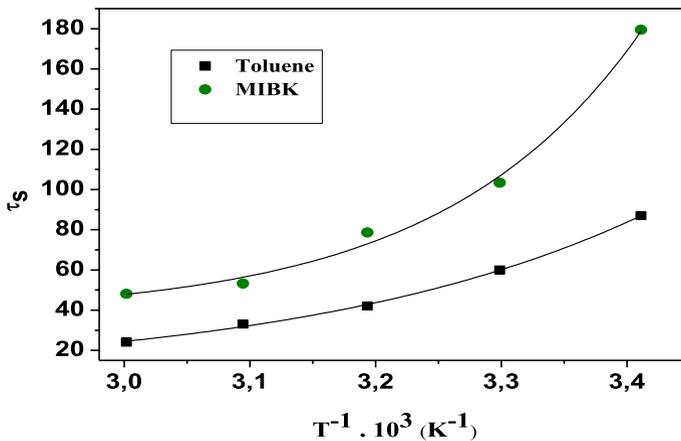


Fig. 19 Swelling time constant ( $\tau_s$ ) versus  $1/T$

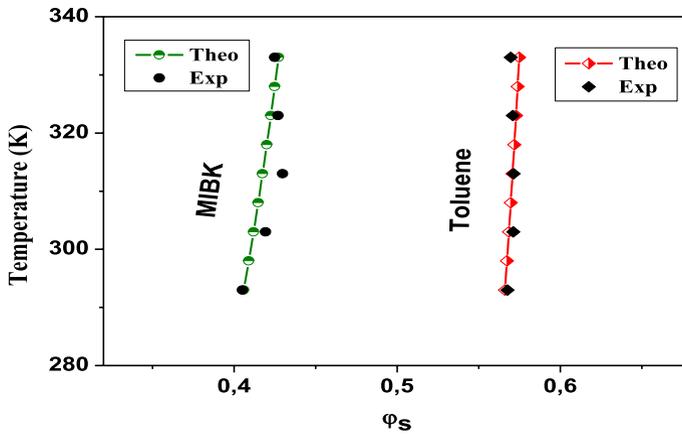


Fig. 20 Phase diagrams experimental and theoretical of poly(PEA)/0.1%wt HDDDA/solvents

by the miscibility of solvents in the polymer network. In addition, it can be noted that the phase diagram of the poly(PEA/0.1%wt HDDDA)-MIBK system is not linear; in fact, there is a slight temperature dependence corresponding to a low miscibility polymer/solvent. Using Eqs. 13 and 14, the theoretical phase diagrams were obtained and represented by solid-symbol lines. The phase diagrams calculated from the theoretical model show a good correlation with the experimental phase diagrams.

**Calculation of the thermodynamic quantities,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$**

Assuming that  $\Delta H$  and  $\Delta S$  remain constant during the temperature range studied (20–60 °C), in Fig. 21, the  $\log K_s$  as a function of  $1/T$  is linear, and  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are

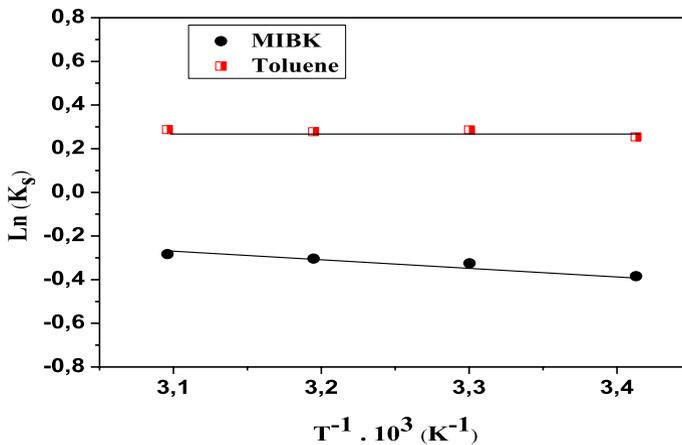


Fig. 21 van't Hoff plot of  $\log(K_s)$  versus de  $1/T$ . Lines are guides to the eye

obtained, respectively, from the intersection and the slope. These results are shown in Table 3.

The positive  $\Delta H$  values obtained for both solvents suggest that the absorption, in this case, is dominated by the Henry model [29] with endothermic contributions. However,  $\Delta S$  values are positive.

The change in  $\Delta G$  was obtained using expression 17; the standard Gibbs absorption energy  $\Delta G$  is positive at room temperature for the poly(PEA)/MIBK system which was an indication of the non-spontaneity of the mixing solubility. In contrast, the negative value of  $\Delta G$  of the poly(PEA)/toluene system indicates the feasibility and spontaneity of the swelling process.

## Conclusions

A cross-linked poly(PEA) was elaborated by facile, cleanest method, the UV photopolymerization technique. Samples were studied by swelling and DSC characterization; the Voigt model was applied to analyze the swelling results.

Based on the differential enthalpy analysis, the increase in the cross-linking degree increases the glass transition temperature of poly(PEA), whereas the copolymerization by an aliphatic monomer decreases the  $T_g$  temperature. This is due to the internal mobility of the system.

The degree of swelling of poly(PEA) is proportional to the degree of copolymerization by aliphatic lauryl acrylate monomer; this is explained by the exploitation of the Voigt viscoelastic model, and the model shows that the variation in swelling rate follows a power law related to the degree of cross-linking. The inclusion of a small amount of aliphatic lauryl acrylate monomer between the aromatic monomers of the main chains increases both the mobility and the viscosity of the chains; therefore, the degree of swelling is increased.

Analysis of the swelling rates shows that toluene is a good solvent compared to MIBK. Theoretically confirmed by the calculation of the solubility parameter using the model Hoftyzer and Van Krevelen HVK, the solubility of poly(PEA) in toluene and MIBK is, respectively, 2.69 and 8.06.

The thermal study shows that the temperature does not influence the power parameter  $Q_{\max}$ , but it has an effect on the rise to reach the plateau at equilibrium swelling.

The temperature increases the chain's flexibility of the polymer network, which activates the movement of the solvents molecules; consequently, their diffusion in polymer networks was more quickly. The variation of  $\tau_s$  as a function of temperature has an exponential form that corresponds well to Arrhenius law.

**Table 3** Values of  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  of the swelling process

Solvent	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Toluene	0.32	6.2936	-1.4
MIBK	5.93	13.06	2.36

The free Gibbs energy indicates that  $\Delta G$  is positive at 20 °C for the poly(PEA)/MIBK system which is an indication of the non-spontaneity of the mixing solubility. The negative value of  $\Delta G$  of the poly(PEA)/Toluene system indicates the feasibility and spontaneity of the swelling process.

**Acknowledgements** The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research MESRS and the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation MESRI.

## References

1. Abdelaty MSA (2018) Environmental functional photo-cross-linked hydrogel bilayer thin films from vanillin (part 2): temperature-responsive layer A, functional, temperature and pH layer B. *Polym Bull* 75:4837–4858. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2297-y>
2. Tally M, Atassi Y (2016) Synthesis and characterization of pH-sensitive superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-*g*-poly(acrylic acid-*co*-acrylamide) obtained via an anionic surfactant micelle templating under microwave irradiation. *Polym Bull* 73:3183–3208. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1649-8>
3. Zhao W, Odelius K, Edlund U, Zhao C, Albertsson AC (2015) In situ synthesis of magnetic field-responsive hemicellulose hydrogels for drug delivery. *J Biomacromol* 16:2522–2528. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00801>
4. Doi M, Matsumoto M, Hirose Y (1992) Deformation of ionic polymer gels by electric fields. *Macromolecules* 25:5504–5511. <https://doi.org/10.1021/ma00046a058>
5. Yang R (2018) Analytical methods for polymer characterization. CRC Press, Boca Raton
6. Ganji F, Vasheghani-farahani S (2010) Theoretical description of hydrogel swelling: a review. *Iran Polym J* 19:375–398
7. Mark JE (2007) Physical properties of polymers handbook. Springer, New York
8. Treloar LRG (2009) The physics of rubber elasticity. Clarendon Press, Oxford
9. Karimi AR, Rostaminejad B, Rahimi L, Khodadadi A, Khanmohammadi H, Shahriari A (2018) Chitosan hydrogels cross-linked with tris(2-(2-formylphenoxy) ethyl) amine: swelling and drug delivery. *Int J Biol Macromol* 118:1863–1870. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.037>
10. Qamar SZ, Pervez T, Akhtar M (2016) Performance evaluation of water-swelling and oil-swelling elastomers. *J Elastomer Plast* 48:535–545
11. Kizil S, Sonmez HBJ (2017) Oil loving hydrophobic gels made from glycerol propoxylate: efficient and reusable sorbents for oil spill clean-up. *J Environ Manag* 23:330–339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.016>
12. Zhang C, Yang D, Zhang T, Qiu F, Dai Y, Xu J, Jing Z (2017) Synthesis of MnO<sub>2</sub>/poly(*n*-butyl-acrylate-*co*-butyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate) hybrid resins for efficient oils and organic solvents absorption. *J Clean Prod* 148:398–406. <https://doi.org/10.1016/j.jclep.2017.02.009>
13. Hoang AT, Le VV, Al-Tawaha ARMS, Nguyen DN, Noor MM, Pham VV (2018) An absorption capacity investigation of new absorbent based on polyurethane foams and rice straw for oil spill cleanup. *J Petrol Sci Technol* 136:361–370. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1425722>
14. Flory PJ, Rehner J (1943) Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *Chem Phys* 11:521–526. <https://doi.org/10.1063/1.1723792>
15. Tanaka T (1978) Collapse of gels and the critical endpoint. *Phys Rev Lett* 40:820–823. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.820>
16. Kowalski G, Kijowska K, Witzczak M, Kuterasiński Ł, Łukasiewicz M (2019) Synthesis and effect of structure on swelling properties of hydrogels based on high methylated pectin and acrylic polymers. *J Polymers* 11:114–130. <https://doi.org/10.3390/polym111010114>
17. Ida S, Kawahara T, Kawabata H, Ishikawa T, Hirokawa Y (2018) Effect of monomer sequence along network chains on thermoresponsive properties of polymer gels. *J Gels* 4:22–34. <https://doi.org/10.3390/gels4010022>

18. Bendahma YH, Hamri S, Merad M, Bouchaour T, Maschke U (2018) Conformational modeling of the system pollutant/three-dimensional poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in aqueous medium: a new approach. *J Polym Bull* 76:1517–1530. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2455-2>
19. Omidian H, Hashemi SA, Sammes PG, Meldrum IG (1998) A model for the swelling of superabsorbent polymers. *J Polym* 39:6697–6704. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00095-0)
20. Pourjavadi A, Jahromi PE, Seidi F, Salimi H (2010) Synthesis and swelling behavior of acrylated-starch-g-poly(acrylic acid) and acrylated starch-g-poly(acrylamide) hydrogels. *J Carbohydr Polym* 79:933–940. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.021>
21. Lejcuś K, Spitalniak M, Dabrowska J (2018) Swelling behavior of superabsorbent polymers for soil amendment under different loads. *J Polym* 10:271–283. <https://doi.org/10.3390/polym10030271>
22. Van Krevelen DW, TeNijenhuis K (2009) *Properties of polymers: correlations with chemical structure*, 4th edn. Elsevier, Amsterdam
23. Barton AFM (1991) *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton
24. Small PA (1953) Some factors affecting the solubility of polymers. *J Appl Chem* 3:71–80. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>
25. Flory PJ, Rehner J (1943) Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubber-like elasticity. *J Chem Phys* 11:512–520. <https://doi.org/10.1063/1.1723791>
26. Benmouna F, Maschke U, Coqueret X, Benmouna M (1999) Model phase diagrams of binary nematic mixtures. A comparative study between linear and crosslinked polymers. *Macromol Theory Simul* 8:479–491. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3919\(19990901\)8:5%3c479::AID-MATSA79%3e3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3919(19990901)8:5%3c479::AID-MATSA79%3e3.0.CO;2-9)
27. Petrovic ZS, MacKnight WJ, Koningsveld R, Dusek K (1987) Swelling of model networks. *Macromolecules* 20:1088–1096. <https://doi.org/10.1021/ma00171a036>
28. Aithal US, Aminabhavi TM (1990) Diffusivity, permeability, and sorptivity of aliphatic alcohols through polyurethane membrane at 25, 44, and 60 °C. *J Chem Eng* 35:298–303. <https://doi.org/10.1021/jc00061a021>
29. Bamgbose JT, Bamigbade A, Adewuyi S, Dare EO, Lasisi AA, Njah N (2012) Equilibrium swelling and kinetic studies of highly swollen chitosan film. *J Chem Chem Eng* 6:272–283. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2012.03.012>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Affiliations

Nouara Benmessaoud<sup>1</sup> · Salah Hamri<sup>1,2</sup>  · Tewfik Bouchaour<sup>1</sup> · Ulrich Maschke<sup>3</sup>

Nouara Benmessaoud  
nouarab87@gmail.com

Tewfik Bouchaour  
bouchaour@yahoo.fr

Ulrich Maschke  
ulrich.maschke@univ-lille1.fr

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université, Abou Bekr Belkaid, BP119, 1300 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques, BP 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl, 42004 Tipaza, Algeria

<sup>3</sup> Unité Matériaux et Transformation (UMET), UMR8207(CNRS), Université de Lille 1-Sciences et Technologies, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France