



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: Matériaux Macromoléculaires et Leurs Applications

Présentée par :

:

M^{lle} MERAH Dounya

Sur le thème

Conception et caractérisation des copolymères chimiquement réticulés à base d'acrylate d'isobornyle

Soutenue publiquement le 16-02-2023, à Tlemcen devant le jury composé de :

M. ZIANI CHERIF Houcine
M. BELARBI Lahcen
M^{me} LERARI Djahida
M^{me} SID LAKHDAR Esma
M. MASCHKE Ulrich
M^{me} BEDJAOUI Lamia

Professeur
Professeur
D. de Recherche
Professeur
D. de Recherche
Professeur

Université de Tlemcen
Université d'Aïn Temouchent
CRAPC, Alger
Université de Tlemcen
Université de Lille 1
Université de Tlemcen

Président
Examinateur
Examinatrice
Examinatrice
Co-encadrant
Directrice de thèse

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle universitaire «ROCADE »

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à l'université de Tlemcen (Algérie) et le laboratoire de Chimie Macromolécules, l'Unité Matériaux et Transformation UMET à l'université de Lille 1 (France).

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire profondément et sincèrement Merci.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans mes directeurs de thèse :

- ✓ *Mme Lamia .Bedjaoui Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, son soutien et son suivi de la progression du travail. J'admire en elle sa qualité de pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur.*
- ✓ *Monsieur Ulrich Maschke, Professeur à l'université Lille 1 qui m'a fait confiance et m'a laissé une large liberté dans le travail. Je le remercie également pour leur ouverture d'esprit face à mes élucubrations scientifiques... Vos conseils et bien sûr vos compétences m'ont guidée et m'ont permis de m'interroger sur ce à quoi doit ressembler un bon chercheur.*

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur ZIANI CHERIF Houcine. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd -Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur BELARBI Lahcen Professeur à l'université d'Aïn Temouchent, pour avoir voulu examiner ce modeste travail.

Mes remerciements vont également au Madame LERARI Djahida. Directrice de recherche au centre de Recherche CRAPC à Alger pour avoir accepté de siéger au jury et examiner mon travail.

Je remercie également Madame SID LAKHDAR Esma. Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd -Tlemcen, pour s'être intéressé à ce travail et avoir bien voulu l'examiner et le juger. Je remercie les membres de laboratoire UMET à Lille et je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du laboratoire LRM à Tlemcen plus particulièrement les membres de l'équipe de recherche «polymères fonctionnels» pour la richesse de nos échanges, leur soutien constant mais aussi pour leur aide tout au long de ce travail de thèse. Aussi je

remercie particulièrement l'ingénieur du laboratoire Monsieur Sid Ahmed pour son aide, et sa disponibilité au quotidien au laboratoire.

Mes remerciements vont particulièrement à mes parents, qui m'ont élevé en m'inculquant des valeurs et du respect, et qui m'ont constamment encouragée et soutenue durant toutes ces années. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille (frères, sœurs, nièces, neveux, etc.) qui m'ont soutenue, de près ou de loin durant mes études doctorales.

Je ne saurais pas terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amis de tous les jours avec que j'ai passé de bons moments durant ce parcours doctoral. La liste de ces personnes est longue, je nommerai tout de même mes proches, Nouria, Amine, Wahiba et Amina que je remercie spécialement pour leurs conseils et leurs appuis.

Table des Matières

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Concepts généraux

Chapitre I : Concepts généraux	09
I.1. Les polymères	10
I.1.1 Homopolymère	10
I.1.2 Copolymère	10
I.1.3 Les différentes méthodes de polymérisation	11
I.1.3.1 Polycondensation	12
I.1.3.2 Polymérisation radicalaire	13
I.1.4 Les différentes classes de polymère selon leur origine	14
I.1.5 Domaines d'utilisation	14
I.2 Les élastomères	14
I.2.1 Gonflement d'un élastomère en solvant isotrope	15
I.2.2 Degré de gonflement	18
I.3 Définition de la méthode gravimétrique.....	18
I.3.1 La méthode séparée	18
I.3.2 La méthode continue	19
I.4. Application des modèles théoriques	20
I.4.1 relation entre la composition et le comportement de transition vitreuse des copolymères	20
A- Modèle de Fox	20
B- Modèle de Gordon - Taylor (G-T)	21
C- Modèle de Kwei	21
D- Modèle de Couchman-Karasz (C-K)	22
E- Modèle de Brostow	22
F- Modèle de Schneider	23
I. 4. 2 Cinétique de dégradation	24
I.5. Les Cristaux liquides	25
I.5.1.Définition d'un cristal liquide	25
I.5.2 La phase nématique (N)	26
I.5.3 Les phases smectiques (Sm)	26
I.5.4 La phase cholestérique	27
I.5.5 Propriétés des cristaux liquides	27

I.5.6 Quelques applications des cristaux liquides	28
I.5.7 Gonflement d'un élastomère en solvant nématique	28
Conclusion	31
Références	32

Chapitre II : Elaboration des réseaux polymères et Aperçu sur les techniques d'analyse

Chapitre II : Elaboration des réseaux et aperçu sur les techniques d'analyse.....	39
II.1 Matériaux utilisés	40
II.1.1 Le photo-amorceur	40
II.1.2 Les monomères	40
II.1.3 L'agents réticulant	41
II.1.4 Les solvants utilisés	41
II.2 Polymérisation radicalaire induite par le rayonnement UV	42
✓ Le dispositif utilisé pour l'élaboration	43
✓ Les étapes de la préparation des mélanges réactionnels	43
II.3 Elaboration des réseaux de poly IBOA (pIBOA), de poly2-EHA (p2-EHA) et poly (isobornyle-co-2-éthylhexyle) acrylate (poly (IBOA-co-2-EHA))	44
II.4 Caractérisation des réactifs	47
II.4.1 Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	47
II.4.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG)	50
II.4.3 Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	51
II.4.4 Caractérisation par Pyrolyse- Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse (Py-GC/MS)	54
II.4.5 Caractérisation par Microscope Optique à lumière Polarisé (MOP)	55
Conclusion	58
Références	60

Chapitre III : Résultats des analyses structurale et thermique

Chapitre III : Résultats des analyses structurale et thermique	62
Introduction	63
III.1 Analyse par FTIR	63
III.1.1 Caractérisation des monomères	64
III.2 Caractérisation thermique par DSC	68
III.3 Caractérisation thermique par ATG	71

III.4 Application des modèles- Optimisation	74
III.5 Cinétique de dégradation	81
Conclusion	90
Références	91

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

Chapitre IV : Etude de gonflement par gravimétrie.....	95
Introduction	96
IV.1 Résultats de gonflement par gravimétrie	96
IV.1.1 L'effet de solvant	96
IV.1.2 L'effet de la composition	102
IV.2 Thermodynamique du gonflement	104
IV.2.1 Paramètre de solubilité	104
IV.2.2 Paramètre d'interaction	109
IV.3 Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement.....	114
IV.3.1 La diffusion de Fick	115
IV.3.2 Application de la loi de Fick	115
IV.3.3 Cinétique de gonflement	117
IV.3.4 Application de modèle de schott	118
Conclusion	122
Référence	123

Chapitre V : Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases

Chapitre V : Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases.....	128
Introduction	129
V.1 Etude de gonflement	129
V.1. 1 Etude de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant isotrope	129
V.1.2 Etude de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique	130
V.2 Mode d'opérateur	130
V.3 Processus de gonflement	131
V. 4 Résultats de gonflement	132
V.4.1 Dans les solvants isotropes	133
➤ En fonction du Temps	133

a. L'effet de solvant	133
b. L'effet de la composition	138
➤ En fonction de la Température	141
V.4.2. Dans les solvants nématiques	143
❖ L'effet de solvant	143
V.5 Diagramme de phase	148
Conclusion	152
Références	153
Conclusion général	155
1. Publications	158
2. Communications	158

Liste des Figures

Figure I.1 : Types des copolymères	11
Figure I.2 : Schéma représente les types et les voies de polymérisation	12
Figure I.3 : Schéma de principe du gonflement/dégonflement d'un réseau de polymère	15
Figure I.4 : Schéma représentatif d'une mésophase	26
Figure I.5 : Différente phase d'un cristal liquide	26
Figure I.6 : Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A (à gauche) et smectique C (à droite)	27

Chapitre II

Figure II.1 : a) Structure chimique du Darocur 1173 ; b) la formation des radicaux.....	40
Figure II.2 : Structure chimique de l'isobornyle acrylate (IBOA)	40
Figure II.3 : Structure chimique du monomère 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA)	41
Figure II.4 : 1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA)	41
Figure II.5 : Illustration de la structure de 5CB.....	42
Figure II.6 : Illustration de la structure de 7CB	42
Figure II.7 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite Par le rayonnement UV.....	44
Figure II.8 : Illustration de l'aspect finale d'un réseau de poly IBOA 0,1% en mole de HDDA	44
Figure II.9 : Illustration de : a) Cellule NaCl ; b) Face NaCl ; c) : Méthode de préparation cellules de mesure de spectre infrarouge	49
Figure II.10 : Illustration de l'appareillage ATG.....	51
Figure II.11 : Illustration de l'appareillage de DSC.....	52
Figure II.12 : Rampes de température appliquées aux échantillons de poly IBOA	52
Figure II.13 : Thermogramme du poly IBOA	53
Figure II.14: Thermogramme du poly 2-EHA	53
Figure II.15 : Illustration de l'appareillage de Py-GC/MS	54
Figure II.16 : Illustration de l'appareillage de MOP.....	56
Figure II.17 : Textures de 7CB	56
Figure II.18 : Textures 5CB	57

Chapitre III

Figure III.1 : Isomère de l'isobornyle acrylate (exo) et le bornyle acrylate (endo)	64
Figure III.2 : Spectre infrarouge des monomères: (a) IBOA, (b) 2-EHA.....	65

Figure III.3 : Superposition des différents temps à 810 cm^{-1} pour poly (IBOA-co-2-EHA)	66
Figure III.4 : L'évolution de conversion des doubles liaisons acryliques ($C = C$)	66
Figure III.5 : Thermogrammes des séries des copolymères poly (IBOA-co-2-EHA) et des homopolymères (poly IBOA) et (poly 2-EHA)	69
Figure III.6 : (a) Perte de masse, (b) La dérivée du masse en fonction de la température des copolymères avec différente teneur en IBOA	72
Figure III.7 : Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA	74
Figure III.8 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la composition en l'IBOA pour les copolymères réticulés	75
Figure III.9 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA	76
Figure III.10 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA	77
Figure III.11 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA	78
Figure III.12 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA	79
Figure III.13 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA	80
Figure III.14 : Energies d'activation apparentes en fonction de la température inverse pour : a) Cop-0 (homopolymère poly (2-EHA)), b) Cop-100 (homopolymère poly (IBOA)), et c) Cop-50.....	82
Figure S.1 : Py-GC-MS chromatogrammes de Cop-100 (IBOA), Cop-0 (2-EHA) et Cop-50 (IBOA/2-EHA (50/50))	84
Figure III.15 : Illustration des étapes de dégradation thermique du poly (IBOA-co-2-EHA)	88
Figure III.16 : Energie d'activation totale de poly (IBOA-co-2-EHA), en fonction de la fraction molaire d'IBOA. La ligne pointillée relie les données des homopolymères.	89

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Représentation schématique de l'absorption du toluène pendant le gonflement.....	97
Figure IV.2 : Photos de Cop-60 gonflé dans toluène à différente temps à $T=25^{\circ}\text{C}$	98
Figure IV.3 : Photos de Cop-60 gonflé dans quatre solvants alcooliques Après la saturation (Après 8 jours) à $T=25^{\circ}\text{C}$	99
Figure IV.4 : Evolution de taux de gonflement pour Cop-60 en fonction de temps dans tous les solvants isotropes à $T=25^{\circ}\text{C}$	101

Figure IV.5 : Evolution de taux de gonflement pour Cop-70 en fonction de temps dans tous les solvants isotropes à T=25°C	102
Figure IV.6 : Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le toluène pour différents pourcentages de copolymère à T=25°C	103
Figure IV.7 : Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans l'heptan-1-ol pour différents pourcentages de copolymère à T=25°C	103
Figure IV.8 : Taux de gonflement (à gauche) et paramètre d'interaction poly (IBOA-co-2-EHA)/solvant (à droite) en fonction des paramètres de solubilité des solvants purs. Cop-60 dans divers solvants (1 : méthanol, 2 : ethanol, 3: propan-1-ol, 4: butan-1-ol, 5: pentan-1-ol, 6 : hexan-1-ol, 7 : heptan-1-ol, 8 : toluène et 9: THF)	113
Figure IV. 9 : Tracés de cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) gonflé dans les solvants isotropes, à 25°C	119

Chapitre V

Figure V.1 : Illustration de la méthode de calcul réalisée sous polariseurs parallèles. a) l'échantillon à l'état sec, b) l'échantillon à l'état gonflé (poly IBOA dans l'heptanol-1).....	130
Figure V.2 : Schéma représentatif de gonflement dans un solvant isotrope	132
Figure V.3 : Photo de Microscope Optique à lumière Polarisé (MOP)	131
Figure V.4 : Photo de l'échantillon avec une lamelle de verre	132
Figure V.5 : Photos de poly IBOA gonflé dans le toluène à différent temps	133
Figure V.6 : Photos de poly IBOA gonflé dans l'heptan-1-ol à différent temps	135
Figure V.7 : Photos de Cop-50 gonflé dans le toluène à différent temps	136
Figure V.4 : Photos de Cop-50 gonflé dans l'heptanol-1 à différent temps	137
Figure V.9 : Degré de gonflement de pIBOA et Cop-50 en fonction du temps	138
Figure V.10 : Photos de réseau gonflé dans le toluène à 60 min	139
Figure V.11 : Photos de réseau gonflé dans l'heptan-1-ol à 60 min	139
Figure V.12 : Degré de gonflement en fonction du temps dans le toluène	140
Figure V.13 : Degré de gonflement en fonction du temps dans l'heptan-1-ol	140
Figure V.14 : Photos de Cop-60 gonflé dans l'heptanol-1 à différent température	141
Figure V.15 : Photos de poly 2-EHA gonflé dans l'heptanol-1 à différent température	142
Figure V.16 : Photo Degré de gonflement en fonction de température dans heptan-1-ol	142
Figure V.17 : Degré de gonflement en fonction de température Cop-60	144
Figure V.18 : Illustration de l'orientation des molécules CL	144
Figure V.19 : Degré de gonflement en fonction de la température de Cop-60 dans le 5CB autour de la T _{NI}	145
Figure V.20 : Photos de Cop-60 gonflé dans le 5CB lors d'une rampe de chauffage	147

Figure V.21 : Diagramme de phase Diagramme de phase dans l'heptan-1-ol	149
Figure V.22 : Diagramme de phase pour les systèmes Cop-60/5CB	149
Figure V.23 : Diagramme de phase pour les systèmes Cop-60/7CB	150

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Les structures des structures des solvants isotropes utilisés.....	42
Tableau II.2 : Composition des échantillons de poly (IBOA-co-2-EHA)/0.1% HDDA	45
Tableau II.3 : Composition des échantillons de poly (IBOA-co-2-EHA)/0.5% HDDA	46
Tableau III.1 : Les banes caractéristique des monomères.....	64
Tableau III.2 : La transition vitreuse et les données thermiques des copolymères.....	70
Tableau III.3 : Données d'analyse gravimétrique de poly (IBOA-co-2-EHA) à différentes proportions	73
Tableau III.4 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor.....	76
Tableau III.5 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Kwie	77
Tableau III.6 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz.....	78
Tableau III.7 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow	79
Tableau III.8 : Valeurs Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Schneider-Brekner	80
Tableau III.9 : La dégradation, les pentes et les pertes de masse ont été déduites du modèle de Paulik & Paulik. R^2 représente le coefficient de détermination du modèle.....	83
Table S.1 : Py-GC/MS: Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique du Cop-100	85
Table S.2 : Py-GC/MS : Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique de Cop-0	86
Table S.3 : Py-GC/MS : Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique du Cop-50	87
Tableau IV.1 : La solubilité polymère/solvant.....	106
Tableau IV.2 : Relation entre le taux de gonflement à $T=25^{\circ}\text{C}$ du Cop-60 dans divers solvants et le paramètre de solubilité.....	107
Tableau IV.3 : Paramètres de solubilité du solvant calculés selon le modèle de Hansen et tenant compte de paramètre de dispersion, de la polarité et de la liaison hydrogène	108
Tableau IV.4 : Relation entre le paramètre d'interaction (polymère/solvant)	

Cop-60 dans divers solvants	111
Tableau IV.5 : Densité, volume molaire du solvant et des paramètres d'interaction de Flory Huggins	112
Tableau IV.6 : Relation entre le paramètre d'interaction (polymère/solvant)	114
Tableau IV.7 : Paramètres de diffusion du Cop-60 des solvants polaire et non polaire.....	116
Tableau IV.8 : Paramètres de la cinétique du gonflement de Cop-60 suivant l'équation IV.11	120
Tableau IV. 9: Paramètres de la cinétique du gonflement des copolymères dans Toluène suivant l'équation IV.11	121

Liste des Abréviations

CL	Cristal liquide
IBOA	Acrylate d'isobornyl
2-EHA	Acrylate de 2-éthylhexyle
Darocur 1173	2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one
HDDA	1.6-Hexanediol diacrylate
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
ATG	Analyse thermogravimétrie
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
MOP	Microscopie optique à lumière polarisée
7CB	4-cyano-4'-n-heptyl-biphényle
5CB	4-cyano-4'-n-pentyl- biphényle
T_g	Température de transition vitreuse
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_{NI}	Température de transition Nématique-Isotrope
T_{NIG}	Température de transition Nématique-Isotrope du Gel
T_{NIS}	Température de transition Nématique-Isotrope du solvant
ΔC_p	Capacité calorifique

Caractères Grecs

λ	Degré de gonflement unidirectionnel
φ	Fraction volumique
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
δ	Paramètres de solubilité
δ_s	Paramètres de solubilité de solvant
δ_{cop}	Paramètres de solubilité de copolymère
$\mathcal{S}_{sp}$	Solubilité solvant/polymère
V_{ms}	Volume molaire de solvant

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Introduction générale

La technologie actuelle exige la réalisation de systèmes efficaces pour des applications hautement spécialisées. Par conséquent, Les gels polymères font partie intégrante des technologies des polymères avancées telles que les hydrogels [1-3], les couches pour bébés [4], les lentilles de contact souples, les systèmes à libération contrôlée des médicaments [5, 6], les polymères à mémoire de forme [7], et l'adsorption des polluants [8].

Un gel est généralement un réseau de polymères gonflé, quand l'agent gonflant est l'eau on l'appelle un hydrogel, et quand l'agent gonflant est un solvant organique on l'appelle un organogel.

Les gels de polymères légèrement réticulés, combinent les propriétés d'un polymère linéaire et les propriétés d'un réseau tridimensionnel en même temps.

L'organogel est par conséquent capable de gonfler et de retenir une quantité importante de solvant organique tout en restant insoluble dans ces solutions. Ce phénomène conduit à une variation significative du volume de gel (capables de gonfler substantiellement ou dégonfler) en réponse à des paramètres externes (tels que : pH, température, la nature de solvant gonflant, concentration de réticulation, déformation mécanique, etc.).

Ces systèmes sont utilisables dans une vaste gamme d'application en tant que matériaux fonctionnels par exemple : Système à mémoire de forme, les capteurs, les muscles artificiels, l'encapsulation de médicaments ou de composés toxiques, etc. Ces matériaux peuvent être obtenus à base des monomères acryliques, l'un de ces monomères est l'isobornyle acrylate.

Isobornyle acrylate (IBOA) où le 1,7,7-triméthylbicyclo [2,2,1] hept-2-yl acrylate, a fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses propriétés intéressantes telles que : sa nature photo-polymérisable, légèreté et faible coût de fabrication. IBOA est un monomère acrylique hydrophobe [9]. Il possède un aspect transparent avec une faible viscosité [10], et une T_g très élevée vers 94 °C. La structure d'isobornyle acrylate, constituée de groupes de carbone secondaires saturés bicyclique à cinq et six cycles, avec une rigidité élevée. En raison de ses groupes acrylates réactifs [2], ce monomère est utilisé dans divers domaines comme la médecine, l'optique et les revêtements [11], offrant une bonne dureté et une résistance aux chocs [12]. Pour des applications bien précises, l'utilisation du monomère isobornyl acrylate seul n'est pas souhaitée à cause de sa haute température de transition vitreuse. Pour cela, il est préférable de le copolymériser avec d'autres monomères acryliques tels que : n-Abu, AA,

Styrène, MMA [11, 13]. Dans le même contexte B. DERVAUX et al [13] ont synthétisé des copolymères à bloc à base l'isobornyle acrylate (IBOA) avec poly (acrylic acid) (PAA) et les monomères précurseurs 1-éthoxyéthyl acrylate (EEA) ainsi que l'acrylate de tert-butyle (t-BuA) ont été utilisés pour synthétiser les segments PAA des copolymères à blocs poly (IBOA-b-PAA). Les chercheurs ont constaté que l'utilisation de t-BuA comme monomère précurseur pour le segment PAA n'était pas appropriée car une déprotection sélective n'était pas possible. Au contraire, la déprotection du groupe protecteur 1-éthoxyéthyle du segment PEEA par une étape de chauffage conduit aux polymères poly (IBOA-b-PAA) amphiphiles souhaités.

Xu Xu et al [2] ont également synthétisé une résine à base d'huile de tung, d'anhydride phtalique et d'acrylate d'isobornyle (IBOA) via une alcoolyse, avec une polyestérification et une réaction de Diels – Alder avec différents rapports molaires d'huile de tung et d'IBOA, ont constaté que les résines acrylées-alkydes présentaient de meilleures caractéristiques, y compris la résistance mécanique, la dureté au crayon, la résistance à la chaleur et la résistance à l'eau. Dans le but d'améliorer les propriétés thermique et les propriétés mécaniques des élastomères thermoplastiques, de nouveaux copolymères poly (IBOMA-co-BA) réticulés présentant de nouvelles propriétés ont été préparés par copolymérisation radicalaire [14]. La copolymérisation a été réalisée en présence de 4,40 isopropylidènediphénol diméthacrylate (BD) comme agent de réticulation avec des teneurs variant de 15 % en poids à 60 % en poids et le 2,20-azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur thermique. Les résultats montrent que les films des copolymères réticulés présentaient une très faible biréfringence aussi leurs indices de réfraction pourraient être réglables sur une plage de 1,475 à 1,546 avec l'augmentation de la teneur en agent réticulant (BD). Dans ce contexte et dans le but de bénéficier des propriétés structurales et thermiques du 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA) telles que sa flexibilité, sa température de transition vitreuse basse (-66°C) [15], plusieurs copolymères ont

également été synthétisés à base de 2-EHA. J. H. Lee et al [16] ont souhaité améliorer les performances des affichages flexibles. Dans ce cadre, ils ont synthétisé des adhésifs sensibles à la pression (PSA) par photopolymérisation, composés d'acrylate de 2-éthylhexyle avec divers monomères acrylique comme l'acrylate de méthyle (MA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA). Des caractéristiques importantes ont été obtenues en particulier, la réversibilité instantanée de la déformation en utilisant l'acrylate de méthyle (MA) et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA), la faisabilité optique a été également démontrée par les résultats de transmission. De plus, les résultats de cette étude peuvent proposer un choix de monomères acryliques en fonction d'un objectif visé.

Dans le but d'améliorer les propriétés de gonflement de l'IBOA dans les solvants organiques qui sont limitées à température ambiante, l'ajout d'un autre monomère acrylique pourrait être plus avantageux. Cette modification pourrait être obtenue par l'élaboration de copolymères à base d'IBOA et d'2-EHA qui des propriétés thermiques et structurales différentes de l'IBOA.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse, est l'élaboration de nouveaux systèmes copolymères performants pour des applications dans divers domaines. Les copolymères obtenus peuvent être utilisés pour synthétiser un matériau dentaire de haute performance, ainsi pour l'élaboration des membranes pour la séparation en système non aqueux, en variant la composition des copolymères élaborés.

Ce travail de thèse de doctorat fait l'objet d'une collaboration entre l'Unité Matériaux Et Transformation (UMET) à l'université de Lille1 (France), et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen. Il s'inscrit dans la thématique « **Conception et caractérisation des copolymères chimiquement réticulés à base d'acrylate d'isobornyle** ».

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

Le premier chapitre rappelle d'abord quelques généralités sur les gels. Nous présentons par la suite des notions sur les réseaux d'homopolymères et de

copolymères ainsi que quelques propriétés remarquables de ces matériaux. Un accent particulier est porté sur l'étude de comportement de gonflement des copolymères dans des solvants organiques et la méthode adoptée pour la mesure de gonflement par gravimétrie.

Ensuite différentes approches théoriques ont été présentées pour décrire la relation entre la composition, la miscibilité et le comportement de transition vitreuse des copolymères statistiques. Et d'autres modèles ont été utilisés pour prédiction thermique lors de la cinétique de dégradation de copolymère. Les cristaux liquides avec leurs différents types et quelques domaines d'application seront présentés.

Puis dans un second chapitre, nous présentons l'ensemble des matériaux précurseurs utilisés (monomère, agents réticulant, photo-initiateur et solvants isotropes et anisotropes) et tous les niveaux de préparation et d'élaboration adoptés pour mener ce travail. Les différentes méthodes d'analyses et de caractérisation avancée des matériaux aussi bien détaillées.

Le troisième chapitre, discute les différentes propriétés des homopolymères et des copolymères obtenues par les techniques d'analyse citées dans le chapitre précédent et de mettre en évidence l'effet de l'ajout de l'2-EHA sur les de différentes techniques. Ensuite, le modèle théorique qui décrit la relation entre la composition et la transition vitreuse des copolymères a fait l'objet d'une discussion, aussi le mécanisme de dégradation des copolymères.

Le quatrième chapitre traite l'étude le gonflement des différentes compositions des copolymères à base d'IBOA et de 2-EHA dans les solvants isotropes (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol), afin d'étudier leurs affinité avec les molécules de réseau polymère. Les valeurs de solubilité et de diffusion des solvants dans le poly (IBOA-co-2-EHA) réticulé ont été mesurées par gravimétrie. Les paramètres de solubilité, le paramètre d'interaction polymère/solvant, et les constantes de vitesse ont été également étudiés.

Le chapitre finale est consacré à démontrer l'effet de la composition des copolymères. Par une étude de gonflement par microscopie (MOP) des réseaux copolymères isotropes dans des solvants isotropes et des solvants anisotropes, aussi d'observer leurs variations de comportement et de diamètre en fonction du temps et de la température. Les différentes zones des diagrammes de phases expérimentaux des systèmes copolymère /cristal liquide ont été déterminés.

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

Références:

1. Buchholz, F.L. and N.A. Peppas, *Superabsorbent polymers: science and technology* 1994: ACS Publications.
2. Xu, X., et al., *Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate*. RSC Advances, 2017. 7(48): p. 30439-30445.
3. Zhang, S.-X., et al., *Determination of the swelling behavior of superabsorbent polymers by a tracer-assisted on-line spectroscopic measurement*. Polymer Testing, 2017. 62: p. 110-114.
4. Achilleos, E.C., et al., *Dynamic deformation visualization in swelling of polymer gels*. Chemical engineering science, 2000. 55(17): p. 3335-3340.
5. Park, K. and R.J. Mersny, *Controlled drug delivery: present and future*, 2000, ACS Publications.
6. Koc, F.E. and T.G. Altıncekic, *Investigation of gelatin/chitosan as potential biodegradable polymer films on swelling behavior and methylene blue release kinetics*. Polymer Bulletin, 2020: p. 1-16.
7. Liu, M., et al., *Ionic liquids as an effective additive for improving the solubility and rheological properties of hydrophobic associating polymers*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 296: p. 111833.
8. Karadağ, E., et al., *Swelling equilibria of novel propenamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/guar gum/clinoptilolite biohybrid hydrogels and application as a sorbent for BV1 removal*. Polymer bulletin, 2021. 78(7): p. 3625-3649.
9. Back, A.J. and F.J. Schork, *Emulsion and miniemulsion polymerization of isobornyl acrylate*. Journal of applied polymer science, 2007. 103(2): p. 819-833.
10. López-García, M.d.C., D. Beebe, and W. Crone, *Characterization of poly (isobornyl acrylate) as a construction material for microfluidic applications*. Journal of applied polymer science, 2007. 105(4): p. 1894-1902.
11. Jakubowski, W., et al., *Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers*. Polymer, 2008. 49(6): p. 1567-1578.
12. Roose, P., *Residual stress in radiation-cured acrylate coatings*. Reactive and Functional Polymers, 2013. 73(2): p. 323-331.

13. Dervaux, B., et al., *Synthesis of poly (isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(5): p. 1649-1661.
14. Qu, J., et al., *Synthesis, thermal and optical properties of crosslinked poly (isobornyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymer films*. Optical Materials, 2014. **36**(4): p. 804-808.
15. Haloi, D.J., et al., *Synthesis and characterization of poly (2-ethylhexyl acrylate) prepared via atom transfer radical polymerization, reverse atom transfer radical polymerization and radical polymerization*. Journal of Chemical Sciences, 2013. **125**(4): p. 791-797.
16. Lee, J.H., et al., *Effects of monomer functionality on physical properties of 2-ethylhexyl acrylate based stretchable pressure sensitive adhesives*. Polymer Testing, 2019. **76**: p. 305-311.

Chapitre I

Concepts généraux

Avant-propos

Le présent chapitre important à connaître pour bien comprendre la richesse du projet de recherche, traitera les concepts liés aux homopolymères et copolymères ainsi que les différentes méthodes de préparation des polymères, leurs classifications selon origine et aussi quelques applications dans divers domaines. Ensuite quelques notions sur le gonflement des élastomères, le degré de gonflement et les deux méthodes de la mesure gravimétrique seront présentées. Ce chapitre sera clôturé en donnant un rappel sur les cristaux liquides.

I. 1. Les polymères :

Le concept de macromolécules a été formulé au début du 20^e siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger [1]. Il a étudié, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes inhabituelles à l'époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie beaucoup plus tard, en 1953.

I.1.1 Homopolymère :

Le terme homopolymère c'est un polymère constitué de même type d'unité des monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Le polymère désigne ainsi une molécule de poids moléculaire élevé, généralement organique ou semi-organique.

✓ **Homopolymère linéaire :** une réaction complète qui produit une chaîne linéaire, flexible et soluble. C'est typiquement le cas des polymères thermoplastiques [2, 3], qui ont été moulés à chaud (au-dessus du point de fusion) [4, 5] et qui sont utilisés à froid.

✓ **Homopolymère réticulé :** La réticulation correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel, par voie chimique ou physique en présence d'un agent réticulé. Les homopolymères réticulés sont insolubles et infusibles. Il ne peut plus revenir à son état initial ; Il devient résistant à la température [5]. Les polymères réticulé représentent ainsi une large classe de matériaux polymériques qui conservent leur architecture moléculaire grâce à des liaisons covalentes dans la structure du réseau [6]. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible masse molaire (issus d'une polymérisation partielle).

I.1.2 Copolymère :

Les copolymères sont des polymères composés d'au moins deux monomères différents. Il s'agit donc de la combinaison de deux homopolymères par des liaisons covalentes. Ces copolymères combinent les propriétés de leurs homopolymères purs, qui les constituent et permettent ainsi la synthèse de nouvelles macromolécules aux propriétés adaptées [7]. Selon l'organisation de l'unité répétitive dans le squelette de

copolymère soit linéaire ou réticulé, il existe plusieurs types de copolymères parmi eux nous citons ces trois types : Les copolymères à blocs, les copolymères alternés et les copolymères statistiques, comme montré dans la figure I.1. La copolymérisation est souvent utilisée pour modifier les propriétés de macromolécules fabriquées afin de répondre à des besoins spécifiques, tels qu'une meilleure solubilité, stabilité et des propriétés de surface modifiées.

➤ **Copolymère alterné :** Le copolymère est constitué de deux homopolymères A et B comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance.

➤ **Copolymère à Bloc:** est défini comme l'association d'au moins deux homopolymères A et B de nature chimique différente, liés entre eux par des liaisons covalentes. Dans ce type de copolymère [8] les unités sont disposées en séquence ou en bloc (Fig.I.1).

➤ **Copolymère statistique:** Les polymères sont disposés de manière aléatoire, et la probabilité de trouver une unité monomère donnée à n'importe quelle position dans la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes. Tout copolymère aléatoire présente une polydispersité globale, ainsi que des fluctuations dans sa composition chimique [9] qui correspondent à une hétérogénéité de composition.

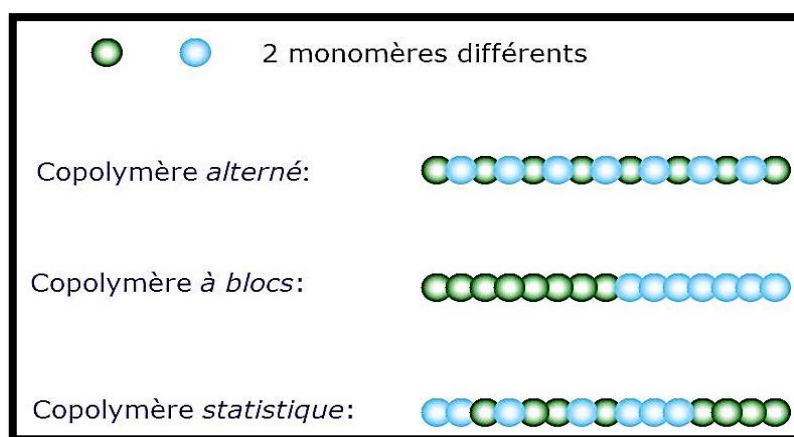


Figure I. 1 : Types des copolymères.

I.1.3 Les différentes méthodes de polymérisation :

La figure suivante (Fig.II.2) représente différentes voies de polymérisation, nous nous citons par la suite deux types de polymérisation : La polymérisation par polycondensation et la polymérisation radicalaire.

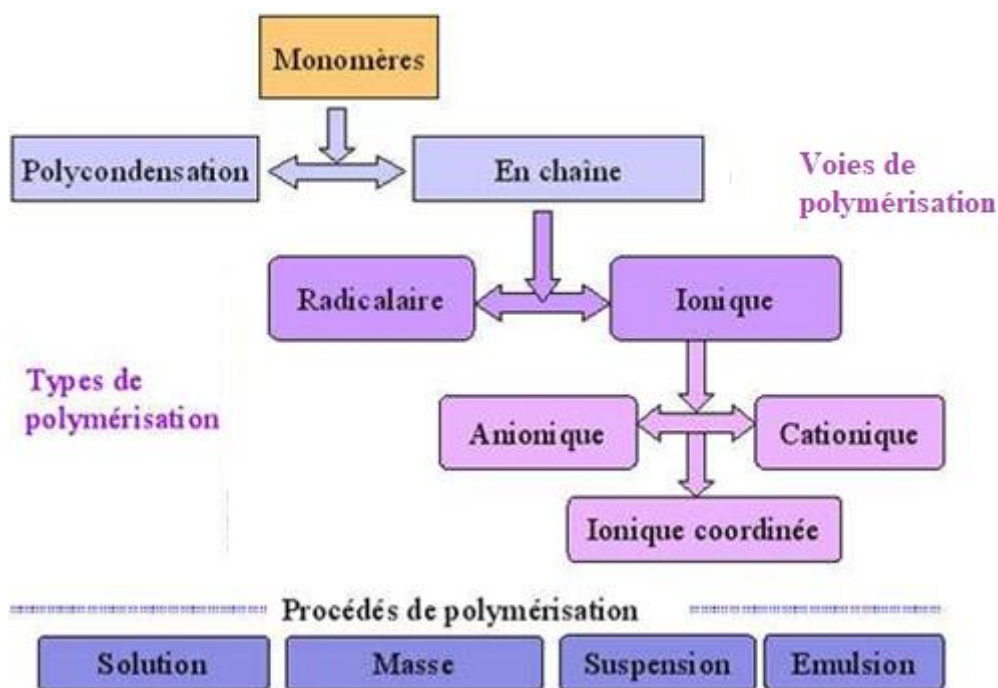


Figure I. 2 : Schéma représente les types et les voies de polymérisation.

I.1.3.1 Polycondensation :

La polycondensation est également appelée « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule est obtenue par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères difonctionnels ou polyfonctionnels [10]. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H_2O , selon les monomères présents. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne croît soit par l'addition de monomères, soit par l'addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures. Les polyamides (Nylon), les polyesters, les silicones, et les polyuréthanes sont également obtenus par polycondensation.

Cette technique a été utilisée depuis longtemps par plusieurs chercheurs scientifiques afin de synthétiser de nouveaux matériaux en 1965 par John F. et Brown. Jr. [11] qui ont réalisé une polycondensation du phénylsilanetriol formé par l'hydrolyse du phényltrichlorosilane, subissant une polycondensation de manière assez sélective. En 1988 par T. Heitz et al [12] ont synthétisé de macromonomères aromatiques à fonctions hydroxyle par terminaison de polystyrène vivant pour une utilisation dans des réactions de polycondensation. En 1998 par T. Fujimaki [13] a aussi utilisé la polymérisation par polycondensation dans le but de synthétiser des polyesters

aliphatiques biodégradables. La polycondensation a également été utilisée récemment en 2021 par G. Sheng et Timothy M. Swager [14] afin de préparer des polymères organiques poreux (POP), c'est le poly (arylène éther). En 2022, A. Kalinina et al [15] ont utilisé le processus de polycondensation hydrolytique du diéthoxy-méthylsilane dans l'eau sous pression sans utiliser de solvants organiques et ce processus a démontré une conversion complète du monomère et des groupes hydrosilyles.

I.1.3.2 Polymérisation radicalaire :

C'est l'un des types de polymérisation en chaîne le plus utilisé. Elle est initiée thermiquement ou photo-chimiquement, les radicaux obtenus sont capables d'initier la polymérisation des monomères. Elle implique des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison.

Les réactions en chaîne se déroulent en 3 étapes principales :

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

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires [16]. Elle se fait soit par une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire, soit par une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

La technologie de polymérisation par lumière ultraviolette est largement utilisée avec succès. En effet, la photopolymérisation UV de monomères ou d'oligomères multifonctionnels est bien connue pour assurer la formation de matrices polymères par un procédé rapide et respectueux de l'environnement. [17, 18]. Cette technologie est connue depuis longtemps ; Kyoji Kaeriyama et Yukio Shimura [19] ont utilisé la photopolymérisation avec le dichlorure de titanocène comme sensibilisateur pour divers monomères afin de sélectionner le type de polymérisation avec la détermination de leur conversion. Dans le même contexte, Premamoy Ghosh et Amar Nath Banerjee [20] ont étudié la cinétique de photopolymérisation à 40°C afin de synthétiser le poly méthacrylate de méthyle en utilisant l'iode comme photoinitiateur. Aussi, H. Niederwald et M. Schwoerer [21] ont aussi étudié la cinétique de la

photopolymérisation UV dans les monocristaux de diacétylène par spectroscopie d'absorption optique à résolution temporelle dans la plage de température comprise entre 180 et 300 K.

I.1.4 Les différentes classes de polymère selon leur origine :

Il existe deux principales classes de polymère selon leur origine ; des polymères naturels et des polymères synthétiques.

✓ **Polymères naturels :** sont soit des polymères formés par les organismes vivants (des biopolymères) [22] tels que l'ADN et les protéines qui sont fondamentaux pour la structure et la fonction biologiques [23]. Soit l'unité répétitive (monomère) est d'origine naturelle (végétale ou animal).

✓ **Polymères synthétiques :** sont des polymères préparés par polymérisation de molécules monomères comme : polystyrène, polyisoprène synthétique, etc.

Les polymères, qu'ils soient naturels ou synthétiques [24] jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne

I.1.5 Domaines d'utilisation :

Les homopolymères et les copolymères sont très importants dans notre vie quotidienne et cette importance réside dans différents domaines d'application. Les exemples ci-dessous ne donnent qu'un aperçu très partiel de la réalité :

- Vêtements [25] et textiles : fibres textiles naturels et synthétiques, non tissés,
- Industrie électrique et électronique [26, 27] : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.
- Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements [28] .
- bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, géotextile.
- Hygiène : couches [29].
- Agriculture [30] : irrigation, arrosage, serres, bâches.
- Médecine et domaine pharmaceutique : verres de lunettes et lentilles de contact [31], les muscles artificiels [32-34], système de la libération du médicament [35, 36], actionneurs et capteurs.

I. 2. Les élastomères :

Un élastomère est un réseau de polymère tridimensionnel présentant des propriétés « élastiques » ; Les élastomères sont généralement, constitués

de longues chaînes polymères faiblement réticulées. C'est grâce à sa structure composée de macromolécules en réseau 3D, que le gel polymère (élastomère) a la capacité d'absorber de grandes quantités de solvants tels que l'eau et lui confère des propriétés de déformation presque illimitées. Ces gels peuvent se dilater (gonfler) et se rétrécit (dégonfler) jusqu'à mille fois leur volume initial (Fig.I.3). Le processus de gonflement est donc réversible sauf dans des cas particuliers de solvants que le gonflement est irréversible.

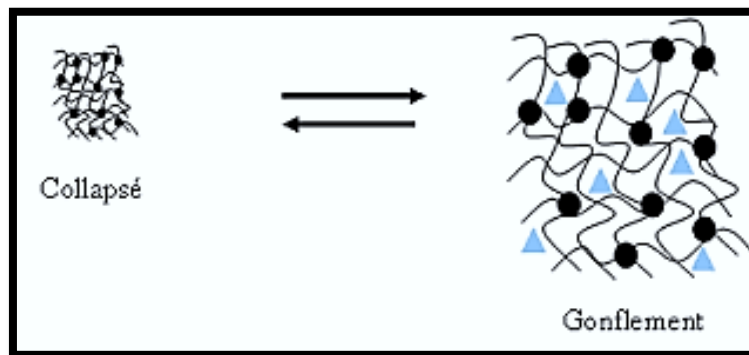


Figure I. 3: Schéma de principe du gonflement/dégonflement d'un réseau de polymère.

Selon la nature de la liaison du réseau, les élastomères sont divisés en deux.

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

➤ **Réseaux physiques** : les liaisons entre les polymères sont réversibles et non permanentes, comme les liaisons hydrogène, Van der Waals, les interactions dipôle/dipôle ou simplement les enchevêtrements entre les chaînes.

I.2.1 Gonflement d'un élastomère en solvant isotrope :

Fondamentalement, le processus de gonflement dépend non seulement de la nature chimique et de la compatibilité des constituants du mélange mais également de l'architecture du réseau et du mode de préparation afin de contrôler ses performances dans des applications concrètes et éventuellement de développer une stratégie pour améliorer la quantité du produit.

Le gonflement des polymères est un processus en deux étapes. D'abord, les molécules de solvant pénètrent dans le polymère pour produire un gel gonflé, puis elles diffusent dans le gel. A l'équilibre, en cas d'excès de solvant, le réseau de polymère contiendra un volume spécifique de solvant qui reflète un équilibre thermodynamique entre la réduction de l'énergie libre due au mélange et l'augmentation de l'énergie libre élastique du réseau due au gonflement. Si les forces intermoléculaires polymère-polymère (réticulation, liaison hydrogène) sont suffisamment fortes, le polymère ne fera que gonfler. Cependant, si ces forces peuvent être surmontées par l'introduction de fortes interactions polymères-solvant, la dissolution peut alors avoir lieu.

Pour mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement de gonflement des réseaux à base d'acrylate et d'autres polymères, plusieurs études ont été menées ces dernières années.

Jose´ R. Quintana [37] avec ses collaborateurs ont synthétisé des gels de Poly (diméthylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary-co-itaconic acid) dans le but d'étudier l'influence des compositions du gel sur le comportement de gonflement ainsi sur l'ordre de la cinétique et la vitesse de gonflement. Le processus de gonflement des différents xérogels immergés dans l'eau a été suivi par l'augmentation de poids en fonction du temps. Les chercheurs ont constaté que le processus de gonflement obéit à une cinétique de second ordre. La vitesse et la teneur en eau à l'équilibre diminuent lorsque la teneur en acide itaconique dans le xérogel augmente.

Dans le même contexte Lee et al [38] ont mesuré le gonflement par gravimétrie induit par une série de solvants organiques dans le polydiméthysiloxane (PDMS) afin d'examiner la possibilité d'utiliser cette matrice dans des dispositifs microfluidiques, et ont constaté que le gonflement induit par le solvant diminue avec l'augmentation de la différence entre le paramètre de solubilité du solvant et du PDMS ($\delta - \delta_{\text{PDMS}}$), mais aussi que ce matériau est limité à certaines gammes de solvants.

K. Boudraa et al [39] ont étudié le gonflement de réseaux polymères interpénétrés de poly(acrylates) (poly hexyl-éthyl-acrylate et poly butyl-acrylate) dans des solvants isotropes polaires (méthanol) et non-polaires (toluène et cyclohexane), et ont noté que les solvants isotropes utilisés obéissaient à la loi de diffusion de Fick dans

l'IPN (EHA+Abu), de même que la polarité du solvant isotrope affecte le degré de gonflement.

G. Cocchi et al [40] ont déterminé la solubilité et la diffusion de plusieurs solvants organiques dans une membrane PDMS réticulée par une méthode gravimétrique à 35°C. L'effet de la taille, de la structure et du paramètre de solubilité des différentes molécules sur les propriétés de sorption et de transport dans le PDMS, a été discuté. En effet, dans le cas des alcanes, la solubilité pondérale diminue avec l'augmentation de la taille du solvant pour des raisons entropiques alors que dans le cas des alcools, la solubilité des alcools primaires de faible poids moléculaire (éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol) augmente avec la taille moléculaire et avec la longueur de la chaîne alkyle 1 en raison de la diminution des interactions énergétiques défavorables entre les groupes -OH des alcools et les groupes aliphatiques du polymère. Du butan-1-ol à l'hexan-1-ol, la solubilité diminue avec la taille moléculaire, indiquant que le terme entropique prédomine sur le terme énergétique.

Dans le même cadre de recherche, S. Bedjaoui et al [41] ont effectué des mesures de gonflement de poly (butylprop-2 énoate) (PABu) réticulé photochimiquement dans des alcools primaires linéaires. L'augmentation du gonflement du PABu dans du méthanol au butan-1-ol atteignant un maximum et ensuite la diminution du butan-1-ol à l'heptan-1-ol ont également été notées. Dans ce cas, la simulation moléculaire a mis en évidence cette tendance dans le comportement de gonflement. L'effet inverse a été observé sur le polybenzimidazole à 25°C, comme le rapporte Kelly P. Bye [42] ; Le polybenzimidazole a été exposé pendant une semaine à des liquides purs et mixtes (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, alcools, eau et acétone). Il est intéressant de noter que la solubilité des alcools primaires de faible poids moléculaire (méthanol, éthanol, propan-1-ol) augmente avec la diminution de la longueur de la chaîne alkyle en raison de leur interaction enthalpique favorable via la liaison hydrogène entre les groupes polaires -OH des alcools et les groupes -NH du squelette du polymère. D'autre part, la diminution de la solubilité observée pour (butan-1-ol, hydrocarbures, PEG400) en fonction du volume molaire est attribuée à des interactions entropiques. En raison de sa structure hydrophile, le polybenzimidazole présente un comportement

complètement opposé à celui du PDMS hydrophobe (alcools et hydrocarbures) et du PABu (alcools).

1.2.2 Degré de gonflement :

L'état de gonflement est généralement caractérisé par le degré (ou le taux) de gonflement qui est déterminé par le volume des gels qui est généralement lié à leur capacité à contenir un solvant. Dans les gels thermosensibles, cette teneur varie avec la température et la compositions, le taux de gonflement à l'instant de temps (TG_t) est défini comme [43] la masse de solvant contenue dans le gel (à une température T donnée) par unité de masse d'échantillon sec.

$$\text{Taux de gonflement } (TG_t) = \frac{V_f}{V_i} = \frac{M_{\text{gonflé}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \quad \dots\dots\dots \text{I.1}$$

Avec : V_f et V_i : sont respectivement les volumes final et initial du gel, $M_{\text{gonflé}}$ et M_{sec} : sont respectivement les masses du gel à l'état gonflé et à l'état sec. L'augmentation de taux de gonflement est proportionnellement avec la quantité de solvant absorbé par le gel. Cependant, l'absorption est limitée par un maximum, appelé taux de gonflement à l'équilibre.

$$\text{Taux de gonflement } \text{éq } (TG_{\text{éq}}) = \frac{M_{\text{finale}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \quad \dots\dots\dots \text{I.2}$$

I. 3. Définition de la méthode gravimétrie:

Le taux de gonflement en fonction du temps en général, a été choisi pour caractériser les comportements de gonflement des gels ou des hydrogels dans divers solvants. La mesure gravimétrique a été largement utilisée en raison de sa simplicité et mise en œuvre [44]. Il existe deux types de mesure gravimétrique : La méthode séparée et la méthode continue.

I.3.1 La méthode séparée :

Cette méthode nécessite une série d'échantillons, dans laquelle chaque échantillon, après avoir pesé sa masse initiale et avoir été immergé dans le solvant utilisé, est retiré de la solution d'immersion à différents intervalles de temps de temps bien précis. Le rapport de gonflement à différents moments peut être obtenu avec des

échantillons différents (pour chaque point de temps il faut un échantillon). Cette méthode appelé la méthode discontinue ou la méthode séparée.

I.3.2 La méthode continue :

La deuxième méthode consiste à utiliser un seul l'échantillon pendant toute la durée de l'expérience, d'abord l'échantillon est pesé à l'état sec, ensuite l'échantillon est retirés de la solution d'immersion à des intervalles réguliers, les peser après avoir éliminé l'excès de solvant en surface. L'échantillon est ensuite remis dans la solution. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'équilibre de gonflement soit atteint, cette méthode appelée la méthode continue.

Une étude comparative a été fait par J. Liu et al [44], pour le poly vinyl alcool (PVA) gonflé dans une solution PBS ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), afin de déterminer l'influence de ces deux méthodes sur les comportements de gonflement ainsi que les paramètres cinétiques de gonflement, tels que l'exposant de diffusion n . Les résultats suggèrent que la diffusion continue des molécules d'eau dans les films pendant la détermination gravimétrique peut être le facteur clé affectant les comportements de gonflement, et les avantages et les inconvénients des deux méthodes ont été discutés.

La méthode continue a été largement utilisée et plusieurs chercheurs l'ont adopté depuis longtemps. S. Bedjaoui et al [41] ont utilisé cette méthode pour étudier le comportement de gonflement par gravimétrie de polyacrylate de butyle (PABu) dans une série d'alcool.

Dans le même contexte, R. Mahon et al [45] ont également employé la méthode continue pour l'étude de gonflement de deux hydrogels polymères superabsorbants (SPHs) (sel de potassium de poly(acrylamide-co-acide acrylique), et polyacrylate de sodium), destiné à une application dans l'industrie pour la séparation de la fraction pétrolière et des émulsions d'eau salée, parmi d'autres applications. L'étude gonflement a été réalisée à différentes températures de 25 °C, 50 °C, 75 °C et 100 °C, en fonction de la réponse des SPHs aux stimuli du pH, de la concentration de salinité, de la température et des périodes de réaction. Le résultat du gonflement a montré que le comportement de gonflement des SPH granulaires testés était significativement

influencé par les caractéristiques des solutions absorbantes (pH et concentrations ioniques).

Par ailleurs, A. Jastram et al [46] ont étudié le comportement de gonflement et de diffusion des hydrogels synthétisés par polymérisation radicalaire de liquides ioniques à base d'imidazolium via des expériences de gonflement gravimétrique dans différents solvants (l'eau, l'éthanol, le n-heptane et le tétrahydrofurane), et ont observé un fort gonflement dans l'eau et l'éthanol tandis que le mécanisme de transport s'écartait du comportement de type Fickian. L'influence de la variation du contre-ion, et de la longueur de la chaîne cationique sur les processus de gonflement a également été remarquée.

I. 4. Application des modèles théoriques:

I.4.1 relation entre la composition et le comportement de transition vitreuse des copolymères:

La température de transition vitreuse (T_g) est la température à laquelle un polymère amorphe passe d'un état dur/vitreux à un état mou/caoutchouteux, ou vice versa. La T_g est directement liée à la résistance et aux capacités d'une matière dans une application finale donnée.

L'obtention d'une T_g unique des copolymères indique généralement l'absence d'effet de séparation de phase [47]. Les effets de miscibilité ont alors été analysés, et l'interaction entre les composés polymères pu être évaluée [48, 49] à l'aide des approches théoriques.

A- Modèle de Fox :

En général, les composants d'un copolymère donné ne sont pas miscibles à moins qu'une interaction entre ces composants ne se produise. Afin de mieux comprendre le type d'interaction, plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul de la T_g . Le modèle de Fox [49], représenté par une simple équation, ne tient pas compte de l'interaction entre les composants.

Le modèle de Fox [50] comme le montre l'équation (I.3) décrit une relation moyenne pondérée entre la T_g et la fraction massique du composant.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1-x}{T_{g1}} + \frac{x}{T_{g2}} \dots\dots\dots (I.3)$$

Où T_{g1} et T_{g2} (en K) sont les températures de transition vitreuse des composants purs avec les T_g supérieure et inférieure, respectivement, et x représente la fraction massique du composant de T_g supérieur.

B- Modèle de Gordon - Taylor (G-T):

Gordon et Taylor [51] ont introduit un paramètre, K_{G-T} , qui peut être intégré à la relation simple moyenne pondérée afin de mieux représenter les contributions inégales des composants d'un mélange à la T_g finale.

$$T_g = \frac{(1-x_1)T_{g1} + K_{G-T} x_1 T_{g2}}{(1-x_1) + K_{G-T} x_1} \dots\dots\dots (I.4)$$

Avec $K_{G-T} = \rho_1 \times T_{g1} / \rho_2 \times T_{g2}$, K est le paramètre d'ajustement, peut être aussi égal au changement de la capacité calorifique lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [52] et il suppose l'additivité des volumes spécifiques des composants. ρ_i , x_i et T_{gi} sont la densité, la fraction en massique et la température de transition vitreuse, respectivement, de chaque composant. Cette équation est valable en cas d'additivité au volume, et elle a été développée à l'origine pour les mélanges de polymères linéaires, Elle est basée sur le coefficient de dilatation et l'hypothèse du mélange de volume idéal. Pour un système anhydre, l'indice 1 est le composant 1 et l'indice 2 est le composant 2.

C- Modèle de Kwei :

En 1984, Kwei [53] a constaté que plusieurs mélanges de résines présentaient un comportement T_g qui s'écartait considérablement de la forme mathématique fournie par l'équation G-T (éq. III.4). Mieux en termes de représentation de formes asymétriques de diagrammes $T(x)$ [48]. Cet écart a été interprété comme la contribution de la liaison hydrogène (liaison H) [54] entre les composants [53]. Pour résoudre cet écart, Kwei a modifié l'équation G-T d'origine afin d'inclure un second paramètre, q , comme le montre l'équation (éq. I.5). Le paramètre K_{KW} a la même signification physique que K_{G-T} , tandis que q est utilisé pour modéliser les effets des interactions entre composants, tels que les liaisons hydrogène, sur la valeur T_g :

$$T_g = \frac{(1-x_1)T_{g1} + K_{KW} \times x_1 T_{g2}}{(1-x_1) + K_{KW} \times x_1} + q_{x1}(1-x_1) \dots\dots\dots (I.5)$$

D- Modèle de Couchman-Karasz (C-K):

Une théorie thermodynamique pour la variation de la composition des températures de transition vitreuse est généralisée pour inclure les copolymères [55]. Couchman et Karasz, en supposant un excès d'entropie et d'enthalpie négligeable lors du mélange [49], T_g est la température de transition vitreuse du constituant pur i , $(\Delta C_p = (C_{pi})_l - (C_{pi})_v)$ correspond à la variation de la capacité thermique isobare du constituant i entre les états liquide et vitreux, et x correspond à la quantité de constituant i dans la solution.

L'équation de Couchman-Karasz a été appliquée comme suit :

$$T_g = \frac{(x_1 \Delta C_{p1} T_{g1}) + (x_2 \Delta C_{p2} T_{g2})}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \dots\dots\dots (I.6)$$

E- Modèle de Brostow:

Un autre modèle [48] a été utilisé pour représenter la miscibilité dans les mélanges de polymères binaires, dû généralement à la complexité des systèmes, et des interactions spécifiques qui entraînent des modifications enthalpique et entropique, les effets de ces modifications [49] conduisent à des motifs asymétriques. En 2008 Witold Brostow et al [56, 57] ont définis un polynôme cubique centré autour de $2x_i - 1 = 0$,

Les mélanges des monomères ou bien des deux homopolymères par conséquent sont totalement miscibles, les copolymères qu'ils ont élaborés donc sont des mélanges des homopolymères ayant une structure monophasée et ceci est illustré après l'apparition d'une seule température de transition vitreuse (T_g) ; Dans ce cas on peut prédire cette température grâce à l'équation de Witold Brostow (eq I.7).

$$T_g = x_1 T_{g1} + (1-x_1) T_{g2} + x_1(1-x_1) \times [a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(x_1 - 1)^2 + a_3(2x_1 - 1)^3] \dots\dots\dots (I.7)$$

L'équation I.7 englobe les contributions de plusieurs facteurs qui influencent les caractéristiques thermiques des mélanges de polymères binaires miscibles [49, 57, 58].

Le nombre de paramètres a_i [56], nécessaires pour représenter les données expérimentales caractérise la complexité du système pour les mélanges de homopolymères ainsi que pour les copolymères.

F- Modèle de Schneider:

Les changements de l'entropie conformationnelle [48] lors du mélange sont expliqués par l'ajout de termes d'ordre supérieur tels que ceux apparaissant dans l'équation de Brekner-Schneider-Cantow (BSC) [59]. En supposant que les probabilités de trouver des séquences diades et de triades dans les copolymères sont liées aux fractions pondérales respectives des composants [60], les contributions à la T_g des différentes séquences peuvent être prises en compte en développant l'équation

$$T_g = W_{1c}T_{g1} + W_{2c}T_{g2} + K_1 W_{1c}W_{2c} + K_2 W_{1c}^2 W_{2c} + K_3 W_{1c}W_{2c}^2 \dots\dots\dots (I.8)$$

$$\text{Avec : } W_{2c} = \frac{K_{GT}^*(1-X_1)}{X_1 + K_{GT}^*(1-X_1)}, \quad W_{1c} = 1 - \left(\frac{K_{GT}^*(1-X_1)}{X_1 + K_{GT}^*(1-X_1)} \right)$$

En exprimant dans les termes de puissance de concentration w_{1c} par $(1 - w_{2c})$ une équation étendue de Gordon Taylor, on obtient :

$$T_g = W_{1c}T_{g1} + W_{2c}T_{g2} + (K_1 + K_2)W_{2c} - (K_1 + 2K_2 - K_3)W_{1c}^2 + (K_2 - K_3)W_{2c}^3$$

Gordon Taylor éq

Extension pour les contributions de diades et triades

entre les énergies d'interaction des interactions binaires hétéro (entre composants différents) et homo (entre les molécules du même composant), alors que le paramètre K_2 dépend des contributions résultant de changements d'entropie [61]. Ce modèle est applicable à une gamme relativement large de systèmes.

Les coefficients K_i de l'équation de Brekner-Schneider-Cantow dépendent des paramètres de cinétique de copolymérisation, contrôlant la distribution des unités de répétition et la contribution des séquences à la T_g . Cependant, comme les deux contributions ne sont pas accessibles séparément sans connaissance de la cinétique de copolymérisation, les coefficients de l'équation [60, 62] sont regroupés et donnent l'équation de Schneider.

$$\frac{(T_g - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} = (1 - K_1)W_{2c} - (K_1 - K_2)W_{2c}^2 + K_2 W_{2c}^3 \dots\dots\dots (I.9)$$

I. 4. 2 Cinétique de dégradation :

La motivation derrière l'étude cinétique à partir des données collectées va des besoins appropriés à la prédiction du comportement thermique [63]. En outre, il permet de déterminer la réactivité et la stabilité thermique des échantillons dans un environnement non testé [64]. Les paramètres cinétiques peuvent être déterminés à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui mesure également la variation de masse en fonction de l'augmentation de la température pour un taux de chauffage particulier. L'ATG est donc une méthode essentielle pour comprendre la cinétique de la pyrolyse [65, 66].

La méthode d'iso conversion a été appliquée pour étudier la cinétique de dégradation. Cette méthode est basée sur l'hypothèse, à pression constante, la cinétique de la réaction dépend de la température et du taux de conversion [63]. Le premier paramètre (température) a été contrôlé par l'instrument (ATG) selon la configuration du programme, et le taux de conversion α a été calculé en utilisant les mesures de perte de masse. A une température définie T, α peut être décrit comme :

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \dots\dots\dots (I.10)$$

Où m_i , m_T , et m_f représentent respectivement la masse de l'échantillon à l'état initial, à la température T, et à l'état final. La cinétique de la dégradation thermique est généralement décrite par l'équation suivante :

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha) \dots\dots\dots (I.11)$$

Où K(T) représente la constante de vitesse de réaction et f (α) est la fonction de réaction. L'équation d'Arrhenius relie la constante de vitesse à la température.

$$K(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots (I.12)$$

Où A : représente le facteur pré-exponentiel, E_a représente l'énergie d'activation (unité : kJ/mol), et R correspond à la constante des gaz (8,314 J/(K mol)) [67, 68]. Il est intéressant de noter que l'on peut utiliser la constante de Boltzmann k au lieu de R, comme mentionné dans la littérature [69, 70]. La fonction de réaction est donnée par :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (I.13)$$

Où n est l'ordre de la réaction. En utilisant l'équation (12), l'équation (11) peut être transformée en :

$$d\alpha/dT = (A/B)e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots\dots\dots (I.14)$$

Où $B = dT/dt$ représente la vitesse de chauffage. En appliquant un simple réarrangement de ces équations, la relation suivante peut être obtenue :

$$d\alpha/dt = A\alpha^n(1 - \alpha)^m e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots (I.15)$$

Où m représente l'ordre de la réaction. L'équation (I.15) peut être réarrangée pour obtenir la forme suivante :

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)^n} = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A - \ln \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \dots\dots\dots (I.16)$$

Les deux derniers termes de cette équation représentent des constantes. L'énergie d'activation peut être déterminée en traçant $\ln (1/(1-\alpha))$ en fonction de $1/T$, en supposant que l'ordre de réaction égal à 1, ce qui est une hypothèse raisonnable pour de nombreux polymères en décomposition. La connaissance des paramètres thermodynamiques est essentielle pour déterminer la stabilité du procédé et la faisabilité thermodynamique des polymères.

I.5. Les Cristaux liquides :

I.5.1. Définition d'un cristal liquide:

En général, un cristal liquide conserve une certaine liberté de mouvement des molécules, tout en présentant un certain degré d'orientation et d'ordre au niveau supramoléculaire. Son état est exprimé par le terme "mésophase" ou "état mésomorphe" (du grec "de forme intermédiaire"), situé entre le domaine cristallin et le domaine liquide, isotrope. La nature de la mésophase diffère en fonction de la nature et de la structure du mésogène, ainsi que des conditions de température, de pression et de concentration.

Un cristal liquide est une molécule organique qui possède à la fois les propriétés typiques d'un liquide, (fluidité, incapacité à supporter un cisaillement, formation et coalescence de gouttelettes,...) et des propriétés cristallines (une partie flexible et une

partie rigide Fig.I.4) (anisotropie des propriétés optiques, électriques et magnétiques, arrangement périodique des molécules dans une direction spatiale,...) [71]. Ces composés forment une ou plusieurs mésophases dans une gamme de température donnée [72].



Figure I.4 : Schéma représentatif d'une mésophase.

En fonction de l'alignement des mésogènes, les cristaux liquides sont classés en différentes catégories. En 1922, Georges Friedel a proposé une classification des phases de cristaux liquides en trois catégories (Fig.I.5) : nématique, smectique et cholestérique.

I.5.2 La phase nématique (N):

C'est la mésophase la plus proche du liquide isotrope [73, 74]. Les molécules possèdent uniquement un ordre d'orientation unidimensionnel à longue distance des molécules (vecteur $\vec{n}$ directeur).

I.5.3 Les phases smectiques (Sm):

Cette mésophase correspond à des molécules organisées en couches. Elles possèdent donc, en plus d'un ordre d'orientation, un ordre de position [75]. Elle est constituée de molécules cylindriques formant des couches parallèles. Il en résulte ce qu'on appelle une organisation dite en couches, où l'épaisseur de la lamelle peut varier en fonction de la longueur des molécules et de leurs interactions entre elles.

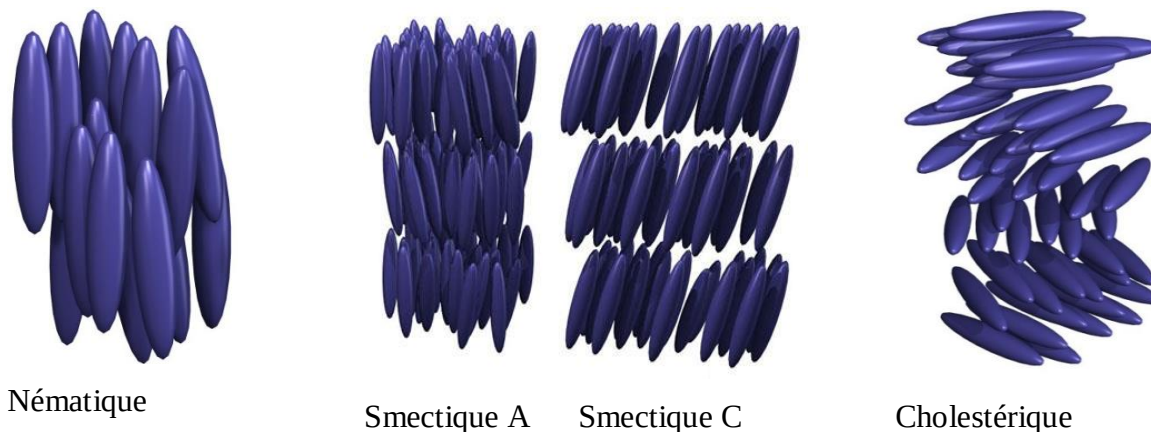


Figure I. 5 : Différente phase d'un cristal liquide.

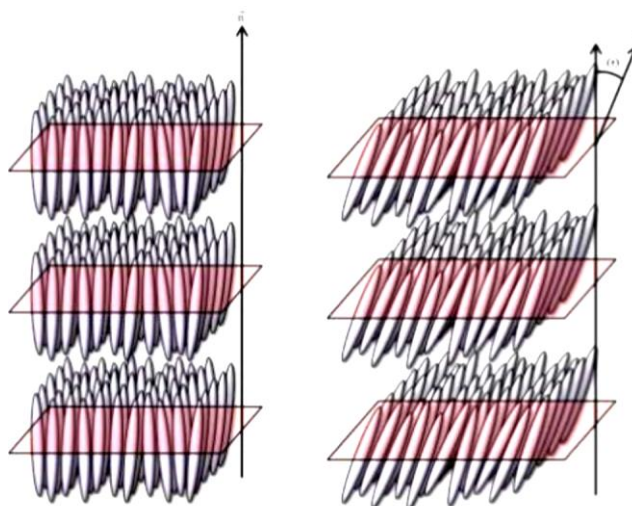


Figure I.6: Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A (à gauche) et smectique C (à droite).

Dans la phase smectique (Sm), il existe deux types : Smectique A (Sm A), est la phase la plus simple, où l'organisation supramoléculaire présente, comme vu précédemment, deux degrés d'ordre. Le premier est le positionnement des molécules calamitiques en couches par des interactions intermoléculaires latérales. Le second est l'orientation préférentielle de ces mêmes molécules vers un vecteur directeur $\vec{n}$ orthogonal au plan des couches. De plus, la distribution des mésogènes entre et dans les couches est aléatoire (figure I.6).

La deuxième phase est : La phase smectique C (Sm C), cette est similaire à l'organisation de la phase smectique A, à l'exception de l'orientation moléculaire [74] où le vecteur directeur $\vec{n}$ fait un angle avec l'axe orthogonal au plan des couches (figure I.6).

I.5.4 La phase cholestérique:

Les nématiques sont chiraux (cas des esters de cholestérol de Reinitzer), ils peuvent être disposés périodiquement, en hélice. Cette phase est appelée phase nématique hélicoïdale ou phase cholestérique, dans cette phase, il y a une rotation très faible de l'axe directeur des molécules d'un plan moléculaire au suivant.

I.5.5 Les propriétés des cristaux liquides :

La constante élastique et la viscosité, la biréfringence (appelée aussi l'anisotropie optique), l'anisotropie diélectrique sont les principaux paramètres affectant les

performances des dispositifs à cristaux liquides [76]. Les deux dernière propriétés physiques de ces mésophases sont les plus importants.

I.5.6 Quelques applications des cristaux liquides :

L'application la plus connue des cristaux liquides est le Liquid Crystal Display (LCD) également connu commercialement sous l'acronyme « LCD » (Liquid Crystal Display) (dans les ordinateurs, les téléviseurs et les montres) [71, 77].

➤ Afficheurs à cristaux liquides:

Le fonctionnement des écrans à cristaux liquides (écrans nématiques tordus) dépend fondamentalement de la propriété de polarisation de la lumière.

➤ Domaine médical:

Le domaine le plus ancien d'utilisation des cholestériques comme capteurs de température dans le domaine médical. L'objectif est d'obtenir une carte des températures de la peau afin de détecter des anomalies [78, 79] ; Aussi dans le domaine optique dans la fabrication d'iris artificiel [80].

➤ Domaine industriel:

Des applications aux contrôles thermiques sont également possibles par la cartographie isotherme qui permet de mettre en évidence des défauts structuraux. La qualité d'un collage [81] peut être contrôlée en chauffant de manière homogène l'une des faces à contrôler.

➤ Les vitrages:

Il s'agit des vitrages où une couche de cristal liquide nématique se trouve sous forme de gouttelettes immobilisées dans un polymère entre deux plaques de verre recouvertes d'une fine couche métallique pour former un condensateur.

I.5.7 Gonflement d'un élastomère en solvant nématique :

Le comportement du processus de gonflement dépend de plusieurs paramètres mentionnés ci-dessus, dont l'un est la nature de solvant utilisé (solvant isotrope ou anisotrope). Afin d'étudier l'affinité et les interactions entre les molécules du réseau polymère et les molécules du solvant anisotrope lors d'une transition de phase nématique – isotrope, des études de gonflement par microscopie ont été réalisées pour des réseaux isotropes et anisotropes dans des solvants anisotropes (nématiques).

La transition nématique-isotrope (N-I) donne lieu à un comportement de phase intéressant dans les systèmes binaires composés de liquide et de gaz. Ces transitions de phase volumiques des gels sont entraînées par la compétition entre les interactions moléculaires répulsives et attractives sur les réseaux de polymères qui sont classés en quatre catégories : van der Waals, hydrophobes, ioniques, liaisons hydrogène [82].

Pour mettre en évidence l'effet de la transition nématique – isotrope sur le comportement de gonflement, plusieurs études ont été faites pour des réseaux nématiques ainsi que pour des réseaux isotropes gonflés dans des solvants nématiques. Pour cette raison, Tewfik Bouchaour et son équipe [83] ont décrit le comportement de gonflement des réseaux isotrope de poly (Abu) dans des solvants isotropes à forte miscibilité (méthanol, acétone, tétrahydrofuran (THF), toluène, et cyclohexane) et anisotrope (5CB et E7) en fonction de la température. Ils ont déterminé le degré de gonflement et de dégonflement en mesurant les rapports de poids et de diamètre à l'état gonflé et sec en fonction de la température. Aussi les interactions nématiques de solvant nématique a favorisé la séparation des phases en un réseau gonflé isotrope et une phase LC pure nématique.

Dans le même contexte Youcef, B.D et al [84] ont étudiés l'effet de la réticulation sur le comportement de gonflement des réseaux : poly n-butyl acrylate « poly Abu » et de poly 2-éthylhexyl acrylate « poly 2-EHA » , dans un solvant nématique (cristal liquide) « E7 » en fonction de la température; Leurs résultats montrent qu'au voisinage de la température ambiante, l'augmentation du degré de gonflement est faible, due à l'interaction isotrope-nématique (solvant nématique). Le degré de gonflement est sensible à la quantité de l'agent de réticulant HDDA, également autour du la T_{NI} du solvant (E7) l'augmentation du degré de gonflement est significative.

Dans le même contexte, afin d'examiner le comportement de gonflement du système (poly ABU/HDDA) dans des solvants isotropes (toluène et méthanol) à température ambiante, également dans un solvant nématique (5CB) à différentes températures avec une proportion différente en agent réticulant (HDDA), en fonction de temps, Tewfik Bouchaour et al [85] ont observé que le degré de gonflement augmente avec l'augmentation de la température, en revanche ces température sont

plus élevé que la température de T_{NI} de 5CB ainsi le degré de gonflement augmente pour les réseaux polymères faiblement réticulé.

Conclusion

Dans ce premier chapitre d'étude bibliographique, nous avons décrit d'abord les polymères, leurs méthodes de préparation et leurs nombreux domaines d'applications d'une façon détaillée, par la suite, nous avons montré l'intérêt considérable de la méthode gravimétrique dans l'étude du comportement de gonflement des élastomères.

Des approches théoriques ont été décrites pour montrer la relation entre la température de transition vitreuse et la composition du mélange. La cinétique de dégradation des polymères a également été décrite afin de déterminer la stabilité du système polymère et son énergie d'activation. Finalement, une brève description sur les cristaux liquides et leurs différentes phases.

Références:

1. Combette, P. and I. Ernoult, *Physique des polymères* 2005: Presses inter Polytechnique.
2. McNaught, A.D. and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. 1997: Blackwell Science Oxford.
3. Montalti, M., et al., *Handbook of photochemistry* 2006: CRC press.
4. Ding, S., et al., *Three-dimensional elastic-plastic analysis of the interlaminar stresses for the AS4/PEEK composite laminate with a circular hole*. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2010. **17**(6): p. 406-418.
5. Aucher, J., *Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable*, 2009, INSA de Rouen.
6. Kloxin, C.J. and C.N. Bowman, *Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(17): p. 7161-7173.
7. Kausch, H.-H., et al., *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. Vol. 14. 2001: PPUR presses polytechniques.
8. Fradet, A., et al., *Nomenclature and terminology for dendrimers with regular dendrons and for hyperbranched polymers (IUPAC Recommendations 2017)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2019. **91**(3): p. 523-561.
9. Lamprecht, J., et al., *Etude par diffusion de la lumière et par équilibre de sédimentation en gradient de densité de l'hétérogénéité en composition des copolymères statistiques*. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1971. **148**(1): p. 285-296.
10. QUENTIN, J.-P., *Polycondensation des polyesters saturés*. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2004. **5**(J5850): p. J5850. 1-J5850. 12.
11. Brown Jr, J.F., *The polycondensation of phenylsilanetriol*. *Journal of the American Chemical Society*, 1965. **87**(19): p. 4317-4324.
12. Heitz, T. and H. Höcker, *Synthesis of polystyrene macromonomers for use in polycondensation reactions*. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1988. **189**(4): p. 777-789.
13. Fujimaki, T., *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. *Polymer degradation and stability*, 1998. **59**(1-3): p. 209-214.

14. Guo, S. and T.M. Swager, *Versatile Porous Poly (arylene ether) s via Pd-Catalyzed C–O Polycondensation*. Journal of the American Chemical Society, 2021. **143**(30): p. 11828-11835.
15. Kalinina, A., et al., *Hydrolytic polycondensation of diethoxymethylsilane under pressure*. Russian Chemical Bulletin, 2022. **71**(8): p. 1648-1655.
16. Chachaty, C., M. Magat, and L.T. Minassian, *Polymérisation du formaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes*. Journal of Polymer science, 1960. **48**(150): p. 139-149.
17. Fouassier, J.-P. and J.F. Rabek, *Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications*. Vol. 4. 1993: Springer Science & Business Media.
18. Sangermano, M., et al., *UV-curing and characterization of polymer–clay nanocoatings by dispersion of acrylate-funtionalized organoclays*. Progress in Organic Coatings, 2008. **61**(1): p. 89-94.
19. Kaeriyama, K. and Y. Shimura, *Photopolymerization with the use of titanocene dichloride as sensitizer*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1972. **10**(10): p. 2833-2840.
20. Ghosh, P. and A.N. Banerjee, *Photopolymerization of methyl methacrylate with the use of iodine as the photoinitiator*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1974. **12**(2): p. 375-386.
21. Niederwald, H. and M. Schwoerer, *Kinetics of the UV-photopolymerization in TS diacetylene single crystals as studied by time resolved optical spectroscopy*. Zeitschrift für Naturforschung A, 1983. **38**(7): p. 749-761.
22. Gedde, U.W. and M.S. Hedenqvist, *Fundamental polymer science* 2019: Springer.
23. Pu, P.P.P.P. and P. Polym, *IUPAC definition*.
24. McCrum, N.G., et al., *Principles of polymer engineering* 1997: Oxford University Press, USA.
25. Hélein, F., *Minima de la fonctionnelle energie libre des cristaux liquides*. CR Acad. Sci. Paris, 1987. **305**: p. 565-568.
26. Tanaka, T., et al., *Collapse of gels in an electric field*. Science, 1982. **218**(4571): p. 467-469.
27. Osada, Y., H. Okuzaki, and H. Hori, *A polymer gel with electrically driven motility*. Nature, 1992. **355**(6357): p. 242-244.

28. Khelifa, F., et al., *Smart acrylic coatings containing silica particles for corrosion protection of aluminum and other metals*, in *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* 2014, Elsevier. p. 423-458.
29. Djabourov, M., K. Nishinari, and S.B. Ross-Murphy, *Physical gels from biological and synthetic polymers* 2013: Cambridge University Press.
30. De Parcevaux, S. and L. Huber, *Bioclimatologie: Concepts et applications* 2007: Editions Quae.
31. Takano, T., et al., *Novel methacrylated diamondoid to produce high-refractive index polymer*. Optical Materials, 2010. **32**(5): p. 648-651.
32. Shiga, T., *Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields*. Neutron spin echo spectroscopy viscoelasticity rheology, 1997: p. 131-163.
33. Shahinpoor, M., *Ionic polymeric gels as artificial muscles for robotic and medical applications*. Iranian Journal of Science and Technology, 1996. **20**(1): p. 89-136.
34. Lee, W., *Polymer Gel Based Actuator: Dynamic model of gel for real time control*, 1996, Massachusetts Institute of Technology.
35. Park, K. and R.J. Mersny, *Controlled drug delivery: present and future*, 2000, ACS Publications.
36. Peppas, N.A., et al., *Poly (ethylene glycol)-containing hydrogels in drug delivery*. Journal of controlled release, 1999. **62**(1-2): p. 81-87.
37. Quintana, J.R., N.E. Valderruten, and I. Katime, *Synthesis and swelling kinetics of poly (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary-co-itaconic acid) hydrogels*. Langmuir, 1999. **15**(14): p. 4728-4730.
38. Lee, J.N., C. Park, and G.M. Whitesides, *Solvent compatibility of poly (dimethylsiloxane)-based microfluidic devices*. Analytical chemistry, 2003. **75**(23): p. 6544-6554.
39. Boudraa, K., T. Bouchaour, and U. Maschke, *Swelling of poly (acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*. International Review of Physics, 2007. **1**(5): p. 345-349.
40. Cocchi, G., M.G. De Angelis, and F. Doghieri, *Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: II. Experimental data on mixtures*. Journal of Membrane Science, 2015. **492**: p. 612-619.

41. Bedjaoui, S., et al., *Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: Experimental and modeling aspects*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **320**: p. 114459.
42. Bye, K.P., et al., *Pure and mixed fluid sorption and transport in Celazole® polybenzimidazole: Effect of plasticization*. Journal of Membrane Science, 2019. **580**: p. 235-247.
43. Nastasescu, O.S., et al., *Films à base de chitosane et collagène: influence de la masse moléculaire du chitosane sur la compatibilité du biopolymère*. Revue Roumaine de Chimie, 2009. **54**(7): p. 549-555.
44. Liu, J., X. Zheng, and K. Tang, *Study on the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2013. **33**(5): p. 452-458.
45. Mahon, R., et al., *Swelling performance of sodium polyacrylate and poly (acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt*. SN applied sciences, 2020. **2**(1): p. 1-15.
46. Jastram, A., et al., *Swelling and Diffusion in Polymerized Ionic Liquids-Based Hydrogels*. Polymers 2021, 13, 1834. Charakterisierung und Anwendung von polyelektrolytbasierten Hydrogelen, 2021.
47. Shrivastava, A., *Polymerization*. Introduction to plastics engineering, 2018: p. 17-48.
48. Babu, R.J., et al., *Encapsulation of hydrophobic drugs in a copolymer: glass transition behavior and miscibility evaluation*. Polymer Engineering & Science, 2011. **51**(8): p. 1456-1465.
49. Kalogeras, I.M., *A novel approach for analyzing glass-transition temperature vs. composition patterns: application to pharmaceutical compound+ polymer systems*. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011. **42**(5): p. 470-483.
50. Fox, T.G. and P.J. Flory, *The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight*. Journal of Polymer science, 1954. **14**(75): p. 315-319.
51. Gordon, M. and J.S. Taylor, *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers*. Journal of Applied Chemistry, 1952. **2**(9): p. 493-500.
52. Levine, H., E. Shalaev, and G. Zografi, *The concept of 'structure' in amorphous solids from the perspective of the pharmaceutical sciences*, in *Amorphous food and pharmaceutical systems* 2002. p. 11-30.
53. Kwei, T., *The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures*. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1984. **22**(6): p. 307-313.

54. Weng, L., et al., *Application of the Kwei equation to model the T_g behavior of binary blends of sugars and salts*. Cryobiology, 2014. **68**(1): p. 155-158.
55. Pascault, J. and R. Williams, *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990. **28**(1): p. 85-95.
56. Brostow, W., et al., *Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers*. Materials Letters, 2008. **62**(17-18): p. 3152-3155.
57. Kalogeras, I.M. and W. Brostow, *Glass transition temperatures in binary polymer blends*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(1): p. 80-95.
58. Kalogeras, I.M., *Description and molecular interpretations of anomalous compositional dependences of the glass transition temperatures in binary organic mixtures*. Thermochimica Acta, 2010. **509**(1-2): p. 135-146.
59. Brekner, M.-J., H. Schneider, and H.-J. Cantow, *Approach to the composition dependence of the glass transition temperature of compatible polymer blends: 1*. Polymer, 1988. **29**(1): p. 78-85.
60. Schneider, H., J. Rieger, and E. Penzel, *The glass transition temperature of random copolymers: 2. Extension of the Gordon-Taylor equation for asymmetric T_g vs composition curves*. Polymer, 1997. **38**(6): p. 1323-1337.
61. Schneider, H., et al., *Pressure influence on the glass transition of polymers and polymer blends*. Polymer Bulletin, 1994. **32**(5-6): p. 645-652.
62. Schneider, H., *The meaning of the glass temperature of random copolymers and miscible polymer blends*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **56**(3): p. 983-989.
63. Mishra, A., et al., *Extensive thermogravimetric and thermo-kinetic study of waste motor oil based on iso-conversional methods*. Energy Conversion and Management, 2020. **221**: p. 113194.
64. Chowdhury, R., S. Poddar, and S. De, *Kinetic modelling of non-catalytic pyrolysis of waste jute in a fixed bed pyrolyzer*. APCBEE procedia, 2014. **9**: p. 18-24.
65. Li, W., et al., *Characteristics of self-alkalization in high-rate denitrifying automatic circulation (DAC) reactor fed with methanol and sodium acetate*. Bioresource technology, 2014. **154**: p. 44-50.
66. Huang, C., et al., *Surface characterization of plasma-treated eucalyptus alkaline peroxide mechanical pulp using electronic spectroscopy chemical analysis and atomic force microscopy*. BioResources, 2018. **13**(2): p. 3500-3510.

67. Dollimore, D., P. Tong, and K.S. Alexander, *The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation*. *Thermochimica Acta*, 1996. **282**: p. 13-27.
68. Vyazovkin, S., *Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective*. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2000. **19**(1): p. 45-60.
69. Rosu, C., D. Manaila-Maximean, and A.J. Paraskos, *Thermally stimulated depolarization currents and optical transmission studies on a 3, 4-dicyanothiophene-based bent-rod liquid crystal*. *Modern Physics Letters B*, 2002. **16**(13): p. 473-483.
70. Ganea, C.-P. and D. Manaila-Maximean, *Liquid crystal/copolymer-clay nanostructured systems: contribution to the conductivity of the electrode polarization*. *Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys*, 2011. **73**: p. 209-216.
71. Chen, T.-J., et al., *Optimized electro-optical properties of polymer-stabilized vertical-aligned liquid crystal displays driven by an in-plane field*. *Displays*, 2015. **37**: p. 94-99.
72. Javadian, S., et al., *A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015. **80**: p. 22-29.
73. Fernandes, P., *Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X*, 2007, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
74. Nourry, J., et al., *Evolution of the switching current during the preparation of polymer network-ferroelectric liquid crystal microcomposites*. *Liquid crystals*, 2000. **27**(1): p. 35-42.
75. Roberts, J.C., et al., *Design of liquid crystals with “de Vries-like” properties: frustration between SmA-and SmC-promoting elements*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(1): p. 364-370.
76. Nicoletta, F., et al., *Nematic liquid crystal droplets with an enhanced quasi-linear electro-optical response*. *Liquid crystals*, 2003. **30**(10): p. 1171-1174.
77. Sharma, D., *Non-isothermal kinetics of melting and nematic to isotropic phase transitions of 5CB liquid crystal*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. **102**(2): p. 627-632.
78. Selawry, O.S., H.S. Selawry, and J.F. Holland, *The use of liquid cholesteric crystals for thermographic measurement of skin temperature in man*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1966. **1**(4): p. 495-501.

79. Gautherie, M., *Application des cristaux liquides cholestériques à la thermographie cutanée*. Le Journal de Physique Colloques, 1969. **30**(C4): p. C4-122-C4-126.
80. Hsu, T.-C., et al., *Concentric polymer-dispersed liquid crystal rings for light intensity modulation*. Sensors and Actuators A: Physical, 2011. **169**(2): p. 341-346.
81. Dhouib, M., *Développement d'un capteur chimique de chlorures à fibres optiques*. 2019.
82. Urayama, K., et al., *Volume phase transition of liquid crystalline gels in a nematic solvent*. Macromolecules, 2002. **35**(12): p. 4567-4569.
83. Bouchaour, T., et al., *Swelling of crosslinked polyacrylates in isotropic and anisotropic solvents*. Journal of applied polymer science, 2004. **91**(1): p. 1-9.
84. Youcef, B.D., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Phase Behavior of Poly (n-butyl acrylate) and Poly (2-ethylhexyl acrylate) in Nematic Liquid Crystal E7*. in *Macromolecular Symposia*. 2011. Wiley Online Library.
85. Bouchaour, T., et al., *Kinetic analysis of the swelling behavior of poly (n-butylacrylate-1, 6-hexanedioldiacrylate) networks in 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl (5 CB)*. Journal of applied polymer science, 2017. **134**(43): p. 45452.

Chapitre II

Elaboration des réseaux polymères et Aperçu sur les techniques d'analyse.

Avant-propos

Comme nous venons de le noter dans le premier chapitre, le gel consiste en un réseau de polymères réticulés immergés dans un solvant de faible masse. La première étape consiste à disposer d'un réseau bien défini de polymère et de solvants. Pour cette raison, dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les différents matériaux qui seront utilisés pour préparer divers réseaux de polymères isotropes. Dans la deuxième partie, nous révélons les différentes techniques d'analyse utilisés comme FTIR, ATG, DSC, py-GC/MS et MOP pour déterminer les propriétés structurales et thermiques des réseaux.

I.1 Matériaux utilisés :

II.1.1 Le photoamorceur :

La préparation des réseaux polymères a été faite en irradiant les mélanges en présence d'un photoamorceur permettant d'initier la réaction de polymérisation. Le Darocur 1173 « 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one » (Fig II.1a), a été utilisé pour amorcer cette réaction à partir de la formation des radicaux (Fig.II.1b) avec une lampe UV « Philips TL08 », sa longueur d'onde caractéristique est $\lambda = 365 \text{ nm}$ et son intensité est $I_0 = 0.46 \text{ mw/cm}^2$. Le photo-amorceur Darocur 1173 est fourni par Ciba Specialty Chemicals.

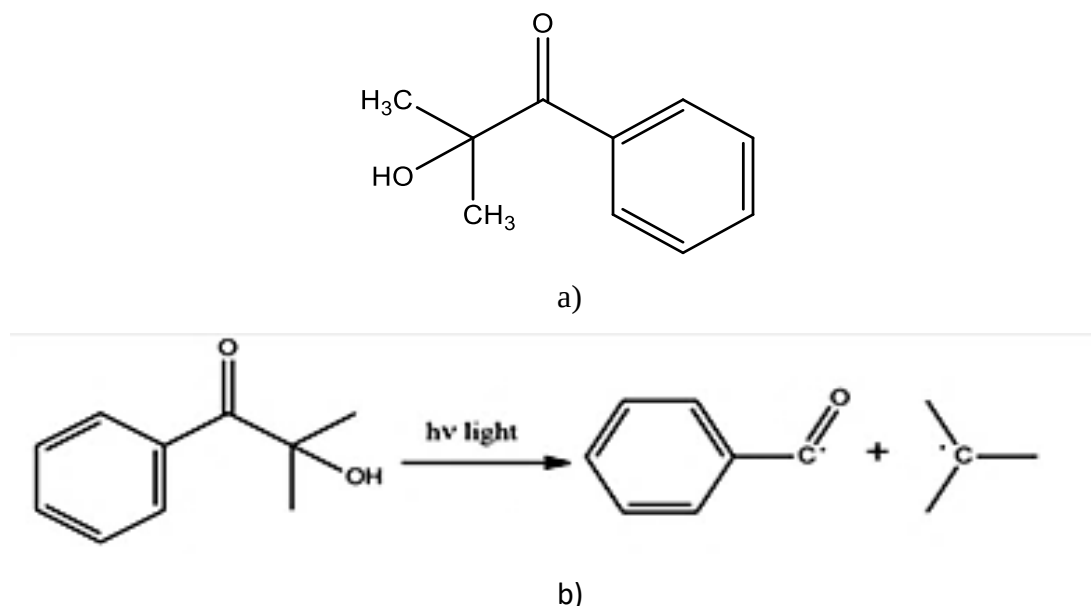


Figure II.1 : a) Structure chimique du Darocur 1173 ; b) la formation des radicaux

II.1.2 Les monomères :

Le monomère choisi pour l'élaboration des réseaux isotropes est Isobornyle acrylate « Ester d'isobornyle d'acide acrylique » (IBOA), sa structure est présentée sur la figure II.2.

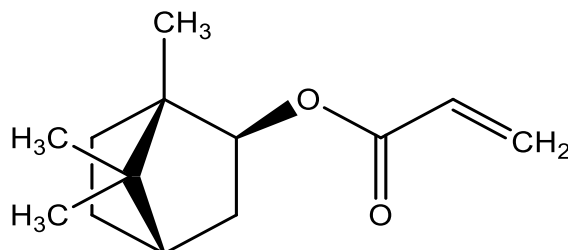


Figure II.2 : Structure chimique de l'isobornyle acrylate (IBOA)

Le 2^{ème} monomère choisi pour l'élaboration des copolymères est le 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA) sa structure est présentée sur la figure II.3.

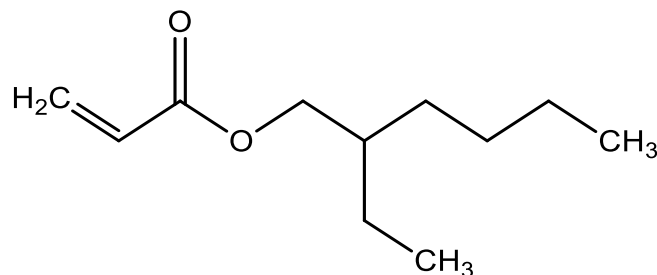


Figure II.3 : Structure chimique du monomère 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA).

Les deux monomères monofonctionnels sont l'acrylate d'isobornyle (IBOA) et l'acrylate de 2-éthylhexyle (2-EHA) sont fournis par Sigma-Aldrich.

II.1.3 L'agent réticulant :

Pour obtenir des réseaux polymères, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant au mélange initial, pour cela le 1,6- Hexanediol diacrylate (HDDA) est utilisé comme agent réticulant. L'agent réticulant difonctionnels HDDA est fourni par Cray Valley et Synthon.

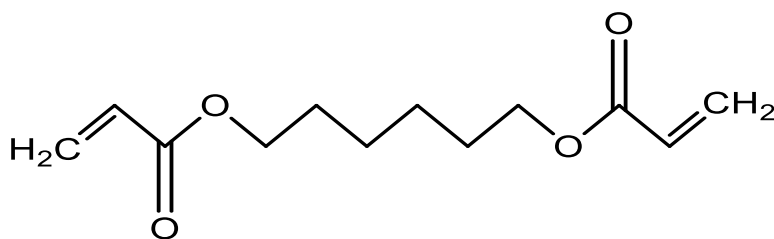


Figure II.4 : 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA).

II.1.4 Les solvants utilisés :

Les solvants isotropes choisis pour cette étude sont : Le méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, le toluène et tétrahydrofuranne (THF) sont fournis par Sigma Aldrich. Le tableau II.1 représente les structures des solvants isotropes utilisés avec leur volume molaire (V_{ms}) ainsi que leur paramètre de solubilité selon la méthode Fedors (δ_s).

Il y a ainsi deux cristaux liquides utilisé pour l'étude sous Microscope optique à lumière polarisée (MOP) sont : Le 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) (**Fig. II. 5**) et 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (7CB) (**Fig. II.6**).

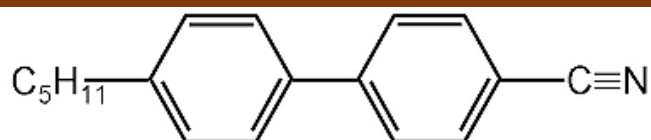


Figure II.5 : Illustration de la structure de 5CB.

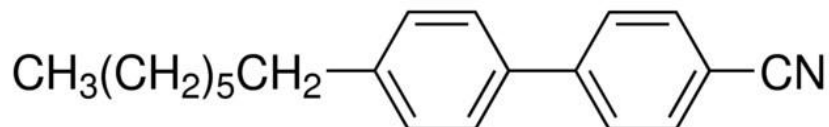


Figure II.6 : Illustration de la structure de 7CB.

Solvant	Structure	δ_s (J/cm ³) ^{1/2}	V_{ms} (cm ³ /mol)
Méthanol		28.2	40.7
Ethanol		25.9	58.6
Propan-1-ol		24.2	75.1
Butan-1-ol		23.2	91.5
Pentan-1-ol		22.5	108.6
Hexan-1-ol		21.9	124.6
Heptan-1-ol		21.4	141.6
Toluène		18.7	106.8
THF		18.4	81.00

Tableau II.1 : Les structures des structures des solvants isotropes utilisés.

II.2 Polymérisation radicalaire induite par le rayonnement UV :

La polymérisation radicalaire est un processus de polymérisation en chaîne, sa cinétique se compose de trois étapes principales : l'amorçage nécessite la présence

d'un photo-initiateur (initiation : formation des radicaux de propagation), la propagation (consommation de monomère) et la terminaison (réduction des radicaux de propagation) [1]. Au moment de l'irradiation ultraviolet (UV), un photon est absorbé par une molécule forme des radicaux d'initiateur [2]. La vitesse de cette étape est indépendante du temps d'irradiation. Les monomères et les radicaux réagissent entre eux pour former les radicaux à chaîne de propagation. La vitesse de cette étape est rapide, l'addition d'un très grand nombre de comonomères pour obtenir des macro-radicaux se produit progressivement [1]. De cette façon la consommation des monomères diminue en parallèle la formation de polymère augment [1], tandis que la réactivité des initiateurs activés et les radicaux en chaîne elle est presque la même. Finalement, la chaîne devient inactive, (non- propageant), pendant la phase de terminaison, cette dernière étape elle est une réaction de seconde ordre, elle se produit entre deux radicaux de propagation. L'étape de terminaison se fait par deux manières soit par recombinaison des radicaux d'une macromolécule, soit par dismutation, les deux macro-radicaux peuvent réagir donnant lieu à une réaction de transfert d'hydrogène pour former une espèce insaturée et une espèce saturée. La formation de gel ralentit la vitesse de l'étape de terminaison due à l'augmentation de la viscosité de milieu réactionnel.

✓ **Le dispositif utilisé pour l'élaboration :**

L'élaboration des réseaux se fait dans un moule démontable formé de deux plaques carrées fabriquées en téflon. La plaque supérieure trouée est assemblée avec l'autre par l'intermédiaire des pinces en métal. Le deuxième élément essentiel de notre dispositif UV est la source lumineuse. Cette dernière est composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 350$ nm et une intensité $I_0 = 0.46 \text{ mW/cm}^2$. Le dispositif utilisé pour la polymérisation est représenté dans la figure II.7.

✓ **Les étapes de la préparation des mélanges réactionnels :**

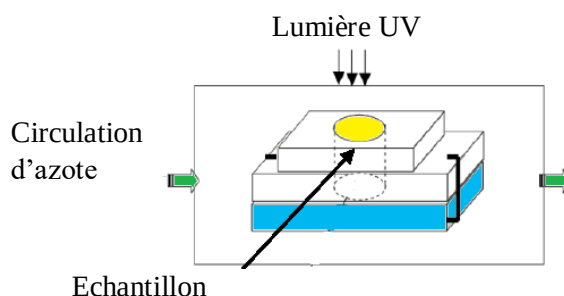
La préparation des mélanges a été faite dans une chambre à très faible luminosité, dans le but d'éliminer tous les risques de réaction de la lumière avec du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Une fois les mélanges initiaux préparés, elles ont été mises dans un pilulier recouvert de papier aluminium pour les protéger de

la lumière et ensuite ont été agitée mécaniquement pendant 24 heures à faible vitesse avant de passer à l'étape de la polymérisation.

Le moule contenant le mélange réactionnel est mis par la suite dans une chambre en verre bien fermée (**Figure II.7b**) dans laquelle circule un flux d'azote ($P = 0,6$ à $0,8$ bar) afin d'éviter l'inhibition des mélange réactionnel [3], à une distance entre le mélange et la lampe de $d = 22$ cm. Après irradiation UV des mélanges de 30 minutes, des pastilles transparente homogène de diamètre ($D = 30$ mm) et d'épaisseur ($E=1,5$ mm) sont obtenues (Fig.II.8).



a) Chambre UV



b) Chambre étanche en verre

Figure II.7 : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV.



Figure II.8 : Illustration de l'aspect finale d'un réseau de poly IBOA, 0,1% en mole de HDDA.

II.3 Elaboration des réseaux de poly IBOA (pIBOA), de poly2-EHA (p2-EHA) et poly (isobornyle-co-2-éthylhexyle) acrylate (poly(IBOA-co-2-EHA)) :

L'étape de pré-polymérisation consiste à formuler des mélanges initiaux composées principalement de trois éléments (monomère ou mélange des monomères (M_1 : IBOA+ M_2 : 2-EHA), agent réticulant et photo-amorceur). Afin de préparer

Chapitre II : Elaboration des réseaux polymères et Aperçu sur les techniques d'analyse.

plusieurs séries de homopolymères et des copolymères acryliques isotropes, on a choisi HDDA comme agent réticulant. Les copolymères utilisés lors de cette étude ont été obtenus en variant les pourcentages des deux monomères et en maintenant les quantités de HDDA et de Darocur constantes dans le mélange. Les différentes formulations sont rassemblées dans les tableaux II.2-II.3. Étant donné que les deux monomères IBOA et 2-EHA sont miscibles à la température ambiante (25°C), nous avons réalisé cette synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant, avec l'augmentation de la quantité de l'agent réticulant de 0.1% à 0.5%, en gardant toujours le pourcentage de photoinitiateur constant (05%), pour étudier l'effet de l'ajout de HDDA sur les propriétés thermiques. L'étude dans le chapitre suivant (chapitre III) a été réalisée avec les mélanges qui sont présentés dans le tableau II.3.

Les études de gonflement ont été réalisées avec les réseaux de polymères préparés selon le tableau II.2

Systèmes	Monomères monofonctionnels		Agent de réticulation	Photoinitiateur
	IBOA	2-EHA	HDDA	Darocur 1173
	(mol %)	(mol %)	(mol %)	(mol %)
Cop-100	99.4	0	0.1	0.5
Cop-90	88.3	11.1	0.1	0.5
Cop-80	77.5	21.9	0.1	0.5
Cop-70	66.9	32.5	0.1	0.5
Cop-60	56.7	42.7	0.1	0.5
Cop-50	46.7	52.7	0.1	0.5
Cop-0	0	99.4	0.1	0.5

Tableau II.2 : Composition des échantillons de poly (IBOA-co-2-EHA)/0.1%HDDA.

Chapitre II : Elaboration des réseaux polymères et Aperçu sur les techniques d'analyse.

Systèmes	Monomères monofonctionnels		Agent de réticulation	Photoinitiateur
	IBOA	2-EHA	HDDA	Darocur 1173
	(mol %)	(mol %)	(mol %)	(mol %)
Cop-100	99	0	0.5	0.5
Cop-90	89.5	9.5	0.5	0.5
Cop-85	84.5	14.5	0.5	0.5
Cop-80	79.5	19.5	0.5	0.5
Cop-70	69.5	29.5	0.5	0.5
Cop-60	59.5	39.5	0.5	0.5
Cop-50	49.5	49.5	0.5	0.5
Cop-40	39.5	59.5	0.5	0.5
Cop-30	29.5	69.5	0.5	0.5
Cop-25	24.5	74.5	0.5	0.5
Cop-20	19.5	79.5	0.5	0.5
Cop-15	14.5	84.5	0.5	0.5
Cop-10	9.5	89.5	0.5	0.5
Cop-0	0	99	0.5	0.5

Tableau II.3 : Composition des échantillons de poly (IBOA-co-2-EHA)/0.5%HDDA.

II.4 Caractérisation des réactifs :

II.4.1 Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

C'est une technique qualitative qui nous permet d'obtenir des informations structurales et identifiant les différentes fonctions chimiques qui existent sur une molécule ou de tester la pureté d'une substance. Elle permet aussi de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre $12\,800\text{ cm}^{-1}$ à 10 cm^{-1} et sont divisées en trois groupes le proche infrarouge (de 1 à $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (micromètre)), le moyen infrarouge qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (de 2.5 à $50\text{ }\mu\text{m}$) et l'infrarouge lointain. Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale.

Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernière absorbe une partie de l'onde qui correspond aux liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si la longueur d'onde correspond à l'énergie associée à un mode particulier de vibrations de la molécule. L'instrument a besoin d'un spectre de longueurs d'onde entre 4.000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} car c'est dans ce domaine que la majorité des composés organiques produisent un spectre d'absorption unique.

La FTIR envoie au même temps deux ondes infrarouges monochromes. L'une traverse l'échantillon, tandis que l'autre ne traverse rien pour être utilisée comme référence donc elle envoie des ondes monochromatiques de 4.000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} et la différence en transmission entre les deux ondes est comparée.

Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion ou en réflectance totale atténuée (ATR).

Le FTIR en transmission exige une préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges: pastille de KBr, cellule de NaCl ou de CaF_2 , tandis que les autres modes ne nécessitent aucune préparation au préalable, si ce n'est, dans certains cas, le prélèvement d'une partie de l'échantillon [4].

La technique de réflexion totale atténuée (ATR) se distingue des autres techniques par le fait que les manuels honorent en effet pour la plupart le fait que les mesures par ATR produisent intrinsèquement des écarts par rapport à la loi de Beer-Lambert [5]. C'est peut-être le cas parce que la littérature ancienne sur l'ATR soulignait déjà clairement ces écarts [6].

✓ **Loi de Beer-Lambert :**

Un spectre de transmission suit la loi de Beer-Lambert:

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times L \times C \dots\dots\dots (\text{Eq.II.1})$$

Où A : absorbance, I_0 : intensité incidente, I_t : intensité transmise par l'échantillon.

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

L: longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm).

C : la concentration en espèces absorbantes (mol/l).

En général, le domaine de validité de cette loi s'étend pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0,2 et 1,5 [5].

✓ **Préparation des films pour l'analyse FTIR :**

Pour l'analyse spectroscopique, plusieurs mélanges ont été préparés à température ambiante (25°C), contenant les deux monomères (%EHA+%IBOA) avec le darocur1173 (0.5%) comme photoamorceur et le HDDA (0.5%) comme l'agent réticulant. Les préparations sont mélangées à l'aide d'un agitateur vibreur pendant 30 min. Puis les mélanges sont étalés en film mince sur une face NaCl à l'aide d'une micropipette et sont recouverts par un film PET 23 μm (Fig. II.9b) comme le montre la figure II.9c, ensuite la cellule NaCl (Fig. II.9a) est placée dans le Spectromètre FTIR pour analyser la conversion initiale de la double liaison, après 10 secondes d'irradiation, la conversion est analysée une autre fois, Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à la conversion maximale de la bande acrylique C=C.

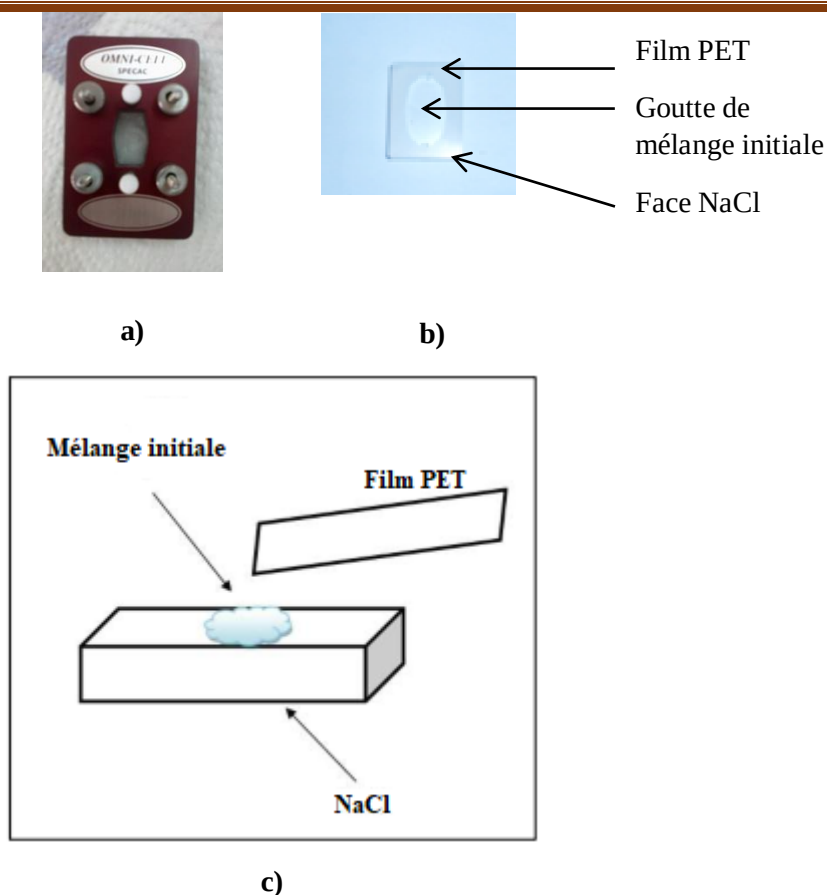


Figure II.9 : Illustration de : a) Cellule NaCl ; b) Face NaCl ; c) : Méthode de préparation des cellules de mesure de spectre infrarouge.

II.4.2. Contrôle du processus de synthèse par FTIR :

L'analyse a été réalisée sur l'appareil « Agilent Technologie, Cary 640 FTIR Spectrometer », les spectres ont été traités dans l'infrarouge moyen avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre total de scan égal à 32. La synthèse de la photopolymérisation aux UV a été évaluée en observant la disparition des bandes caractéristiques ainsi les changements dans la déformation de la liaison $\text{C} = \text{C}$ à 1635 ou 810 cm^{-1} [7-9]. Le degré de conversion est par conséquent, directement lié à la diminution de l'absorbance dans l'IR [10]. La conversion de la double liaison d'acrylate après un temps d'irradiation donné (t) a été calculée en utilisant l'équation suivante [8, 10] :

$$\text{Conversion}(\%) = \left(\frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \right) \times 100 \dots\dots\dots (\text{Eq.II.2})$$

Où $(A_{810})_0$: l'aire du pic ou l'intensité de 810 cm^{-1} avant irradiation.

Où $(A_{810})_t$: l'aire du pic ou l'intensité de 810 cm^{-1} à l'instant t.

II.4.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée.

✓ Principe :

La variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain (fixation de gaz, oxydation). Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante (air) ou inerte (N₂). La thermo-microbalance est la TG 209 F3 Tarsus utilisée pour les mesures thermogravimétriques relatives à la dégradation en mode isotherme. Elle possède une résolution de 0.1 µg. Elle fonctionne entre la température ambiante et 1000 °C, avec des vitesses de chauffage librement ajustables entre 0.1 à 200 °C/min. La température précise est mesurée par un thermocouple en contact direct avec le creuset de l'échantillon. Du fait de sa construction verticale fiable avec un système qui soulève le port échantillon, la thermo-balance à chargement par le haut rend son utilisation facile et sûre.

✓ Mesures :

Des analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées à l'aide d'un appareil « Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) » (Figure II.10) avec une résolution de 1 µg. L'analyse de l'échantillon a été réalisée sous atmosphère d'azote, en appliquant un débit de 20 mL/min. Les échantillons (poly IBOA, poly 2-HA et les copolymères) à une masse moyenne de 8 mg, ont été préparés dans des creusets en quartz et chauffés de 25°C à 900°C avec une vitesse de 10 °C/min. Les thermogrammes ont été traités à l'aide de logiciel Pyris Manager pour déterminer le pourcentage de la perte de la masse en fonction de la température (T) et en fonction du temps (t).

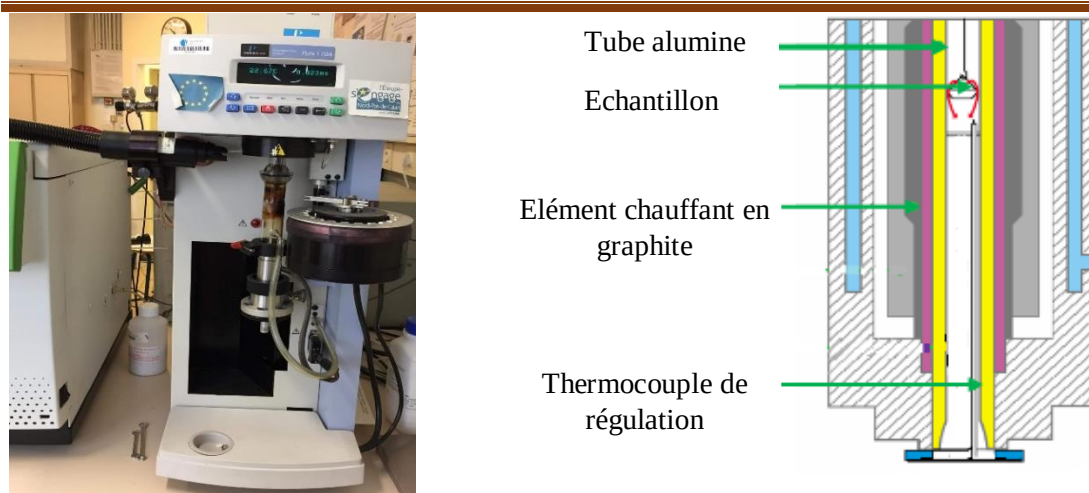


Figure II.10 : Illustration de l'appareillage ATG.

II.4.3 Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC):

L'analyse enthalpique différentielle est une technique thermique qui permet de déterminer les températures caractéristiques d'un échantillon telles que la température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) et d'accéder aux paramètres thermiques comme l'enthalpie (ΔH) et la capacité calorifique (ΔC_p).

II.4.3.1 Principe :

La calorimétrie différentielle à balayage se compose d'un four à l'intérieur duquel sont disposées deux cellules identiques placées sur un même support présentant une grande conductivité thermique. Deux thermocouples placés respectivement sous chaque cellule, sont utilisés pour déterminer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir la référence et l'échantillon à la même température. Habituellement, il est géré par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement. Pour un cristal liquide, elle permet la détermination des températures de transition de phase (T_{Ni}) (passage de l'état nématique à l'état isotrope). L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être détectée en DSC, dans le thermogramme elle s'exprime par un pic endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation). Dans la littérature, cette méthode a été largement utilisée pour étudier les composites polymères / cristaux liquides [11, 12].

II.4.3.2 Mesures :

Les études calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un calorimétrie « DSC 8500 (Perkin Elmer Instruments) » (Fig.II.11). Ce dernier est équipé d'un bloc de

refroidissement (intercooler) pouvant opérer jusqu'à la température de -180°C . Cette étude a permis de déterminer les températures de transition de phase pour les réseaux élaborés (T_g). L'indium a été utilisé comme standard pour des vitesses de chauffage et de refroidissement bien déterminées en effectuant un étalonnage précis de la température et de l'énergie [12].

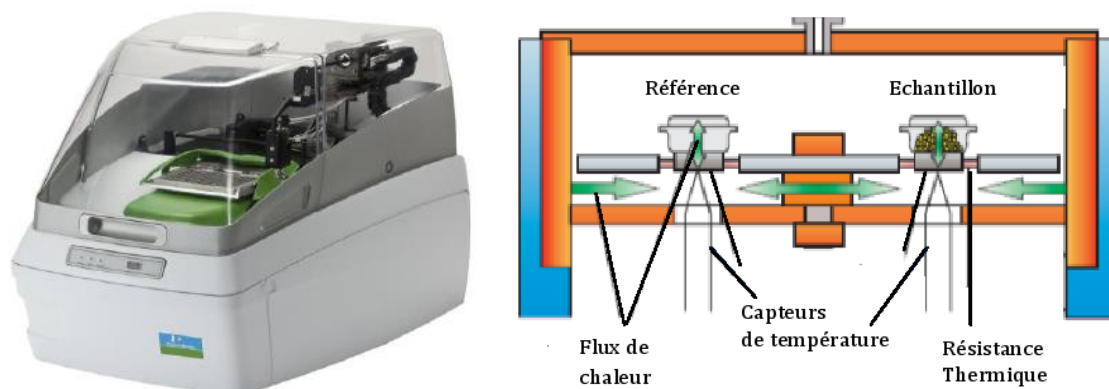


Figure II.11 : Illustration de l'appareillage de DSC.

La figure II.12 représente les rampes de températures appliquées aux échantillons de poly IBOA, poly 2-EHA et ces copolymères allant de -80°C à $+80^{\circ}\text{C}$ et la vitesse adoptée pour cette étude est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures des différentes propriétés thermiques ont été toujours enregistrées lors de la deuxième rampe de température, le premier cycle de température (montée-descente) permet d'éliminer l'histoire thermique du matériau. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été déterminées à partir des points d'inflexion des thermogrammes à l'aide d'un logiciel « Pyris Manager », il nous donne aussi les valeurs des capacités calorifiques de chaque système (ΔC_p).

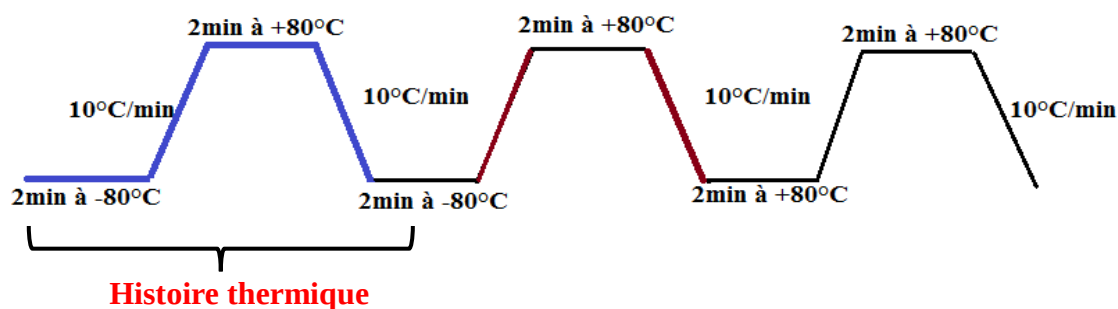


Figure II.12 : Rampes de température appliquées aux échantillons de poly IBOA.

L'analyse thermique par DSC, nous renseigne sur les températures de transition vitreuse des systèmes : poly IBOA et de poly 2-EHA sont de **48°C** et **-66°C** respectivement (Fig.II.13-II.14).

➤ **Caractérisation de poly IBOA :**

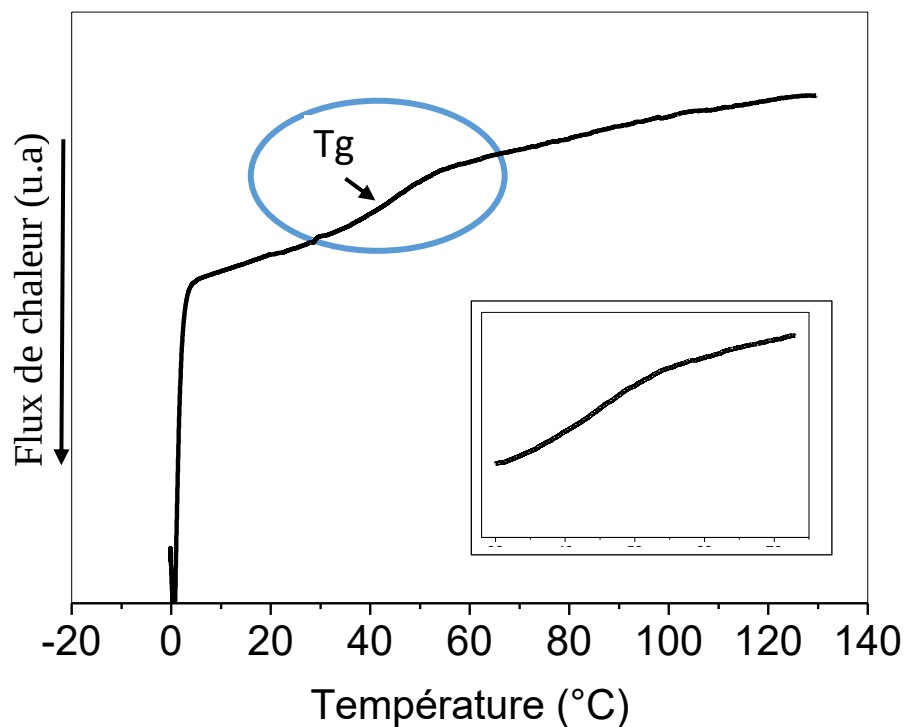


Figure II. 13 : Thermogramme du poly IBOA.

➤ **Caractérisation de p2-EHA :**

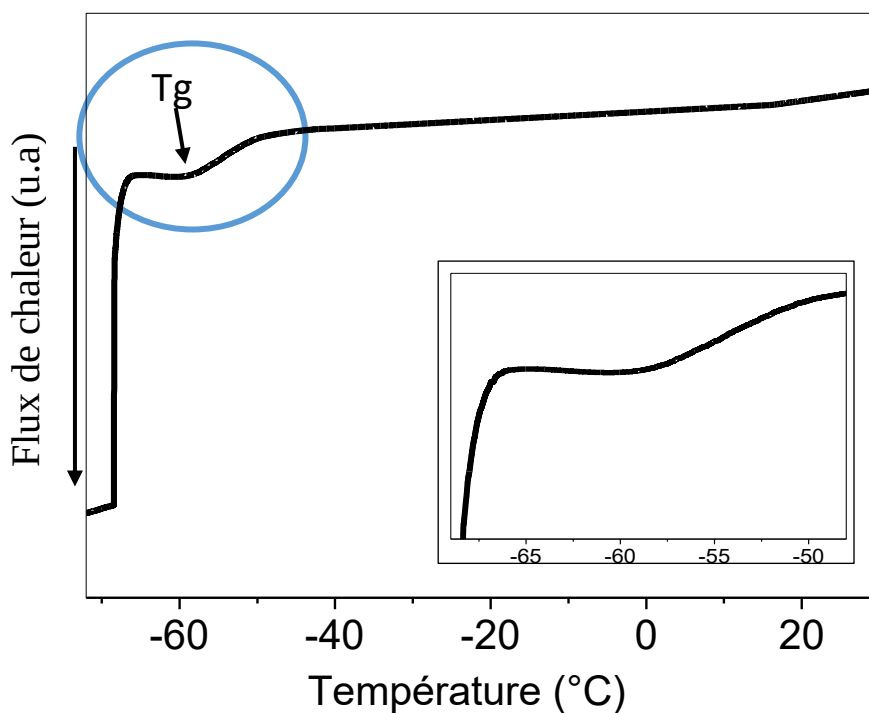


Figure II.14 : Thermogramme du poly 2-EHA.

II.4.4.Caractérisation par Pyrolyse-Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de masse (Py-GC/MS):

La pyrolyse (thermolyse) est une technologie de recyclage chimique vitale [13] qui joue un rôle essentiel dans l'avancement de l'économie circulaire et du recyclage en boucle fermée des hydrocarbures [14]. Il s'agit de la décomposition thermochimique de substances organiques sans oxygène ou en présence d'une atmosphère inerte à haute température [15, 16].

La pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse est une méthode d'analyse chimique dans laquelle l'échantillon est chauffé jusqu'à décomposition pour produire des molécules plus petites qui sont séparées par chromatographie en phase gazeuse et détectées par spectrométrie de masse.

Le système de mesure Pyrolysis-Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de masse (Py-GC/MS) a été fourni par Shimadzu. Un pyrolyseur à micro-fourneau « Frontier Lab PY-3030D », un GC équipé d'une colonne capillaire et un MS quadripolaire équipé d'une source d'ionisation Electron-Impact (EI) « Shimadzu GC/MS QP2010 SE» sont directement connectés en série (Figure II.15).

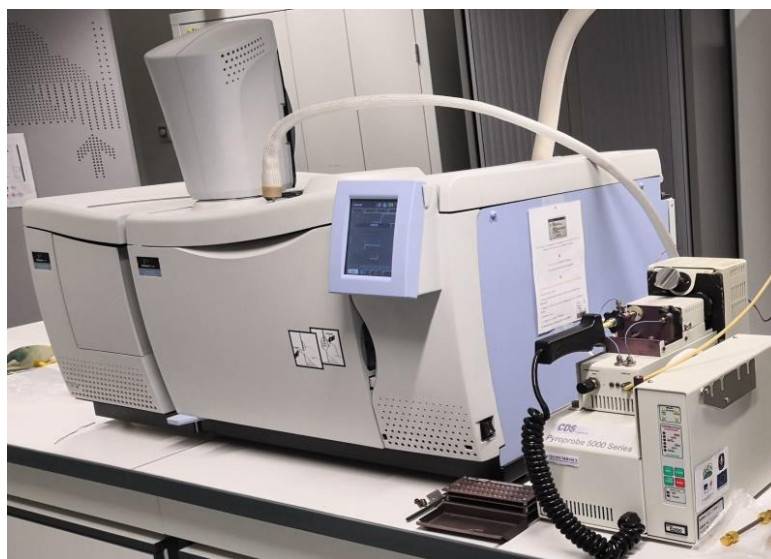


Figure II.15 : Illustration de l'appareillage de Py-GC/MS.

II.4.4.1 Principe :

Dans le Py-GC/MS, l'analyse est effectuée par un mode de désorption thermique qui consiste à chauffer l'échantillon à une rampe de température définie dans le four du pyrolyseur pendant que les gaz lourds évolués se condensent au début de la colonne GC et que les fragments volatils soient détectés après ionisation. Juste après avoir atteint la température désirée dans le four du pyrolyseur, les produits condensés sont désorbés et séparés dans la colonne GC pour être finalement observés dans le spectromètre de masse. Environ 0,2 mg des échantillons ont été ajoutés dans une coupelle d'échantillon en acier inoxydable. Ce dernier est d'abord placé en position haute du pyrolyseur, puis introduit au centre du four (à l'intérieur d'une fiole en tube de quartz) sous un flux d'hélium gazeux. Dans le four du pyrolyseur, la température a été initialement réglée à 50°C, puis portée à une température définie avec une vitesse de chauffage de 10 K/min.

II.4.5. Caractérisation par Microscope Optique à lumière Polarisé (MOP) :

II.4.5.1 Dispositif et principe :

Le microscope optique à lumière polarisée (MOP) est un outil qui permet de renseigner sur la morphologie des matériaux (Fig.II.16). L'intervalle d'observation des objets est de l'ordre du micromètre.

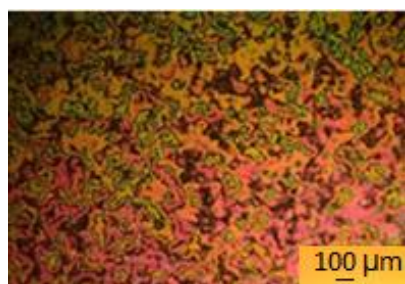
Le dispositif de l'étude thermo-optique qui va nous permettre de déterminer les températures de transition (T_{Ni}) et la morphologie des échantillons. Les échantillons sont placés sur une platine de chauffage et de refroidissement « Linkam PE120 », dont la température est contrôlée par un programmeur de température (PE95/T95). Le microscope est aussi équipé d'un système vidéo pour la prise des photos. Ces dernières sont également traitées à l'aide d'un logiciel (image-pro express) permettant la mesure de la longueur et le diamètre des échantillons.



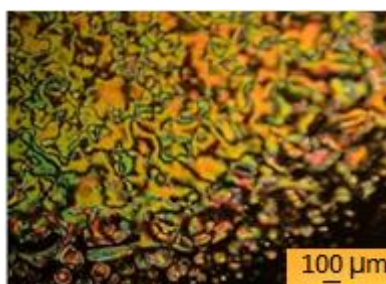
Figure II.16 : Illustration de l'appareillage de MOP.

✚ Texture de 5CB et 7CB :

Les figures II.17 et II.18 représentent les différentes phases pour les deux solvants nématiques (5CB et 7CB) respectivement, avec polariseur croisé et un agrandissement x10. Les photos obtenues montrent des textures nématiques entre la température ambiante jusqu'à 35°C pour le 5CB ($T_{NI}=35.7\text{ °C}$), et jusqu'à 42 °C pour le 7CB ($T_{NI}=43\text{ °C}$) lors d'une rampe de chauffage avec une vitesse de 1°C/min. On remarque la présence de plusieurs couleurs en raison du caractère biréfringent du cristal liquide.



T=39 °C

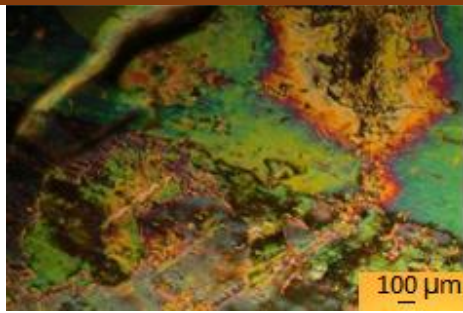


T=43 °C

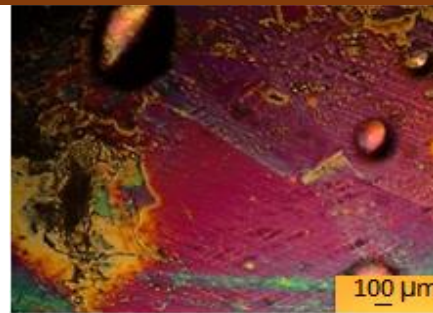


T=46 °C

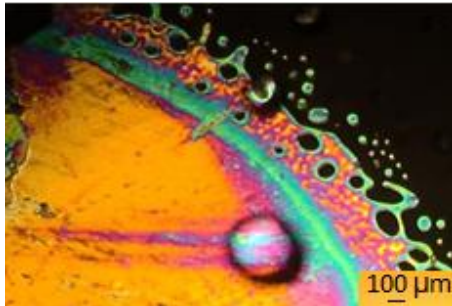
Figure II.17 : Textures de 7CB.



a) $T=28\text{ °C}$



b) $T=34,5\text{ °C}$



c) $T=35.7\text{ °C}$



d) $T=37,1\text{ °C}$

Figure II.18 : Textures de 5CB.

Conclusion

En s'appuyant sur les objectifs de l'étude, les composants menant à l'élaboration des réseaux de polymères ont été identifiés, à savoir l'isobornyle acrylate (IBOA) et le 2-éthylhexyl acrylate (2-EHA) comme monomères, le HDDA comme agent réticulant et le Darocur comme photoamorceur, aussi les solvants isotropes polaire (méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol et THF), non-polaire (toluène), et les solvants nématiques (5CB et le 7CB).

Dans un second partie, nous avons présenté l'ensemble des instruments et les méthodes d'analyses nécessaires à l'étude du comportement des gels, telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'étudier la stabilité thermique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les températures de transition vitreuse (T_g).

La pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (py-GC/MS) pour étudier la dégradation des réseaux élaborés et la microscopie optique à lumière polarisée (MOP) afin d'étudier le comportement de gonflement en fonction du temps et en fonction de température dans les solvants isotrope et anisotrope aussi d'établir les diagrammes de phases.

Références :

1. Schmitt, M., R. Schulze-Pillot, and R. Hempelmann, *Kinetics of bulk polymerisation and Gompertz's law*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(2): p. 690-695.
2. Decker, C. and K. Moussa, *Photopolymerization of multifunctional monomers in condensed phase*. Journal of applied polymer science, 1987. **34**(4): p. 1603-1618.
3. Studer, K., et al., *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II*. Progress in Organic Coatings, 2003. **48**(1): p. 101-111.
4. Akhgar, C.K., et al., *The next generation of IR spectroscopy: EC-QCL-based mid-IR transmission spectroscopy of proteins with balanced detection*. Analytical chemistry, 2020. **92**(14): p. 9901-9907.
5. Mayerhöfer, T.G., S. Pahlow, and J. Popp, *The Bouguer-Beer-Lambert law: Shining light on the obscure*. ChemPhysChem, 2020. **21**(18): p. 2029-2046.
6. Hansen, W.N., *Expanded formulas for attenuated total reflection and the derivation of absorption rules for single and multiple ATR spectrometer cells*. Spectrochimica acta, 1965. **21**(4): p. 815-833.
7. Xu, J., et al., *Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods*. Progress in Organic Coatings, 2018. **122**: p. 10-18.
8. Hwang, H.-D., et al., *UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion*. Progress in Organic Coatings, 2011. **72**(4): p. 663-675.
9. Feng, P., W. Li, and Y. Zou, *Synthesis and ultraviolet-curing behaviors of vinyl ether functionalized polyurethane oligomers*. Journal of applied polymer science, 2014. **131**(15).
10. Decker, C. and K. Moussa, *A new method for monitoring ultra-fast photopolymerizations by real-time infra-red (RTIR) spectroscopy*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1988. **189**(10): p. 2381-2394.
11. Challa, S., S. Wang, and J. Koenig, *Thermal induced phase separation of E7/PMMA PDLC system*. Journal of thermal analysis, 1995. **45**(6): p. 1297-1312.
12. Bouchaour, T., et al., *Equilibrium phase diagram of poly (2-phenoxyethylacrylate) and 5CB*. Polymer, 2001. **42**(4): p. 1663-1667.

13. Mishra, A., et al., *Extensive thermogravimetric and thermo-kinetic study of waste motor oil based on iso-conversional methods*. Energy Conversion and Management, 2020. **221**: p. 113194.
14. Qureshi, M.S., et al., *Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020. **152**: p. 104804.
15. Wang, X., X. Tang, and X. Yang, *Pyrolysis mechanism of microalgae Nannochloropsis sp. based on model compounds and their interaction*. Energy Conversion and Management, 2017. **140**: p. 203-210.
16. Sharuddin, S.D.A., et al., *A review on pyrolysis of plastic wastes*. Energy Conversion and Management, 2016. **115**: p. 308-326.

Chapitre III

Résultats des analyses structurale et thermique

Avant-propos

Dans le chapitre précédent, nous avons brièvement décrit les différentes techniques d'analyse utilisées pour décrire les systèmes développés. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus par FTIR, DSC, ATG et (Py-GC/MS), avec l'application des modèles théoriques aux résultats obtenus par DSC, ainsi que l'étude de la cinétique de dégradation.

Introduction :

Les différentes compositions élaboré ont été caractérisés par les techniques d'analyses : FTIR, DSC, ATG et (Py-GC/MS) pour déterminé les propriétés de chaque système étudié. Ces systèmes seront comme suit :

- ✚ poly IBOA : pIBOA, homopolymère 1 : Cop-100
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (90% /10 %) : Cop-90
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (80% /20%) : Cop-80
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (70% /30%) : Cop-70
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (60% /40%) : Cop-60
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (50% /50%) : Cop-50
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (40% /60%) : Cop-40
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (30% /70%) : Cop-30
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (25% /75%) : Cop-25
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (20% /80%) : Cop-20
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (15% /85%) : Cop-15
- ✚ poly (IBOA-co-2-EHA) (10% /90%) : Cop-10
- ✚ poly 2-EHA : p2-EHA, homopolymère 2 : Cop-0

L'élaboration de poly (2-EHA), poly (IBOA) et poly (IBOA-co-2-EHA) réticulés a été conçue rationnellement en utilisant leurs monomères acryliques correspondants, 2-EHA, IBOA et comme réticulant HDDA (0.5% mol), en présence du photoinitiateur Darocur (0.5% mol).

III.1 Analyse par FTIR :

La spectroscopie FTIR a été utilisée à deux fins, pour déterminer les bandes caractéristique de chaque monomère avant polymérisation, ainsi que pour évaluer l'efficacité de l'initiation par UV [1, 2] des systèmes à base d'acrylate (homopolymères et copolymères), aussi évaluer le comportement de la cinétique de polymérisation [3, 4]. La spectroscopie FTIR s'est avérée particulièrement bien adaptée pour étudier la photopolymérisation de mélanges de monomères, qui conduit à la formation de

copolymères, car elle permet de suivre en temps réel la disparition de la bande caractéristique de chaque monomère [5, 6]

III.1.1 Caractérisation des monomères :

La figure III.2 représente le spectre Infrarouge des monomères utilisés avec les différentes bandes caractéristiques de chaque monomère.

Dans la zone de l'empreinte digitale caractéristique de la molécule (800-1500 cm^{-1}), nous notons une petite différence entre IBOA et 2-EHA au niveau des trois bandes suivants : $-\text{CH}_2-\text{O}$ à 1050 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ à 1200 cm^{-1} et $=\text{CH}$ à 1400 cm^{-1} (Fig.III.3), pour l'IBOA un dédoublement dans les bandes est observé, dû probablement à l'existence des deux isomères (endo, exo) [7] (Fig.III.1), le même spectre a été confirmé avec la base des données « Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) ». En revanche les autres bandes sont similaires pour le reste de spectre (1500-4000 cm^{-1}), la bande $\text{C}=\text{O}$ à 1750 cm^{-1} apparaît très fine et forte, les bandes CH_2 et CH_3 symétrique et asymétrique à 2875 et 2955 cm^{-1} respectivement apparaissent sous forme d'une large bande due à la liaison $\text{C}-\text{H}$.

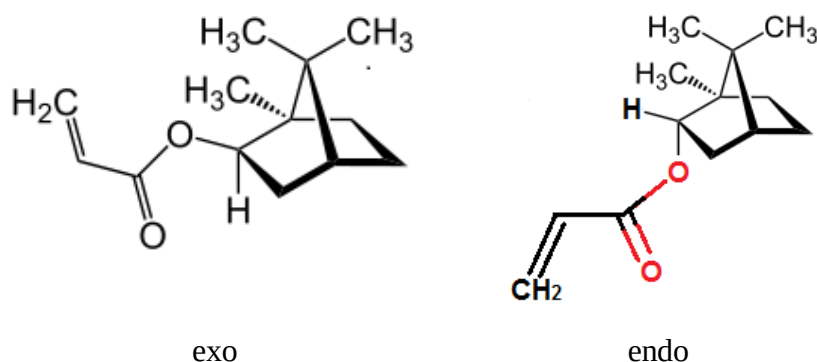


Figure III.1 : Les isomères de l'isobornyle acrylate (**exo**) et (**endo**).

Unité (cm^{-1})	Bande	Explication
810 – 1636	$\text{C}=\text{C}$	Bande caractéristique des acrylates
1050	$-\text{CH}_2-\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$: Saturé cyclique (2 bandes)
1200	$\text{C}-\text{O}$	$>\text{C}<$: IBOA (squelette carboné, iso)
1725	$\text{C}=\text{O}$	Fonction d'ester
2875	CH_2	CH_2 de la chaîne
2955	CH_3	CH_3 de la chaîne

Tableau III.1: Les bandes caractéristiques des monomères en infrarouge.

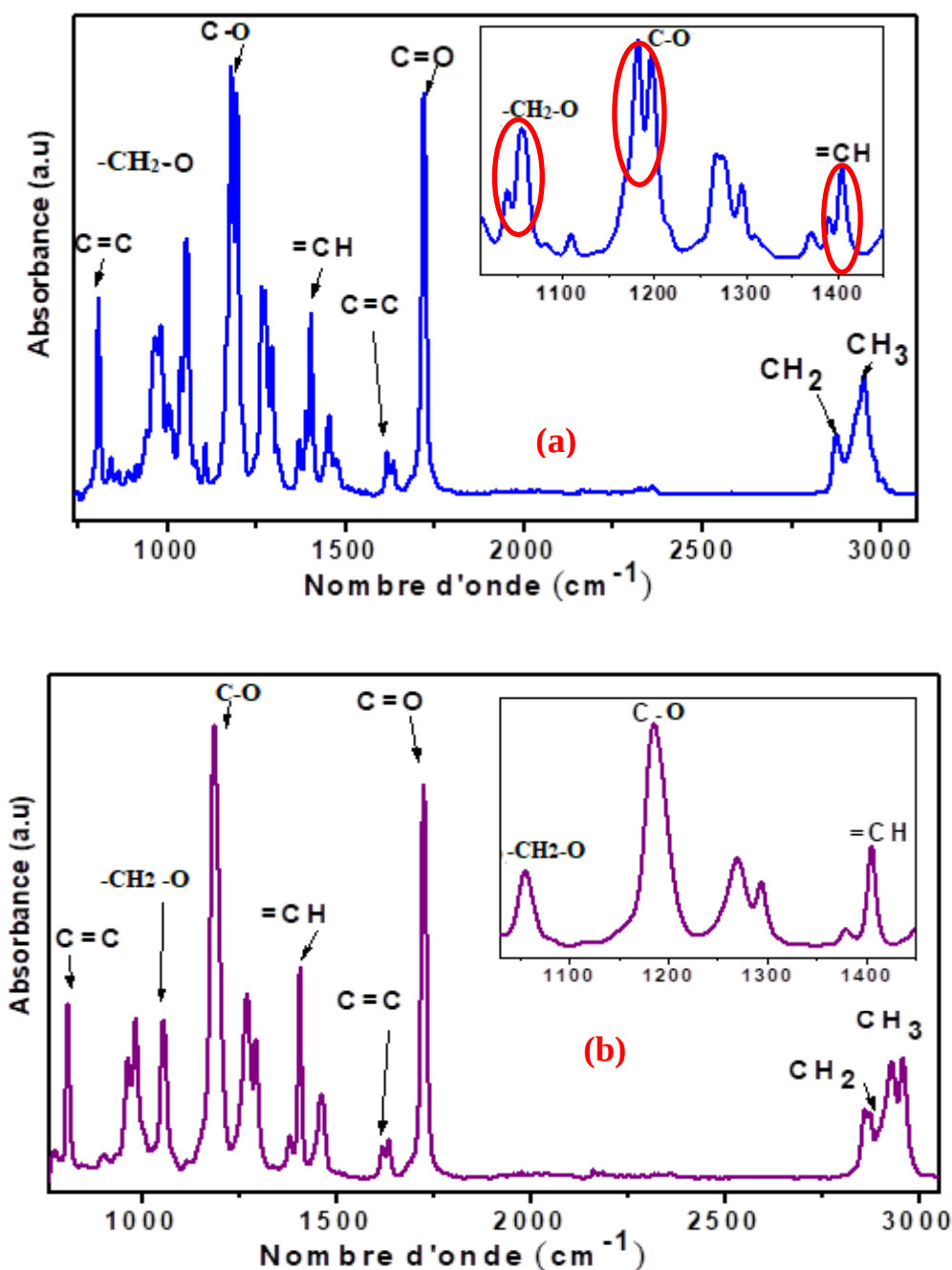


Figure III.2 : Spectre infrarouge des monomères: (a) IBOA, (b) 2-EHA.

Après 30 min d'irradiation, on peut évaluer la polymérisation des liaisons acryliques par la chute de l'absorbance à 810 cm⁻¹ en raison de la disparition des doubles liaisons acryliques [5, 8, 9].

La figure III.3, c'est la superposition de la liaison C=C à 810 cm⁻¹ à différents temps pour le Cop-50, une chute brusque de l'absorbance de la liaison acrylique [1] dès la première irradiation, après la diminution de la bande devient lente jusqu'à un

certain temps, pour rester stable dans ce cas la conversion est maximale. Cette diminution de la conversion nous renseigne sur l'avancement de la cinétique de polymérisation en fonction du temps [3, 5].

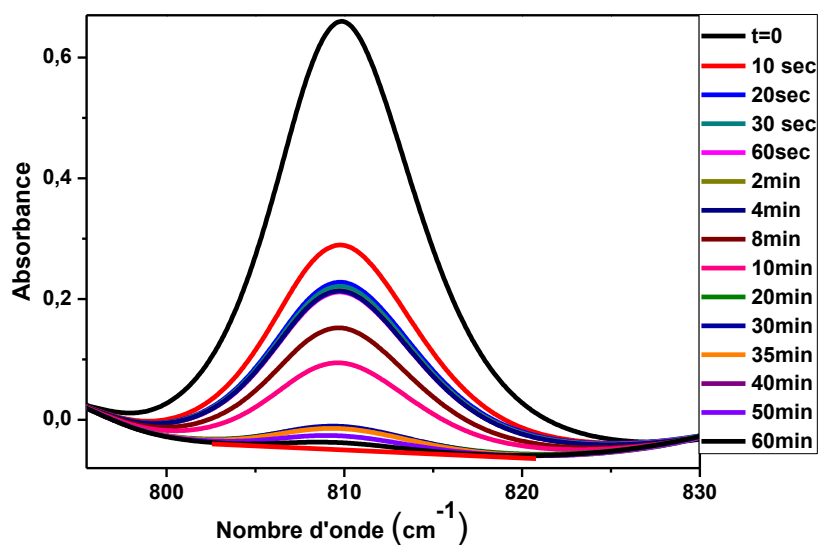


Figure III. 3: Superposition de la bande 810 cm⁻¹ à différents temps pour poly (IBOA-co-2-EHA).

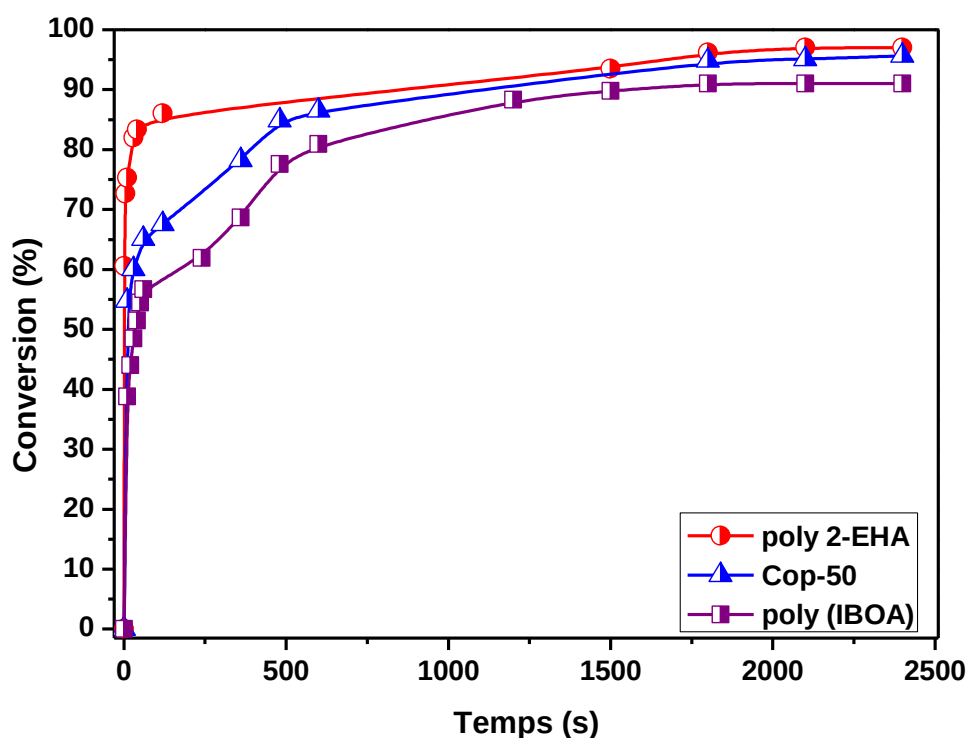


Figure III.4 : L'évolution de conversion des doubles liaisons acryliques (C = C).

Le poly 2-EHA (Cop -0) se comporte de la même manière que les copolymères, en revanche pour poly IBOA (Cop-100) la disparition de la liaison acrylique (C=C) se fait plus lentement que les autres systèmes étudiés (Fig.III.4).

La conversion en fonction du temps a été calculée pour les trois systèmes étudiés (Cop-100, Cop -0, et Cop-50) avec l'équation (II.2). Elle est présentée dans la figure III.5. Pour les trois systèmes, la figure III.4 montre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation.

Le taux de conversion de poly IBOA est moins important par rapport à l'homopolymère (poly 2-EHA) et le copolymère (Cop-50) poly (IBOA-co-2-EHA), avec l'augmentation des chaînes de polymère (après 10 min d'irradiation). La conversion devient lente, dû à l'encombrement stérique du cycle volumineux de l'IBOA dans l'étape de la propagation, par conséquent la vitesse de propagation de l'IBOA est plus faible dû à la diminution de la réactivité de l'IBOA avec l'augmentation des unités de l'IBOA dans la chaîne polymère.

La conversion est de 85 %, 91 % et 95 % pour Cop-100, Cop-50 et Cop-0. Le poly 2-EHA (Cop-0) ne nécessitera pas plus de 1800 s (30 min), ça reste stable même après 3600 s d'irradiation. Nous remarquons qu'avec l'addition de 2-EHA, la conversion de copolymère est plus élevée.

Toutes les courbes présentent le même comportement, c'est-à-dire que l'augmentation du temps d'exposition à la lumière UV-visible entraîne une forte augmentation de la conversion du monomère. L'obtention de valeurs de conversion élevées se fait au-delà d'un temps d'irradiation de 20 min. Au-delà de 20min le taux de conversion reste constante ce qui confirme la consommation maximale de la double liaison acrylique, cette conversion est de 85 %, 91 % et 95 % pour Cop-100, Cop-50 et Cop-0, respectivement. La faible conversion de Cop-100 (poly IBOA) dû probablement à la T_g du polymère résultant ($T_g = 48^\circ\text{C}$) qu'elle est supérieure à la température de polymérisation ($T = 20^\circ\text{C}$), contrairement le Cop-50 et le Cop-0 ($T_g = -11^\circ\text{C}$) et ($T_g = [-66 \text{ à } -65]^\circ\text{C}$) qui ont une T_g inférieure à celle de polymérisation ont été trouvées bien en dessous de (20°C) (voir la figure III.5). Nous avons montré que la température du processus de polymérisation [10, 11] influence de manière cruciale le taux de conversion. Dans ce contexte Abadie Marc. J.M et al [10]

ont décrit le processus de polymérisation d'une variété de monomères acryliques en appliquant des températures de la polymérisation comprises entre 25 °C et 100 °C. Comme prévu, l'augmentation de la température de réaction conduit à des conversions plus élevées et à des taux de réaction plus rapides. Ye Sheng, N. B. Cramer, et al [11] ont étudié la relation entre la température de polymérisation, qui a varié entre 25 °C et 100 °C, et l'évolution de la T_g . Les résultats montre que les monomères présentent un taux de conversion plus élevé lorsque la polymérisation a lieu à des températures supérieures ou proches de la T_g du polymère final. De plus, les structures chimiques et les effets stériques des monomères ont aussi un impact important sur la transition vitreuse.

III.2 Caractérisation thermique par DSC :

La caractérisation approfondie par l'analyse enthalpique différentielle a été réalisée pour tous les élastomères élaborés isotropes pour avoir plus d'informations sur les propriétés thermiques.

❖ Caractérisation des élastomères :

Les températures de transition vitreuse (T_g) pour les deux homopolymères dans la littérature sont comme suit ; poly IBOA $T_g = 94^\circ\text{C}$ [12-14], et pour le deuxième homopolymère poly 2-EHA, la T_g est d'environ -65°C [15, 16]. L'élaboration des deux homopolymères par une photo-polymerisation radicalaire est initiée par un initiateur photochimique "Darocur 1173" sous l'action d'un rayonnement UV, nous donne une température de transition vitreuse de poly 2-EHA ne varie pas beaucoup, elle est -66°C . Alors que, nous constatons que la T_g trouvé de poly IBOA est de 48°C , Ceci est différent de la T_g citée dans la littérature (94°C), cela est probablement dû à la méthode d'élaboration du poly IBOA; dans la littérature, la méthode choisie généralement est la polymérisation radicalaire initié thermiquement, alors que la méthode adoptée par notre équipe est une polymérisation radicalaire initiée photo chimiquement.

Les thermogrammes des copolymères sont situés entre ceux des homopolymères : poly IBOA et poly 2-EHA (Fig. III.5). En plus chaque

thermogramme ne possède qu'un seul événement thermique qui correspond à la seule température de transition vitreuse pour chaque composition de poly (IBOA-co-2-EHA). Les copolymères formés sont par conséquent, clairement homogènes [17], amorphes (aucun événement de cristallisation ou de fusion.) et statistiques [13], ne possédant qu'une seule température de transition vitreuse qui augmente avec la quantité d'IBOA dans le copolymère.

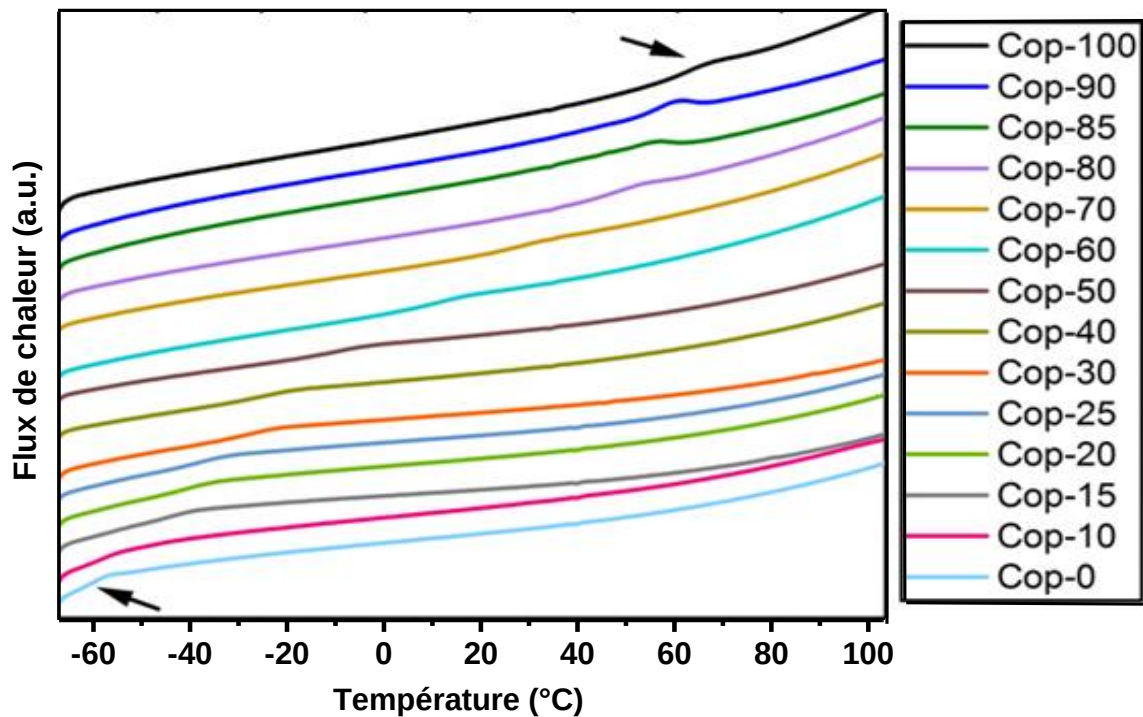


Figure III.5 : Thermogrammes des séries des copolymères poly (IBOA-co-2-EHA) et des homopolymères (poly IBOA) et (poly 2-EHA).

De manière générale, le tableau III.2 montre que les valeurs de T_g des copolymères ont diminué avec la diminution de la teneur en IBOA dans le mélange. L'incorporation de 2-EHA a aussi un effet significatif sur la diminution de la transition vitreuse du polymère. Il existe une certaine relation entre la T_g et la structure du polymère [18].

La large gamme de température de plus de 110 °C entre les transitions vitreuses du Cop-0 (-66 °C) et du Cop-100 (48 °C), permet d'adapter la transition vitreuse dépendant de la composition du copolymère à l'application souhaitée, par exemple pour les polymères à mémoire de forme destinés à des fins médicales [19]. Notez que

la valeur de la T_g de Cop-100 est proche de celle observée par Zeggai Nouh et al. ($T_g = 46.3^\circ\text{C}$) [20] qui ont utilisés la même méthode de préparation des échantillons.

Système	T onset (°C)	T end (°C)	Tg (°C) moyenne
poly IBOA	45.30	52.82	48.00
Cop-90	38.71	44.66	41.50
Cop-80	29.11	32.38	35.00
Cop-70	19.90	24.44	22.00
Cop-60	1.13	7.89	4.00
Cop-50	-14.36	-9.95	-11.00
Cop-40	-30.21	-21.94	-27.00
Cop-30	-65.50	-23.50	-45.00
Cop-20	-60.50	-51.00	-56.00
Cop-10	68.70	-61.3	-65.00
poly -2-EHA	-69.54	-62.07	-66,00

Tableau III.2 : La transition vitreuse et les données thermiques des copolymères.

En général, la flexibilité de chaîne du polymère augmente par augmentation de pourcentage de 2-EHA dans le mélange conduisant ainsi à une diminution de la température de transition vitreuse T_g .

Comme la structure de IBOA est bicyclique donc l'augmentation de la teneur en IBOA, rende le polymère plus rigide, alors cette rigidité limite les mouvements des segments de polymère, entraînant ainsi à une augmentation de la T_g [21].

III.3 Caractérisation thermique par ATG :

La stabilité thermique est un facteur très important pour les propriétés [21] des réseaux copolymères. Les courbes des analyses ATG et DATG des copolymères avec des teneurs différentes en IBOA en comparaison avec les deux homopolymères (poly IBOA et poly 2-EHA) sont illustrés dans la figure III.6.

Le thermogramme de perte de masse et sa dérivée du poly 2-EHA (Cop-0) révèlent que sa dégradation se fait en une seule étape entre 320 °C et 420 °C, ce qui correspond à la décomposition du squelette carboné.

La courbe de la dérivé (Fig. III.6b) de poly 2-EHA présente sous forme bimodale et large cela indique plus d'une étape de décomposition [15]. Les étapes de décomposition sont consécutives en conséquence le poly 2-EHA pur montre une seule température ($T_{\max}$) d'environ 363 °C proche de la littérature [15, 16] avec une perte de masse environ 45.3% à $T_{\max}$ (Fig. III.6b). Les polymères préparés par polymérisation radicalaire ont un groupement terminal vinylique (en raison de la terminaison par dismutation) [22] et ont un mode de recombinaison non contrôlé, c'est-à-dire, une liaison tête-à-tête, queue-à-queue en plus de tête-à-queue.

Cette observation a déjà été faite par Haloi et Singha [23], en étudiant la dégradation thermique du poly(2-EHA) / argile nanocomposite dans un intervalle allant de 32.85 °C à 413.85°C.

D'après la courbe III.6(a,b), la dégradation de poly IBOA montre deux températures ($T_{\max}$) principales due à la présence d'une structure chimique bicyclique de l'acrylate d'isobornyle [12, 24] avec une légère perte de masse au début de la dégradation environ 2% à 192°C [24]. La première étape importante était due à la décomposition du squelette de polymère réticulé, le réseau commence à perdre ces chaînes latérale [25]. Ceci correspond à l'étape principale de la perte de masse avec une $T_{\max1}$ de 314°C. La seconde étape avec une $T_{\max2}$ environ 400°C c'est l'élimination de camphène [26].

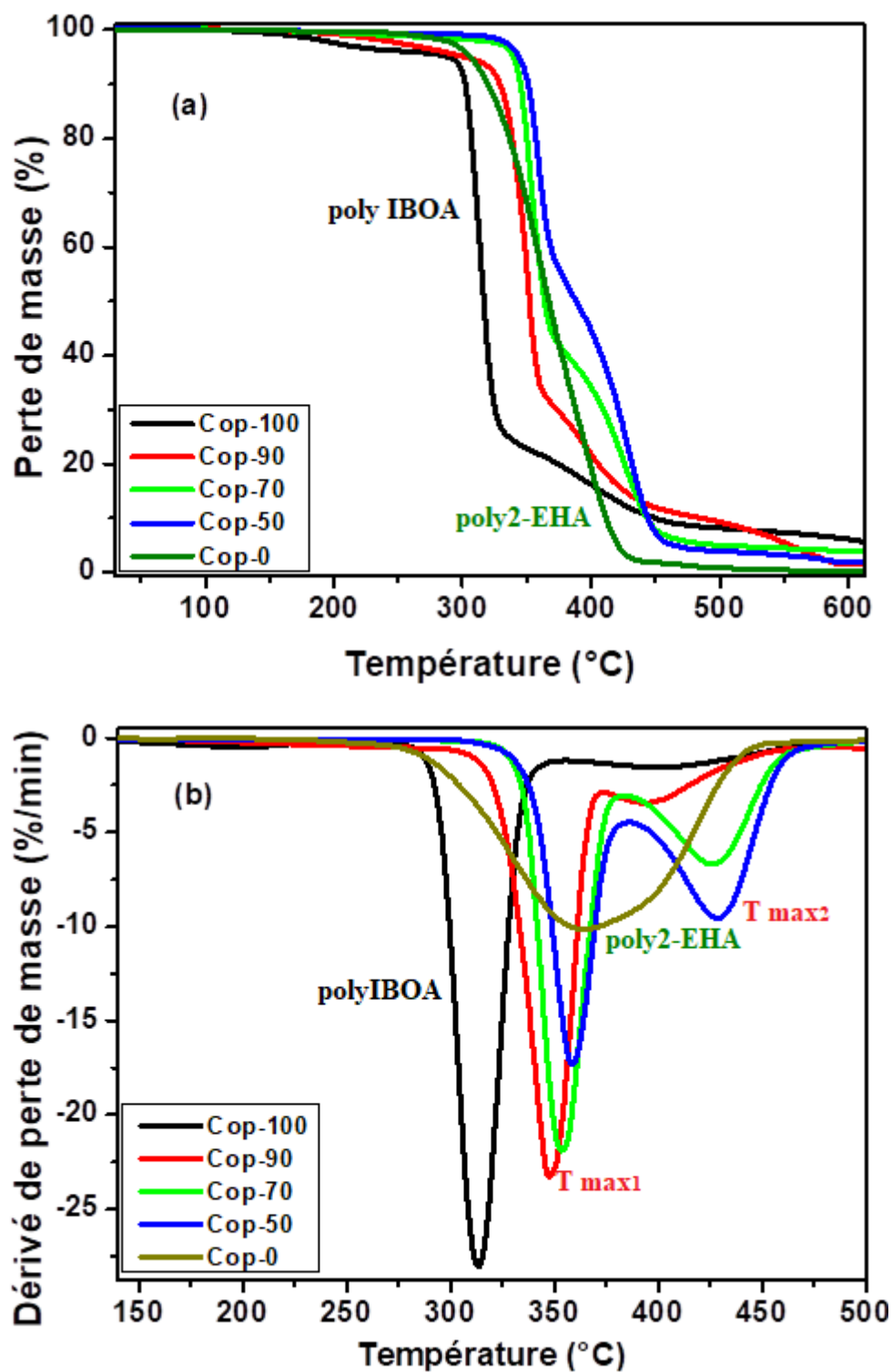


Figure III.6 : (a) Perte de masse, (b) La dérivée du masse en fonction de la température des copolymères avec différente teneur en IBOA.

D'après la figure III.6b, nous remarquons deux étapes majeures de décomposition des copolymères entre deux températures (T_{max1} - T_{max2}) d'environ

348,00 °C jusqu'à environ 428,30 °C, avec une perte de masse varie de 40% à env. 77% du Cop-100 à Cop-50.

La position de $T_{\max 1}$ dans la courbe (III.6a - III.6b) a été déplacé en même temps avec des proportions élevées en 2-EHA, avec une diminution l'intensité des pics dans les copolymères (Tableau III.3).

Les $T_{\max 1}$ et les pourcentages de perte de masse à 340°C, 350°C et 400°C de tous les copolymères étudiés par ATG avec les deux homopolymères sont illustrés dans le tableau III.3.

Système	$T_{\max 1}$ (°C)	perte de masse à 340 °C (%)	perte de masse à 350 °C (%)	perte de masse à 400 °C (%)
Cop-100	312,50	76,00	77,00	84,00
Cop-90	348,00	22,00	44,00	78,00
Cop-80	350,00	9,00	32,00	68,50
Cop-70	353,00	5,00	20,55	65,50
Cop-60	354,00	4,00	15,50	60,50
Cop-50	359,00	3,50	9,00	55,00
Cop-0	363,00	23,00	32,00	8,50

Tableau III.3 : Données d'analyse gravimétrique de poly (IBOA-co-2-EHA) à différentes proportions.

Les pourcentages de perte de masse des copolymères diminuent de Cop-90 jusqu'à Cop-50, En d'autres termes ils ont devenus de plus en plus stables par rapport aux homopolymères. Par conséquent, il est évident que même avec un faible pourcentage dans le mélange de monomères, la présence de 2-EHA affecte le processus de dégradation des copolymères.

III. 4 Application des modèles - Optimisation :

La figure III.7, représente l'évolution de la T_g obtenue par DSC en fonction de la composition, en présence et en absence de HDDA. Les résultats obtenus montrent une superposition des valeurs de la T_g obtenues pour les copolymères linéaires que pour les copolymères réticulés ; La présence de HDDA avec de faibles proportions dans le mélange réactionnel n'a pas d'effet remarquable sur l'évolution de la température de transition vitreuse du copolymère final. Ce résultat a été montré auparavant par Zeggai et al [27] qui ont réalisé des copolymères avec différents pourcentages en HDDA de 0% à 0,7% en masse pour les systèmes poly (IBOA-co-IsoBA).

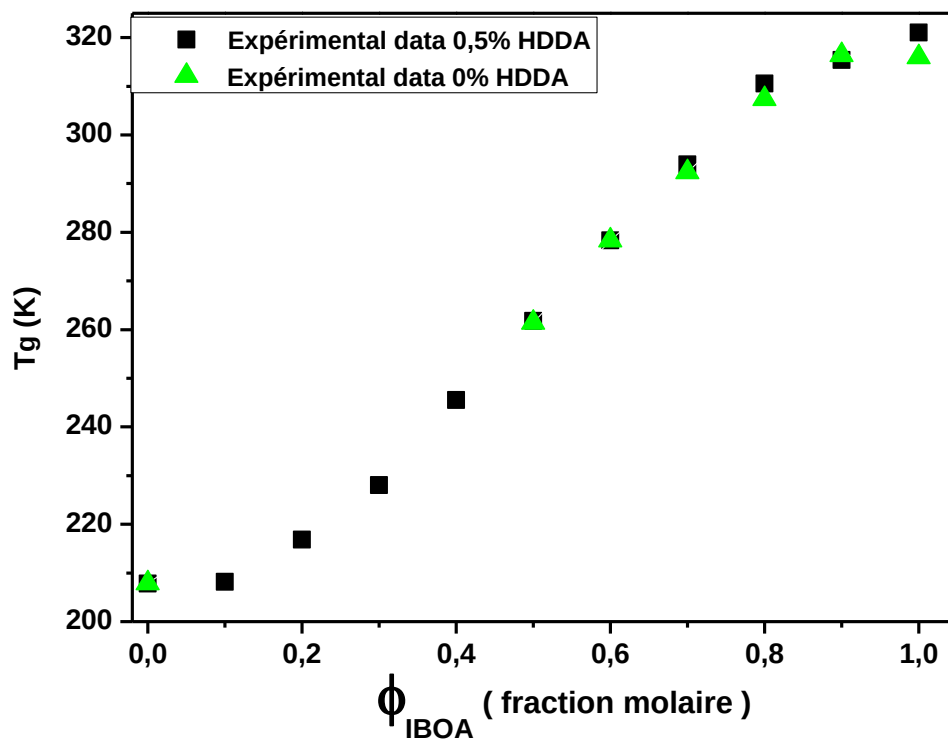


Figure III.7 : Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA.

Les valeurs de température T_g pour chaque composition donnée, nous ont permis d'appliquer les modèles théoriques mentionnés en détail dans le chapitre I, afin de démontrer la relation entre la composition des copolymères élaboré et leur température de transition vitreuse.

Les modèles trouvés dans la littérature ont été appliqués à nos essais. Pour tous les modèles, la T_{g1} correspond à la valeur de transition vitreuse du Cop-100 (poly IBOA) sa valeur est de 48 °C. La T_{g2} , c'est la transition vitreuse obtenue pour le Cop-0 (poly2-EHA), sa valeur est de -66 °C.

A- Modèle de Fox :

Le modèle de Fox [28] est une relation moyenne pondérée entre la T_g et la fraction molaire du composant et ne tient pas compte de l'interaction entre les composants.

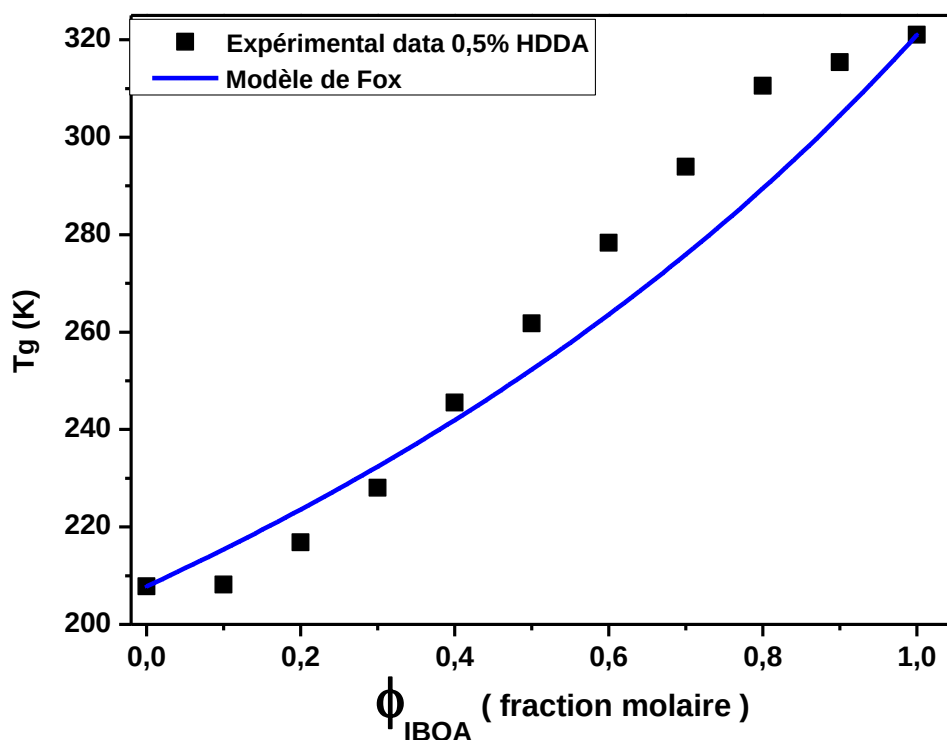


Figure III.8 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la composition en l'IBOA pour les copolymères réticulés.

D'après la figure III.8, il est clair que les valeurs expérimentales forment une courbe de forme S. Cette évolution ne pouvait pas être décrite par le modèle de Fox dans un premier temps.

Nous avons essayé d'autres modèles plus compliqués, qui font intervenir des paramètres autres que les constantes T_{g1} et T_{g2} . En appliquant les modèles (Gordon-Taylor, Kwei, Cauchman-Karazs, Brostow et Brekner-Schneider-Cantow), les valeurs

d'ajustement sont illustrées dans les tableaux (III.4-8) et les résultats obtenus ont été tracés en utilisant ces modèles.

B- Modèle de Gordon - Taylor (G-T):

Contrairement au modèle de Fox, le modèle de G-T [29] inclus un paramètre K_{G-T} qui est basé sur la théorie de volume libre (éq.I.4). L'évolution expérimentale de la température de la transition vitreuse en fonction de la composition de l'IBOA des copolymères (Fig.III.9) n'est pas décrite par l'équation de Gordon-Taylor.

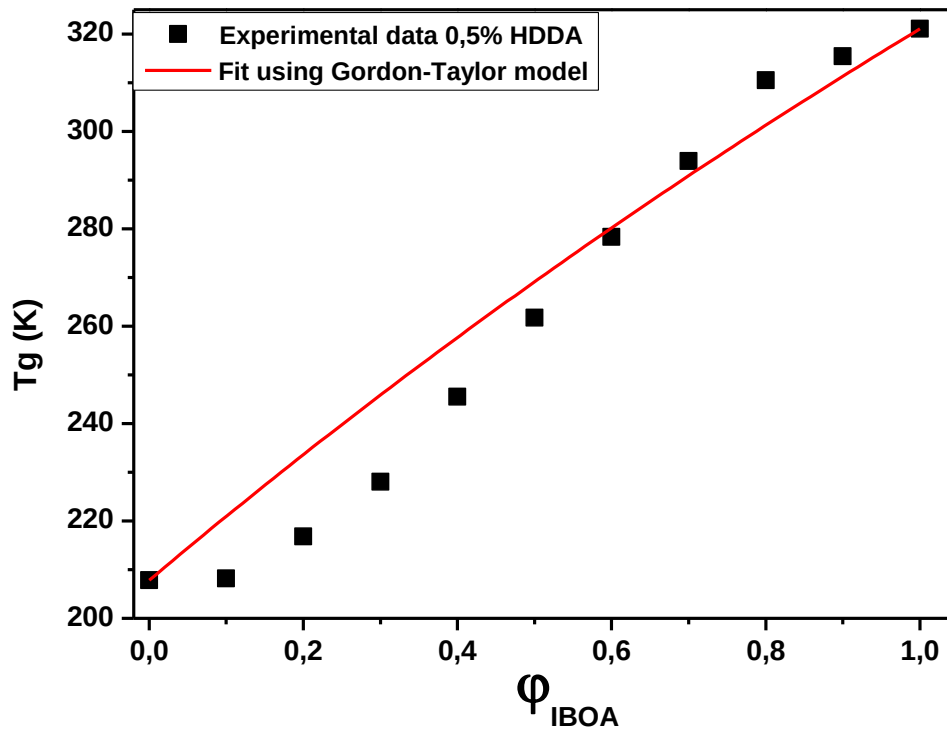


Figure III.9 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA.

	Tg_1		Tg_2		K		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj.R-Square
B	321.15	0	207.15	0	0.84715	0.09382	28.22623	0.98217

Tableau III.4 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor.

C- Modèle de Kwei :

Kwei [30] a démontré plusieurs mélanges de polymères linéaires présentant une T_g qui s'écartant de la forme mathématique de l'équation G-T. Kwei a aussi modifié

l'équation G-T par d'inclure un second paramètre q , (éq. I.5). la constante K_{KW} et K_{G-T} , sont définis de la même façon.

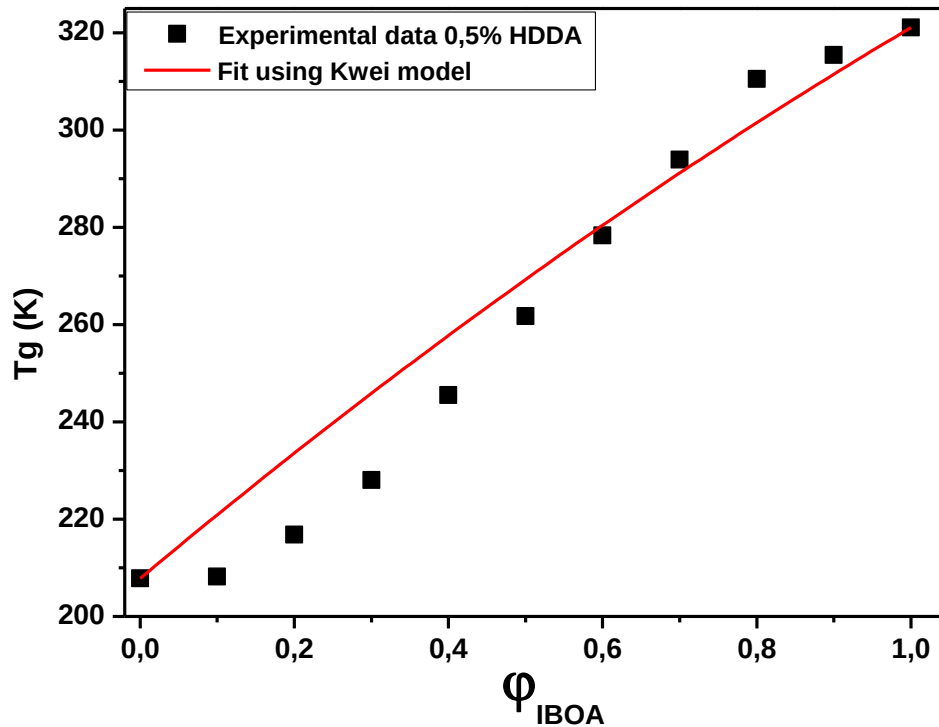


Figure III.10 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA.

	Tg_1		Tg_2		K		q		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj.R-Square
B	321.15	0	207.15	0	0.99997	199.86531	19.39753	22595.26536	33.06904	0.97911

Tableau III.5 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Kwie.

De même, il est clair, d'après la Figure III.10, que le modèle de Kwei ne décrit pas non plus l'évolution de la T_g en fonction de la concentration d'IBOA dans le système réactionnel.

D- Modèle de Couchman-Karas (C-K):

Le modèle de Couchman-Karas [31, 32] a été appliqué pour décrire la variation de la température de transition vitreuse en fonction du constituant i et sa variation de la capacité thermique isobare entre les états liquide et vitreux (éq.I.6).

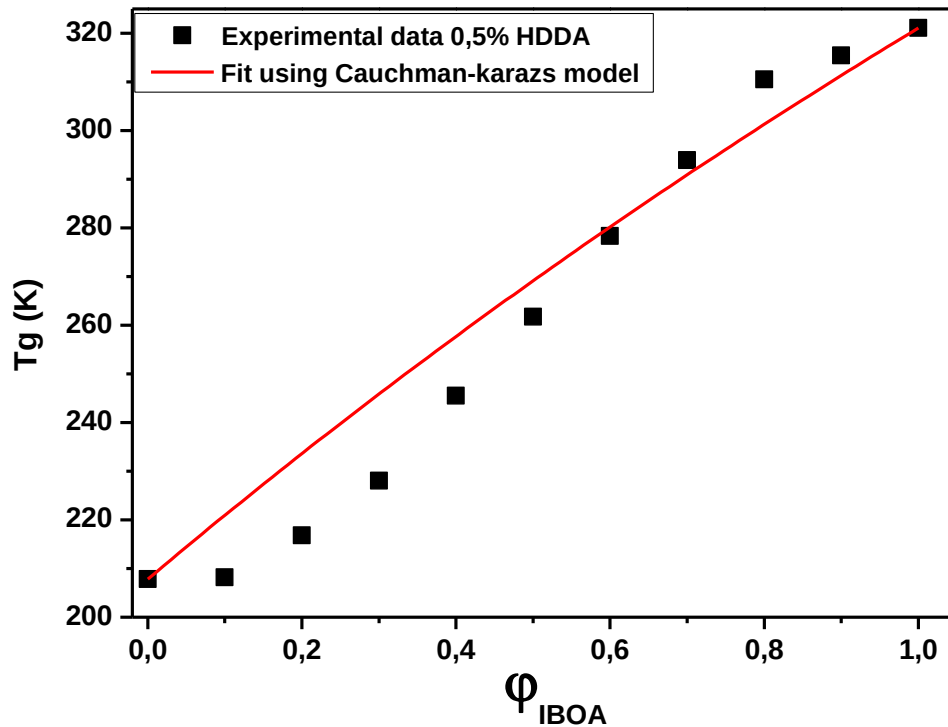


Figure III.11 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA.

	Tg_1		Tg_2		Cp_1		Cp_2		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj.R-Square
B	321.15	0	207.15	0	0.49885	56.76497	0.42266	48.01951	33.87147	0.9786

Tableau III.6 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz

Aussi clairement que l'évolution expérimentale de la température de la transition vitreuse en fonction de la composition de l'IBOA n'est pas bien décrit par le modèle de Couchman-Karasz.

E- Modèle de Brostow:

Dans le modèle de Brostow [33] englobe les contributions de plusieurs facteurs qui influencent les caractéristiques thermiques des mélanges de polymères binaires miscibles.

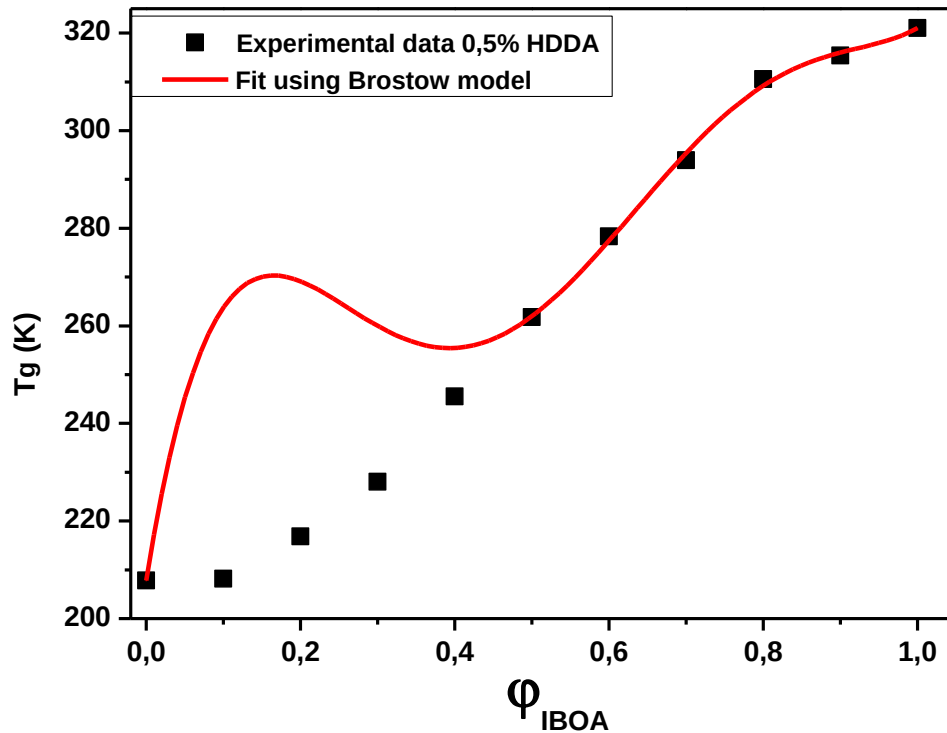


Figure III.12 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA.

	Tg_1		Tg_2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj.R-Square
B	321.15	0	207.15	0	-9.84415	5.17869	10.39733	75.30817	456.94696	268.39491	-432.2119	243.2927	1.69073	0.99893

Tableau III.7 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow.

Le modèle de Brostow décrit une partie des valeurs expérimentales où il coïncide bien avec les valeurs de la T_g pour les compositions en IBOA comprise entre [0.5 – 1] de la fraction volumique en IBOA, c a d de Cop-50 à Cop-100. Le modèle de Brostow par conséquent, est en bonne corrélation avec les valeurs expérimentales dans le cas où l'IBOA est dominant dans le système réactionnel. Ce résultat a été confirmé par la valeur de R carré ($R^2 = 0.998$) indiquée dans le tableau III.7

F- Modèle de Schneider:

Le modèle de Brekner-Schneider-Cantow [34] décrit toutes les interactions existantes aussi il est basé sur les changements d'entropie conformationnelle lors du mélange en relation avec la transition vitreuse.

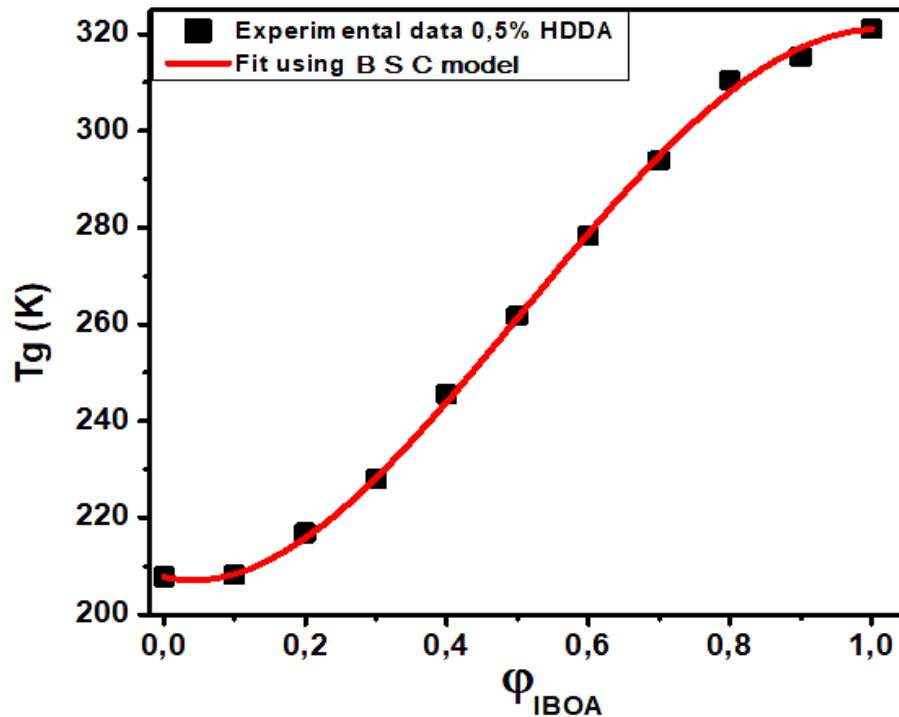


Figure III.13 : Modélisation de l'évolution des données expérimentales de T_g du poly (IBOA-co-2-EHA) en fonction de la composition de l'IBOA.

	Tg_1		Tg_2		K		K1		K2		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj.R-Square
B	321.15	0	207.15	0	0.95323	0.35137	-0.92962	0.28457	-2.22265	0.747	2.60605	0.99989

Tableau III.8 : Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brekner-Schneider-Cantow.

Le meilleur accord entre les calculs et l'expérience est obtenu en utilisant le modèle de Brekner-Schneider-Cantow qui décrit totalement les valeurs expérimentales. Les points expérimentaux sous forme S, ont la même forme que la courbe théorique obtenue par le modèle de Schneider.

Les valeurs expérimentales de la T_g des copolymères sont donc en bonne corrélation avec celles calculées selon l'équation (I.9).

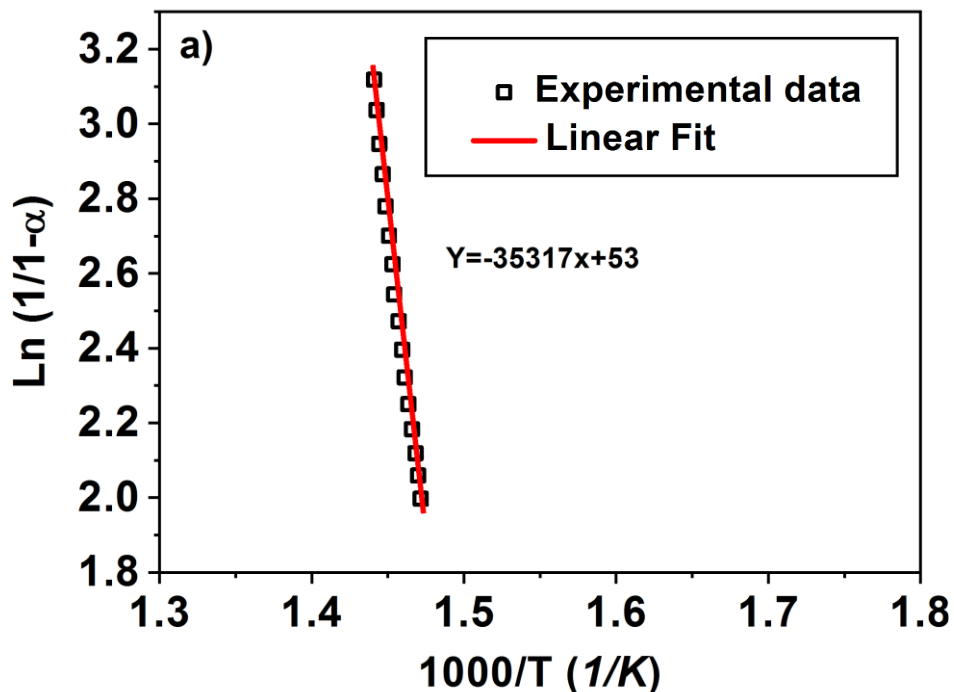
Le comportement de T_g en fonction de la composition est analysé avec succès pour les copolymères d'acrylate d'isobornyle et d'acrylate d'éthylhexyle par le modèle de Brekner-Schneider-Cantow. Ce dernier a été utilisé pour prendre en charge toutes les données de T_g expérimentales [35]. La courbe est évidemment concave entre

[0 - 0,5] % mole en IBOA. Ceci s'explique par la domination du 2-EHA sur l'IBOA. A 0,5% mole en IBOA, la contribution d'IBOA et de 2-EHA est égale entre les deux composants. A ce stade, il existe un équilibre entre les liaisons moléculaires et intramoléculaires des deux composants (2-EHA et IBOA). Ensuite, à partir de la valeur de 0,5% en mole, l'IBOA devient plus dominant. Cette compétition entre les contributions des deux composants a provoqué la formation d'une courbe en forme S.

III.5 Cinétique de dégradation :

Suivant les travaux de Rouquerol [36], actuellement appliqués dans la littérature, seules les parties linéaires des données de dégradation sont présentées dans la Figure III.15. Il faut mentionner que la prédiction théorique (**chapitre I- éq. I.9**) fournit toujours une relation linéaire si $\ln (1/(1-\alpha)^n)$ est tracé en fonction de $1/T$, indépendamment de la valeur de n . Il a été vérifié que $n = 1$ représente la meilleure option d'ajustement.

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)^n} = - \left(\frac{Ea}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A - \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \dots\dots\dots \text{(III. 7)}$$



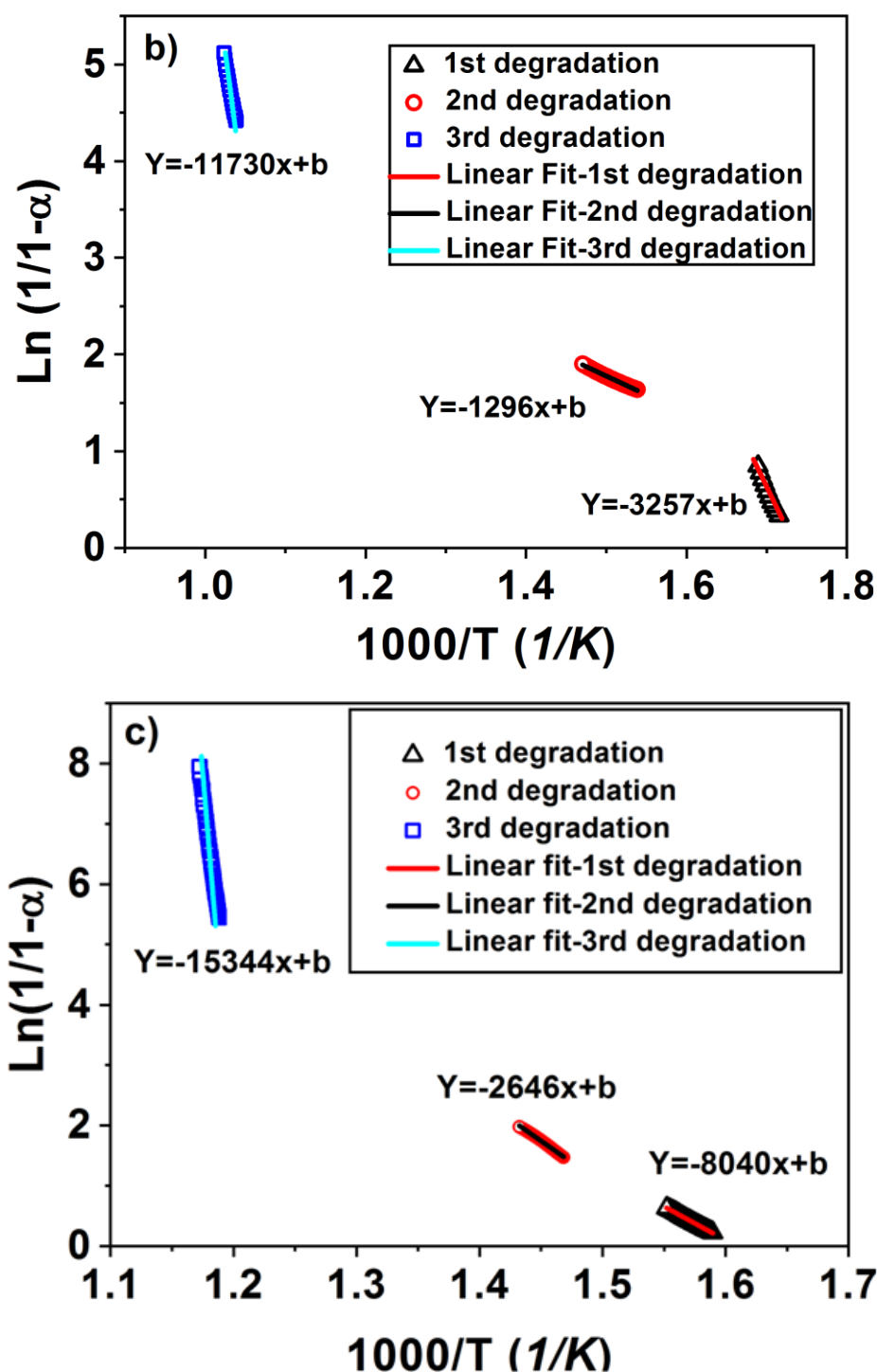


Figure III.14 : Energies d'activation apparentes en fonction de la température inverse pour : a) Cop-0 (homopolymère poly (2-EHA)), b) Cop-100 (homopolymère poly (IBOA)), et c) Cop-50.

Les figures III.14 (a, b, c) montrent les énergies d'activation apparentes en fonction l'inverse de la température ($1000/T$ (K)) pour Cop-0, Cop-100, et Cop-50, respectivement. Les pentes, les énergies d'activation (E_a) et les coefficients de détermination (R^2) ont été rassemblés dans le tableau III.9.

Comme le montre le tableau III.9, des différences significatives des niveaux d'énergies d'activation peuvent être déduites. Pour Cop-0 (Figure III.14a), on trouve une seule étape de dégradation, caractérisée par une énergie d'activation estimée à 293 kJ/mol. Cette énergie correspond à la décomposition complète du poly (2-EHA), générant principalement des monomères par un processus dit de décomposition [37]. La même dégradation en une étape a été observée en examinant le poly (nBA), se produisant à presque la même température (680 K), correspondant à une énergie d'activation de 189 kJ/mol [38].

Système	Dégradation	Pente (K)	R^2	E_a (kJ/mol)	Perte de masse (%)
Cop-100	1 ^{ère}	11730	0.99	97	74
	2 ^{ème}	1296	0.99	11	90
	3 ^{ème}	3257	0.98	27	99.5
Cop-90	1 ^{ère}	9198	0.99	76	66
	2 ^{ème}	3127	0.99	26	86.8
	3 ^{ème}	10533	0.99	87.5	98.3
Cop-70	1 ^{ère}	16235	0.99	134	49
	2 ^{ème}	2363	0.99	20	85
	3 ^{ème}	11193	0.99	93	99
Cop-50	1 ^{ère}	8040	0.99	67	47
	2 ^{ème}	2646	0.99	22	88
	3 ^{ème}	15344	0.99	127	99.5
Cop-0	1 ^{ère}	35317	0.99	293	100

Tableau III.9 : La dégradation, les pentes et les pertes de masse ont été déduites du modèle de Paulik & Paulik. R^2 représente le coefficient de détermination du modèle.

Tous les autres échantillons impliquant l'IBOA présentent trois étapes de dégradation thermique (Figure III.14b- III.14c), et chaque étape peut être caractérisée par sa propre énergie d'activation (Tableau III.9). L'énergie d'activation requise pour la première étape de dégradation du Cop-100 est d'environ 97 kJ/mol, correspondant à 74 % de la perte de masse nette (Figure III.15b), liée à la décomposition du groupe isobornylène conduisant principalement à la formation de 2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène, 2,5-diméthyl-3-méthylène-1,5-heptadiène, dipentène, et 1,4-diméthylène-cyclohexane (Figure S.1 et Tableau S.1).

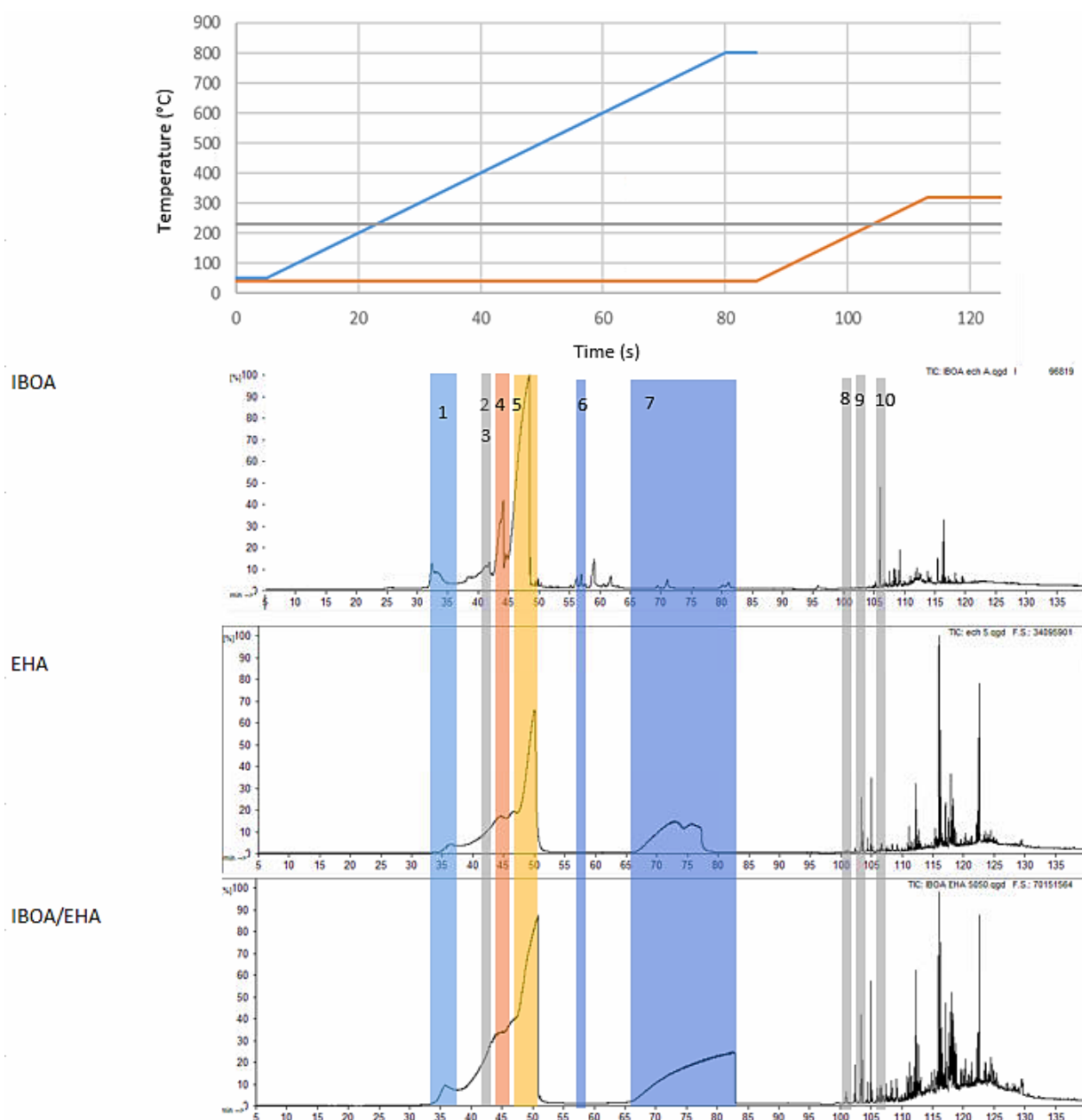


Figure S.1: Py-GC-MS chromatogrammes de Cop-100 (IBOA), Cop-0 (2-EHA) et Cop-50 (IBOA/2-EHA (50/50)).

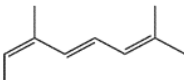
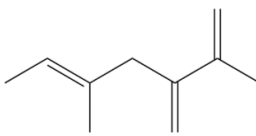
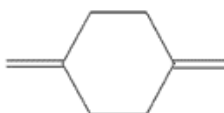
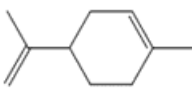
N°	Rétention temps (min)	Affectation
1	30-35	CO ₂
2	41.2	 2,6-diméthyl-2,4,6-octatriene
3	41.8	 2,5-diméthyl-3-méthylene-1,5-heptadiene
5	48	 Dipentène
6	56	 1,4-diméthylene-cyclohexane
10	106	C ₁₀ H ₃₂

Table S.1: Py-GC/MS: Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique du Cop-100.

Le deuxième processus de dégradation (11 kJ/mol), atteignant une perte de poids totale de 90 %, correspond à la décomposition du poly (acide acrylique), donnant principalement les espèces suivantes : 2-éthyl-1-hexène, dipentène, 2-éthylhexanol, et 2-éthylhexyl-acrylate (**Figures S.1 et Tableaux S.2 et S.3**).

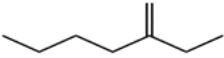
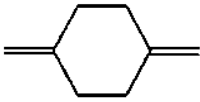
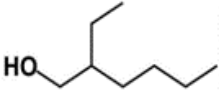
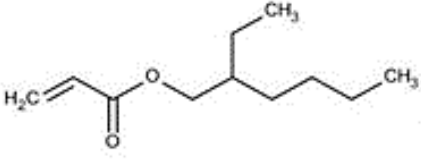
N°	Rétention temps (min)	Affectation
1	30-35	CO ₂
4	44.2	 2-éthyl-1-hexene
5	49.8	 Dipentène
7	67-77	 2-éthylhexanol
9	103.4	 2-éthylhexylacrylate

Table S.2: Py-GC/MS : Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique de Cop-0.

La troisième et dernière étape de dégradation (27 kJ/mol pour une perte de masse de 90-100%) correspond à la décomposition des structures réticulées (voir par exemple l'apparition de C₁₀H₃₂ dans **la Figure S.1** (Cop-100 et Cop-50), à un temps de rétention de 106 min).

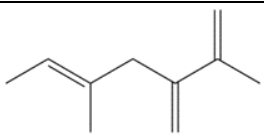
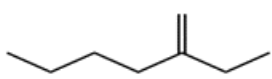
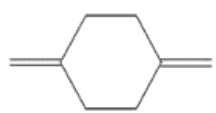
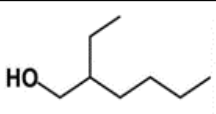
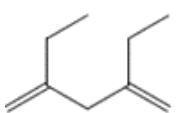
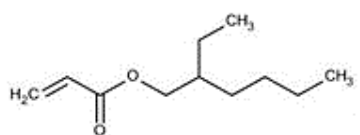
N°	Retention time (min)	Assignment
1	30-35	CO ₂
3	41.8	 2,5-diméthyl-3-méthylene-1,5-heptadiene
4	44	 2-éthyl-1-hexene
5	48	 Dipentène
7	67-83	 2-éthylhexanol
8	101	 2,4-diméthyl-1,4-pentadiene
9	103.4	 2-éthylhexylacrylate
10	106	C ₁₀ H ₃₂

Table S.3: Py-GC/MS : Affectation des principaux pics du chromatogramme obtenu lors de la décomposition thermique du Cop-50.

Ces dernières ont été formées par la protonation des groupes C=O au cours de la deuxième étape, générant des extrémités de chaînes insaturées qui peuvent interagir pour former ces structures [12] (Figure III.15). La décomposition thermique du Cop-100 correspond assez bien à celle du poly (IBOMA), qui possède une structure similaire, et sa décomposition thermique se produit également en trois étapes [39].

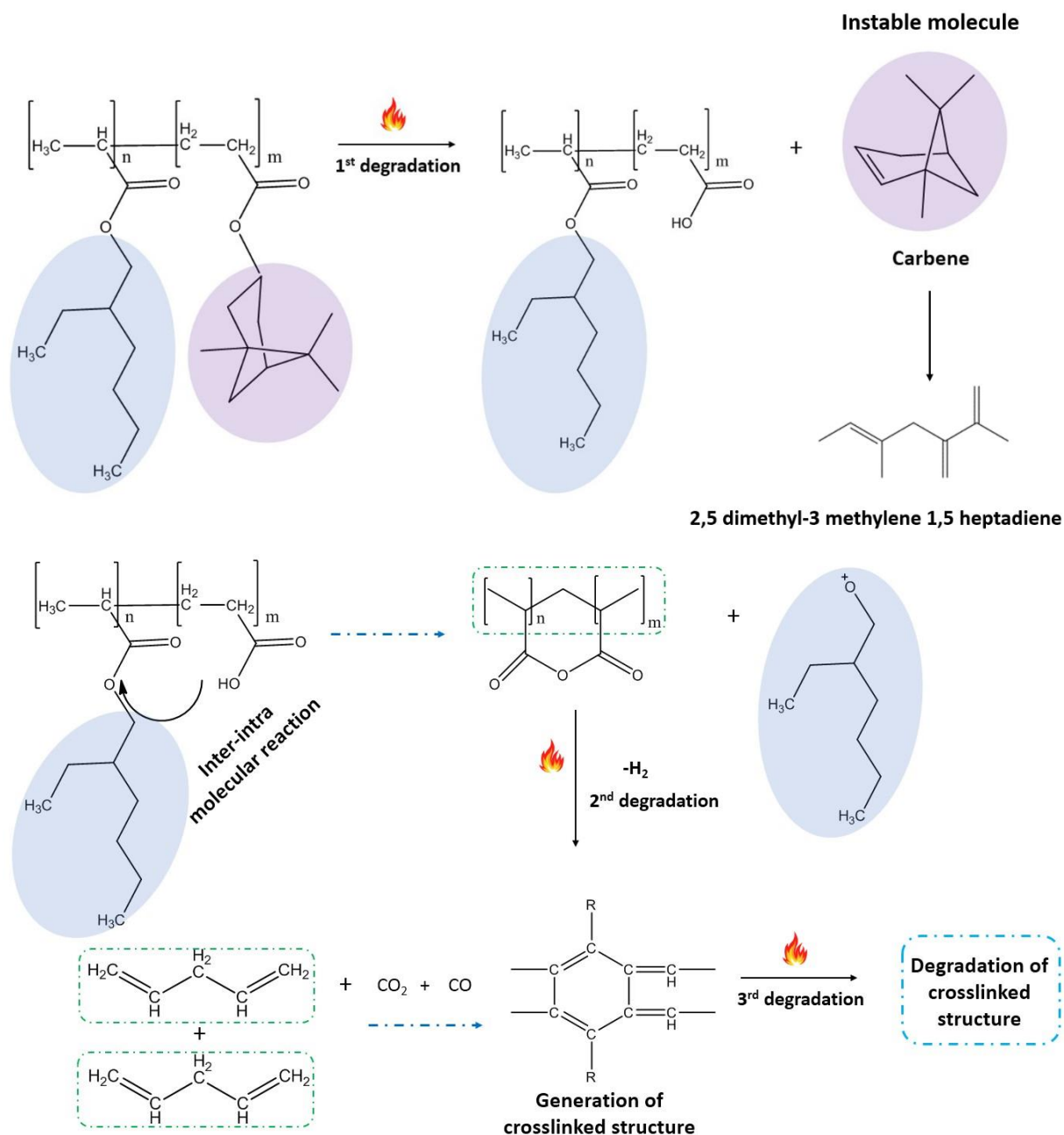


Figure III.15 : Illustration des étapes de dégradation thermique du poly (IBOA-co-2-EHA).

Les valeurs correspondant aux énergies d'activation indiquent une mauvaise stabilité thermique de la Cop-100 par rapport à celle de la Cop-0. Comparé au

Cop-100, l'addition de 2-EHA donne plus de stabilité thermique au copolymère résultant, ce qui est reflété par l'augmentation de l'énergie d'activation totale de dégradation, qui passe de 135 kJ/mol pour le Cop-100 à 216 kJ/mol pour le Cop-50.

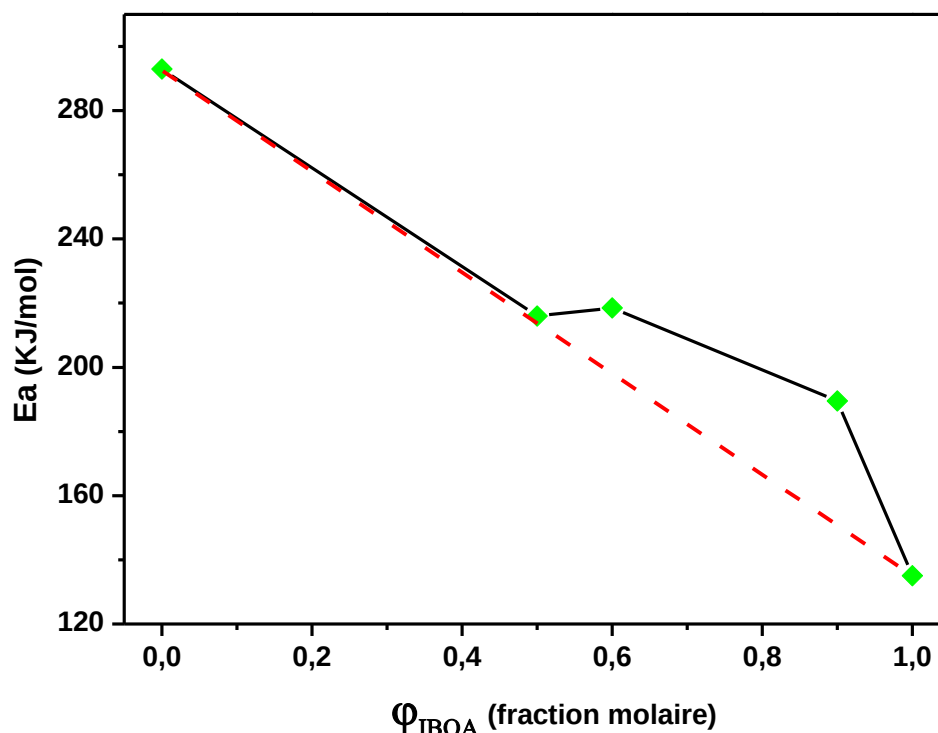


Figure III.16 : Energie d'activation totale de poly (IBOA-co-2-EHA), en fonction de la fraction molaire d'IBOA. La ligne pointillée relie les données des homopolymères.

La somme des énergies d'activation de chaque polymère a été calculée et tracée en fonction de la fraction molaire d'IBOA (Figure III.16). Cette figure montre qu' E_a diminue avec l'ajout d'IBOA au copolymère. Ceci est attendu et consolide nos résultats précédents qui montrent qu'une augmentation de la concentration d'IBOA facilite la dégradation des copolymères en raison de sa structure particulière incluant le groupe isobornylène thermiquement instable.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les différents systèmes élaborés par différents techniques citée auparavant (FTIR, ATG, DSC, Py-GC/MS), nous avons montré l'effet de l'ajout de l'2-EHA dans le mélange réactionnel sur la vitesse et le taux de conversion des copolymères ; Aussi sur les propriétés thermiques telles que l'augmentation de leurs stabilité thermique ainsi que l'abaissement de leurs température de la transition vitreuse (T_g) en augmentant la quantité de l'2-EHA dans le mélange.

La présence de HDDA en faibles quantité [0-0,5%] dans le mélange réactionnel est presque négligeable, Par ailleurs une légère différence, est montré dans le taux de conversion: (97% pour poly (2-EHA), 95% pour le Cop-50 et 93% for poly (IBOA), en utilisation le 0.1%HDDA). Les études thermogravimétriques par ATG montrent que le processus de dégradation du copolymère est complexe et se déroule en trois étapes, en raison de la structure particulière de l'IBOA. L'analyse avec le Py-GC/MS nous a permis de déduire le mécanisme de la dégradation du copolymère après la dégradation du système réactionnel. Le modèle théorique de Brekner-Schneider-Cantow est en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux de la DSC.

Références:

1. Hussein, M.A., G. Tay, and H. Rozman, *Real-time cure monitoring of unsaturated polyester resin from ultra-violet curing*. Journal of Research Updates in Polymer Science, 2012. **1**(1): p. 32-42.
2. He, Y., et al., *Photopolymerization kinetics of cycloaliphatic epoxide–acrylate hybrid monomer*. Polymer international, 2007. **56**(10): p. 1292-1297.
3. Feng, P., W. Li, and Y. Zou, *Synthesis and ultraviolet-curing behaviors of vinyl ether functionalized polyurethane oligomers*. Journal of applied polymer science, 2014. **131**(15).
4. Hwang, H.-D., et al., *UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion*. Progress in Organic Coatings, 2011. **72**(4): p. 663-675.
5. Decker, C. and K. Moussa, *A new method for monitoring ultra-fast photopolymerizations by real-time infra-red (RTIR) spectroscopy*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1988. **189**(10): p. 2381-2394.
6. Decker, C., et al., *Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing*. Polymer, 2005. **46**(17): p. 6640-6648.
7. Wu, J., et al., *A waterborne polyurethane coating functionalized by isobornyl with enhanced antibacterial adhesion and hydrophobic property*. European Polymer Journal, 2018. **108**: p. 498-506.
8. Xu, J., et al., *Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods*. Progress in Organic Coatings, 2018. **122**: p. 10-18.
9. Ma, G., J. Wu, and B. Xu, *Study on the conversion of Acrylic C= C double bonds during Dark Reaction after UV Curing Using Infrared Spectroscopy*. Guang pu xue yu guang pu fen xi= Guang pu, 2010. **30**(7): p. 1780-1784.
10. Abadie, M., et al., *Cinétique de polymérisation photochimique de monomères acryliques en présence de silice fonctionnalisée*. European polymer journal, 2000. **36**(3): p. 571-581.
11. Ye, S., N.B. Cramer, and C.N. Bowman, *Relationship between glass transition temperature and polymerization temperature for cross-linked photopolymers*. Macromolecules, 2011. **44**(3): p. 490-494.

12. Ozlem, S., et al., *Thermal degradation of poly (isobornyl acrylate) and its copolymer with poly (methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **100**: p. 17-25.
13. Jakubowski, W., et al., *Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers*. Polymer, 2008. **49**(6): p. 1567-1578.
14. Khandelwal, D., S. Hooda, and A. Brar, *Configurational sequence determination of poly (isobornyl acrylate) by NMR spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, 2011. **991**(1-3): p. 24-30.
15. Haloi, D.J., et al., *Synthesis and characterization of poly (2-ethylhexyl acrylate) prepared via atom transfer radical polymerization, reverse atom transfer radical polymerization and radical polymerization*. Journal of Chemical Sciences, 2013. **125**(4): p. 791-797.
16. Haloi, D.J., S. Roy, and N.K. Singha, *Copper catalyzed atom transfer radical copolymerization of glycidyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009. **47**(23): p. 6526-6533.
17. Shrivastava, A., *Polymerization*. Introduction to plastics engineering, 2018: p. 17-48.
18. Peppas, N.A. and A.R. Khare, *Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release*. Advanced drug delivery reviews, 1993. **11**(1-2): p. 1-35.
19. Sokolowski, W., et al., *Medical applications of shape memory polymers*. Biomedical Materials, 2007. **2**(1): p. S23.
20. Zeggai, N., et al., *Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly (isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak-Negami models*. Polymer Testing, 2018. **72**: p. 432-438.
21. Xu, X., et al., *Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate*. RSC Advances, 2017. **7**(48): p. 30439-30445.
22. Kashiwagi, T., et al., *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylates)*. Macromolecules, 1986. **19**(8): p. 2160-2168.
23. Haloi, D.J. and N.K. Singha, *Synthesis of poly (2-ethylhexyl acrylate)/clay nanocomposite by in situ living radical polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(7): p. 1564-1571.
24. Ors, J. and D. La Perriere, *Thermogravimetric profile of decomposition of acrylate systems based on bornyl acrylate monomers*. Polymer, 1986. **27**(12): p. 1999-2002.

25. Ko, K.-Y. and S.-H. Hwang, *Monomer composition effects on thermal properties of transparent poly (methyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate-co-cyclohexyl maleimide) terpolymers*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018. **59**: p. 50-55.
26. Matsumoto, A., K. Mizuta, and T. Otsu, *Synthesis and thermal properties of poly (cycloalkyl methacrylate) s bearing bridged-and fused-ring structures*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(10): p. 2531-2539.
27. Zeggai, N., et al., *Effect of structure on the glass transition temperatures of linear and crosslinked poly (isobornylacrylate-co-isobutylacrylate)*. Journal of applied polymer science, 2021. **138**(20): p. 50449.
28. Fox, T.G. and P.J. Flory, *The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight*. Journal of Polymer science, 1954. **14**(75): p. 315-319.
29. Gordon, M. and J.S. Taylor, *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers*. Journal of Applied Chemistry, 1952. **2**(9): p. 493-500.
30. Kwei, T., *The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures*. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1984. **22**(6): p. 307-313.
31. Couchman, P., *Thermodynamics and the compositional variation of glass transition temperatures*. Macromolecules, 1987. **20**(7): p. 1712-1717.
32. Couchman, P., *Compositional variation of glass-transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends*. Macromolecules, 1978. **11**(6): p. 1156-1161.
33. Brostow, W., et al., *Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers*. Materials Letters, 2008. **62**(17-18): p. 3152-3155.
34. Schneider, H., J. Rieger, and E. Penzel, *The glass transition temperature of random copolymers: 2. Extension of the Gordon-Taylor equation for asymmetric Tg vs composition curves*. Polymer, 1997. **38**(6): p. 1323-1337.
35. Schneider, H.A. and E.A. Di Marzio, *The glass temperature of polymer blends: comparison of both the free volume and the entropy predictions with data*. Polymer, 1992. **33**(16): p. 3453-3461.
36. Rouquerol, J., *Study on the bound water of several high specific surface-area oxides (beryllia, alumina, silica-alumina)*, 1964, CEA Saclay.
37. Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Thermal degradation of polymeric materials* 2005: iSmithers Rapra Publishing.

38. Hu, Y.-H., C.-Y. Chen, and C.-C. Wang, *Thermal degradation kinetics of poly (n-butyl acrylate) initiated by lactams and thiols*. Polymer degradation and stability, 2004. **84**(3): p. 505-514.
39. Doğan, F., İ. Kaya, and M. Yürekli, *Kinetic of thermal degradation of poly (isobornyl methacrylate)*. Catalysis letters, 2007. **114**(1): p. 49-54.

Chapitre IV

Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

Avant-propos

Les propriétés thermiques des réseaux copolymères ont été déterminées dans le chapitre précédent. Afin d'étudier l'effet de l'ajout de 2-EHA dans des copolymères élaborés à différentes compositions sur le comportement de gonflement. Dans le présent chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur gonflement à base d'IBOA et de 2-EHA dans les solvants isotropes (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol). Les valeurs de solubilité et de diffusion des solvants dans le poly (IBOA-co-2-EHA) réticulé ont été mesurées par gravimétrie. Les paramètres de solubilité, le paramètre d'interaction polymère /solvant, et les constantes de vitesse ont été étudiés.

Introduction :

Après la caractérisation des systèmes homopolymères et copolymères, nous avons étudié le gonflement par gravimétrie, qui peut être contrôlé par la structure du réseau polymère et les interactions polymère-solvant.

La cinétique et le comportement de gonflement des réseaux polymères sont liés à plusieurs facteurs comme la nature, la composition et la structure de monomère [1] aussi la quantité de l'agent réticulant (*dans ce chapitre la quantité est de 0.1%*) [2, 3] et sa nature (isotrope ou anisotrope). Une faible densité de réticulation a été intentionnellement ciblée pour permettre une large diffusion du solvant dans la matrice. En effet, il a été supposé que le processus de gonflement serait conduit par des interactions hydrophobes entre le solvant et le réseau polymère. Cette hypothèse a été soutenue par les résultats expérimentaux précédents de notre groupe [1].

Parmi les facteurs, nous avons étudié :

- La nature des solvants pour deux compositions différentes des copolymères.

-  Cop-70

-  Cop-60

- L'effet de la composition des monomères dans deux solvants différents.

-  poly IBOA

-  Cop-70

-  Cop-60

-  poly 2-EHA.

IV.1 Résultats de gonflement par gravimétrie :

IV.1.1 L'effet du solvant :

Nous avons choisi deux compositions de copolymère de 2-éthylhexyle acrylate (2-EHA) avec l'isobornyle acrylate (Cop-70, Cop-60) pour étudier cet effet, avec une gamme des solvants isotropes polaires : Tétrahydrofurane (THF), avec une série d'alcools (méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol) et non-polaire (toluène).

Les propriétés de gonflement de poly (IBOA-co-2-EHA) ont été déterminées en l'immergeant dans plusieurs solvants. La figure IVe.1, est un schéma représentatif qui montre les étapes de changement de la forme du réseau lors de gonflement de Cop-60 dans le toluène. Lorsque le réseau est en contact avec le solvant, le premier changement que nous remarquons c'est au niveau de ses parois, jusqu'à 5min donc l'absorption ou la pénétration de solvant elle se fait au niveau des parois de réseau, après on observe un changement remarquable. Puisque sa forme initiale change complètement. Au début c'est plat ensuite il devient convexe, donc le gonflement se fait à travers la surface inférieure de réseau même s'il est bien immergé dans un excès de solvant. Au bout de 15 min de gonflement, le réseau retrouve sa forme initiale, en devenant plat et l'augmentation de volume devient alors uniforme. Ce changement de la forme est aussi illustré par des photos (Fig.IV.2a) pendant le processus de gonflement.

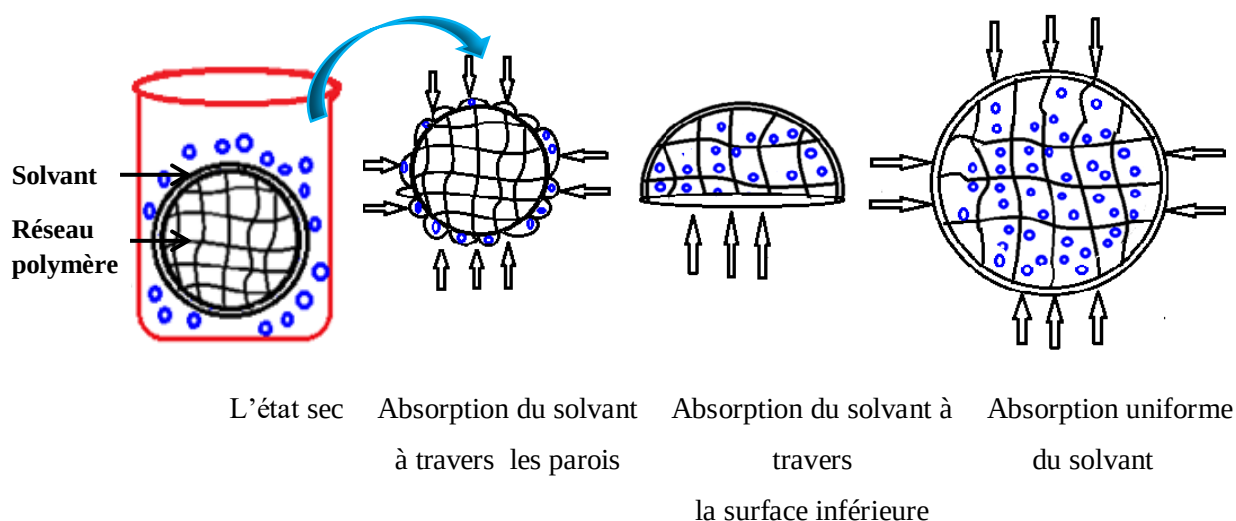


Figure IV.1 : Représentation schématique de l'absorption du toluène pendant le gonflement.

D'après les photos de la figure IV.2, nous pouvons voir que le comportement de gonflement dans le toluène est rapide mais pas uniforme, le processus de gonflement peut donc être divisé en trois parties : De $t=0$ min à 5 min, l'absorption a lieu uniquement sur le bord, car l'élastomère est rigide au début du gonflement et le contact avec le solvant réduit progressivement sa rigidité [4-6]. De $t=10$ min à 15 min, une déformation est observée au milieu de l'échantillon. Elle pourrait être expliquée par la présence d'une contrainte géométrique due à la présence de la

structure bicyclique de l'IBOA [7] au contact du noyau aromatique constituant le toluène.

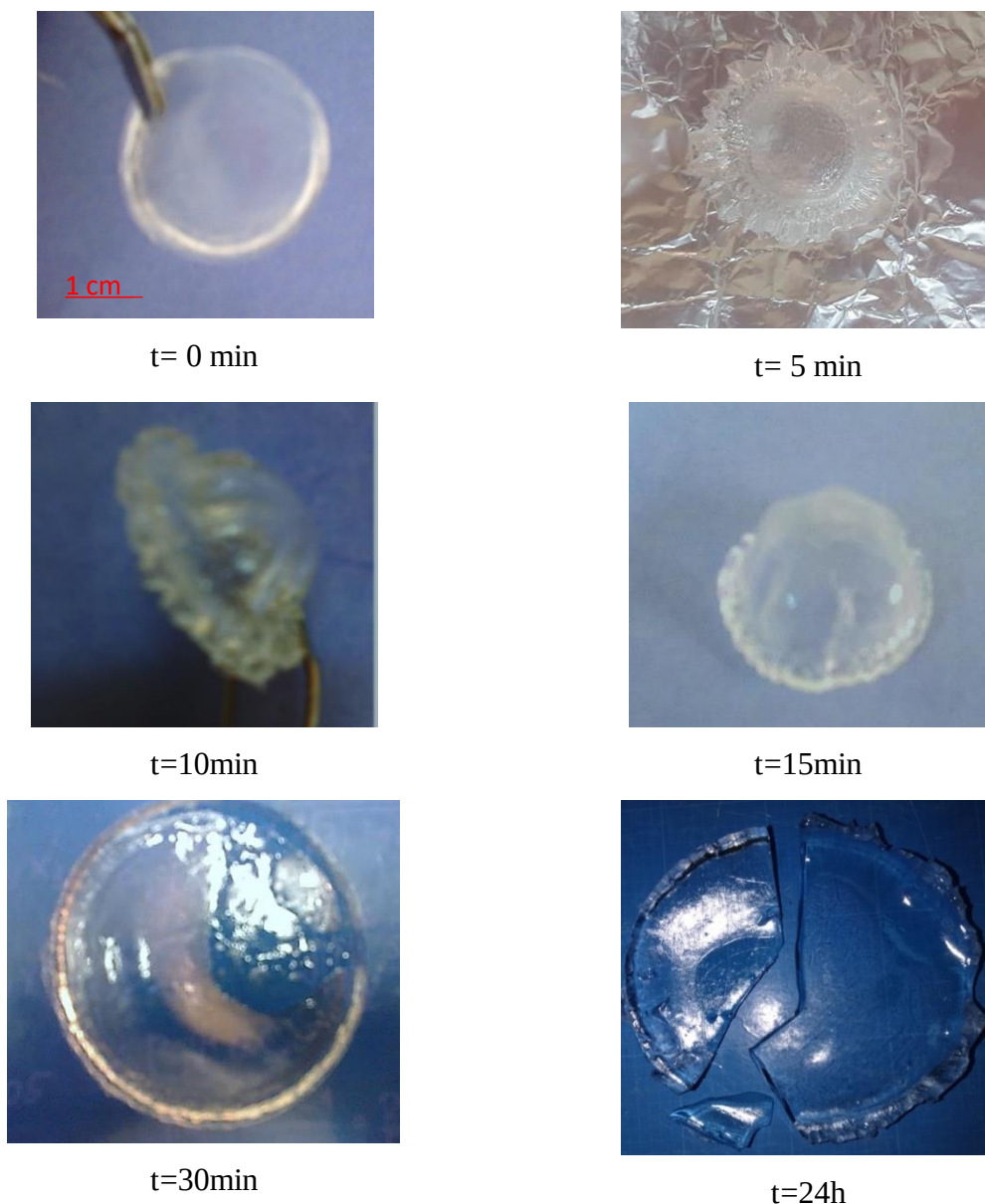


Figure IV.2 : Photos de Cop-60 gonflé dans toluène à différents temps à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Dans ce cas, la forme de l'échantillon change et le gonflement est unidirectionnel. Cette inhomogénéité au cours du gonflement a été observée par Tanaka [8, 9] et également confirmée par Dervaux et al [6]. Ils ont constaté que lorsqu'un échantillon de gel (polyacrylamide) est immergé dans un solvant (eau), des plis nets apparaissent rapidement sur toute la surface du gel. Au fur et à mesure de la diffusion du solvant, l'écart entre ces plis augmente avec le temps jusqu'à la

disparition, c'est-à-dire lorsque le gel devient homogène. Ceci correspond à la dernière étape montrée à $t = 30$ min où l'absorption est uniforme dans toutes les directions. A l'équilibre, le gel devient plat, flexible et sensible, par simple contact, il peut être coupé en petits morceaux après 24 h.

Le gonflement dans le THF suit le même comportement que le gonflement dans le toluène. Par ailleurs la pénétration des solvants alcooliques dans le réseau est uniforme pendant toute la durée du gonflement. En raison de la longue durée de processus de gonflement (8 jours), les liaisons du réseau se dilatent doucement et la pénétration se fait dans toutes les directions sans créer de contrainte géométrique. Donc aucune déformation n'est observée. Le processus du gonflement est homogène dans tous les solvants alcooliques.

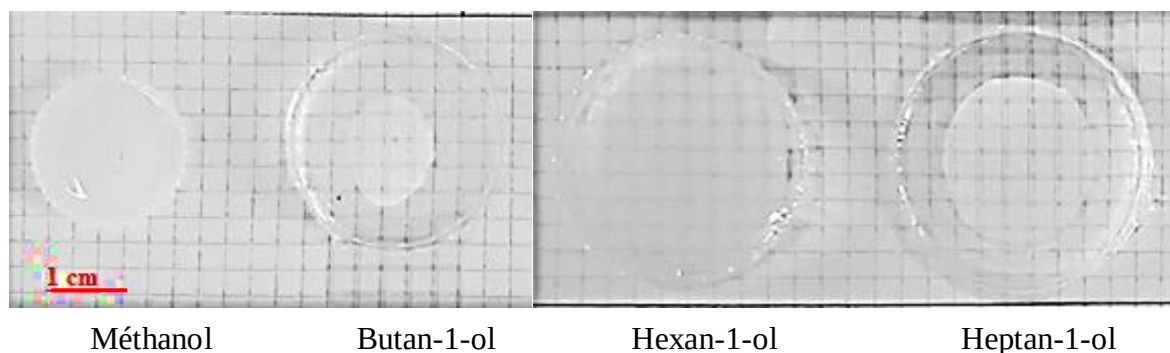


Figure IV.3 : Photos de Cop-60 gonflé dans quatre solvants alcooliques
Après la saturation (Après 8 jours) à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Pour mieux comprendre l'effet de la nature du solvant, il a été représenté sur la figure IV.3, des photos représentatives du copolymère gonflé dans le méthanol, butan-1-ol, hexan-1-ol et heptan-1-ol après une semaine (8 jours). A partir de ces photos, nous remarquons l'évolution du volume du Cop-60 dans les quatre alcools du méthanol au heptan-1-ol.

Le volume du réseau gonflé dans heptan-1-ol est plus important que celui du gel gonflé dans les autres alcools. A l'équilibre, l'opacité est clairement observée lorsque le copolymère est trempé dans du méthanol ou de l'éthanol (photo non montrée) alors que dans les autres solvants, il est optiquement transparent comme le montre le cas de l'heptan-1-ol. Ces observations suggèrent que les molécules de méthanol accentuent l'agrégation des solvants dans le copolymère.

En effet les alcools ont la capacité de former de multiples liaisons hydrogène grâce à leurs groupements hydroxyles et donc de former des amas au contact des polymères hydrophobes. Le phénomène de regroupement se produirait chaque fois que les molécules de solvant présentent une forte affinité les unes avec les autres par rapport à l'affinité solvant-polymère. L'affinité solvant-solvant diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonée dans les alcools montrant un gonflement plus important avec le poly (IBOA-co-2-EHA).

La figure IV.4 représente le taux de gonflement du Cop-60 en fonction du temps dans les solvants isotropes. L'ordre de gonflement bien établi (THF > toluène > heptan-1-ol > hexan-1-ol > pentane 1-ol > butane-1-ol > propane-1-ol > éthanol > méthanol) peut être clairement observé.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de gonflement varie selon le système: polymère/solvant polaire (cas des solvants alcooliques) et polymère/solvant non polaire (cas du toluène). Par exemple, le toluène provoque un gonflement important, et le plateau est atteint au bout de 2 jours, alors que pour les alcools, il est atteint au bout de 8 jours. Par rapport à l'heptane-1-ol, l'hexan-1-ol et le butane-1-ol, la quantité de solvant à l'intérieur du gel dans le cas du THF et du toluène est 2,2 fois plus élevée. En utilisant du méthanol comme solvant, presque aucun gonflement n'a pu être observé. La faible absorption de méthanol pourrait être attribuée à sa polarité élevée, ce qui peut limiter sa diffusion dans le copolymère non polaire. A l'inverse, le toluène non polaire a une affinité pour le copolymère.

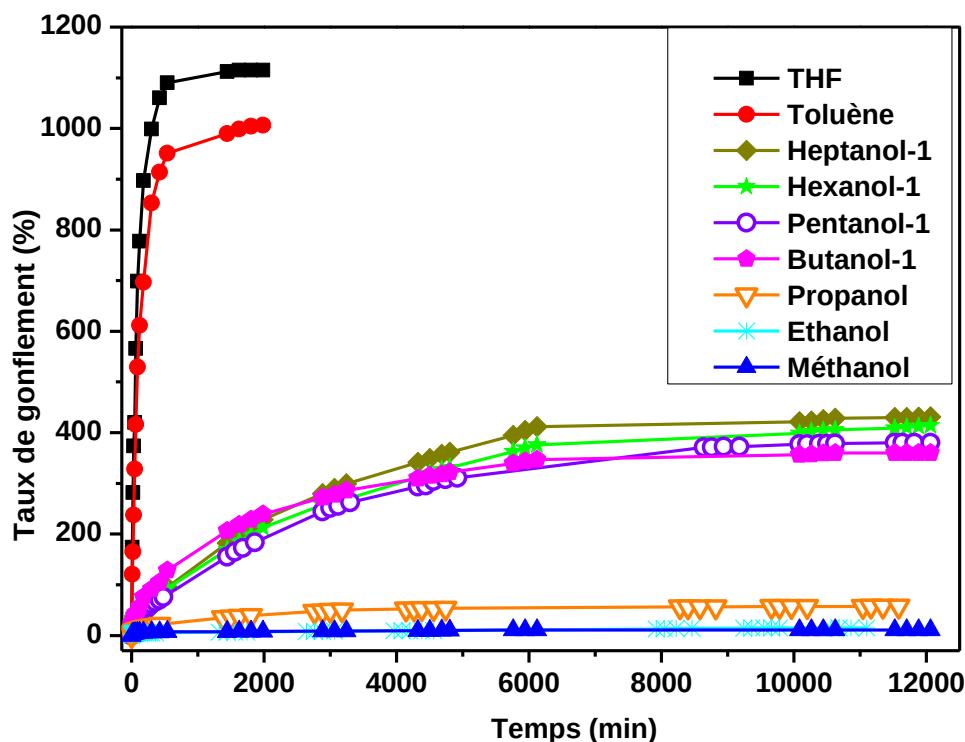


Figure IV.4 : Evolution de taux de gonflement pour Cop-60 en fonction de temps dans tous les solvants isotropes à T=25°C.

La figure IV.5, représente le taux de gonflement du Cop-70 en fonction de temps dans les solvants (THF, toluène, méthanol, butan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol). La cinétique du gonflement est rapide pour le THF et toluène. Après t=500 min devient lente jusqu'à ce que le plateau soit atteint. Après la saturation, nous n'avons pas pu continuer le gonflement car le réseau est devenu très sensible car le THF et le toluène sont des bons solvants. Le plateau est atteint après 24 heures pour ces deux solvants, alors que pour les solvants alcooliques le plateau est atteint après 8 jours de gonflement

Nous observons une différence dans le taux de gonflement, pour le THF et le toluène est plus important. Il est faible pour le méthanol et moyen pour les trois autres alcools.

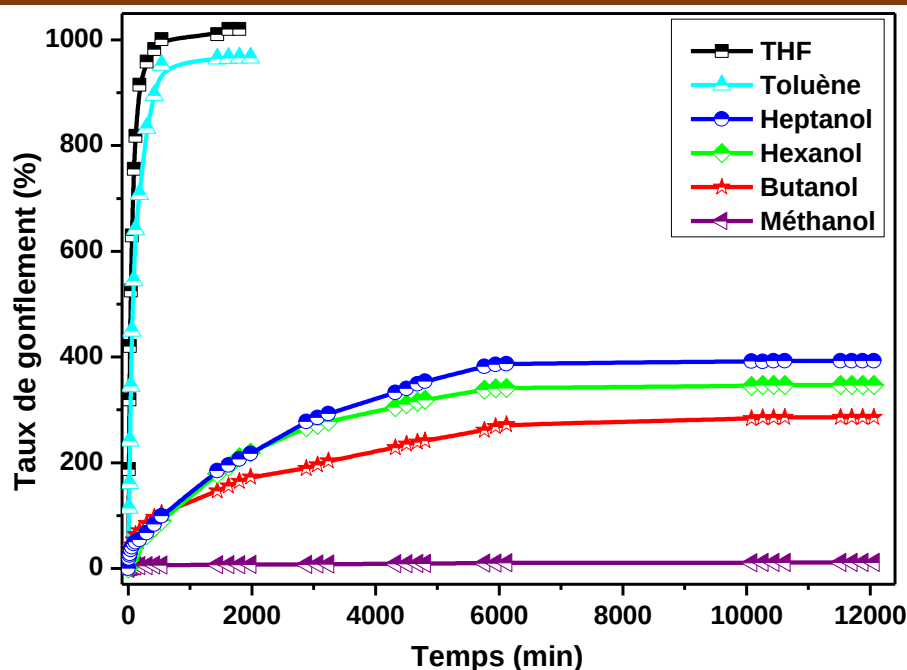


Figure IV.5 : Evolution de taux de gonflement pour Cop-70 en fonction de temps dans tous les solvants isotropes à T=25°C.

IV.1.2 L'effet de la composition :

Afin d'examiner l'effet de la teneur en 2-EHA dans le copolymère sur les propriétés de gonflement, seuls le toluène et l'heptan-1-ol ont été testés.

Le comportement de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-70, Cop-60) et de ses homopolymères (poly IBOA et poly 2-EHA) est présenté à la Fig. IV. 6 - IV. 7.

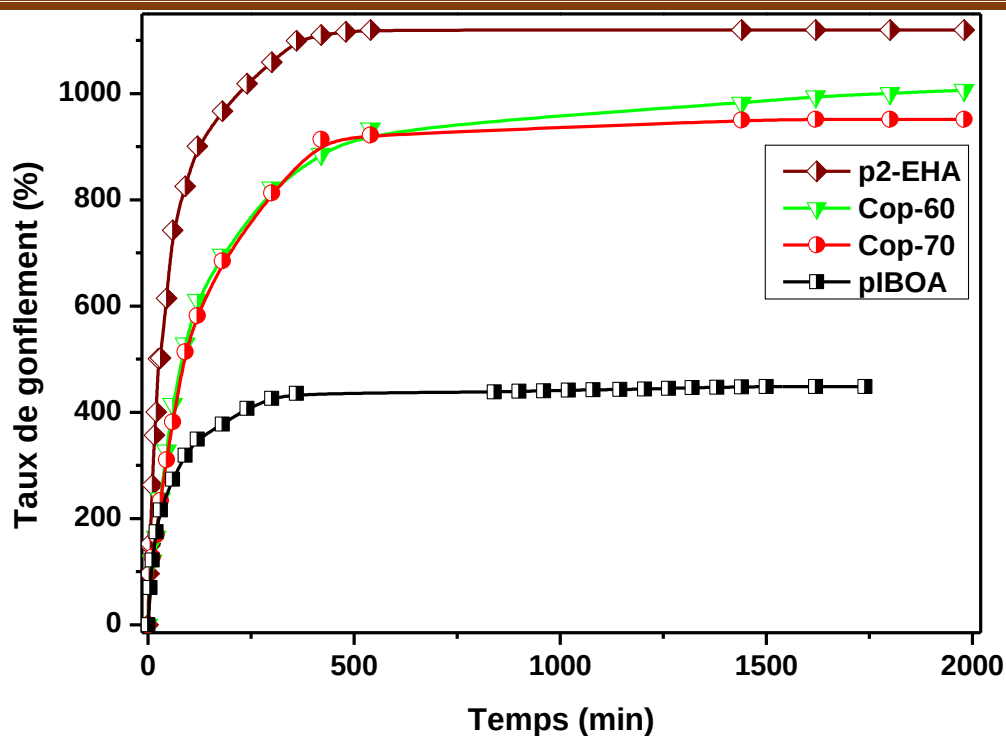


Figure IV. 6 : Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans le toluène pour différents pourcentages de copolymère à T=25°C.

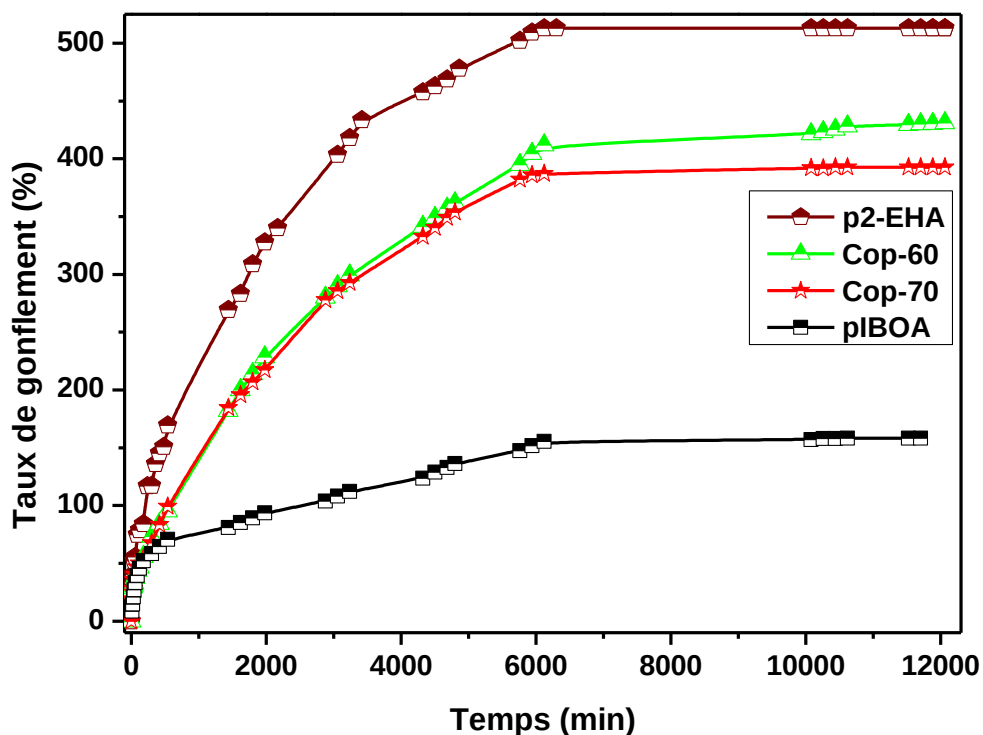


Figure IV. 7 : Evolution de taux de gonflement en fonction de temps dans l'heptan-1-ol pour différents pourcentages de copolymère à T=25°C.

Les figures IV.6 - IV.7 représente l'évolution de taux de gonflement de quatre copolymères : poly 2-EHA (Cop-0), Cop-70, Cop-60 et poly IBOA (Cop-100) en fonction du temps dans le toluène et heptan-1-ol. Nous observons que, le taux de

gonflement de pIBOA est le plus faible dans les deux solvants. Les copolymères se comportent pratiquement de la même manière dans le toluène. La cinétique est rapide pour le poly IBOA ($t = 5$ h) alors que pour les autres copolymères l'équilibre est atteint au bout de 6 h. En revanche les quatre compositions dans l'heptan-1-ol se comportent de la même façon et le plateau est atteint après quatre jours de gonflement. Avec le taux le plus élevé est celui de poly 2-EHA dans les deux solvants.

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'ajout de 2-EHA augmente la viscosité du copolymère produisant ainsi un réseau flexible de chaînes macromoléculaires. Cela conduit évidemment à une diffusion rapide du toluène et de l'heptan-1-ol dans le copolymère ($T_g = 22$ °C pour le Cop-70, $T_g = 4$ °C pour le Cop-60), et par conséquent, le taux de gonflement augmente par rapport au poly(IBOA). Nous avons également remarqué que les masses d'absorption du toluène et de l'heptan-1-ol sont 2 fois plus élevées dans le Cop-60 que dans le poly(IBOA). De plus, la grande rigidité du réseau poly(IBOA) ($T_g = 48$ °C) limite également le mouvement ou la relaxation des chaînes macromoléculaires dans la matrice permettant ainsi une diffusion plus lente du solvant dans les gels.

IV.2 Thermodynamique du gonflement:

IV.2.1 Paramètre de solubilité :

Le comportement de gonflement peut également être prédit à l'aide des paramètres de solubilité [10], Qui ont été utilisés pour évaluer l'affinité des molécules de solvant dans le réseau polymères [11]. Il a été constaté que la différence au carré entre les paramètres de solubilité du polymère et du solvant joue un rôle clé dans la prédiction le taux de gonflement dans les solvants purs. Le gonflement est maximal lorsque $(\delta_s - \delta_p)^2$ est égal à 0. Il est donc bien connu qu'il existe plusieurs points communs entre le comportement de gonflement d'un polymère faiblement réticulé dans le solvant et la dissolution du polymère linéaire dans le solvant. Un solvant capable de dissoudre un polymère linéaire pourrait également gonfler un polymère réticulé. Ainsi, le gonflement des copolymères

réticulés serait conforme aux règles de dissolution des copolymères linéaires ou à l'équation de Hildebrand [12]:

$$\Delta H_M / (V\varphi_s\varphi_{cop}) = (\delta_s - \delta_{cop})^2 \quad \dots\dots\dots (IV.1)$$

Où ΔH_M est le changement d'enthalpie lors du mélange du polymère et du solvant, V est le volume total de la solution, φ_s et φ_{cop} sont les fractions volumiques du solvant et du copolymère, et δ_s et δ_{cop} sont les paramètres de solubilité du solvant et du copolymère. En utilisant l'éq. (IV.1), l'affinité entre le solvant et le copolymère peut être prédite si les paramètres de solubilité du solvant et du polymère sont proches l'un de l'autre. Les paramètres de solubilité de Hildebrand δ_s , δ_1 et δ_2 sont ceux du solvant, poly (IBOA) et poly (2-EHA), respectivement, et peuvent être estimés selon la méthode de Fedors [33] en utilisant l'Eq. (IV.2) [13]:

$$\mathcal{S} = (\delta_p - \delta_s)^2 \quad \text{Avec : } \delta_i = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta V_i}}$$

$$\dots\dots\dots (IV.2)$$

Où Δe_i (cal/mol) et ΔV_i (cm³/mol). sont la contribution atomique et de groupe additive pour l'énergie de vaporisation et le volume molaire, respectivement.

Le paramètre de solubilité du poly (IBOA-co-2-EHA) pourrait être calculé à partir de l'équation suivante [14]:

$$\delta_{cop} = \varphi_1\delta_1 + \varphi_2\delta_2$$

$$\dots\dots\dots (IV.3)$$

*Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères
dans les solvants isotropes*

$S = (\delta_p - \delta_s)^2$ (J/cm ³)	pIBOA $\delta_p = 16.10$	Cop-90 $\delta_{cop} = 16.42$	Cop-80 $\delta_{cop} = 16.73$	Cop-70 $\delta_{cop} = 17.03$	Cop-60 $\delta_{cop} = 17.32$	Cop-50 $\delta_{cop} = 17.61$	p2-EHA $\delta_p = 19.00$
Méthanol $\delta_s = 28.20$	146.41	138.76	131.56	124.76	118.37	112.14	90.25
Ethanol $\delta_s = 25.70$	92.16	86.12	80.46	75.17	70.22	65.45	44.90
Propanol $\delta_s = 24.20$	65.60	60.53	55.80	51.41	47.33	43.43	27.04
Butanol $\delta_s = 23.20$	50.41	45.96	41.86	38.06	34.57	39.56	22.09
Pentanol $\delta_s = 22.40$	39.70	35.76	32.15	28.83	25.80	22.95	11.56
Hexanol $\delta_s = 21.90$	33.64	30.03	26.72	23.71	20.97	18.40	10.24
Heptanol $\delta_s = 21.40$	28.09	24.80	21.80	19.09	16.64	14.36	7.30
Toluène $\delta_s = 18.70$	6.76	5.19	3.88	2.78	1.90	1.18	0.03
THF $\delta_s = 18.40$	5.29	3.92	2.78	1.87	1.16	0.62	0.24

Tableau IV.1 : La solubilité polymère/solvant.

Le tableau IV.1 représente les paramètres du solubilité polymère/solvant de toutes les compositions du copolymère poly (IBOA-co-2-EHA) et les solvants (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol et heptan-1-ol). Nous observons que l'affinité entre le polymère et le solvant augmente avec l'augmentation du pourcentage en 2-EHA. Ceci est en bonne corrélation avec les résultats précédents de gonflement (Fig.IV.6 – IV.7). En revanche, pour toutes les compositions étudiées nous remarquons que le paramètre du solubilité diminue du méthanol au le THF. Cette diminution peut-être expliqué par l'augmentation de l'affinité entre le polymère et le solvant (Fig. IV.4).

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

Une étude détaillée a été réalisée pour Cop-60, afin de déterminer la relation entre le taux de gonflement et le paramètre de solubilité et d'interaction.

Solvant	δ_s (J/cm ³) ^{1/2}	$(\delta_{\text{cop}} - \delta_s)^2$ (J/cm ³)	TG _{éq} (%)
Méthanol	28.20	118.37	11.00
Ethanol	25.70	70.22	15.01
Propanol-1	24.20	47.33	57.50
Butanol-1	23.20	34.57	360.00
Pentanol-1	22.40	25.80	380.00
Hexanol-1	21.90	20.97	414.00
Heptanol-1	21.40	16.64	431.00
Toluène	18.70	1.90	1006.50
THF	18.40	1.16	1115.00

Tableau IV.2 : Relation entre le taux de gonflement à T=25°C du Cop-60 dans divers solvants et le paramètre de solubilité.

Le tableau IV.2, représente la relation entre le taux de gonflement de Cop-60 et la solubilité de copolymère/solvant. Les résultats montrent que les solvants avec des paramètres de solubilité élevés produisaient des valeurs de gonflement (Fig.IV.4) plus faibles, indiquant que lorsque les paramètres de solubilité du solvant augmentaient, il y avait des interactions moins favorables avec le copolymère. Ainsi, le plus grand gonflement est obtenu en présence de THF ($\delta_s = 18,4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$) tandis que le plus faible en présence de méthanol ($\delta_s = 28,2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$). De plus, les données de gonflement dans le THF ont montré que le paramètre de solubilité du copolymère devait être proche de $18,4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Ce n'est pas loin de la valeur obtenue en utilisant la contribution des groupes selon la méthode de Fedors, de sorte que la plage prédite de la solubilité du polymère pourrait être déduite approximativement par l'expérience

*Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères
dans les solvants isotropes*

Les paramètres de dispersion, de polarité et de liaison hydrogène ont également été considérés selon la méthode de Hansen [15] (voir tableau IV.3) pour les solvants utilisés dans cette étude.

Solvants	δ_d (J/cm ³) ^{1/2}	δ_p (J/cm ³) ^{1/2}	δ_h (J/cm ³) ^{1/2}	δ_s (J/cm ³) ^{1/2}	TG_{éq} (%)
Méthanol	15.1	12.3	22.3	29.6	11.0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5	15.0
Propan-1-ol	16.0	6.8	17.4	24.6	57.5
Butan-1-ol	16.0	5.7	15.8	23.2	360.0
Pentan-1-ol	15.9	5.9	13.9	21.9	380.0
Hexan-1-ol	15.9	5.8	12.5	21.0	414.0
Heptan-1-ol	16.0	5.3	11.7	20.5	431.0
Toluène	18.0	1.4	2.0	18.2	1006.5
THF	16.8	5.7	8.0	19.5	1115.0

Tableau IV.3 : Paramètres de solubilité du solvant calculés selon le modèle de Hansen et tenant compte le paramètre de dispersion, de la polarité et de la liaison hydrogène.

Une observation importante du tableau IV.3 est que les sept alcools ont des valeurs de dispersion similaires (bien que celle du méthanol soit légèrement inférieure), mais que les paramètres polaires et de liaison hydrogène diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Ce dernier a effet pour de réduire la force de la polarité et de la liaison hydrogène. Le pentan-1-ol et l'hexan-1-ol diffèrent des alcools linéaires par un paramètre de solubilité polaire légèrement supérieur. Dans la série des alcools, le méthanol a une valeur plus élevée de δ_h et δ_p et alors, il est le solvant le plus polaire. Ainsi (butanol-1 et Hexanol-1) avec une valeur de dispersion

légèrement supérieure. Inversement, le toluène est non polaire en raison de sa faible polarité et de ses faibles valeurs de liaison hydrogène.

Les résultats indiquent en particulier que le paramètre de solubilité est avantageux pour prédire les résultats du gonflement sans connaître aucune autre information sur les solvants choisis. Plus les paramètres de solubilité polymère/solvant sont proches, plus l'affinité des solvants par rapport au système étudié est élevée.

IV.2.2 Paramètre d'interaction :

Des études d'équilibre de gonflement ont également été développées pour évaluer le paramètre d'interaction entre le copolymère et le solvant. Pour cela, la théorie classique de Flory-Huggins a été considérée car elle s'est avérée être une théorie valable pour de nombreux systèmes copolymères-solvants, en particulier pour les matériaux élastomères gonflés par de bons solvants [16, 17].

Le point de départ est l'équation (IV.4) qui donne l'activité solvant d'un copolymère à l'équilibre dans le cas d'un système binaire (copolymère/solvant).

$$\ln a_{is} = \ln \varphi_s + \left(1 + \frac{V_s}{V_{cop}}\right) \varphi_{cop} + x_{sp} \varphi_{cop}^2 \quad \dots\dots\dots (IV.4)$$

Cette expression (eq.IV.4) utilise un seul paramètre indéterminé, appelé paramètre d'interaction polymère/solvant (x_{scop}). Le volume molaire du polymère (V considéré comme dépassant largement le volume molaire du solvant (V) [18].

$$\ln a_{is} = \ln \varphi_s + \varphi_{cop} + x_{sp} \varphi_{cop}^2 \quad \dots\dots\dots (IV.5)$$

$$V_p \gg V_s \longrightarrow \frac{V_s}{V_p} = 0 ;$$

Avec : V_{cop}, V_s : le volume molaire du copolymère et du solvant respectivement (cm³/mol)

φ_{cop}, φ_s : Les fractions volumiques du copolymère et du solvant respectivement.

x_{scop} : Le paramètre d'interaction binaire copolymère/solvant de Flory-Hyggins.

Par conséquent les valeurs du gonflement du copolymère dans les solvants isotropes peuvent être se servir pour obtenir les valeurs de paramètre d'interaction copolymère/solvant par l'équation de Flory-Huggins pour le système

poly (IBOA-co-EHA) (Cop-60) à l'état d'équilibre, avec la considération que des solvants sont purs avec une activité (a_i) être égale à 1. L'équation IV.5 devient :

$$\chi_{scop} = \frac{-(\ln \varphi_s + \varphi_{cop})}{\varphi_{cop}^2} \dots\dots\dots (IV.6)$$

Ce paramètre peut être utilisé pour déterminer qualitativement, si le liquide est un non-solvant (mauvais solvant) ($\chi_{scop} > 1$). Un solvant ou un plastifiant ($0,5 < \chi_{scop} < 1$) ou un bon solvant ($\chi_{scop} \leq 0,5$) [19]. La fraction volumique du solvant et l'interaction copolymère-solvant χ_{scop} pour différents solvants, à l'équilibre, sont présentées dans le tableau IV.4.

La tendance montre que le φ_s le plus élevé est obtenu avec le copolymère le plus gonflé car il contient une grande quantité de solvant. Dans ce cas, la fraction volumique de solvant du THF est de 0,918 et celle du méthanol de 0,114. En considérant la série des alcools, la fraction volumique de solvant augmente du méthanol au butan-1-ol et change légèrement du pentan-1-ol à l'heptan-1-ol. D'autre part, le paramètre d'interaction le plus faible est de 0,50 pour le THF et le paramètre d'interaction le plus élevé est de 1,64 pour le méthanol. En général, le paramètre d'interaction augmente avec l'augmentation des paramètres de solubilité des solvants purs.

Les résultats montrent également que la valeur des paramètres d'interaction pourrait être utilisée pour identifier la compatibilité entre le polymère et le solvant ainsi que δ_p et δ_h .

*Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères
dans les solvants isotropes*

Solvants	TG _{éq} (%)	ρ_s (g/cm ³)	V_s (cm ³)	ϕ_s	ϕ_{cop}	χ_{scop}
$V_{cop} = 1,0605 \text{ cm}^3$						
Méthanol	11.000	0.791	0.136	0.114	0.886	1.64
Ethanol	15.015	0.789	0.171	0.138	0.862	1.51
propan-1-ol	57.500	0.800	0.656	0.382	0.617	0.90
Butan-1-ol	360.000	0.810	3.742	0.779	0.220	0.61
Pentan-1-ol	380.000	0.814	4.315	0.802	0.197	0.60
Hexan-1-ol	414.000	0.814	4.530	0.810	0.189	0.60
Heptan-1-ol	431.000	0.822	4.444	0.807	0.192	0.60
Toluène	1006.500	0.865	10.850	0.911	0.089	0.53
THF	1115.000	0.889	11.910	0.918	0.082	0.50

Tableau IV.4 : Relation entre le paramètre d'interaction (polymère/solvant)
Cop-60 dans divers solvants.

Le paramètre d'interaction de Flory Huggins χ peut également être calculé à l'aide de la théorie des solutions régulières, représentée par l'équation (IV.7) [20, 21]:

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_{cop} - \delta_s)^2 \quad \dots\dots\dots (IV.7)$$

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

Solvants	Densité (g/cm ³)	V _{ms} (cm ³ /mol)	χ	χ_{scop}
Méthanol	0.791	40.7	2,29	1.64
Ethanol	0.789	58.6	2.09	1.51
propan-1-ol	0.804	75.1	1.78	0.90
Butan-1-ol	0.810	91.5	1,62	0.61
Pentan-1-ol	0.811	108.6	1.52	0.60
Hexan-1-ol	0.814	124.6	1,40	0.60
Heptan-1-ol	0.822	141.7	1,30	0.60
Toluène	0.865	106.8	0,42	0.53
THF	0,889	81.00	0.38	0,50

Tableau IV.5 : Densité, volume molaire du solvant et des paramètres d'interaction de Flory Huggins.

De plus, les paramètres d'interaction de Flory Huggins χ (Tableau IV.5) calculés selon la théorie de la solution régulière, sont élevés par rapport à ceux déterminés à partir de l'étude du gonflement (χ_{scop}). Nous constatons que l'interaction copolymère-solvant devient de plus en plus favorable lorsque le poly (IBOA-co-2-EHA) est gonflé dans les alcools. Dans le même contexte Bae et al [22], ont montré expérimentalement que cette interaction varie avec la concentration polymère-solvant. Cependant, pour le THF et le toluène, une légère augmentation ($\chi > \chi_{scop}$) est notée ; ceci pourrait être dû à la présence la structure cyclique de ces deux solvants en contact avec la structure bicyclique de l'IBOA.

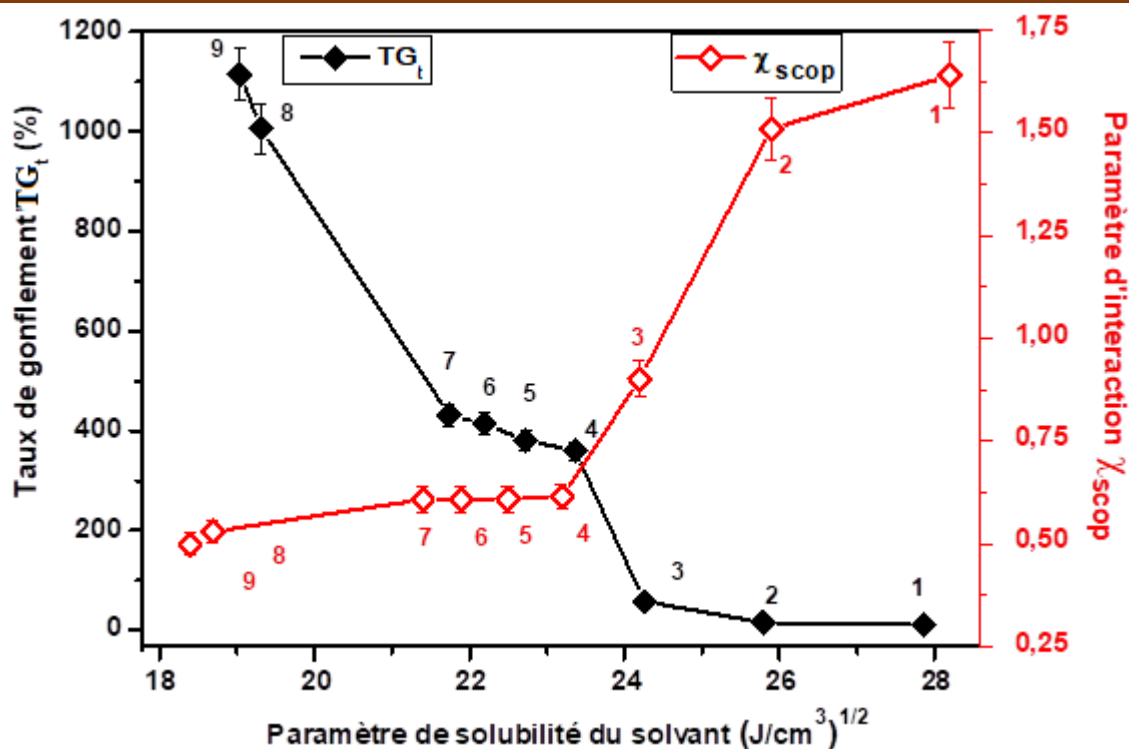


Figure IV.8 : Taux de gonflement (à gauche) et paramètre d'interaction poly (IBOA-co-2-EHA)/solvant (à droite) en fonction des paramètres de solubilité des solvants purs.

Cop-60 dans divers solvants (1 : méthanol, 2 : ethanol, 3: propan-1-ol, 4: butan-1-ol, 5: pentan-1-ol, 6 : hexan-1-ol, 7 : heptan-1-ol, 8 : toluène et 9: THF).

La figure IV.8 représente le degré de gonflement du copolymère immergé dans différents solvants et le paramètre d'interaction en fonction du paramètre de solubilité dans le solvant, à $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats montrent que les solvants avec des paramètres de solubilité plus élevés produisent des valeurs de gonflement plus faibles, ce qui signifie que les paramètres de solubilité du solvant augmentent, les interactions avec le copolymère deviennent moins favorables. D'autre part, le paramètre d'interaction copolymère-solvant χ_{scop} diminue lorsque les paramètres de solubilité du solvant diminuent. Plus la valeur de χ_{scop} est proche de 0,5, meilleure est la qualité du solvant. Par conséquent, les interactions du THF et du toluène avec le copolymère sont les plus élevées, suivies de l'heptane-1-ol, de l'hexan-1-ol, du pentan-1-ol, du butane-1-ol, du propan-1-ol, de l'éthanol et du méthanol. Des interactions défavorables entre la molécule de méthanol et le copolymère peuvent avoir des contributions énergétiques significatives au processus de mélange, entraînant une faible concentration dans le copolymère. Comme suggéré

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

précédemment, cette grande différence peut être liée au fait que le méthanol est polaire.

χ_{sp}	poly IBOA	Cop-70	Cop-60	poly 2-EHA
Toluène	0.570	0.540	0,531	0,527
Heptan-1-ol	0.680	0,655	0,600	0,550

Tableau IV.6 : Relation entre le paramètre d'interaction (polymère/solvant).

Le tableau IV.6 confirme les résultats de taux de gonflement (figure IV.6-IV.7) pour les copolymères suivant : Cop-100 (poly IBOA), Cop-70, Cop-60 et Cop-0 (poly 2-EHA), dans le toluène et heptan-1-ol. Selon les calculs de paramètre d'interaction copolymère /solvant, nous constatons que le toluène est un très bon solvant peu importe la proportion d'IBOA dans le mélange réactionnel.

IV.3 Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement :

La vitesse d'absorption du solvant par un polymère peut être limitée par deux processus différents : la vitesse de diffusion du solvant dans le polymère et la relaxation des chaînes polymères. Ces relaxations sont le résultat direct du gonflement induit par le solvant du matériau. Ces deux processus peuvent se superposer et donc conduire à de multiples courbes théoriques de gonflement [23]. Comme la diffusion de la matière organique ne peut pas contrôler l'ensemble du processus de gonflement, l'interprétation du mécanisme pour le premier temps de gonflement a ensuite été fournie par le modèle de Fick, alors que la cinétique globale d'un hydrogel, impliquant de longues périodes de gonflement, peut être décrite par la cinétique de gonflement de second ordre de Schott.

IV.3.1 La diffusion de Fick :

Une équation, simple et utile, permet de déterminer la nature de la diffusion du solvant dans le gel (copolymère gonflé) [24, 25] :

$$\frac{TG_t}{TG_{\text{eq}}} = Kt^n \quad \dots\dots\dots (IV.8)$$

Dans le modèle I (éq IV.8), TG_t : C'est le taux de gonflement à l'instant (t). TG_{eq} : C'est le taux de gonflement à l'équilibre. Les constantes « n » et « k » sont caractéristiques du système solvant-copolymère [26-28]. L'exposant « n » indique le type de diffusion du solvant à l'intérieur du réseau copolymère, et « k » est une fonction du type de polymère et de la nature de la molécule de solvant, liée à la fois aux paramètres de diffusion et aux interactions copolymère solvant. Cette équation est appliquée aux données de gonflement initiales lorsque les valeurs TG_t/TG_{eq} sont inférieures à 0,60 [27].

IV.3.2 Application de la loi de Fick :

D'après sur l'équation (IV.8), les valeurs n et k ont été calculées à partir des pentes et des interceptions du tracé $\ln(TG_t/TG_{\text{eq}})$ en fonction de $\ln(t)$, pour les résultats présentés à la figure IV.4, pour le gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) dans différents solvants (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol) à 25 °C, et rapporté dans le tableau IV.7

Solvant	n	k
Méthanol	0.27	0.138
Ethanol	0.25	0.108
propan-1-ol	0.38	0.035
Butan-1-ol	0.46	0.019
Pentan-1-ol	0.46	0.012
Hexan-1-ol	0.42	0.018
Heptan-1-ol	0.44	0.015
Toluène	0.65	0.025
THF	0.63	0.037

Tableau IV.7 : Paramètres de diffusion du Cop-60 des solvants polaire et non polaire.

Nous constatons que la nature du solvant déplace le contrôle du mécanisme de diffusion vers un mécanisme non Fickian. En effet, des valeurs de n allant de 0,25 à 0,46 ont été relevées pour les alcools, alors que la valeur de n était supérieure à 0,5 pour le THF et toluène. En effet, la diffusion Fickienne indique que la vitesse de diffusion des alcools dans le gel est inférieure à la vitesse de relaxation de la chaîne polymère, donc n proche de 0,45 signifie un processus Fickian [29].

Cependant, le méthanol et l'éthanol ont un n inférieur ($<0,45$), mais ces cas sont toujours considérés comme une diffusion Fickienne, on parle donc de diffusion moins Fickienne. Comme mentionné dans des études précédentes [30] pour l'hydrogel de méthacrylate de dihydroxypropyle, n peut atteindre une valeur aussi faible que 0,32, et pour un réseau polymère interpénétrant comprenant des chaînes hydrophiles et hydrophobes, n peut même atteindre une valeur inférieure à 0,18 [31]. D'autre part, la diffusion non-Fickienne du THF et du toluène se produit lorsque les taux de diffusion et de relaxation sont comparables et le gonflement du gel est contrôlé à la fois par la diffusion du solvant dans la matrice du copolymère et par la relaxation des chaînes du copolymère. Dans la série des alcools, la valeur de k tend à diminuer du méthanol au butan-1-ol mais est presque constante jusqu'à l'heptan-1-ol.

IV.3.3 Cinétique de gonflement :

La cinétique de gonflement peut être décrite par la cinétique de gonflement de second ordre de Schott [32-36], pour l'ensemble des valeurs TG_t/TG_{eq} pendant toute la durée du gonflement. L'équation est comme suit:

$$\frac{dTG}{dt} = k' (TG_{eq} - TG_t)^2 \quad \dots\dots\dots \text{IV.9}$$

Où TG_{eq} : est le taux du gonflement à d'équilibre où maximale.

TG_t : est le taux du gonflement à l'instant t.

k' : représente le coefficient de taux de gonflement. L'intégration de l'équation (IV.7) entre les limites $TG_t = 0$ lorsque $t = 0$ et TG_t pour t conduit à :

$$k't = \frac{1}{(TG_{eq} - TG_t)} - \frac{1}{TG_{eq}} \quad \dots\dots\dots \text{IV.10}$$

En réorganisant l'équation (IV.10), on obtient l'expression suivante [33, 34, 37]:

$$\frac{t}{TG_t} = \frac{1}{k' TG_{eq}^2} + \frac{1}{TG_{eq}} t \quad \dots\dots\dots \text{IV.11}$$

Ici, k' est la constante de la vitesse de gonflement ; et $k' TG_{eq}^2$ est le taux de gonflement initial.

Les données expérimentales doivent correspondre à une droite avec une pente de $1/ TG_{eq}$ et une ordonnée de $1/k' TG_{eq}^2$ [33, 34, 37]. Comme mentionné précédemment, à partir de la pente et de l'ordonnée de la droite expérimentale, les valeurs de TG_{eq} et de k' ont été obtenues pour chaque solvant étudié (Tableau IV.8).

IV.3.4 Application du modèle de Schott :

Deux modèles cinétiques, couramment utilisés dans la littérature, ont été appliqués aux données expérimentales cinétiques afin d'étudier le comportement des phases solides-liquides. Ces modèles sont les équations de Berens-Hopfenberg de premier ordre et de Schott de second ordre. La validité de chaque modèle peut être vérifiée à partir du tracé linéaire. Pour trouver l'ordre de la cinétique, l'équation de Berens-Hopfenberg a d'abord été testée, mais des lignes droites n'ont pas pu être obtenues (résultats non montrés). Pour les tracés de Berens-Hopfenberg, les coefficients de détermination varient de 0,952 pour le toluène à 0,759 pour l'heptan-1-ol. L'inapplicabilité de l'équation de Berens-Hopfenberg pour décrire la cinétique de gonflement des solvants organiques à l'aide d'un copolymère méthacrylique a également été observée dans un travail précédent [38]. Il a été rapporté que, après une courte période, les données expérimentales s'écartaient considérablement de la linéarité.

Le modèle de seconde d'ordre impliquant une longue période, proposé par Schott, s'est avéré très efficace pour corréler les données expérimentales de la cinétique du gonflement, comme le montre la figure IV.9. Les paramètres de vitesse k' et le degré de gonflement à l'équilibre $TG_{\text{éq}}$ peuvent être directement obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de $t/TG_{\text{éq}}$ en fonction de t .

De très bonnes lignes droites ont été obtenues pour les différents solvants, ce qui indique que ce modèle cinétique suggère que la vitesse de gonflement de la matrice polymère est contrôlée par la diffusion du solvant et la relaxation de la chaîne polymère.

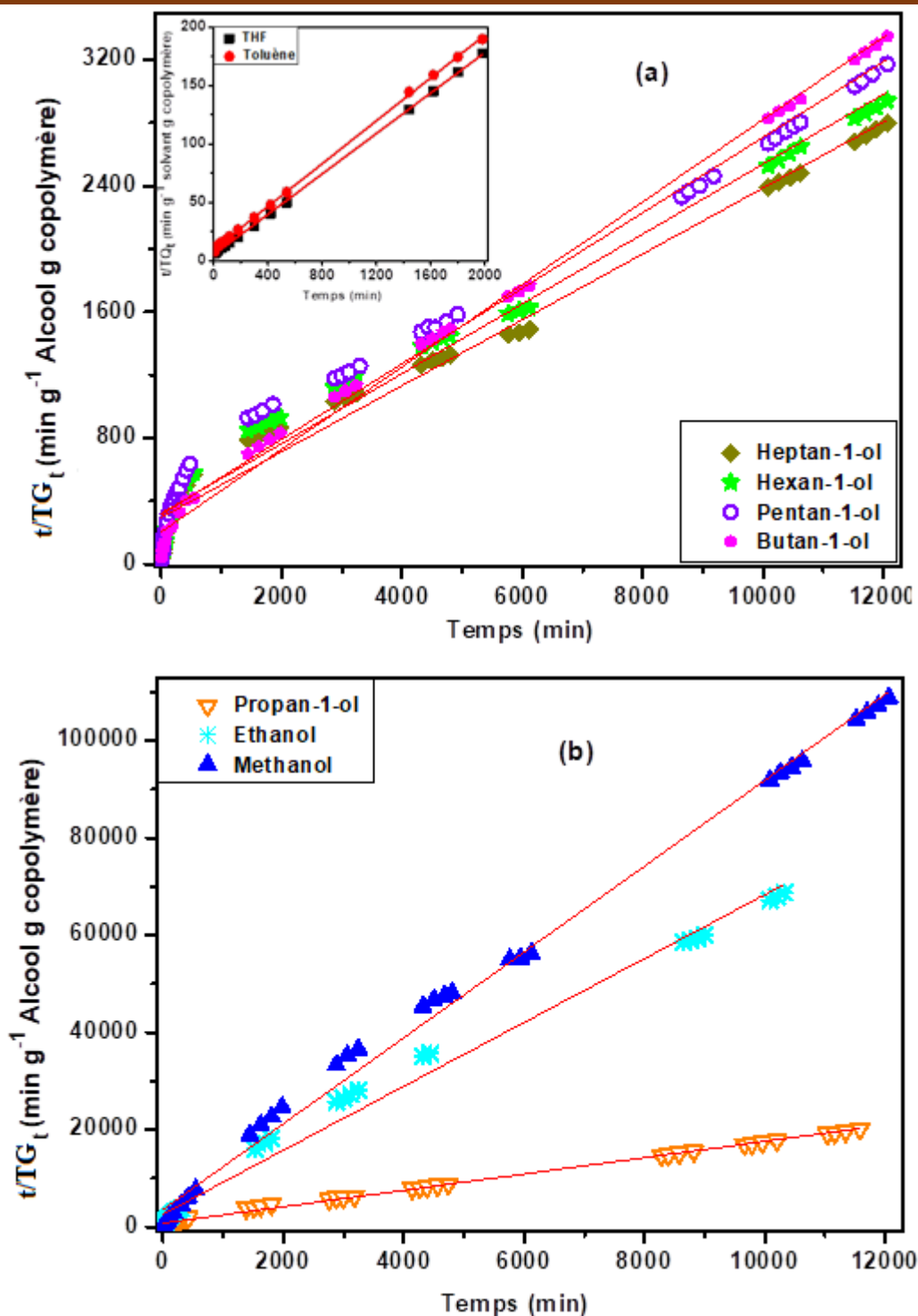


Figure IV. 9 : Tracés de cinétique du second ordre pour le poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) gonflé dans les solvants isotropes, à 25°C.

De plus, le coefficient de détermination (R^2) du tableau IV.8. est supérieur à 0,98. Le $TG_{\text{éq}}$ calculé à partir de la pente des lignes droites est également en bon accord avec le degré de gonflement expérimental comme indiqué dans le tableau

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

IV.8. Nous remarquons que l'erreur relative entre la valeur théorique et la valeur expérimentale, est plus faible pour le méthanol (1,8%), l'éthanol (0,7%), le propan-1-ol (3,4%) ,le toluène (2,8%) et le THF (3.2%) alors qu'elle est plus élevée pour le butan-1-ol (6%), le pentan-1-ol (9%), l'hexan-1-ol (9,9%) et l'heptan-1-ol (10%). Cela peut être dû au fait que le copolymère doit être trempé dans les solvants pendant plus d'une semaine pour atteindre l'équilibre, alors que pour le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, le toluène et le THF, une journée a été suffisante. Dans la série des alcools, la valeur de k' tend à diminuer drastiquement du méthanol au butan-1-ol mais est presque constante jusqu'à l'heptan-1-ol.

Alcools	$TG_{\text{éq}}$ expérimental (g solvant/g copolymère)	k' ($\times 10^{-4}$ g copolymère / (g solvant min)	$TG_{\text{éq}}$ calculé (g solvant/g copolymère)	R^2
Méthanol	0.111	217	0.113	0.995
Ethanol	0.150	75.07	0.151	0.942
Propan-1-ol	0.575	35.69	0.595	0.996
Butan-1-ol	3.601	3.33	3.820	0.995
Pentan-1-ol	3.800	1.84	4.170	0.977
Hexan-1-ol	4.100	1.53	4.509	0.980
Heptan-1-ol	4.310	1.48	4.770	0.983
Toluene	10.68	8.39	10.98	0.999
THF	11.15	15.55	11.52	0.999

Tableau IV. 8 : Paramètres de la cinétique du gonflement de Cop-60 suivant l'équation IV.11.

Nous concluons que le méthanol a une diffusion rapide au début du gonflement dans copolymère. La valeur de k' est plus élevée pour le THF et le toluène que pour le butan-1-ol suggérant une plus grande affinité du THF et du toluène avec le copolymère par rapport au butan-1-ol.

Le tableau IV.9 représente les valeurs de taux du gonflement à l'équilibre ($TG_{\text{éq}}$) de k' dans le toluène selon l'équation (éq.IV.11) pour différentes compositions

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

des copolymères (poly 2-EHA (Cop-0), Cop-70, Cop-60 et poly IBOA (Cop-100)). Nous observons que d'après les valeurs de R^2 des très bonnes lignes droites ont été obtenus pour les tous les copolymères étudiés. En revanche, le gonflement dans le toluène suit une cinétique de second ordre de Schott quel que soit la proportion de l'IBOA dans le mélange.

Système	TG_{eq} expérimental (g solvant/g copolymère)	k' (10^{-4} g copolymère/g solvant min)	TG_{eq} calculé (g solvant/g copolymère)	R^2
pIBOA	4.48	68.07	4.57	0.999
Cop-70	9.51	12.50	9.97	0.999
Cop-60	10.68	8.39	10.98	0.999
p2-EHA	11.19	31.12	11.40	0.999

Tableau IV. 9: Paramètres de la cinétique du gonflement des copolymères dans Toluène suivant l'équation IV.11.

Conclusion

L'étude de gonflement a été faite des réseaux polymères les solvants isotropes (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol), il a été montré que le comportement de gonflement dans le THF et toluène est typique. Il est inhomogène au début du gonflement, avec une excellente capacité d'absorber ces deux solvants. En revanche dans les solvants alcooliques il est homogène pendant toute la durée du gonflement avec un taux de gonflement moins important.

Une corrélation claire entre le degré de gonflement et le paramètre de solubilité a été trouvée : plus les différences entre le solvant et les paramètres de solubilité du copolymère sont élevées, plus le degré de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) est faible. En effet, le méthanol a montré le plus faible gonflement au sein du copolymère ainsi que le paramètre de Flory-Huggins le plus élevé. Ce qui signifie que le copolymère est sélectif envers ce composant.

De plus, le processus de diffusion des alcools suit la loi de diffusion de Fickian, tandis que le THF et le toluène montrent une diffusion anormale. Le modèle cinétique de premier ordre ne convenait pas pour décrire le processus de gonflement, mais l'équation cinétique de second ordre peut très bien le décrire. La vitesse de gonflement de la matrice polymère est contrôlée par la diffusion du solvant et la relaxation des chaînes polymères.

Références:

1. Wan, Y., et al., *Carbon fiber-reinforced gelatin composites. II. Swelling behavior*. Journal of applied polymer science, 2000. **75**(8): p. 994-998.
2. Omidian, H., et al., *A model for the swelling of superabsorbent polymers*. Polymer, 1998. **39**(26): p. 6697-6704.
3. Neppel, A., et al., *Effect of crosslinking on the ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of superabsorbent poly (sodium acrylates)*. Polymer, 1988. **29**(7): p. 1338-1342.
4. DuPont Jr, S.J., et al., *Swelling-induced instabilities in microscale, surface-confined poly (N-isopropylacryamide) hydrogels*. Soft Matter, 2010. **6**(16): p. 3876-3882.
5. Li, B., et al., *Mechanics of morphological instabilities and surface wrinkling in soft materials: a review*. Soft Matter, 2012. **8**(21): p. 5728-5745.
6. Dervaux, J. and M.B. Amar, *Mechanical instabilities of gels*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2012. **3**(1): p. 311-332.
7. Chen, Y., et al., *Synthesis and characterization of a novel superabsorbent polymer of N, O-carboxymethyl chitosan graft copolymerized with vinyl monomers*. Carbohydrate Polymers, 2009. **75**(2): p. 287-292.
8. Tanaka, T., *Kinetics of phase transition in polymer gels*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1986. **140**(1-2): p. 261-268.
9. Tanaka, T., et al., *Mechanical instability of gels at the phase transition*. Nature, 1987. **325**(6107): p. 796-798.
10. Burke, J., *Solubility parameters: theory and application*. 1984.

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

11. Biroa, J., L. Zeman, and D. Patterson, *Prediction of the X Parameter by the solubility parameter and corresponding states theories*. Macromolecules, 1971. **4**(1): p. 30-35.
12. Barton, A., *Expanded cohesion parameters*. Chapter 5. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, 1991.
13. Fedors, R.F., *A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*. Polymer Engineering & Science, 1974. **14**(2): p. 147-154.
14. Şen, M. and O. Güven, *Determination of solubility parameter of poly (N-vinyl 2-pyrrolidon/ethylene glycol dimethacrylate) gels by swelling measurements*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(2): p. 213-219.
15. Hansen, O., *Vold*. UGESKRIFT FOR LAEGER, 1994. **156**: p. 822-822.
16. Favre, E., et al., *Multicomponent polymer/solvents equilibria: an evaluation of Flory-Huggins theory for crosslinked PDMS networks swelled by binary mixtures*. Chemical Engineering Communications, 1995. **140**(1): p. 193-205.
17. TrongáNguyen, Q., *Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1.—Validity and limitations of Flory–Huggins and related theories*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993. **89**(24): p. 4339-4346.
18. Hauser, R.L., C. Walker, and F. Kilbourne, *Swelling of silicone elastomers*. Industrial & Engineering Chemistry, 1956. **48**(7): p. 1202-1208.
19. Sudduth, R.D., *A review of the similarities and differences between five different polymer-solvent interaction coefficients*. Pigment & Resin Technology, 2013.
20. Scott, R.L. and M. Magat, *Thermodynamics of high-polymer solutions. III. Swelling of cross-linked rubber*. Journal of Polymer science, 1949. **4**(5): p. 555-571.

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

21. Blanks, R.F. and J. Prausnitz, *Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1964. **3**(1): p. 1-8.
22. Gatenholm, P., H. Bertilsson, and A. Mathiasson, *The effect of chemical composition of interphase on dispersion of cellulose fibers in polymers. I. PVC-coated cellulose in polystyrene*. Journal of applied polymer science, 1993. **49**(2): p. 197-208.
23. Kappert, E.J., et al., *Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset*. Journal of Membrane Science, 2019. **569**: p. 177-199.
24. Bartil, T., et al., *Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives*. Acta pharmaceutica, 2007. **57**(3): p. 301-314.
25. Boudraa, K., T. Bouchaour, and U. Maschke, *Swelling of poly (acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*. International Review of Physics, 2007. **1**(5): p. 345-349.
26. Thakur, A., R. Wanchoo, and P. Singh, *Structural parameters and swelling behavior of pH sensitive poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels*. Chemical and biochemical engineering quarterly, 2011. **25**(2): p. 181-194.
27. Peppas, N.A. and A.R. Khare, *Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release*. Advanced drug delivery reviews, 1993. **11**(1-2): p. 1-35.
28. Hamri, S., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Erythrosine/triethanolamine system to elaborate crosslinked poly (2-hydroxyethylmethacrylate): UV-photopolymerization and swelling studies*. in *Macromolecular Symposia*. 2014. Wiley Online Library.
29. Lin, C.-C. and A.T. Metters, *Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling*. Advanced drug delivery reviews, 2006. **58**(12-13): p. 1379-1408.

Chapitre IV : Etude du gonflement par gravimétrie des réseaux polymères dans les solvants isotropes

30. Wang, C., et al., *Synthesis and performance of novel hydrogels coatings for implantable glucose sensors*. Biomacromolecules, 2008. **9**(2): p. 561-567.
31. Bajpai, A., J. Bajpai, and S. Shukla, *Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains*. Reactive and Functional Polymers, 2002. **50**(1): p. 9-21.
32. Ofner III, C. and H. Schott, *Swelling studies of gelatin II: Effect of additives*. Journal of pharmaceutical sciences, 1987. **76**(9): p. 715-723.
33. Schott, H., *Swelling kinetics of polymers*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 1992. **31**(1): p. 1-9.
34. Quintana, J.R., N.E. Valderruten, and I. Katime, *Synthesis and swelling kinetics of poly (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary-co-itaconic acid) hydrogels*. Langmuir, 1999. **15**(14): p. 4728-4730.
35. Ofner III, C. and H. Schott, *Swelling studies of gelatin I: gelatin without additives*. Journal of pharmaceutical sciences, 1986. **75**(8): p. 790-796.
36. Rudzinski, W. and W. Plazinski, *On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory*. Adsorption, 2009. **15**(2): p. 181-192.
37. Yin, Y., Y. Yang, and H. Xu, *Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery*. Journal of applied polymer science, 2002. **83**(13): p. 2835-2842.
38. Xu, N. and C. Xiao, *Kinetics modeling and mechanism of organic matter absorption in functional fiber based on butyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer and low density polyethylene*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011. **50**(14): p. 1496-1505.

Chapitre V

Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases

Avant-propos

Dans ce travail le gonflement a été étudié par deux techniques, la gravimétrie comme mentionné dans le chapitre précédent, et le Microscope Optique à Lumière Polarisée (MOP). Cette technique fera l'objet de ce chapitre, pour l'étude du comportement du réseau isotrope dans des solvants de nature différente : isotrope (toluène et heptan-1-ol), et nématique (5CB et 7CB) ; les diagrammes de phases expérimentaux des systèmes étudiés seront également déterminés.

Introduction :

La morphologie des réseaux isotropes a été étudiée, par MOP dans le toluène et heptan-1-ol en fonction du temps. La morphologie du domaine cristal liquide a été aussi suivie. Ce qui nous permet d'observer la variation du domaine cristal liquide et la transition d'état nématique vers l'état isotrope. Nous nous sommes intéressés donc à l'étude de l'effet de la température sur la morphologie de copolymère gonflé dans l'heptane-1-ol, le 5CB et le 7CB pendant des rampes de chauffage avec une vitesse de 1°C/min.

V.1 Etude de gonflement :

V.1. 1 Etude de gonflement dans un solvant isotrope :

Cette étude a été réalisée pour confirmer les résultats du gonflement par gravimétrie et d'étudier également l'effet du solvant sur la morphologie des copolymères au niveau microscopique en fonction du temps et de la température. Le gonflement a été étudié dans deux solvants isotropes (toluène et heptan-1-ol) en deux dimensions (2D), l'effet de l'épaisseur de l'échantillon a été éliminé.

Les systèmes étudiés sont :

➤ En fonction du temps :

- ✚ Le poly IBOA, gonflé dans les solvants isotropes (toluène et heptan-1-ol).
- ✚ Le poly (IBOA-co-2-EHA) : Cop-50 gonflé dans les solvants isotropes (toluène et heptan-1-ol).

➤ En fonction de la température :

- ✚ Le poly 2-EHA, gonflé dans le solvant isotrope (heptan-1-ol).
- ✚ Le poly (IBOA-co-2-EHA) : Cop-60 gonflé dans le solvant isotrope (heptan-1-ol).

V.1.2 Etude de gonflement dans un solvant nématique :

Cette étude a été faite pour une seule composition de copolymère, dans deux solvants nématiques en fonction de la température

✚ Le poly (IBOA-co-2-EHA) : Cop-60, gonflé dans les solvants nématiques (5CB et 7CB).

V.2 Mode opératoire :

La technique utilisée dans cette étude est le microscope optique à lumière polarisée, ce qui présente de nombreux avantages, elle permet de déterminer avec précision le taux de gonflement en 2D, les températures de transition et de visualiser clairement les différentes phases des systèmes étudiés. Le couplage entre le microscope et la caméra nous a permis de prendre des photos à des intervalles réguliers, de suivre l'évolution de diamètre et les différents changements que subit le réseau en fonction du temps ou/et la température.

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6} \times (\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \dots\dots\dots \text{V.1}$$

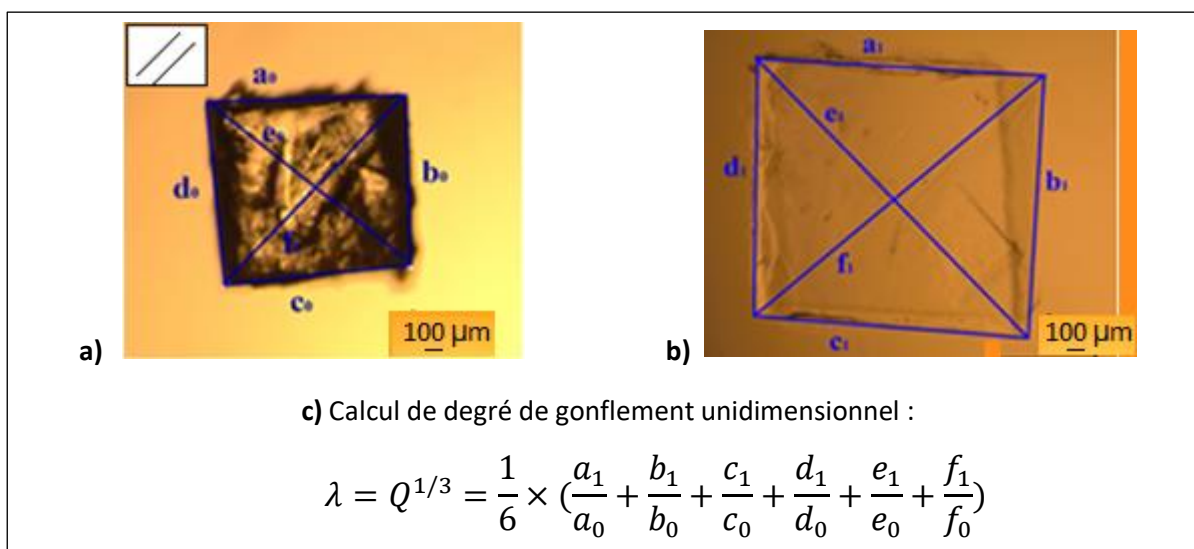


Figure V.1 : Illustration de la méthode de calcul réalisée sous polariseurs parallèles. a) l'échantillon à l'état sec, b) l'échantillon à l'état gonflé (poly IBOA dans l'heptanol-1).

Cette technique est basée principalement sur les mesures de diamètre des échantillons avec une épaisseur négligeable, à l'état sec et à l'état gonflé (Fig.V.1).

Les calculs ont été effectués à l'aide d'un logiciel (Image-Pro Express 6.0) pour déterminer le degré de gonflement (λ) qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement.

V.3 Processus de gonflement :

❖ En fonction du temps:

Après l'élaboration de réseaux copolymères par polymérisation radicale, des pastilles rondes, transparentes et homogènes ont été obtenues. Nous coupons un rectangle au milieu de la pastille à l'aide d'un cutter, après ce rectangle on le découpe en petit morceau carré (Fig .V.2).

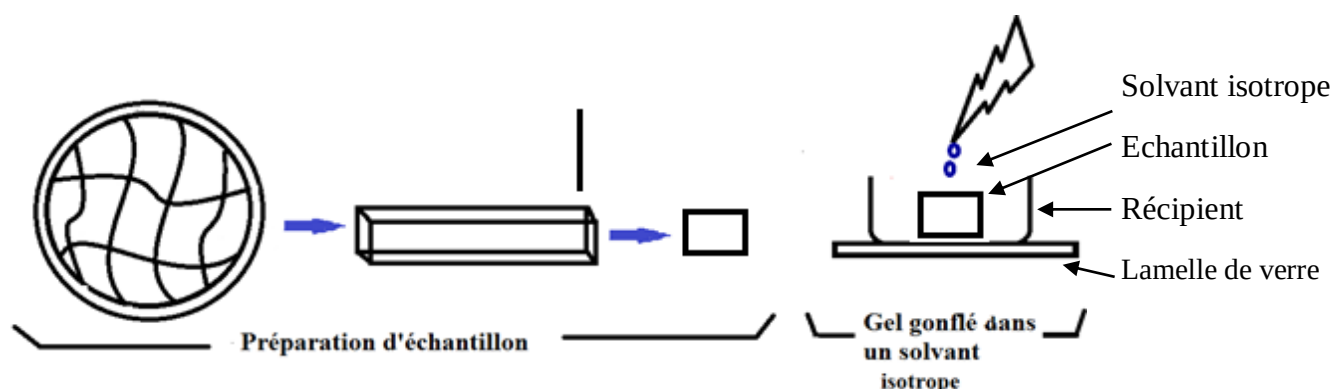


Figure V. 2 : Schéma représentatif du gonflement dans un solvant isotrope.

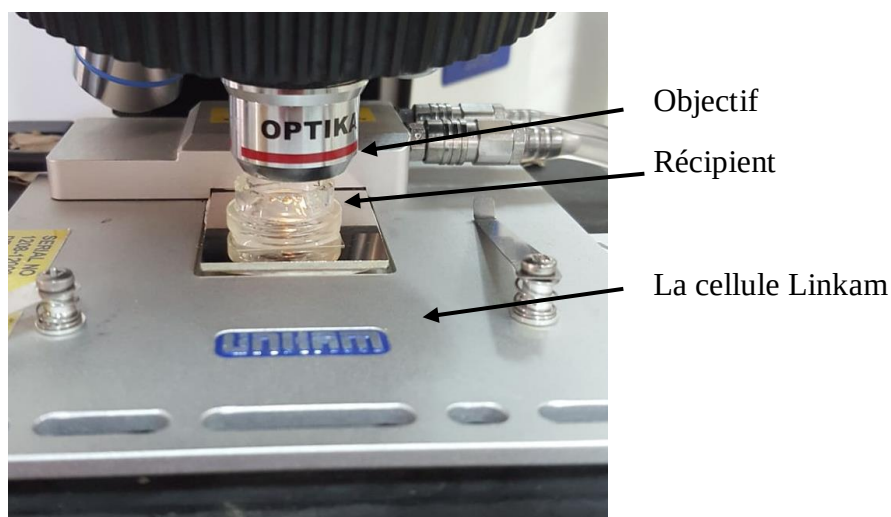


Figure V. 3 : Photo de Microscope Optique à lumière Polarisé (MOP).

Dans le récipient présenté dans la Figure V.2, que nous avons fabriqué, la base de ce dernier c'est une lamelle de verre optique. Ensuite, nous mettons l'échantillon dans ce récipient avec la prise d'une photo à l'état sec à la température ambiante. Après

nous ajoutons quelques gouttes du solvant isotrope (toluène/heptan-1-ol), sachant que l'échantillon soit bien immergé dans le solvant. Des photos ont été prise à des intervalles de temps bien régulières jusqu'à la saturation. Le degré de gonflement a été calculé à l'aide de l'équation V.1.

❖ **En fonction de la température :**

Nous avons pris en compte l'influence de la température sur le gonflement. Le même protocole a été suivi dans le solvant isotrope (heptan-1-ol) et les solvants nématiques (5CB et 7CB) en fonction de la température avec des rampes de chauffage comprises entre 20 °C jusqu'à 110 °C avec une vitesse de 1 °C/min. Cette fois-ci, le récipient est une lamelle de verre optique (Fig.V.4). Des photos ont été prises à chaque un degré de température.

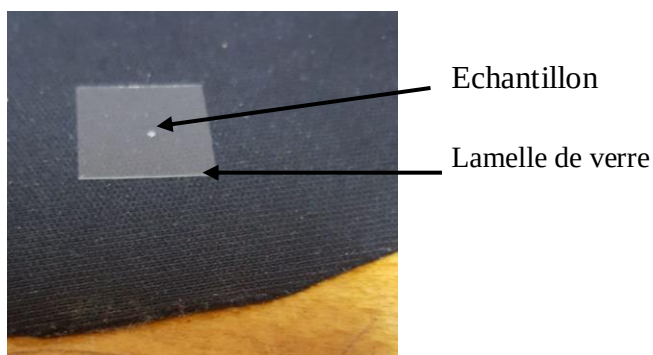


Figure V. 4 : Photo de l'échantillon sur une lamelle de verre.

V. 4 Résultats de gonflement :

Certains réseaux de polymères gonflés (gels) sont connus pour subir des changements discontinus du volume du gel en réponse à un changement infinitésimal d'une variable environnementale intensive [1] telle que la température, le pH, la composition du solvant, le champ électrique et la lumière. Ces transitions de phase de volume des gels sont provoquées par la compétition entre les interactions moléculaires répulsives et attractives sur les réseaux de polymères [2], qui sont classées en quatre catégories : liaisons de van der Waals, hydrophobes, ioniques et hydrogène.

V.4.1 Dans les solvants isotropes :

➤ **En fonction du Temps :**

a. L'effet de solvant :

Afin d'étudier l'effet de solvant, nous avons choisi deux systèmes le poly IBOA et Cop-50 gonflé dans un solvant non polaire (toluène), et un solvant alcoolique polaire (heptan-1-ol), aussi pour déterminer l'effet de l'ajout de 1-2EHA dans le système réactionnel ; Pour cela, nous avons suivi l'augmentation du volume (diamètre) initiale de l'échantillon au cours du temps par une série des photos.

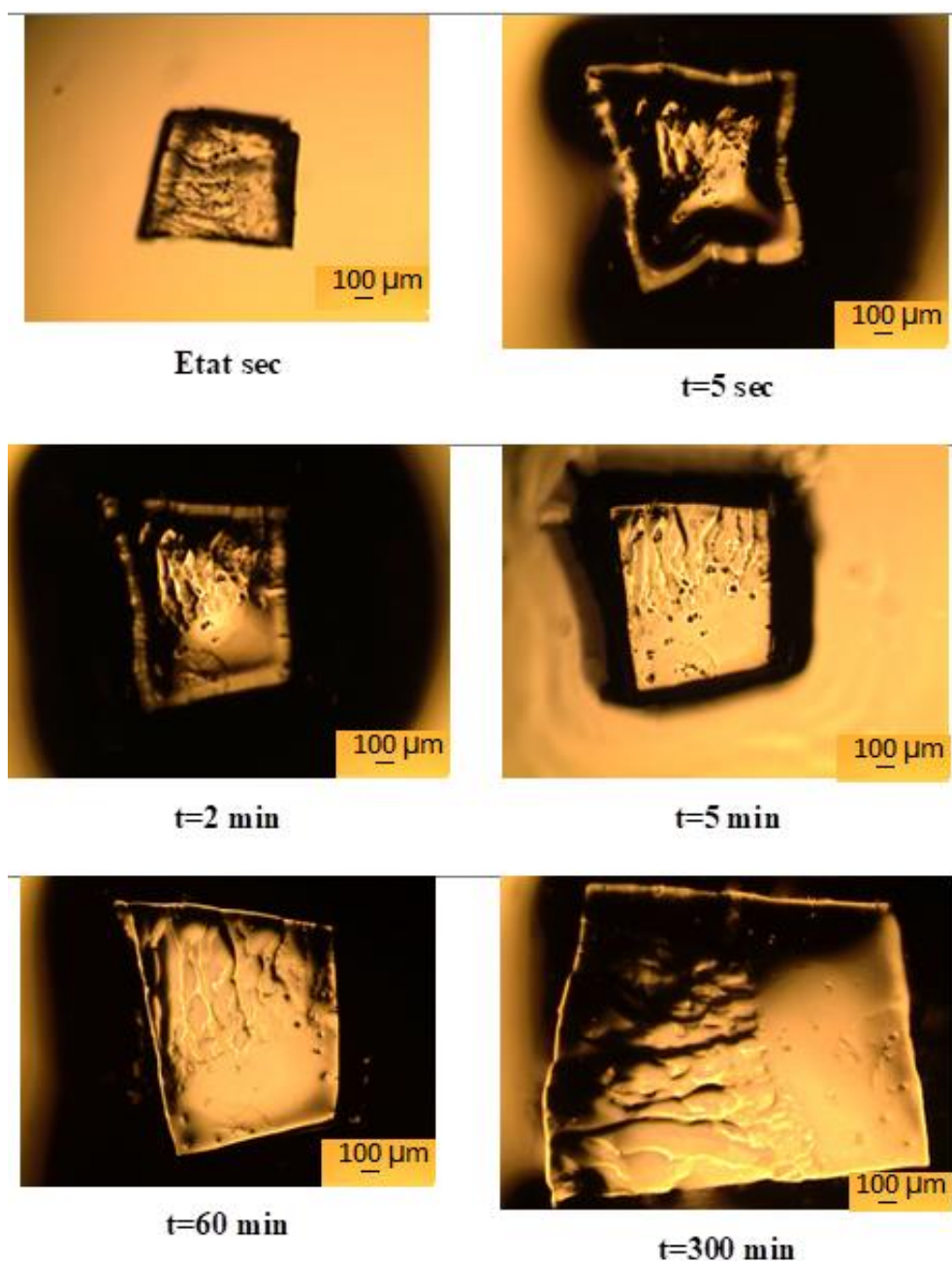


Figure V. 5 : Photos de poly IBOA gonflé dans le toluène à différent temps.

Ce résultat confirme les résultats obtenus par gravimétrie (après trois heures de gonflement, l'échantillon se découpe facilement pendant les manipes, Figure IV. 2).

Cependant, au niveau microscopique, nous pouvons voir qu'après deux minutes le gel commence à se déchirer. Nous considérons donc que le toluène est un très bon solvant pour ce système.

La figure V.6 montre des photos qui représentent le comportement de poly IBOA pendant le gonflement dans l'heptan-1-ol. Il est évident que le gel subit des changements au cours du temps. L'heptan-1-ol commence à se diffuser spontanément dans le gel, en conséquence le gonflement est unidirectionnel au début du gonflement, entre 10 minutes jusqu'à 150 minutes. Ensuite deviennent uniforme après 180 minutes, et le gel retrouve sa forme initiale.

Le changement de comportement du poly IBOA dans le toluène commence dès les premières secondes (Fig.V5, $t = 5$ sec), à partir du moment où le gel est en contact avec le solvant, cependant dans l'heptan-1-ol commence après 10 minutes (Fig.V6, $t = 10$ min), ainsi le gonflement dans le toluène est plus rapide que dans l'heptan-1-ol.

Ceci peut s'expliquer par des interactions entre le polymère (non polaire) et le solvant (non polaire : toluène), des contraintes géométriques ont été créées dès que le réseau soit en contact avec le noyon du toluène.

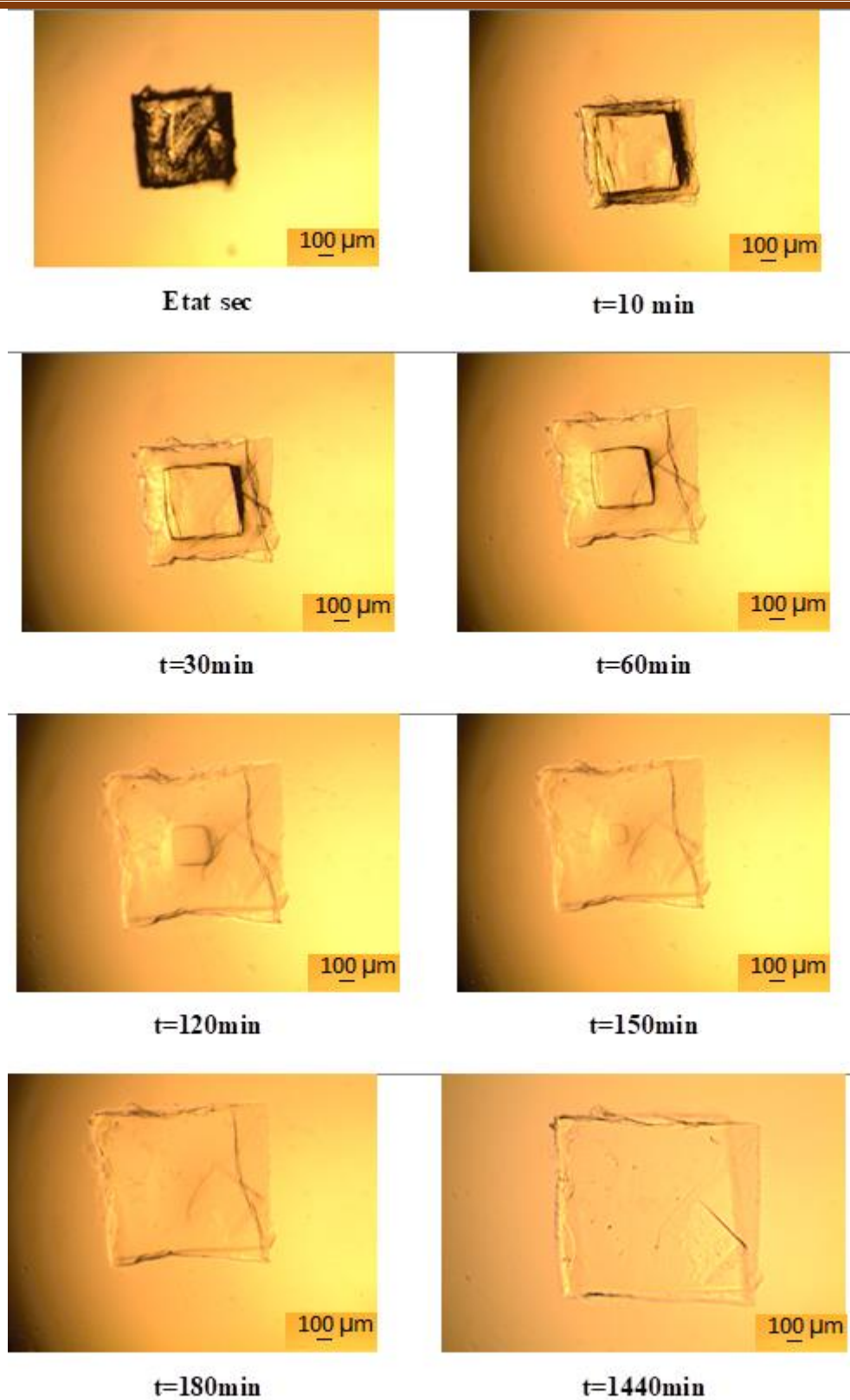


Figure V.6 : Photos de poly IBOA gonflé dans l'heptanol-1 à différent temps.

Cette contrainte affecte également la force des liaisons entre les chaînes de polymère, expliquant ainsi la sensibilité du réseau gonflé dans le toluène après la saturation. Ces interactions entre le polymère (non polaire) et le solvant (polaire) et explique également l'inhomogénéité du comportement de gonflement dans l'heptan-1-ol, Après 10 minutes de gonflement, la pénétration de l'heptan-1-ol dans le réseau est unidirectionnelle (Fig. V.6). On aura donc l'impression qu'il y a deux surfaces superposées l'une sur l'autre, mais en fait c'est la forme du réseau qui change et devient concave.

Le gonflement de Cop-50 dans le toluène et l'heptan-1-ol est illustré par les photos dans la figure V.7 et la figure V.8. D'après les photos (figure V.6), nous voyons l'absence de fissures au cours du temps dans le Cop-50 gonflé dans le toluène. La stabilité du copolymère est améliorée après l'ajout de 2-EHA dans le mélange (ceci est confirmé par l'analyse ATG, chapitre III).

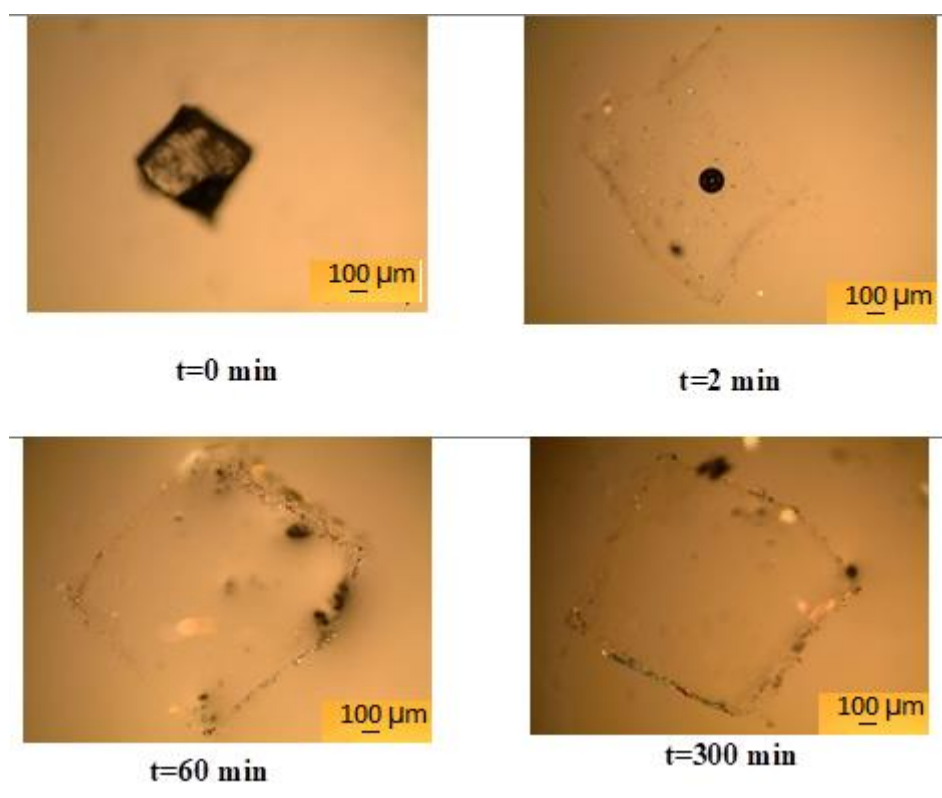


Figure V.7 : Photos de Cop-50 gonflé dans le toluène à différent temps.

De même, le comportement de Cop-50 dans l'heptan-1-ol est différent. Le changement de phase que subit le copolymère est moins important, et la durée de

l'inhomogénéité est courte de 5 à 30 minutes, par rapport au poly IBOA. Après 30 minutes la pénétration du solvant se fait de manière homogène (Fig.V.8), et l'évolution du volume est uniforme donc le gel retrouve la forme initiale.

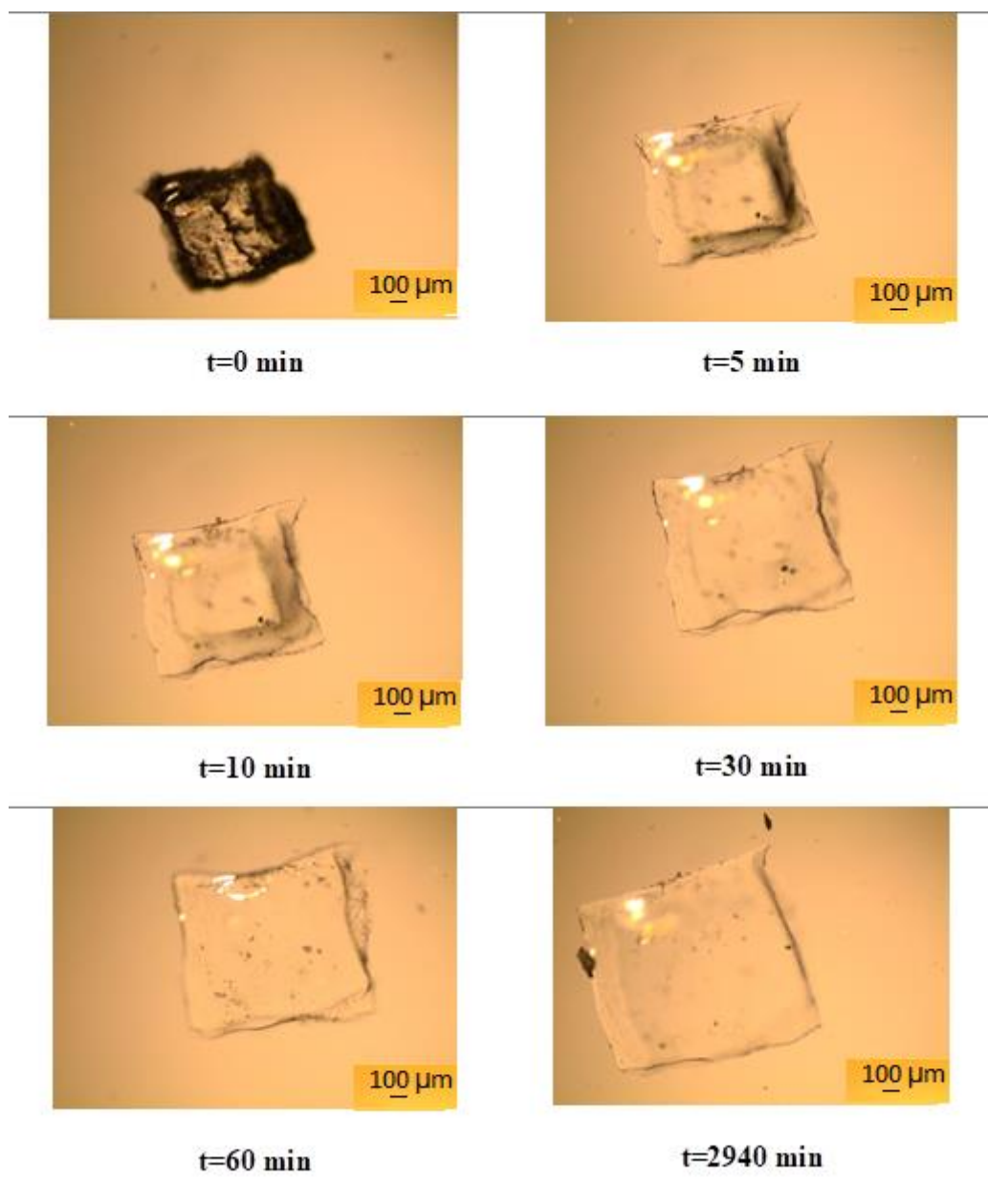


Figure V. 8 : Photos de Cop-50 gonflé dans l'heptanol-1 à différent temps.

l'évolution du volume (taille ou bien de diamètre) présentée par les photos (Fig.V.5-V.8) avec l'application de l'équation V.1, nous a permis de tracer le degré de gonflement en fonction du temps. Plusieurs essais ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité, nous présentons la moyenne de chaque système sur la figure V.9.

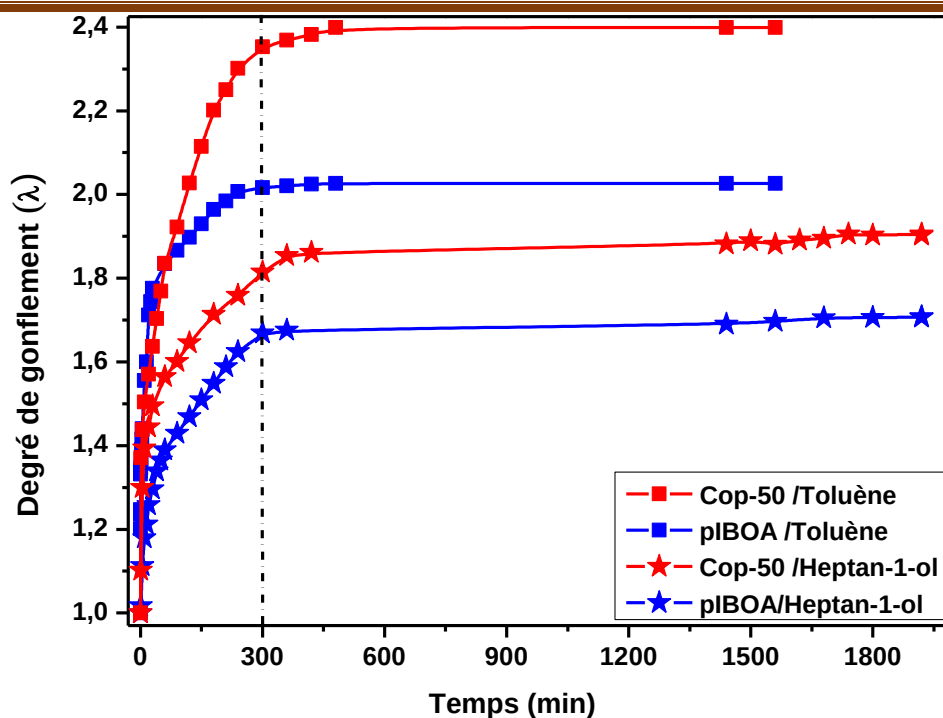


Figure V.9 : Degré de gonflement de poly IBOA et Cop-50 en fonction du temps.

La figure V.9, montre le degré de gonflement des deux systèmes (poly IBOA et Cop-50) dans le toluène et l'heptanol-1; le gonflement dans le toluène est plus important que dans l'heptan-1-ol pour les deux systèmes. La cinétique du gonflement est plus rapide pour poly IBOA dans le toluène. Le plateau est atteint avant 5 heures alors que dans l'heptan-1-ol le plateau est atteint après 5 heures de gonflement. L'absorption moyenne de l'heptan-1-ol par rapport au toluène pourrait être attribuée à sa polarité élevée, ce qui peut limiter sa diffusion dans le copolymère non polaire. A l'inverse, le toluène non polaire a une affinité pour le copolymère. Ceci a été confirmé par les calculs des paramètres de solubilité polymère/solvant (Chapitre IV. Tableau IV.1- IV.6).

b. L'effet de la composition :

Afin d'examiner l'effet de la teneur en 2-EHA dans le copolymère sur les propriétés de gonflement, le toluène et l'heptan-1-ol ont été testés.

La figure V.10 et la figure V.11, montre des photos des deux compositions de copolymères dans le même solvant après la saturation. On constate que le comportement du gonflement du Cop-50 est différent du comportement de poly IBOA pour le même solvant, le copolymère est devenu plus stable. Ce résultat a été confirmé

Chapitre V : Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases

par ATG (chapitre III). Les liaisons du copolymère sont plus fortes par rapport à l'homopolymère. La diffusion des molécules de solvant dans le Cop-50 donc est plus facile comparée à la diffusion des molécules dans l'homopolymère (pIBOA). L'effet de l'addition de 2-EHA est clairement observé. L'amélioration de la stabilité du système a également été remarquée.

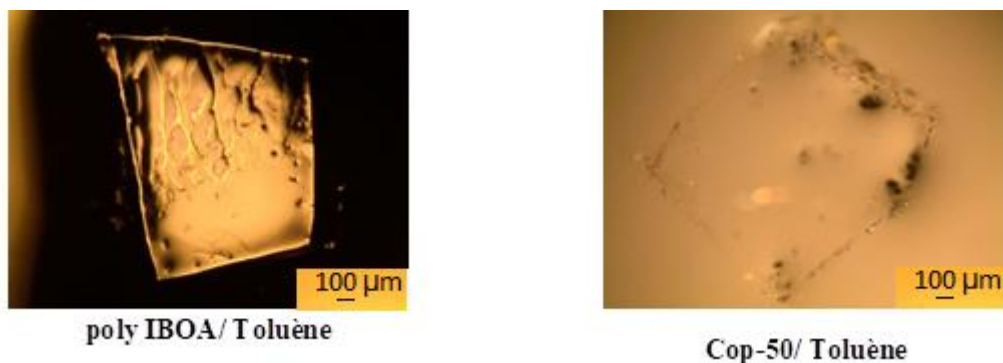


Figure V. 10 : Photos de réseau gonflé dans le toluène à 60 min.

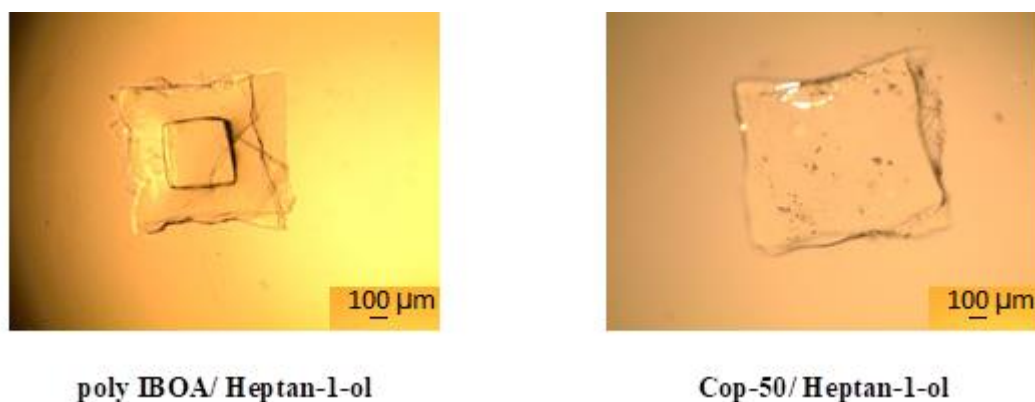


Figure V. 11 : Photos de réseau gonflé dans l'heptan-1-ol à 60 min.

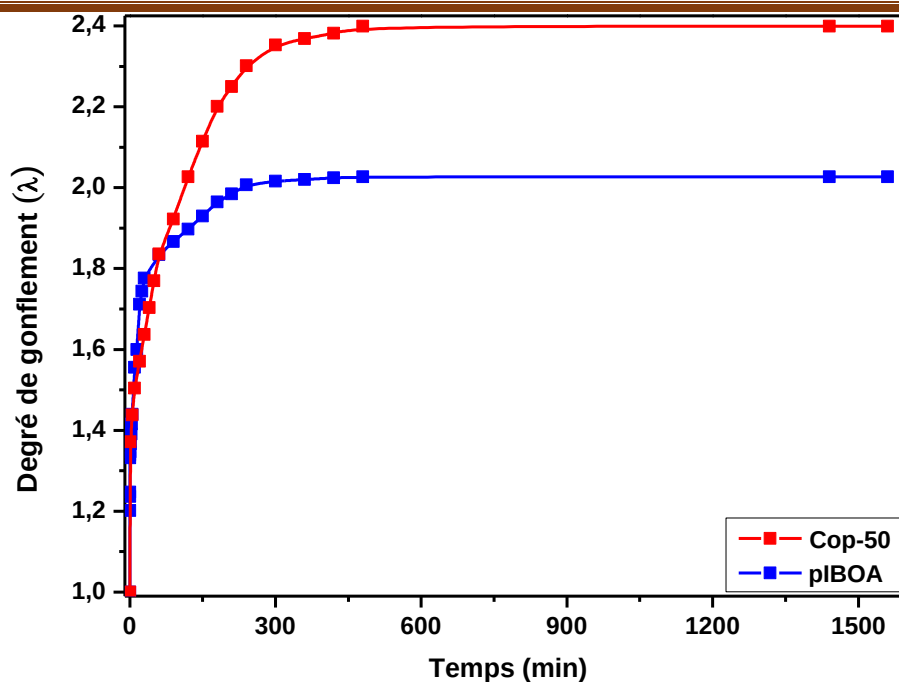


Figure V. 12: Degré de gonflement en fonction du temps dans le toluène.

La figure V.12, montre le degré de gonflement dans le toluène des deux copolymères en fonction du temps. Nous constatons que le degré de gonflement du Cop-50 est plus important que celui du poly IBOA dans le toluène, et sa cinétique est moins rapide que celle de poly IBOA le plateau est atteinte après 5 heures de gonflement.

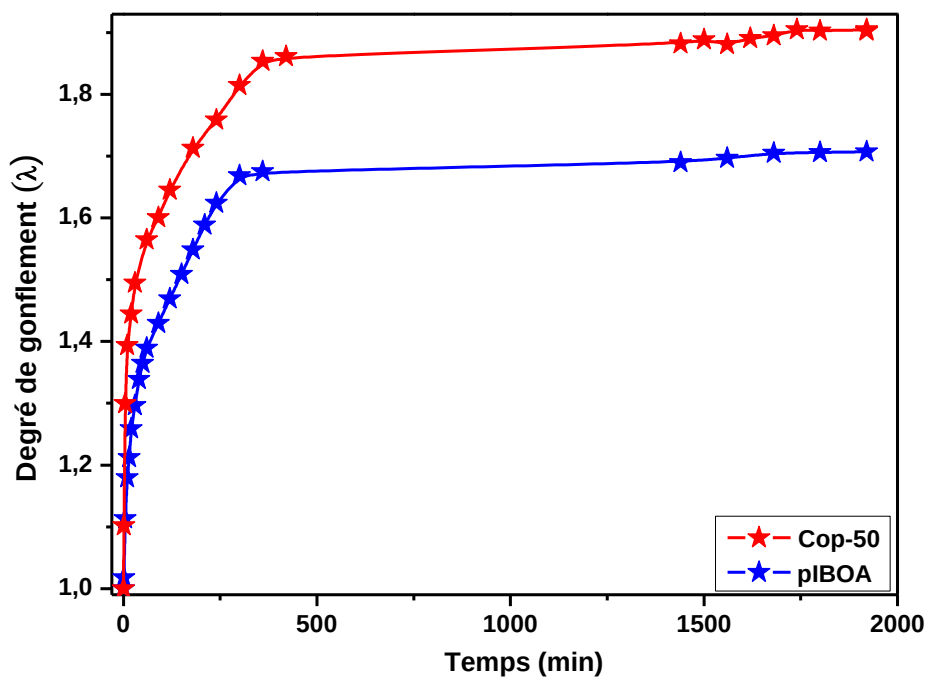


Figure V. 13: Degré de gonflement en fonction du temps dans l'heptan-1-ol.

Cependant, le processus de gonflement est continu pour confirmer le plateau après 24 heures.

La figure V.13, montre le degré de gonflement dans l'heptan-1-ol des deux copolymères en fonction du temps. Le degré de gonflement du Cop-50 est plus important que celui du poly IBOA.

On peut conclure que l'affinité copolymère - solvant a augmenté après l'ajout de 2-EHA dans le poly (IBOA-co-2-EHA).

➤ En fonction de la Température :

Le gonflement par la technique microscopique était particulièrement adapté aux petits échantillons [3] et a été largement étudié. Dans cette section nous avons changé les deux systèmes par le poly 2-EHA (Cop-0) et le poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) dans l'heptan-1-ol, cette fois en fonction de la température, les manipes ont été réalisées à des rampes de chauffages entre [20-80] °C.

La figure IV.14, montre des photos de Cop-60 gonflé dans l'heptan-1-ol en fonction de la température. Le changement de phase que le copolymère (Cop-60) a subi lors du gonflement en fonction de la température, est le même que les deux systèmes précédents (poly IBOA et Cop-50) étudiés en fonction du temps dans le même solvant.

Ces changements de phases apparaissent avec l'augmentation de la température de $T=22^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $T=33^{\circ}\text{C}$, la pénétration du solvant se fait à travers la surface inférieure de gel. Après $T=33^{\circ}\text{C}$, la pénétration du solvant devient uniforme dans toutes les directions et le réseau prends une forme plate.

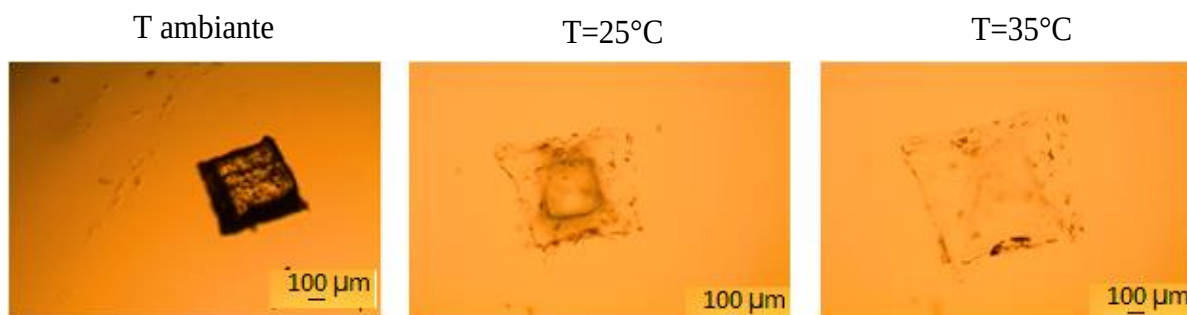


Figure V.14 : Photos de Cop-60 gonflé dans l'heptanol-1 à différent température.

T ambiante

T=25°C

T=35°C

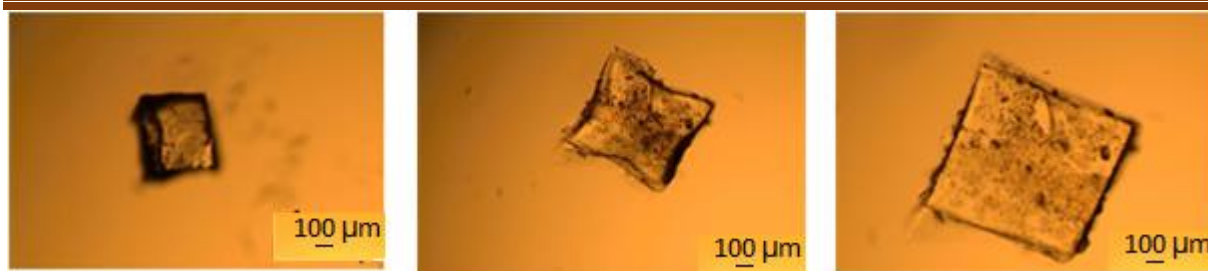


Figure V.15 : Photos de poly 2-EHA gonflé dans l'heptanol-1 à différent température.

Alors que, nous remarquons sur les photos montrées sur la figure IV.15), la pénétration de l'heptane-1-ol dans le p2-EHA est uniforme pendant toute la durée du gonflement. Cela peut être expliqué par l'absence des interactions entre le polymère et le solvant, qui confère au réseau la propriété de gonflement homogène pour l'homopolymère (poly 2-EHA). L'application de l'équation V.1 sur les photos qu'ont été déjà prise au court du gonflement, le degré de gonflement en fonction de la température ont été tracé.

La figure IV.16 représente le degré de gonflement dans l'heptan-1-ol pour les deux compositions (poly 2-EHA et Cop-60), la différence entre le degré de gonflement de poly 2-EHA et celle du Cop-60 est importante. Sa cinétique est rapide et son degré de gonflement est plus important par rapport au Cop-60.

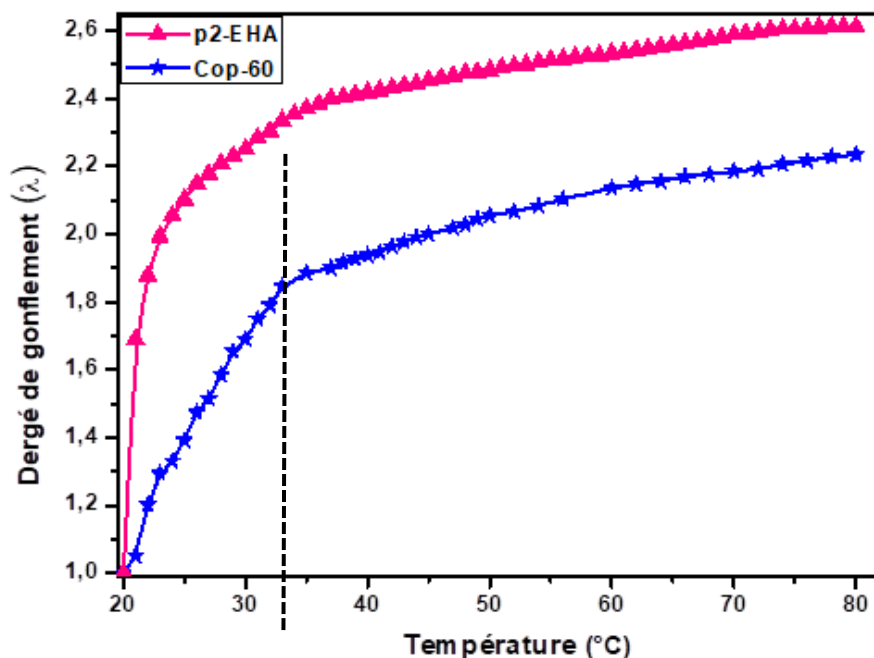


Figure V. 16 : Degré de gonflement en fonction de température dans heptan-1-ol.

V.4.2 Dans les solvants nématiques :

L'étude de la transition vitreuse des cristaux liquides avec un réseau polymère se fait soit en utilisant les cristaux liquides comme monomères dans un réseau mésogène gonflé dans un solvant nématique, comme dans les travaux précédents d'Urayama [4], soit en étudiant le gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique, comme dans les travaux de plusieurs chercheurs de notre laboratoire [5, 6]. Ce dernier point est l'objectif de cette section.

❖ **L'effet de solvant :**

Les solvants nématiques ont une vaste gamme d'applications tout dépend de leurs structures et leurs transitions vitreuses de phase (nématique-isotropes). Seul le 5CB et le 7CB ont été testés, avec ces températures de transition nématique - isotrope dans la littérature (35°C et 42°C) respectivement. Nous avons trouvé $T_{NIS} = 35,7\text{ °C}$ et 43 °C respectivement avec une rampe de chauffage 1°/min. Des études ont été réalisées afin de voir l'effet de vitesse (0,5 - 1 et 10) °/min sur les températures de transition vitreuse des solvants pur (5CB et 7CB). Nous avons remarqué que plus la vitesse diminue plus la T_{NI} du solvant diminue.

La figure V.17 présente le degré de gonflement en fonction de la température de Cop-60, dans le 5CB et le 7CB. Après la T_{NI} de 7CB, la vitesse de gonflement dans le 7CB est augmentée par rapport à celle dans 5CB. L'écart entre les deux solvants devient plus en plus important il est de 0.25%. Le degré de gonflement dans 7CB est plus important que dans le 5CB, avec des perturbations autour de la T_{NIS} dans chaque solvant, allant de [33-42] °C pour le 5CB et de [42-48] °C pour le 7CB.

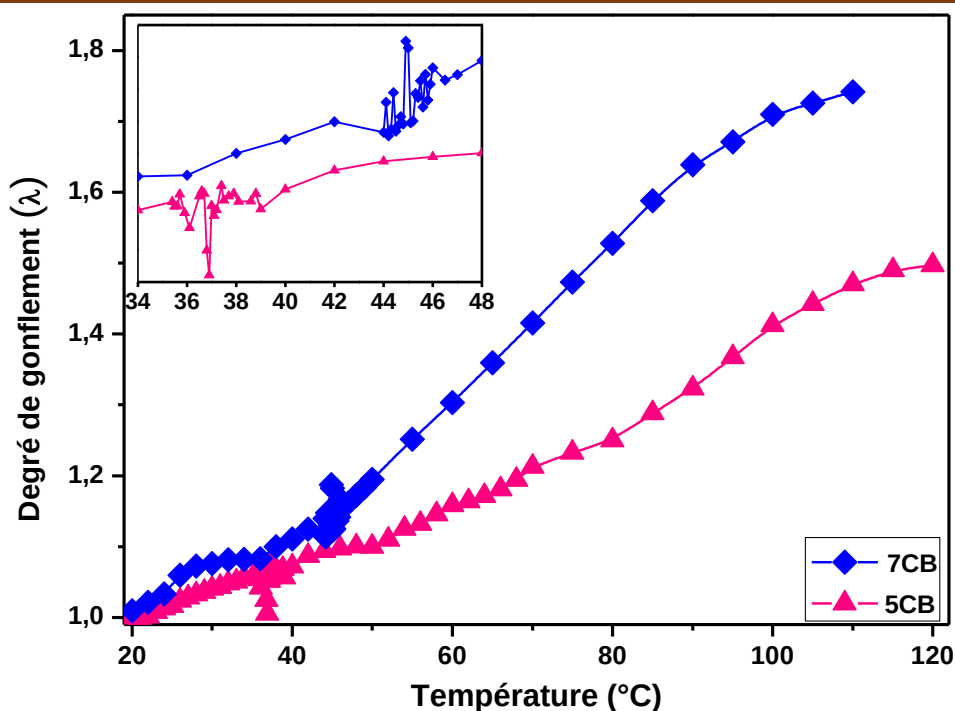


Figure V.17 : Degré de gonflement en fonction de température pour le Cop-60.

Ces perturbations sont observées que dans les systèmes qui contiennent le monomère isobornyle dans le mélange. Pendant la transition de phase du solvant cristal liquide de l'état isotrope à l'état nématique, l'évolution de volume du gel subit un changement typique autour du la T_{NI} du solvant, le gel se rétracte, gonfle puis se rétracte et gonfle à nouveau (Fig. V.17) jusqu'à ce que le solvant devienne complètement isotrope.

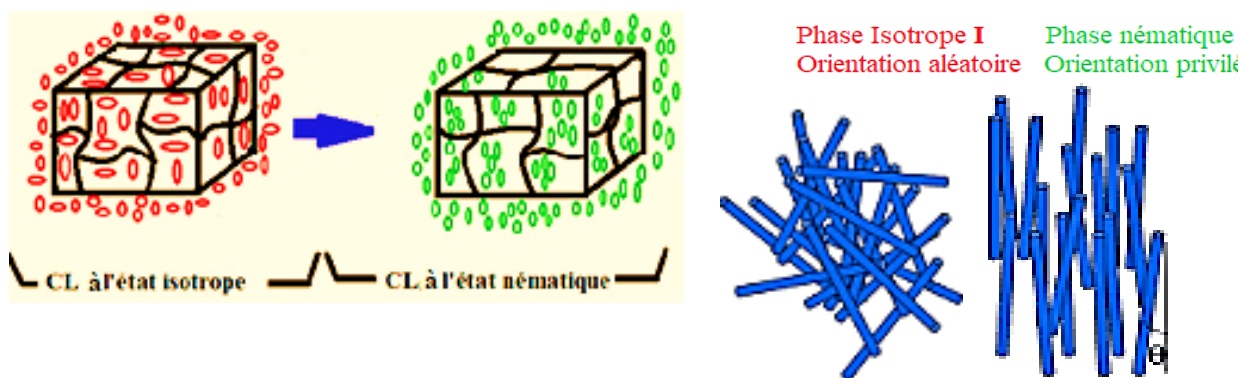


Figure V. 18 : Illustration de l'orientation des molécules CL.

Ce phénomène, dû à l'organisation et à l'orientation des molécules dans la phase nématique du cristal liquide. La figure V.18 montre l'orientation des molécules de

cristal liquide dans sa phase isotrope aussi dans sa phase nématique. Dans cette phase les molécules suivent une direction privilégiée même à l'intérieur du réseau, ne permet pas aux liaisons de se dilater facilement et les molécules de solvant ne se diffusent pas librement. Contrairement dans l'état isotrope, l'orientation des molécules est aléatoire et la diffusion est plus facile.

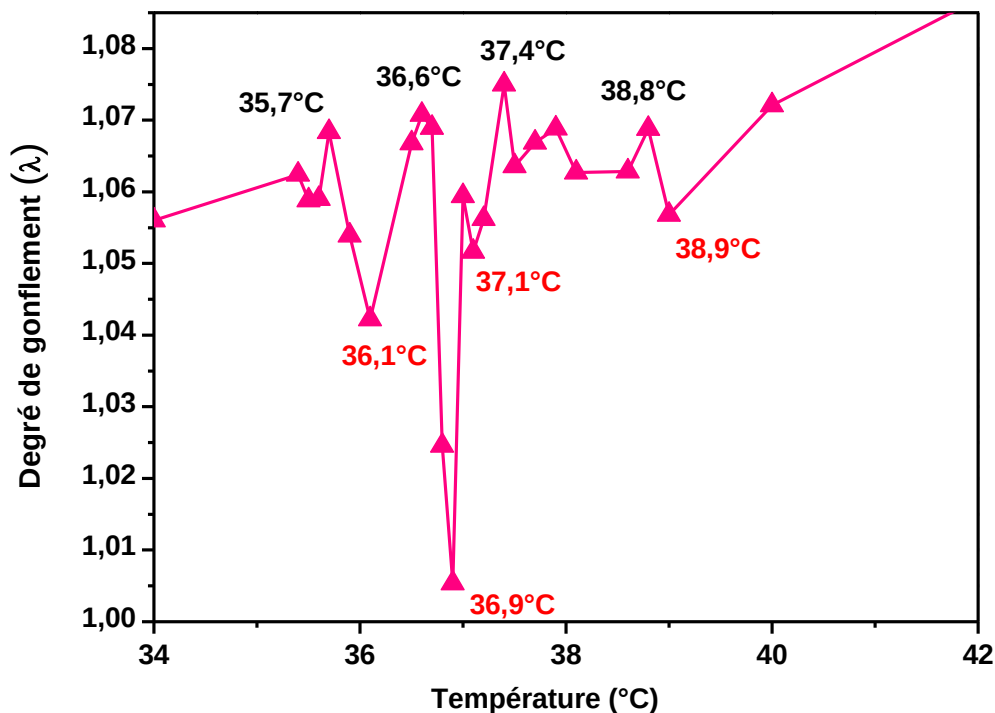
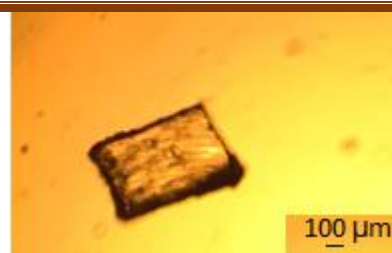


Figure V.19 : Degré de gonflement en fonction de la température de Cop-60 dans le 5CB autour de la T_{NI} .

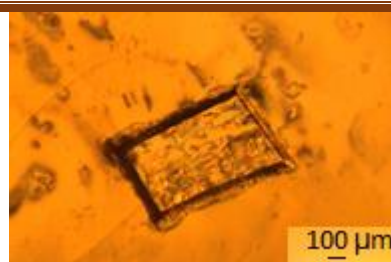
La figure V. 19, c'est une partie de la courbe de gonflement de Cop-60 dans le 5CB, entre [34 - 42] °C. Où les perturbations apparaissent autour de la T_{NIS} . Le minimum du degré de gonflement λ , il est de 1,006 à 36.9°C et un maximum de 1.075 à $T=37.4^{\circ}\text{C}$, après 39°C, l'augmentation progressive du gonflement est uniforme.

Ce changement de volume du gel a été confirmé par les photos illustré dans la figure V.20 de Cop-60 gonflé dans le 5CB entre $T=34^{\circ}\text{C}$ et $T=44^{\circ}\text{C}$, le gel gonfle est dégonfle et regonfle jusqu'à 39 °C. Le changement de la forme qui apparaisse dans les solvants isotropes (Fig.V14), est également montré ici après la T_{NI} des solvants nématiques, entre [36.6 - 88] °C pour le 5CB. Ces perturbations sont aussi présentes pour le 7CB entre [42 - 47] °C.

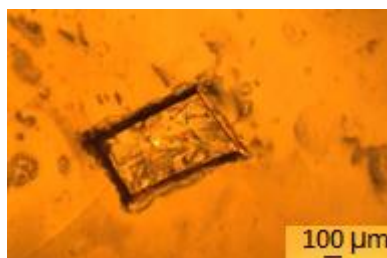
Chapitre V : Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases



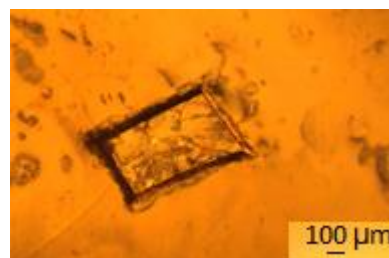
Etat sec



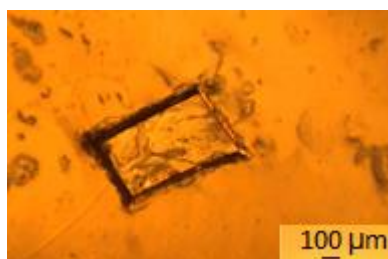
T=34°



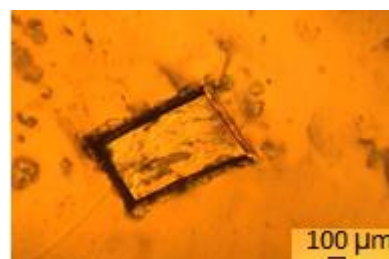
T=35.2°



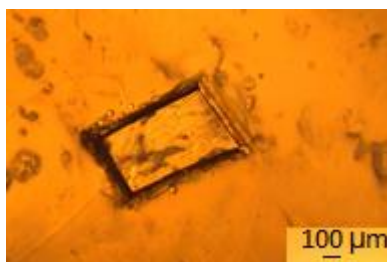
T=35.4°



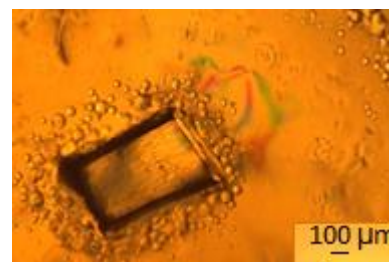
T=35.6°



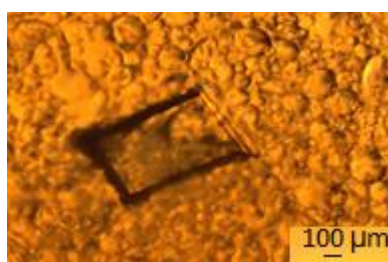
T=35.8°



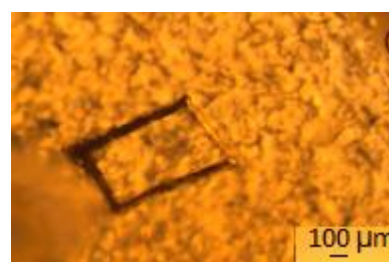
T=36°



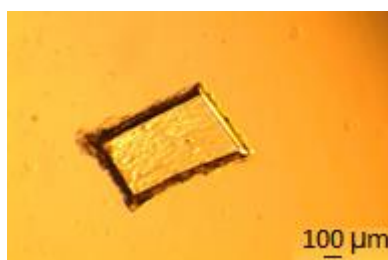
T=36.2°



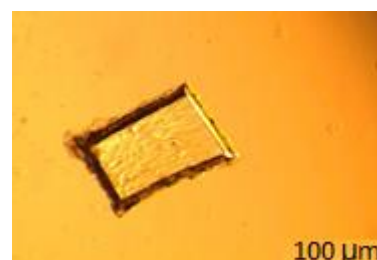
T=36.4°



T=36.6°



T=36.7°



T=37°

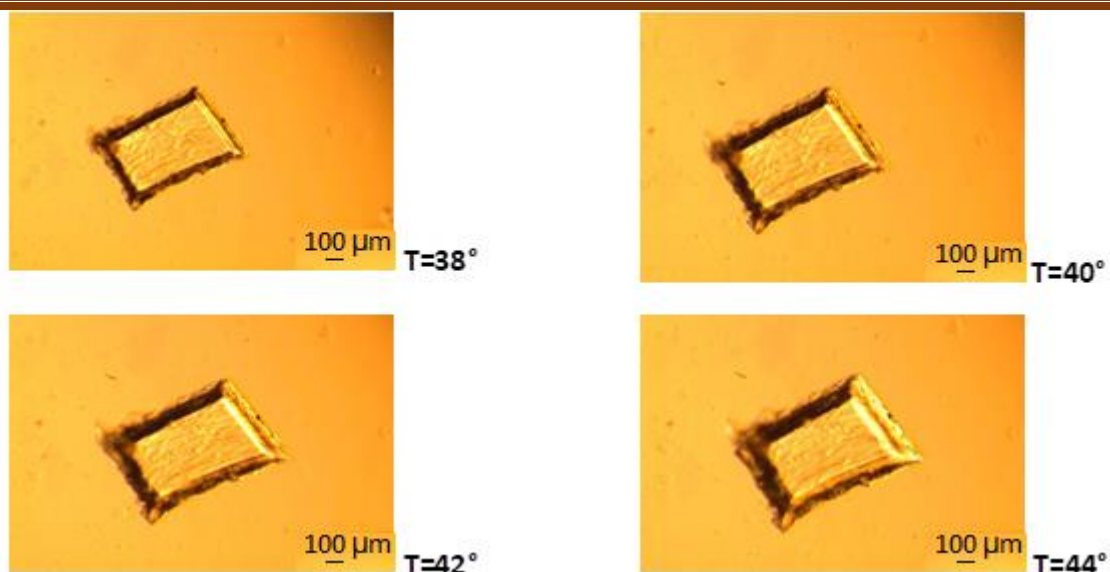


Figure V.20 : Photos de Cop-60 gonflé dans le 5CB lors d'une rampe de chauffage.

La diffusion du solvant n'était pas uniforme probablement due à la présence de la structure bicyclique de l'IBOA (Fig.II.2) dans le copolymère. La forme du gel change par la diminution de la surface supérieure du réseau jusqu'à ce que la pénétration du cristal liquide devienne uniforme. Cependant, ce changement de la forme n'apparaît pas dans le gonflement de poly 2-EHA dans des solvants isotropes (Fig.V.15). Les changements de phase du polymère pendant le gonflement peut se traduire par des perturbations dans la courbe du gonflement au voisinage de la température T_{NIS} . Alors qu'après cette température (après 43 °C pour le 5CB et après 49 °C pour le 7CB), l'évolution du volume de gel est uniforme avec l'augmentation de la température.

Urayama [2, 7, 8], a trouvé une nouvelle température (T) se situe entre la température de transition nématique-isotrope de solvant (T_{NIS}) et température de transition nématique-isotrope de gel (T_{NIG}), ($T_{NIS} < T < T_{NIG}$), à cette température l'évolution de volume atteint un minimum en un seul point. Après T_{NIG} l'augmentation de volume est uniforme jusqu'à la saturation du gel. Nous nous n'avons pas une seule température mais plusieurs point de température où le gel se rétracte ensuite après la transition de phase, le gel reprend le gonflement progressivement avec l'augmentation de la température. Des études de gonflement du réseau isotrope poly Abu et poly 2-EHA dans le 5CB et E7 ont été réalisées par T. Bouchaour et al [9-13], ont constaté que le gonflement est uniforme pendant toute la durée de gonflement. L'absence de ces

perturbations autour le T_{NIS} pour le poly 2-EHA dans les travaux précédant, peut nous confirmer que c'est à cause de la présence de la structure bicyclique de l'IBOA. Le polymère empêche les molécules du solvant à se pénétrer facilement lors d'une transition de phase nématique isotrope du solvant.

V.5 Diagramme de phase :

La détermination des courbes de degré du gonflement des différents réseaux dans différents solvants, nous a permis de réaliser des diagrammes de phase afin de trouvé le lien entre la composition et la température. Les fractions volumiques des composants en équilibre thermodynamique ont été obtenues à partir des mesures moyennes à l'état sec (D_0) et gonflé (D_t) sous l'hypothèse d'un gonflement isotrope et d'une additivité des volumes suivants :

$\lambda^3 = (D_t/D_0)^3 = V_t/V_0$, où λ représente le degré de gonflement ; V_t c'est le volume à l'état gonflé, et V_0 c'est le volume initial de l'échantillon sec. La fraction volumique du solvant ϕ_s a été calculée à partir de $\phi_s = 1-(1/\lambda^3)$ [3, 9, 14].

La figure V. 21 présente les données expérimentales pour les systèmes : Cop-60/heptan-1-ol et poly 2-EHA/heptan-1-ol sous forme de diagrammes de phases, pour permettre une comparaison directe de la nature du solvant sur le comportement de gonflement et la miscibilité

Deux régions ont été distinguées dans la figure V.20, la région isotrope du réseau+ isotrope la région isotrope du solvant (I+I) et la région isotrope du réseau (I), le réseau dans ce cas est totalement isotrope.

Quelle que soit l'interaction polymère-solvant, l'élasticité du réseau due aux réticulations impose une limite au gonflement même à température relativement élevée [3]. L'heptan-1-ol dans le Cop-60 à une miscibilité moyenne par rapport au l'heptan-1-ol dans le poly 2-EHA. Nous concluons donc que l'addition d'IBOA dans le mélange réactionnel influence fortement la miscibilité du réseau par rapport au solvant isotrope.

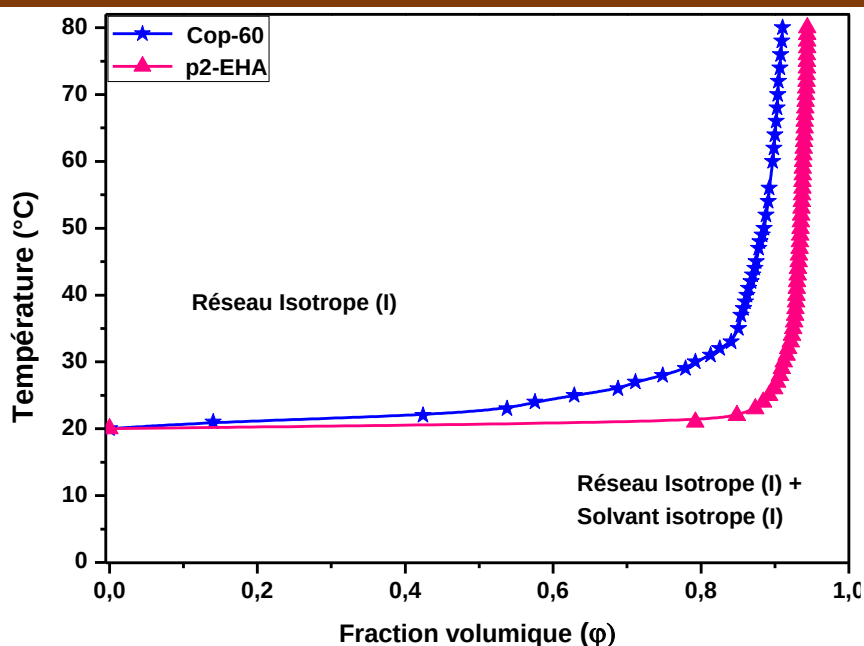


Figure V.21 : Diagramme de phase dans l'heptan-1-ol.

La figure V.22 et la figure V-23 présentent des diagrammes de phase, réalisés pour le réseau isotrope (Cop-60) dans le 5CB et le 7CB respectivement. Ces diagrammes montrent trois phases: une phase (isotrope+ nématique) (I+N), une phase (isotrope + isotrope) (I+I) et une phase (isotrope) (I).

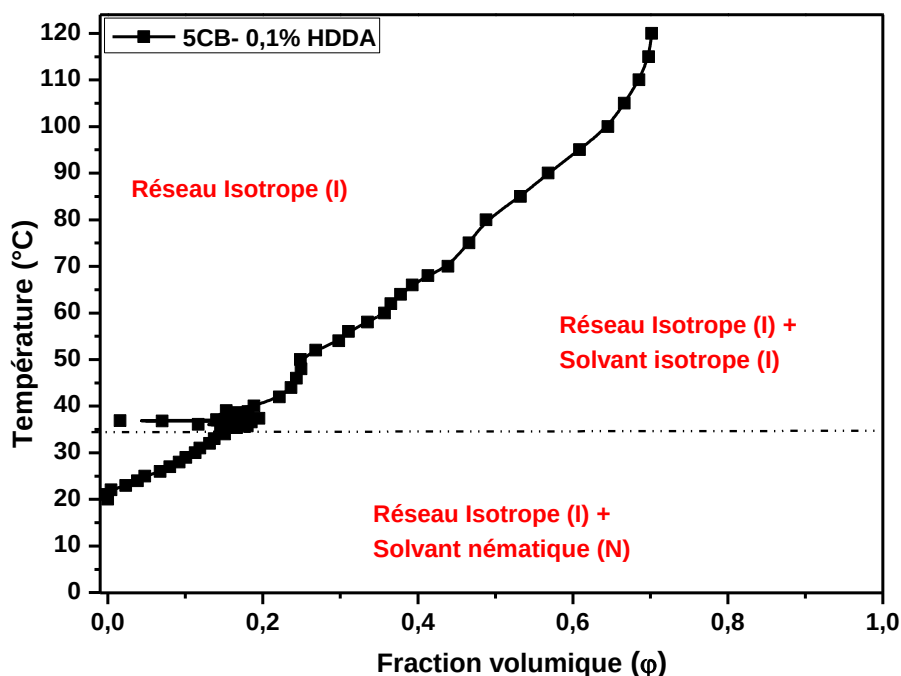


Figure V.22 : Diagramme de phase pour les systèmes Cop-60/5CB.

La première région correspond à la phase isotrope (I). Cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en

dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant. La deuxième région correspond à la phase (I+I) qui est située en haut à droite du diagramme de phase ; Cette région bi-phasique apparaît pour des températures supérieures à la T_{NI} et correspond à un réseau de polymère isotrope gonflé à l'équilibre dans un excès de cristal liquide isotrope.

La troisième région montre la phase (I+N) en bas à droite du diagramme. Dans cette zone, l'excès de solvant est nématique car la température est maintenue en dessous de la T_{NI} . Cependant, le gel reste toujours isotrope.

Dans cette phase, la fraction volumique du cristal liquide augmente rapidement avec l'augmentation de la température. Nous constatons également que la phase (I+N) est plus grande que la phase (I+I). Cela est probablement dû à la diminution de la compatibilité entre le réseau et le solvant dans la phase (I+N). En revanche, le taux de gonflement est plus élevé lorsque le solvant est dans son état isotrope.

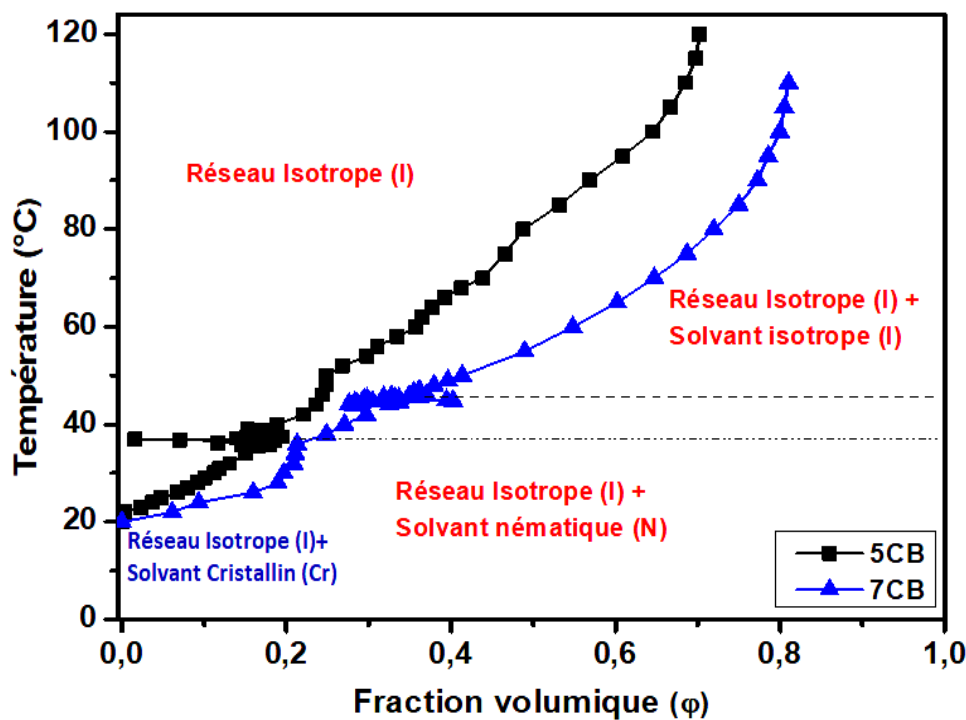


Figure V. 23: Diagramme de phase pour les systèmes Cop-60/7CB.

Dans la figure V.23, les mêmes régions caractéristiques sont présentes pour le Cop-60/7CB que le système cité ci-dessus (Cop-60/5CB). Avec la température T_{NI} élevé de 7CB que celle du 5CB, On constate que la phase (I+N) est plus large que la phase (I+I) ceci peut se traduit par la diminution de compatibilité entre le réseau et le

solvant dans la phase (I+N) Aussi dans la région (I+N), la fraction volumique CL augmente rapidement en fonction de la température [15] . Cependant, le gel reste toujours isotrope. Ce qui rend nos systèmes important dans l'application des PDLC. il y a un domaine de plus pour le 7CB c'est le domaine isotrope du réseau avec le solvant (7CB) dans son état cristallin (I+Cr), à cause de la température la cristallisation du 7CB comme on a travaillé à partir de 20°C, on peut constater ce domaine seulement pour le 7 CB et pour le 5CB on ne peut pas le voir à cause de sa température de cristallisation qui est inférieure à 20°C.

Le 7CB commence à pénétrer dans le copolymère avec une grande fraction volumique de l'ordre de 0.6 comparativement au 5CB qui est de l'ordre 0.004, ceci veut dire que le solvant (7CB) pénètre avec un débit un peu mieux par rapport au 5CB.

Conclusion

Dans le cas des systèmes isotropes gonflés dans des solvants isotropes, le degré de gonflement du copolymère est supérieur à celui de poly IBOA en fonction du temps. En revanche, le degré de gonflement du poly 2-EHA dans l'heptanol-1 est plus important que celui de copolymère en fonction de la température, aussi le changement de comportement du réseau n'est apparu que pour les systèmes contenant la structure isobornyle. Ensuite, le degré de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) dans les solvants nématiques (5CB et 7CB) est intermédiaire par rapport au même système gonflé dans le solvant isotrope (heptan-1-ol) en fonction de la température.

Le degré de gonflement dans le 7CB est plus important que dans le 5CB pour le système Cop-60. Il est également apparu que le gonflement était plus important dans la phase isotrope du solvant que dans sa phase nématique. Le passage entre ces deux phases (nématique-isotrope) se traduit par une nette perturbation dans des courbes de gonflement au voisinage de la température de transition nématique-isotrope du solvant cristal liquide. La réalisation des diagrammes de phase a montré trois régions pour le système copolymère/cristal liquide, avec un domaine plus dans le 7CB c'est le (I+Cr), et la région isotrope- nématique (I+N) est plus importante dans le 7CB.

Références:

1. Zhang, X.-Z., et al., *Preparation and characterization of fast response macroporous poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels*. Langmuir, 2001. **17**(20): p. 6094-6099.
2. Urayama, K., et al., *Volume phase transition of liquid crystalline gels in a nematic solvent*. Macromolecules, 2002. **35**(12): p. 4567-4569.
3. Bouchaour, T., et al., *Swelling of crosslinked polyacrylates in isotropic and anisotropic solvents*. Journal of applied polymer science, 2004. **91**(1): p. 1-9.
4. Urayama, K., *Selected issues in liquid crystal elastomers and gels*. Macromolecules, 2007. **40**(7): p. 2277-2288.
5. Vendamme, R., et al., *Swelling equilibria in mixtures of isotropic gels and low molar weight smectic-A liquid crystals*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **295**(1-3): p. 113-122.
6. Bedjaoui, L., et al., *Phase behavior of mixtures of low molecular weight nematic liquid crystals and photochemically crosslinked polyacrylates*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2010. **526**(1): p. 119-129.
7. Urayama, K., Y.O. Arai, and T. Takigawa, *Anisotropic swelling and phase behavior of monodomain nematic networks in nematogenic solvents*. Macromolecules, 2005. **38**(13): p. 5721-5728.
8. Tabe, Y., et al., *Physics of liquid crystals*, in *The Liquid Crystal Display Story* 2014, Springer. p. 301-356.
9. Bouchaour, T., et al., *Kinetic analysis of the swelling behavior of poly (n-butylacrylate-1, 6-hexanedioldiacrylate) networks in 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl (5 CB)*. Journal of applied polymer science, 2017. **134**(43): p. 45452.

Chapitre V : Etude du gonflement par microscopie des films dans les solvants isotropes et anisotropes et réalisation des diagrammes de phases

10. Boudraa, K., T. Bouchaour, and U. Maschke, *Swelling of poly (acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*. International Review of Physics, 2007. **1**(5): p. 345-349.
11. Boudraa, K., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Swelling of acrylic interpenetrating polymer networks in liquid crystals*. in *Macromolecular symposia*. 2008. Wiley Online Library.
12. Boudraa, K.E., et al., *Novel interpenetrating polymer network composed of poly (butyl acrylates) and poly (ethyl-hexyl acrylate)*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2020. **25**(1): p. 18-33.
13. Dali Youcef, B., T. Bouchaour, and U. Maschke, *Swelling Behaviour of Isotropic Poly (n-butyl acrylate) Networks in Isotropic and Anisotropic Solvents*. 2008.
14. Youcef, B.D., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Swelling Behaviour of Isotropic Poly (n-butyl acrylate) Networks in Isotropic and Anisotropic Solvents*. in *Macromolecular symposia*. 2008. Wiley Online Library.
15. Boudraa, K., T. Bouchaour, and U. Maschke. *Equilibrium phase diagrams of interpenetrating polymer networks and liquid crystals*. in *Macromolecular Symposia*. 2011. Wiley Online Library.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif de comprendre l'influence de l'insertion d'un monomère flexible dans une matrice de polymère rigide sur les propriétés thermiques et les propriétés de gonflement.

Pour cela, ce travail de thèse s'est articulé autour de trois parties essentielles :

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse et la caractérisation des produits et polymères obtenus. Nous avons ensuite présenté la méthodologie de la synthèse des réseaux de polymères réticulés à base de deux monomères (IBOA et 2-EHA). Nous avons réalisé ces synthèses par voie photo-chimique en polymérisant des formulations concentrées réactives par un rayonnement UV.

La combinaison de plusieurs techniques d'analyse a permis de bien caractériser les homopolymères et les copolymères obtenus. Le suivi de la cinétique de polymérisation par FTIR révèle que les taux de polymérisation ainsi que les conversions des doubles liaisons dépendent fortement de la T_g du polymère réticulé final. Une polymérisation rapide ainsi qu'une conversion élevée des monomères ont été obtenues pour le 2-EHA, en raison de la grande flexibilité de la chaîne pendant la polymérisation, contrairement à l'IBOA.

La présence de HDDA en faibles quantité [0-0,5%] dans le mélange réactionnel est presque négligeable, Par ailleurs une légère différence, est montré dans le taux de conversion: (97% pour poly (2-EHA), 95% pour le Cop-50 et 93% for poly (IBOA), en utilisation le 0.1%HDDA).

De plus, la caractérisation thermique par la DSC montre une seule transition vitreuse pour tous les échantillons, et la présentation graphique de la T_g en fonction de la composition présente une forme sigmoïdale. Le modèle théorique qui décrit l'évolution de la T_g en fonction de la composition, et qui donne un meilleur ajustement obtenu en utilisant le modèle Schneider-Brekner. Les études thermogravimétriques par ATG montrent que le processus de dégradation du copolymère est complexe et se déroule en trois étapes, en raison de la structure particulière de l'IBOA. L'analyse avec Py-GC/MS a permis de déduire le mécanisme de dégradation du copolymère après la dégradation du

système réactionnel. Les valeurs des énergies d'activation révèlent que l'IBOA facilite la décomposition du copolymère.

La deuxième partie se rapporte à une étude détaillée de gonflement des réseaux polymères isotropes dans des solvants isotropes (THF, toluène, méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, heptan-1-ol, hexan-1-ol, et heptan-1-ol), il a été montré que le comportement de gonflement dans le THF et toluène est typique. Il est inhomogène au début du gonflement. Avec un taux de gonflement très important pour ces deux solvants.

En revanche dans les solvants alcooliques il est homogène pendant toute la durée du gonflement avec un taux de gonflement moins important (THF>toluène> heptan-1-ol > hexan-1-ol > pentane 1-ol > butane-1-ol > propane-1-ol > éthanol > méthanol).

Une corrélation claire entre le degré de gonflement et le paramètre de solubilité a été trouvée : plus les différences entre les paramètres de solubilité du solvant et du copolymère sont élevées, plus le degré de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) est faible. En effet, le méthanol a montré le plus faible gonflement au sein du copolymère ainsi que le paramètre de Flory-Huggins le plus élevé. Ce qui signifie que le copolymère est sélectif vis-à-vis de ce composant.

De plus, le processus de diffusion des alcools suit la loi de diffusion de Fickian, tandis que le THF et le toluène présentent une diffusion anormale.

Le modèle cinétique de premier ordre n'était pas adapté pour décrire le processus de gonflement, en revanche l'équation de la cinétique de second ordre peut très bien le décrire. La vitesse de gonflement de la matrice polymère est contrôlée par la diffusion du solvant et la relaxation des chaînes polymères.

La troisième partie présente une étude de gonflement par MOP afin de déterminer les taux de gonflement unidirectionnel des copolymères dans des solvants isotropes et nématiques à savoir le toluène, l'heptanol, le 5CB et 7CB, respectivement. Le degré de gonflement du copolymère est supérieur à celui de poly IBOA en fonction du temps. En revanche, le degré de gonflement du poly 2-EHA dans l'heptanol-1 le plus importe que celui de copolymère en fonction de la température, aussi le changement de comportement du réseau n'est apparu que pour les systèmes contenant la structure isobornyle.

Ensuite, le degré de gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) (Cop-60) dans les solvants nématiques (5CB et 7CB) est intermédiaire par rapport au même système gonflé dans le solvant isotrope (heptan-1-ol) en fonction de la température.

Le degré de gonflement dans le 7CB est plus important que dans le 5CB pour le système Cop-60. Il est également apparu que le gonflement était plus important dans la phase isotrope du solvant que dans sa phase nématique. Le passage entre ces deux phases (nématique-isotrope) se traduit par une nette perturbation dans des courbes de gonflement au voisinage de la température de transition nématique-isotrope du solvant cristal liquide.

La réalisation des diagrammes de phase a montré trois régions pour le système copolymère/cristal liquide. Et la région isotrope- nématique (I+N) est plus importante dans le 7CB.

A la fin il est possible d'affirmer que les objectifs initialement fixés dans la stratégie de recherche ont été atteints.

Perspectives :

Comme perspectives de nouvelles études sont en cours au sein notre l'équipe. Elles ont pour objectif de montré l'utilité de l'élaboration des réseaux mésomorphe vers des applications électro-optiques. De même il est intéressant de suivre l'étude de gonflement pour des systèmes copolymère/cristal liquide et de mettre en évidence l'effet des autres paramètres comme exemple la nature l'agent réticulant aussi l'effet de sa proportion dans le système réactionnel. Une approche théorique est nécessaire pour comprendre l'effet des interactions nématique-nématique.

1-Publications

- 1- **Dounya MERAH**, Ulrich MASCHKE, · Nouria BOUCHIKHI,· Houcine ZIANI CHÉRIF, Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER. “Characterization of swelling behavior and elastomer properties of acrylate polymers containing 2-ethylhexyl and isobornyl esters”. *Polymer Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04491-w>, **2022**.
- 2- **Dounya MERAH**, Lamia BEDJAOUI, Nouh ZEGGAI, Zohra BOUBERKA, Johan SARAZIN, Donna BOUTALBI, Ana BARRERA,· Hana BOUGHRARA, Frédéric DUBOIS, Frédéric CAZAUX, Philippe SUPLOT, Ulrich MASCHKE. “Enhanced thermal stability of biobased crosslinked poly (isobornylacrylate-co-2-ethylhexylacrylate) copolymers”. *Journal of Polymer Research* 29:279, **2022**.
- 3- S. BEDJAOUI, L. BEDJAOUI, M.E.A BENBEKEDA, F. DUBOIS, **D. MERAH**, P. SUPLOT, C. FOISSAC, U. MASCHKE. “Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: Experimental and modeling aspects”. *Journal of Molecular Liquids*, 320, 114459, **2020**.

2-Communications Internationales et Nationales (Orale et par Affiche)

- 1- L. BEDJAOUI-ALACHAHER, **D. MERAH**, D. BENDEDOUCHE, A. BOURICHE, U.MASCHKE. “Swelling and diffusion of organic solvent in acrylate based crosslinked copolymer”. 13th International IUPAC conférence on polymer-solvent complexes and intercalates 9-13 novembre **2021**, Osaka (Japan).
- 2- **Dounya MERAH**, Ulrich. MASCKE, Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER. “Synthèse et caractérisation de l’isobornyle acrylate et poly (isobornyle-co-éthylhexyle acrylate) par différentes techniques”. 1^{er} symposium International de chimie des polymères et applications du 23-25 février **2019** (SICPA’2019), Taghit (Béchar).
- 3- **Dounya MERAH**, Ulrich MASCHKE, Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER. “Effect of crosslinking agent and nature of solvent on the swelling behavior of pIBOA-co-2-EHA”. 12th International IUPAC conférence on polymer-solvent complexes and intercalates 4-7 septembre **2018**, Grenoble (France).
- 4- **Dounya MERAH**, Ikram MEZERAI, Meriem BENICHO, Amina BOURICHE, Ulrich MASCHKE, Lamia ALACHAHER-BEDJAOUI. “Etude du gonflement d’un copolymère acrylique dans des solvants organiques et nématiques: Effet de l’agent réticulant ”. 17^{ème} Conférence Francophone des cristaux liquides Systèmes organisés et auto-organisés 12-15 septembre **2017**, Lyon (France).
- 5- **D. MERAH**, L. BEDJAOUI, U. MASCHKE. “Elaboration et étude du gonflement d’un polymère et ses copolymères acryliques dans les alcools”. Conférence Internationale Sur Les Matériaux Polymères Et Leurs Composites (Cimpc’17), le 25-27 avril **2017**, Tlemcen-Algérie.
- 6- S. BEDJAOUI, **D. MERAH**, L. BEDJAOUI, U. MASCHKE. “Préparation et étude de gonflement du polyacrylate de N-Butyle dans les alcools”. Conférence Internationale Sur Les Matériaux Polymères Et Leurs Composites (Cimpc’17), le 25-27 avril **2017**, Tlemcen-Algérie.

- 7- **Dounya MERAH**, Lamia ALACHAHER-BEDJAOUI, Ulrich MASCHKE. “*Elaboration and thermal characterization of isobornyl acrylate and poly (isobornyl-co-ethylhexyl acrylate)*”. Third international workshop on condensed matter physics and biological systems, 23-24 novembre **2016**, Fes (Maroc).
- 8- Lamia. BEDJAOUI-ALACHAHER, Amina BOURICHE, **Dounya MERAH**, Ulrich MASCHKE. “*Etude de la miscibilité préférentielle d’un mélange nématique commercial à cristaux liquides vers le poly (2 éthyl hexyl acrylate)*”. 17^{ème} Colloque sur les Systèmes Anisotropes Auto-organisés (CFCL15), 8-11 septembre **2015**, Autrans (France).
- 9- Lamia. BEDJAOUI-ALACHAHER, Sofiane. BEDJAOUI, Amina BOURICHE, **Dounya MERAH**, Ulrich MASCHKE. “*Gonflement/dégonflement du polyacrylate de n-butyle dans les alcools*”. 17^{ème} Colloque sur les Systèmes Anisotropes Auto-organisés (CFCL15), 8-11 septembre **2015**, Autrans (France).
- 10- **D. MERAH**, L. BEDJAOUI-ALACHAHER, U. MASCHKE. “*Study of model systems polymer/liquid crystal influenced by the presence of the liquid crystals on the polymerization kinetics*”. La troisième journée des jeunes polyméristes du nord, le 4 juin **2015**, Polytech Lille (France).
- 11- **D. MERAH**, L. BEDJAOUI-ALACHAHER, U. MASCHKE. “*Polymerization kinetics of acrylic systems in the absence and the presence of liquid crystal*”. Journées des jeunes chercheurs, le 11 et 12 mai **2015**, Rouen (France).



Enhanced thermal stability of biobased crosslinked poly (isobornylacrylate-co-2-ethylhexylacrylate) copolymers

Dounya Merah^{1,2} · Lamia Bedjaoui² · Nouh Zeggai^{1,2} · Zohra Boubberka³ · Johan Sarazin¹ · Donna Boutalbi¹ · Ana Barrera¹ · Hana Boughrara¹ · Frédéric Dubois⁴ · Frédéric Cazaux¹ · Philippe Supiot¹ · Ulrich Maschke¹

Received: 28 October 2021 / Accepted: 14 June 2022
© The Polymer Society, Taipei 2022

Abstract

Polymerization kinetics as well as thermal properties of acrylic copolymers containing Isobornylacrylate- (IBOA) and 2-Ethylhexylacrylate- (2-EHA) units were investigated. Poly(IBOA-co-2-EHA) samples were synthesized via free radical photopolymerization/crosslinking reactions of IBOA and 2-EHA, in the presence of 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) as crosslinking agent, to obtain chemically crosslinked polymer networks. High conversion rates of the acrylic double bonds of the monomers were obtained from investigation of the polymerization kinetics by infrared spectroscopy. Analysis of the thermal properties using differential scanning calorimetry revealed the appearance of a single glass transition of Poly(IBOA-co-2-EHA) over a large range of temperatures comprised between 208 and 321 K, depending on monomer composition. The evolution of the glass transition temperature was rationalized by applying the Fox, Gordon Taylor, and Brekner-Schneider-Cantow models, revealing presumably the existence of hydrogen bonding interaction involving the carbonyl groups of the acrylates. Several degradation processes were observed by thermogravimetric analysis, especially that of the isobornylene group at low temperature followed by the degradation of the carbon backbone at higher temperatures. Increasing IBOA content leads to a higher thermal stability of Poly(IBOA-co-2-EHA). Each degradation step could be characterized separately exhibiting activation energies which strongly depend on the degradation time of each step.

Keywords Isobornylacrylate · 2-Ethylhexylacrylate · Polymerization kinetics · Thermal characterization · Modeling

Introduction

Current technologies require often the realization of efficient polymers systems for highly specialized applications. Mixing of two or more monomers to form copolymers represents

a well-established strategy to obtain a wide portfolio of physical properties.

Poly(isobornylacrylate) (poly(IBOA)) exhibits interesting properties due to its high glass transition temperature (T_g) [1] and hardness [2, 3]. These attractive properties have given this polymer a wide range of applications as adhesives [3, 4], biological devices [5], shape memory polymers [6], drug delivery systems [7], and building materials for microfluidic appliances [8]. In particular, poly(IBOA) can be used in coating applications, offering good hardness, flexibility and impact resistance [9].

However, despite of all these advantages, poly(IBOA) presents high shrinkage rate during photopolymerization, ductility and mechanical limitations at temperatures below the glass transition [10]. To overcome these problems, poly (IBOA) is often mixed with other polymer(s). Zeggai et al. added isobutylacrylate (IsoBA) to form a binary copolymer poly(IBOA-co-isoBA), presenting interesting thermomechanical properties [10]. Jakubowski et al. compared thermal and mechanical properties of alternating-, block- and

✉ Ulrich Maschke
ulrich.maschke@univ-lille.fr

¹ UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux Et Transformations, Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, 59000 Lille, France

² Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

³ Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux-Catalyse et Environnement (LPCMCE), Université Des Sciences Et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTOMB), 31000 Oran, Algeria

⁴ Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), Université du Littoral - Côte d'Opale (ULCO), 62228 Calais Cedex, France

statistical poly(IBOA-co-n-BA) [11]. Achievement of a single T_g of copolymers usually indicates absence of phase separation effects [2]. Therefore, miscibility effects were analyzed and interaction between polymeric compounds could be evaluated using theoretical approaches [12, 13]. L. Weng et al. investigated the effect of salt on T_g of glassy sugars using different adjustment models such those derived from as Fox, Gordon and Taylor, and Kwei [12]. Kuo et al. studied the effect of hydrogen bonding on the miscibility of Poly(methacrylamide)-co-Poly(methylmethacrylate) using the Kwei approach [14].

In this report, thermal properties of copolymers including 2-ethylhexylacrylate (2-EHA)- and IBOA- units were analyzed. IBOA- and 2-EHA were already successfully combined to synthesize high-performance dental material [4]. In contrast to poly(IBOA), poly(2-EHA) exhibits a T_g around -60°C , and a remarkable flexible chemical structure [1]. This difference in T_g of the two homopolymers represents one of the key points to investigate the polymerization kinetics of the two homopolymers poly(IBOA) and poly(2-EHA), and the copolymers poly(IBOA-co-2-EHA), as well as their thermal properties. Although IBOA is widely applied for various purposes, only one report is available dealing with the photopolymerization kinetics of this monomer [13]. Indeed, copolymerization of IBOA with styrene revealed a continuous decrease of the polymerization rate when the amount of IBOA was increased.

Analysis of the thermal degradation of homopolymers and their copolymers is crucial to predict their thermal stability, as well as its application range. Generally, isothermal and constant heating rate thermogravimetric analysis (TGA) methods are used to examine kinetics of thermal degradation. The constant heating rate method developed by Flynn and Wall [15] is usually preferred since it requires less time to conduct experiments. However, this method is only valid for well resolved single step decompositions and first order kinetics. In this work the method developed by Rouquerol [16] and subsequently improved by Paulik and Paulik [17] was adopted. This approach consists of keeping the heating rate constant in order to retain the same rate of mass loss during degradation.

As far as we know, thermal properties of poly(IBOA-co-2-EHA) have not been reported before. Their knowledge is important and necessary for example for the above-mentioned medical application of these copolymers. In the present work, Poly(IBOA-co-2-EHA) samples were synthesized via photopolymerization by using 2-EHA and IBOA as monomers and 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) as crosslinking agent. Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the chemical structure of the copolymers, whereas Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC–MS) and Differential Scanning Calorimetry

(DSC) were applied to investigate their thermal decomposition and glass transitions. The Rouquerol method was applied to analyze the kinetic parameters, and to calculate the activation energies of all degradation steps of the copolymers.

Material and methods

Sample preparation

The monofunctional monomers IBOA, 2-EHA, and the difunctional crosslinking agent HDDA were employed. The photoinitiator used was 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, well-known under the commercial name Darocur 1173. All chemicals were supplied by Sigma-Aldrich (France) and used as received.

A range of (IBOA/2-EHA) copolymers with different compositions as well as the two homopolymers were prepared by free radical crosslinking polymerization reactions. Table 1 summarizes the composition of the synthesized copolymers.

Two parallel UV curing lamps (Philips model TL08, output power of 18 W each) were employed as static UV light source exhibiting a wavelength maximum at $\lambda = 365\text{ nm}$ and a dose rate of $0.5\text{ mJ/cm}^2\text{ s}$. Exposure to UV irradiation was conducted at room temperature.

Samples destined for TGA and DSC measurements were prepared by introducing the reactive mixtures into Teflon molds, which were then exposed to UV–visible radiation. The final exposure time was set to 40 min to achieve a high conversion rate of the acrylic double bonds. The obtained crosslinked poly (IBOA-co-2-EHA) samples exhibit variable stiffness, depending on the amount of IBOA in the mixture, and they were all optically transparent thus revealing low refractive index differences, which in turn indicate a good macroscopic miscibility between IBOA- and 2-EHA structural units.

Infrared spectroscopy

FTIR spectra of thin films (less than $10\text{ }\mu\text{m}$ thick) were recorded in transmission mode using a Perkin Elmer Frontier model with a spectral resolution of 4 cm^{-1} by applying 16 scans. A small amount of the monomeric solution was placed between a NaCl plate and a thin poly(ethyleneterephthalate) film (thickness: $13\text{ }\mu\text{m}$) to perform studies of polymerization kinetics. The period between the end of the exposure time and the spectroscopic analysis was kept constant around one minute. Experiments were repeated several times to assure reproducibility of the obtained spectra.

Table 1 Composition of Poly(BOA-co-2-EHA) samples

Designation	Monofunctional monomers		Crosslinking agent	Photoinitiator
	IBOA (mol %)	2-EHA (mol %)	HDDA (mol %)	Darocur 1173 (mol %)
Cop-100	99	0	0.5	0.5
Cop-90	89.5	9.5	0.5	0.5
Cop-85	84.5	14.5	0.5	0.5
Cop-80	79.5	19.5	0.5	0.5
Cop-70	69.5	29.5	0.5	0.5
Cop-60	59.5	39.5	0.5	0.5
Cop-50	49.5	49.5	0.5	0.5
Cop-40	39.5	59.5	0.5	0.5
Cop-30	29.5	69.5	0.5	0.5
Cop-25	24.5	74.5	0.5	0.5
Cop-20	19.5	79.5	0.5	0.5
Cop-15	14.5	84.5	0.5	0.5
Cop-10	9.5	89.5	0.5	0.5
Cop-0	0	99	0.5	0.5

Differential scanning analysis

Thermal properties of the synthesized homo- and copolymers were investigated by means of a DSC (Perkin-Elmer model 8000). The experiments were carried out under nitrogen flow (20 mL/min) applying a heating rate of 10 K/min. Calibration of the instrument was performed with Indium and Zinc as standards. 8–10 mg of copolymers were introduced from arbitrary positions of the disk-shaped samples into aluminum crucibles.

The program consisted first in cooling the sample, followed by three heating and cooling cycles at a rate of 10 K/min in the temperature range from 213 to 353 K, separated by one-minute isotherms at maximum/minimum temperatures. Only thermograms from the second heating cycles were considered for the analysis. T_g was determined from the midpoint of the transition range of the thermograms by using a software program from Perkin-Elmer (Pyris).

Thermogravimetric studies

The thermal decomposition study was performed using a Pyris 1 TGA thermogravimetric analyzer (Perkin-Elmer). The analysis were carried out at a heating rate of 10 K/min covering a temperature range from 298 to 973 K. The experiments were carried out under a flow of nitrogen (20 mL/min).

Pyrolysis- gas chromatography/mass spectrometry

The Pyrolysis–Gas Chromatography / Mass Spectrometer (py-GC/MS) measuring system was provided by Shimadzu. A micro-furnace pyrolyzer (Frontier Lab PY-3030D), a GC

equipped with a capillary column and a quadrupole MS equipped with an Electron-Impact (EI) ionization source (Shimadzu GC/MS QP2010 SE) are directly connected in series.

In py-GC/MS, analysis is performed through a thermal desorption mode which consists in heating the sample at a defined temperature ramp in the pyrolyzer furnace while heavy evolved gases condensate at the beginning of the GC column and volatile fragments are detected after ionization. Right after reaching the desired temperature in the pyrolyzer furnace, condensed products are desorbed and separated in the GC column to finally be observed in the mass spectrometer. About 0.2 mg of the samples was added in a stainless-steel sample cup. The latter is first placed at the upper position of the pyrolyzer, and then introduced into the center of the furnace (inside a quartz tube vial) under helium gas flow. In the pyrolyzer furnace, the temperature was initially set at 50 °C and then raised to a defined temperature with a heating rate of 10 K/min.

Results and discussion

FTIR spectroscopy is a versatile method used to investigate the extent of curing via carbon–carbon double bond consumption. The use of the difunctional crosslinking agent HDDA leads to the formation of chemically crosslinked polymer networks. It is evident that high monomer conversions should be reached to minimize undesired effects of unreacted monomer molecules. Figure 1 represents the FTIR spectra of the two monomers 2-EHA and IBOA, as well as of a 50/50 mol % mixture of these monomers, allowing to identify vibrations corresponding to similar structural groups:

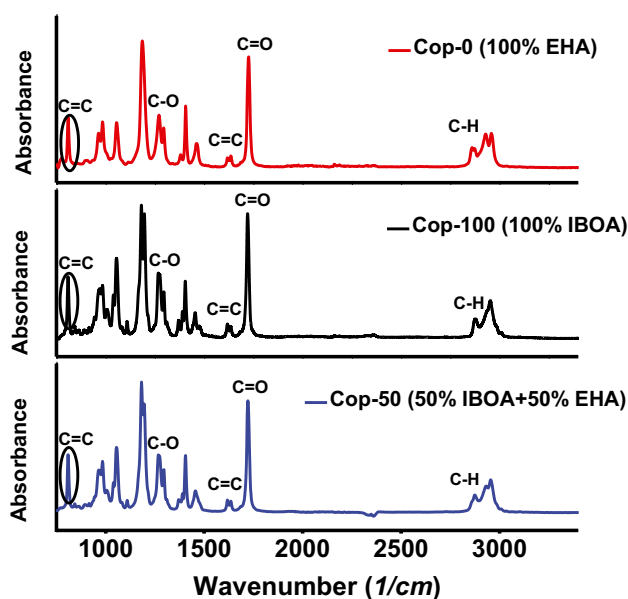


Fig. 1 FTIR spectra for 2-EHA (Cop-0) and IBOA (Cop-100), as well as for a 50–50 mol % blend of these monomers (Cop-50)

For both monomers, absorption bands located at 810 1/cm and 1637 1/cm correspond to $-\text{CH}=\text{CH}-$ acrylic double bonds; whereas the bands situated at 1735 1/cm , 1300 1/cm and 900 1/cm are related to $\text{C}=\text{O}$ double bonds and to $\text{C}-\text{O}$ and $\text{C}-\text{H}$ single bonds, respectively. Figure S1 shows schematically the mechanism of photochemical polymerization and crosslinking reactions of 2-EHA and IBOA in the presence of the crosslinking agent HDDA. To follow the polymerization/crosslinking kinetics of both monomers together under UV–visible irradiation, the common absorbance band at 810 1/cm was selected. The decrease of the height of this band is characteristic of the disappearance of the acrylic double bonds and thus of remaining monomer(s) in the reaction medium. For example, Fig. 2a represents the results of the polymerization/crosslinking kinetics of Cop 50, as function of exposure time to UV-light. It can be noticed that increasing irradiation exposure time leads to a decrease of the acrylic double band absorbance and thus to an uptake of the conversion of both monomers. This makes it possible to calculate the consumption of the monomer(s) as function of the exposure time to UV–visible light. The acrylic double bond conversion was calculated by considering the time evolution of the quotient $(H_0 - H_t) / H_0$, where H_0 corresponds to the initial height of the absorbance band at 810 1/cm (i.e. for the non-irradiated sample), and H_t is the height of this band for the sample exposed to UV–visible light during an irradiation time, t . The results of these calculations are given in Fig. 2b showing the evolution of the polymerization kinetics of Cop-100, Cop-0, and Cop-50.

All curves exhibit the same expected general behavior, i.e. increasing exposure time to UV–visible light leads to a strong

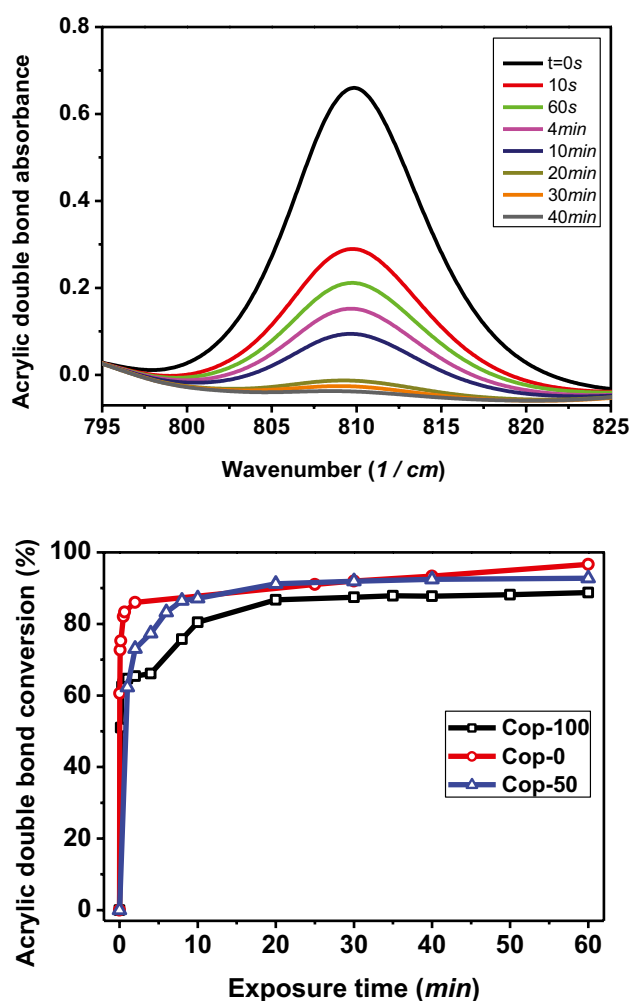


Fig. 2 FTIR-analysis of the evolution of the absorption band at 810 1/cm , as function of exposure time to UV-light: **a)** Absorbance corresponding to acrylic double bonds of Cop-50; **b)** Acrylic double bond conversion for Cop-100, Cop-0, and Cop-50

uptake of the monomer conversion for low exposure times, followed by achievement of constant high conversion values above an irradiation time of 20 min. These plateau values can be characterized by an acrylic double bond conversion of 85%, 91%, and 95% for Cop-100, Cop-50 and Cop-0, respectively. The lower conversion value for Cop-100 can be explained by the T_g of the resulting polymer ($T_g = 320.75\text{ K}$) exceeding roughly 30 degrees that of the polymerization temperature ($T = 293\text{ K}$), whereas the T_g 's of Cop-50 ($T_g = 261.75\text{ K}$) and Cop-0 ($T_g = 208.15\text{ K}$) were found well below (293 K) (see Fig. 3). Indeed it has been demonstrated that the temperature of the polymerization process crucially influences the conversion rate [18, 19]. Abadie et al. [18] described the curing process of a variety of acrylic monomers applying polymerization temperatures between (298.15 K) and (373.15 K). As expected, increasing the reaction temperature leads to higher conversions, and faster reaction rates. Ye et al. [19] studied the

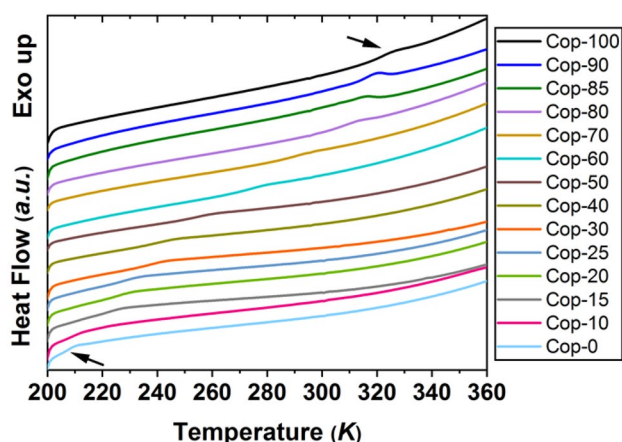


Fig. 3 DSC thermograms of Poly (IBOA-co-2-EHA) as function of sample composition

relationship between the polymerization temperature, which was varied between (298.15 K) and (373.15 K), and the evolution of T_g of the resulting polymer. It was demonstrated that monomers show a higher conversion rate when polymerization takes place at temperatures above or close to T_g . Moreover, chemical structures and sterical effects of the monomers strongly impact the glass transition.

Figure 3 presents the thermograms obtained by DSC measurements for Poly (IBOA-co-2-EHA) as function of sample composition. The thermograms show that all copolymers were amorphous (no crystallization/melting events) and exhibit a single T_g which increases by increasing the amount of IBOA in the copolymer. The presence of a single T_g in the case of copolymers indicates the presence of a homogeneous single phase [2]. The wide temperature range of more than 110 K between the glass transitions of Cop-0 (208.15 K) and Cop-100 (320.75 K) allows to adapt the copolymer composition dependant glass transition to the desired application, for example for shape memory polymers destined for medical purposes [20]. Note that the value of T_g of Cop-100 was found close to that observed by Zeggai et al. ($T_g = 319.45$ K) [10], who used the same sample preparation method.

Generally, the components of a given copolymer are not miscible unless interaction between these components occurs. In order to gain more insight about the type of interaction, several models have been proposed for the calculation of T_g . The Fox model [21], represented by a simple equation, does not consider interaction between the components:

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

where x_1 and x_2 are the mass fractions of the components IBOA and 2-EHA, respectively, T_{g1} and T_{g2} represent the glass transition temperatures of the respective pure

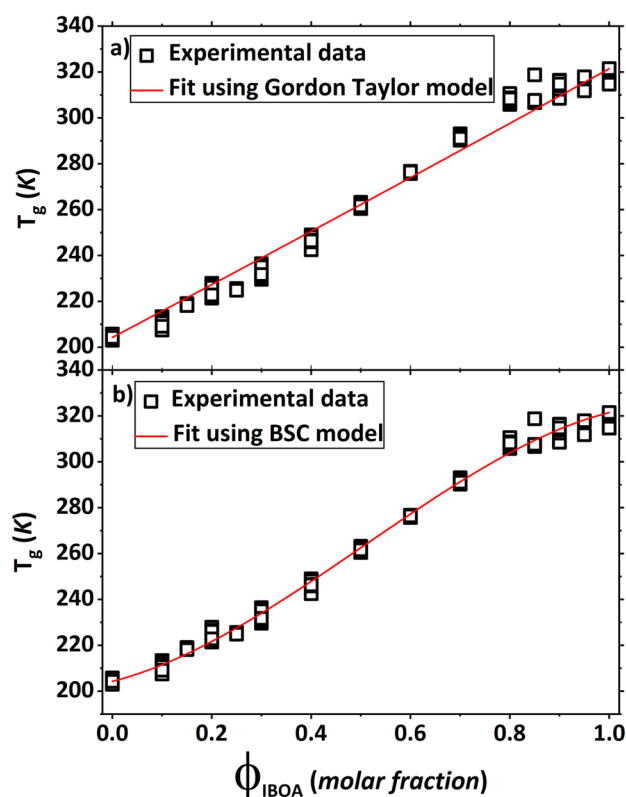


Fig. 4 Modeling of the evolution of experimental T_g data of Poly (IBOA-co-2-EHA) as a function of IBOA composition, applying a) Gordon-Taylor model and b) BSC model

homopolymers, and T_g stands for the single glass transition temperature of the miscible copolymer. The Gordon-Taylor model represents an extension of the Fox method, taking into account the interaction between the components by including K_{GT} , which can be used as a fit parameter [22]:

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_{GT} (1-x_1) T_{g2}}{x_1 + K_{GT} (1-x_1)} \quad (2)$$

Figure 4a shows that the Gordon-Taylor model could not successfully describe the composition dependent evolution of T_g i.e. this approach lacks the presence of parameters describing all existing interactions. To be able to represent the dependence of T_g on the copolymer composition, the Brekner-Schneider-Cantow (BSC) model, based on the conformational entropy changes upon mixing in relationship with the glass transition, has been applied. The corresponding equation contains several fit parameters [23]

$$T_g = W_{1c} T_{g1} + W_{2c} T_{g2} + K_1 W_{1c} W_{2c} + K_2 W_{1c}^2 W_{2c} + K_3 W_{1c} W_{2c}^2 \quad (3)$$

$$\text{with } W_{1c} = \frac{K_{GT}^*(1-X_1)}{X_1 + K_{GT}^*(1-X_1)} \text{ and } W_{2c} = 1 - \left(\frac{K_{GT}^*(1-X_1)}{X_1 + K_{GT}^*(1-X_1)} \right)$$

The K_i coefficients of the BSC equation are based on kinetics parameters of the copolymerization, controlling the distribution of repeat units and the contribution of sequences to T_g . In this work, K_i coefficients and K_{GT} were considered as fit parameters.

Figure 4b shows the application of the BSC model to fit the experimental T_g data. Unlike the previously mentioned models, the BSC equation describes much better the experimental points, forming a convex-concave curve. The quality of this improved adjustment can be estimated by a high coefficient of determination R^2 ($R^2=0.99$), compared to $R^2=0.98$ in the case of the Gordon-Taylor model. A value of $K_1=69.38$ was determined indicating the presence of strong interaction between the components. K_2 accounts for the difference between interaction energies of different components (hetero interaction, 2-EHA — IBOA) and between identical species (homo interaction, 2-EHA — 2-EHA and IBOA — IBOA). In the low concentration range of IBOA

(molar fraction between 0 and 0.5), the negative deviation from linearity of the curve suggests a poor energetic effect of the hetero- and homo-contacts. At higher concentrations of IBOA (molar fraction between 0.5 and 1), one observes a positive deviation of the curve, indicating the presence of strong conformational entropic interaction. The value of $K_2=-5.37$ indicates that homo interactions are dominant mainly for sample compositions above 50 mol % IBOA, in relationship with the formation of hydrogen bond interactions between IBOA molecules [24], while parameter K_3 ($K_3=-129.61$) depends on contributions resulting from conformational entropy changes [22]. The latter depends also on the number of IBOA — IBOA interactions. The entropic effect will thus be enhanced with increasing IBOA concentration [22, 23].

Thermogravimetric studies, carried out by TGA (Fig. 5), have shown that the thermal properties of the two homopolymers, and copolymers, are different. The mass loss thermogram and its derivative of Cop-0 reveal that its degradation takes place in a single step between 593 and 693 K, which corresponds to the decomposition of the carbon skeleton.

This observation has already been made by Haloi and Singha [25], by investigating the thermal degradation of poly(2-EHA) / nanocomposite clay in an interval from 597 and 687 K. On the other hand, Cop-100 presents a relatively low thermal stability [26]; its degradation begins around 434 K.

In contrast to Cop-0, Cop-100 degrades thermally in two main stages [26–29]. Ors and la Perrière [26] proposed a degradation mechanism of poly (IBOA) which leads to the formation of camphene and a nortricyclic species. This two-step degradation was also observed by Matsumoto et al.

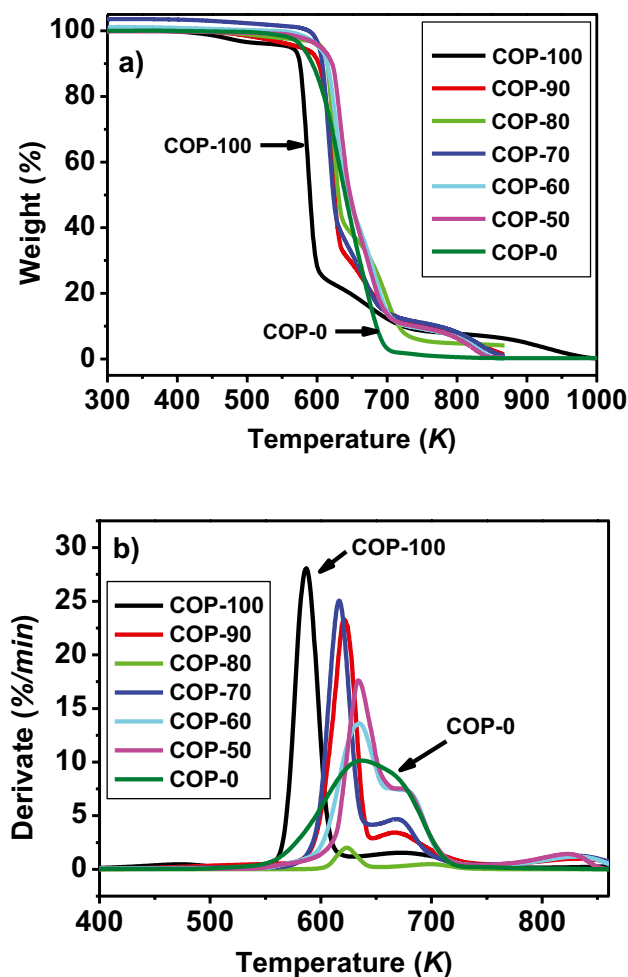


Fig. 5 a) Weight and b) derivative of weight as function of temperature for the homopolymers (COP-0, COP-100), and Poly (IBOA-co-2-EHA)

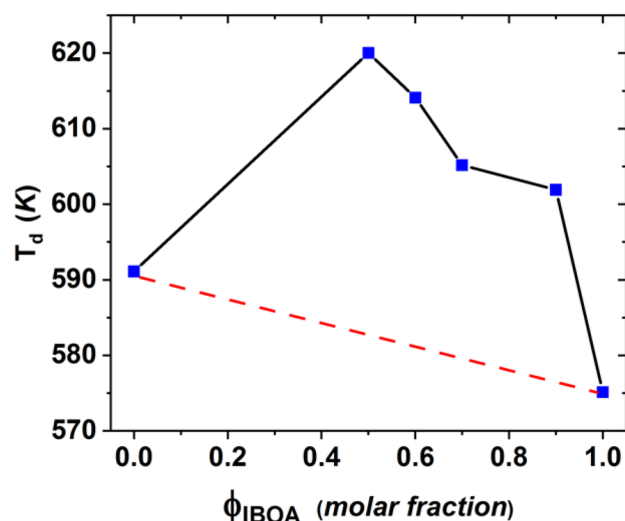


Fig. 6 Degradation temperatures (T_d) of Poly (IBOA-co-2-EHA) as function of the molar fraction of IBOA at 10% mass loss. The dashed line connects the T_d data of the homopolymers

for poly(isobornylmethacrylate) (IBOMA) [28], which presents a similar chemical structure compared to IBOA, with the presence of an additional methyl group; by Ou et al. for poly(BOA-co-nBA) [29]; and by Zeggai et al. for poly(BOA-co-IsoBA) [10].

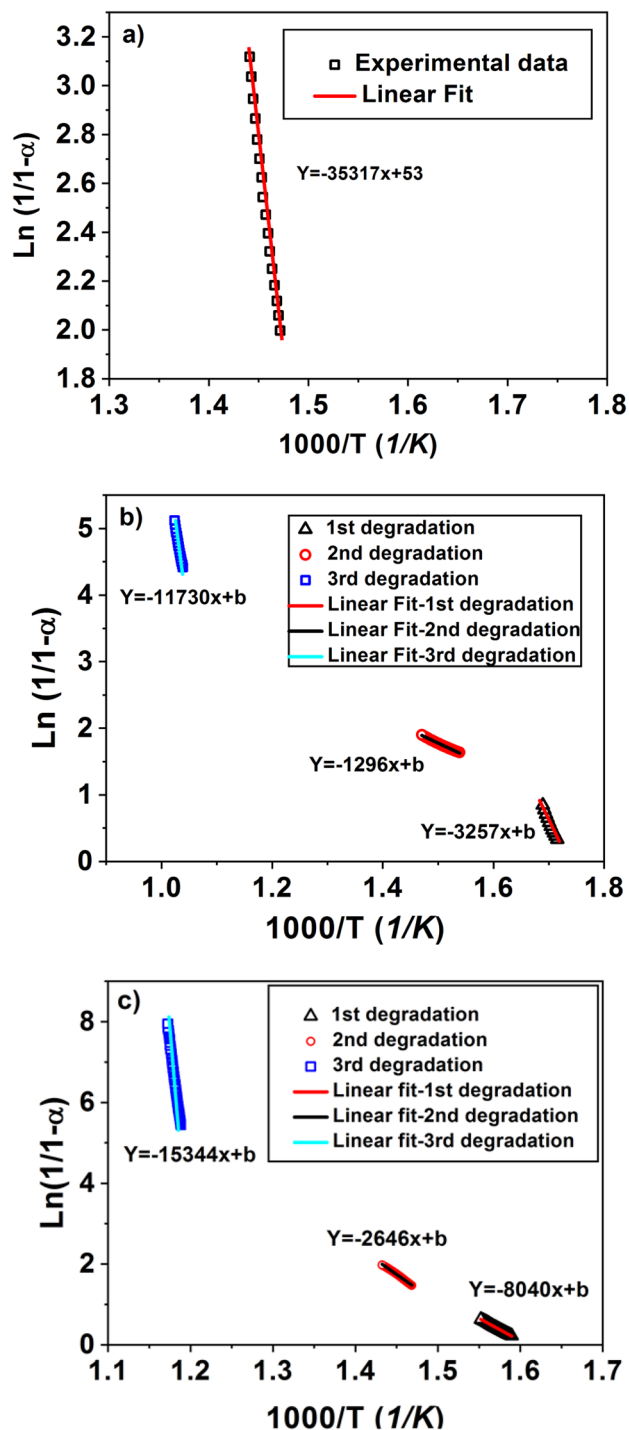


Fig. 7 Apparent activation energies as function of inverse temperature for **a**) Cop-0 (poly (2-EHA) homopolymer), **b**) Cop-100 (poly (IBOA) homopolymer), and **c**) Cop-50

A mass loss of 10% was deliberately chosen as example to highlight the changes of the degradation temperature (T_d) of Poly (IBOA-co-2-EHA), as function of the molar fraction of IBOA (Fig. 6). The corresponding data were deduced from Fig. 5a. The degradation temperature of Cop-0 reveals to be higher than that of Cop-100, due to the aliphatic structure of Cop-0, which is more stable than the ring structure of IBOA. Increasing the amount of IBOA in Poly (IBOA-co-2-EHA) leads to an increase in thermal stability, and a maximum of T_d was reached at 50 mol %. Further increase of the IBOA content leads to a decrease of T_d .

The iso conversion method was applied to investigate the degradation kinetics. This method is based on the assumption that, at constant pressure, reaction kinetics depend on temperature and conversion rate. The first parameter was controlled by the instrument (TGA) according to the program set-up, and the conversion rate α was calculated using the measurements of mass loss. At a defined temperature T , α can be described as:

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad (4)$$

where m_i , m_T , and m_f represent the mass of the sample in the initial state, at temperature T , and in the final state, respectively. The kinetics of thermal degradation are generally described by the following equation:

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha) \quad (5)$$

where $K(T)$ represents the reaction rate constant and $f(\alpha)$ is the reaction function. The Arrhenius equation relates the rate constant to the temperature

Table 2 Degradation, slopes, and mass losses were deduced from the Paulik & Paulik model. R^2 represents the coefficient of determination of the model

	Degradation	Slope (K)	R^2	E_a (kJ/mol)	Weight loss (%)
Cop-0	1 st	35,317	0.99	293	100
Cop-100	1 st	11,730	0.99	97	74
	2 nd	1296	0.99	11	90
	3 rd	3257	0.98	27	99.5
Cop-50	1 st	8040	0.99	67	47
	2 nd	2646	0.99	22	88
	3 rd	15,344	0.99	127	99.5
Cop-60	1 st	8821	0.99	73	48
	2 nd	4234	0.99	39	88
	3 rd	12,438	0.99	103	99.5
Cop-70	1 st	16,235	0.99	134	49
	2 nd	2363	0.99	20	85
	3 rd	11,193	0.99	93	99
Cop-90	1 st	9198	0.99	76	66
	2 nd	3127	0.99	26	86.8
	3 rd	10,533	0.99	87.5	98.3

$$K(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

(6)

where A stands for the pre-exponential factor, E_a represents the activation energy (unit: kJ/mol), and R corresponds to the gas constant (8.314 J/(K mol)) [30, 31]. It is worth noting that one might use the Boltzmann's constant k instead of

R , as mentioned in literature [32, 33]. The reaction function is given by:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

where n is the order of the reaction. Using Eq. (6), Eq. (5) can be transformed into

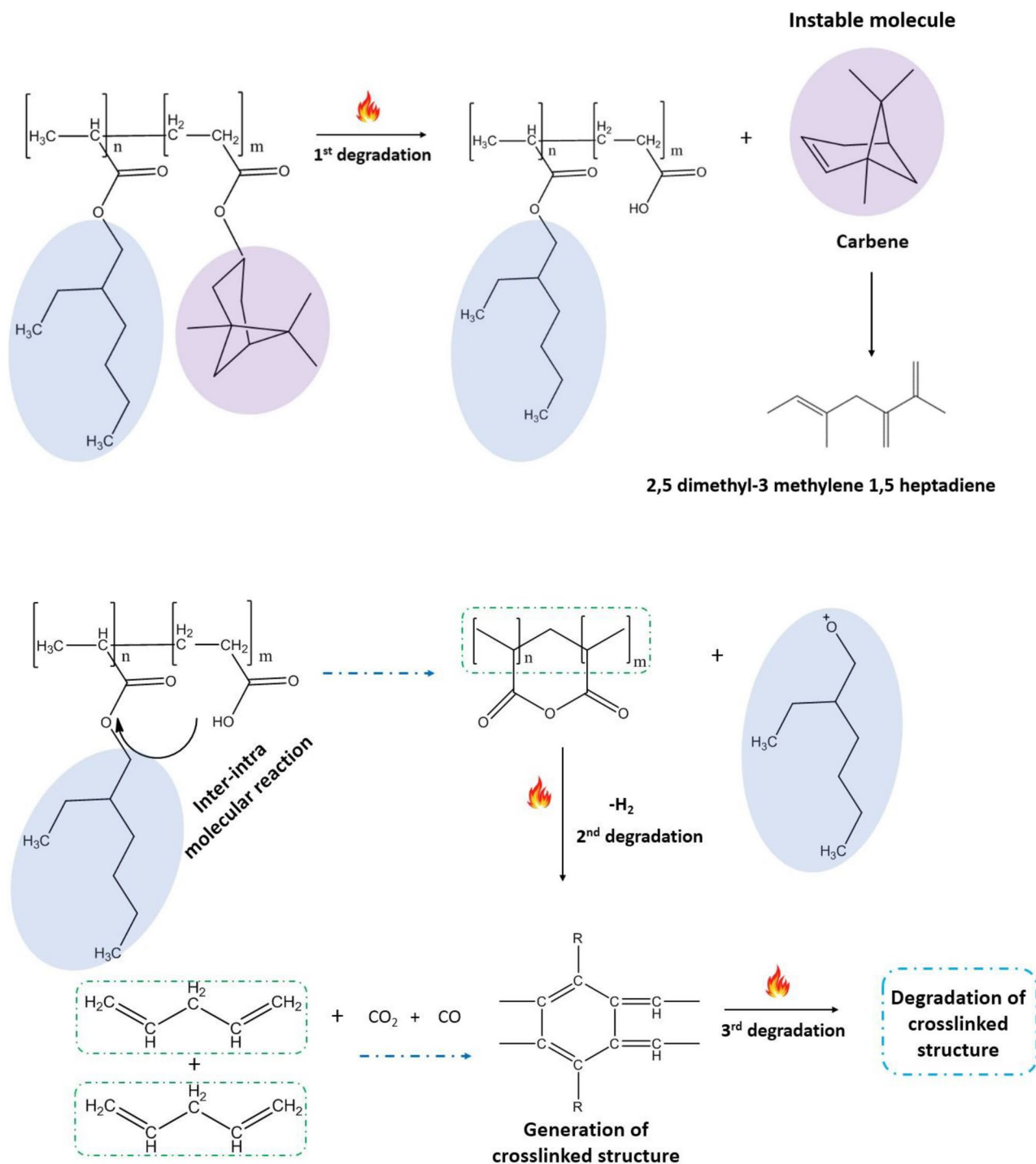


Fig. 8 Illustration of thermal degradation steps of poly (BOA-co-2-EHA)

$$d\alpha/dT = (A/B)e^{\frac{-E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (8)$$

where $B = dT/dt$ represents the heating speed. Applying a simple rearrangement of these equations, the following relationship can be obtained

$$d\alpha/dt = A\alpha^n(1-\alpha)^m e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

where m stands for the order of the reaction. Equation (9) can be rearranged to obtain the following form:

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)^n} = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A - \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (10)$$

The last two terms of this equation represent constants. The activation energy can be determined by plotting $\ln(1/(1-\alpha)^n)$ as function of $1/T$, assuming a reaction order of one, which is a reasonable assumption for many decomposing polymers. Following the work of Rouquerol [16], currently applied in literature, only the linear parts of the degradation data are presented in Fig. 7. It should be mentioned that the theoretical prediction (Eq. (10)) always provides a linear relationship if $\ln(1/(1-\alpha)^n)$ is plotted as function of $1/T$, independent of the value of n . It has been checked that $n = 1$ represents the best fit option.

Figure 7a, b, c shows apparent activation energies as function of inverse temperature ($1000/T$ (K)) for Cop-0, Cop-100, and Cop-50, respectively. Slopes, activation energies (E_a) and coefficients of determination (R^2) were gathered in Table 2.

As shown in Table 2, significant differences of the levels of activation energies can be deduced. For Cop-0 (Fig. 7a) one finds a single degradation step, characterized by an activation energy estimated at 293 kJ/mol. This energy corresponds to the entire decomposition of Poly(2-EHA), generating mostly monomers by a so-called unzipping process [34]. The same one step degradation was observed when examining poly(n BA), occurring at almost the same temperature (680 K), corresponding to an activation energy of 189 kJ/mol [35]. All other samples involving IBOA present three thermal degradation steps (Fig. 7b, c), and each step can be characterized by its own activation energy (Table 2). The activation energy required for the first degradation step of Cop-100 was about 97 kJ/mol, corresponding to 74% of sharp mass loss (Fig. 7b), related to the decomposition of the isobornylene group leading mainly to the formation of 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene, 2,5-dimethyl-3-methylene-1,5-heptadiene, dipentene, and 1,4-dimethylene-cyclohexane (Figs. 8, S2 and Table S1). The second degradation process (11 kJ/mol), reaching a total weight loss of 90%, corresponds to the decomposition of poly(acrylic acid), yielding primarily the following species: 2-ethyl-1-hexene, dipentene, 2-ethylhexanol, and 2-ethylhexylacrylate (Figs. 8, S2 and Tables S2 and S3). The third and last degradation step (27 kJ/mol

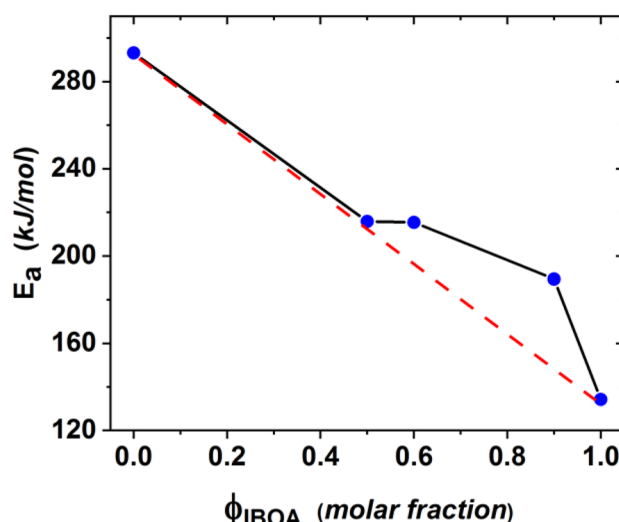


Fig. 9 Total activation energy of Poly (BOA-co-2-EHA), according to the molar fraction of IBOA. The dashed line connects the data of the homopolymers

at mass loss of 90–100%) corresponds to the decomposition of crosslinked structures (see for example the appearance of $C_{10}H_{32}$ in Figure S2 (Cop-100 and Cop-50), at a retention time of 106 min). The latter were formed by the protonation of the $C=O$ groups during the second step, generating unsaturated chain ends which may interact to form these structures [27] (Fig. 8). The thermal decomposition of Cop-100 agrees rather well with that of poly(BOA), which possesses a similar structure, and its thermal decomposition occurs in three steps as well [36].

The values corresponding to the activation energies indicate a poor thermal stability of Cop-100 compared to that of Cop-0. Compared to Cop-100, addition of 2-EHA gives more thermal stability to the resulting copolymer, which is reflected by the increase of the total activation energy of degradation, which goes from 135 kJ/mol for Cop-100 to 216 kJ/mol for Cop-50.

The sum of the activation energies of each polymer was calculated and plotted against the molar fraction of IBOA (Fig. 9). This figure shows that E_a decreases with the addition of IBOA to the copolymer. This is expected and consolidates our previous results which show that an increase of the concentration of IBOA facilitates the degradation of the copolymers due to its particular structure including the thermally unstable isobornylene group.

Conclusions

Samples consisting of Poly(BOA-co-2-EHA) crosslinked with HDDA were synthesized via a free radical polymerization technique. The follow-up of the kinetics of

polymerization by FTIR reveals that the rates of polymerization as well as the double bond conversions strongly depend on T_g of the final crosslinked polymer. Rapid polymerization as well as high monomer conversion were obtained for 2-EHA, due to the high chain flexibility during polymerization, unlike IBOA. In addition, thermal characterization shows a single glass transition for all samples, and the graphical presentation of T_g as function of composition presents a sigmoidal shape form. The G-T model fails to describe the evolution of T_g as function of the composition. A better adjustment was obtained by using the BSC model. Thermogravimetric studies show that the copolymer degradation process is complex and takes place in three steps, due to the particular structure of IBOA. The values of the activation energies reveal that IBOA facilitates the decomposition of the copolymer.

Appendix A

Table: Pyrolysis-GC/MS parameters used to perform pyrolysis experiments.

GC parameters	
Oven temperature	40 °C
Colum flow	1.71 mL/min
Injector temperature	300 °C
Split ratio	1/100
Gas carrier	He
GC oven temperature program	(1) hold 95 min at 40 °C (2) 40 °C to 320 °C at 10 °C/min (3) hold 17 min at 320 °C
MS parameters	
Source temperature	230 °C
Source type	Electron-Impact (EI) ionization source
m/z scan range	10–800
Software	
GCMS real time analysis	
F search (Frontier Lab)	

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03139-7>.

Acknowledgements This work has been partially accomplished in the framework of an international research program (PHC Tassili). The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry

of Higher Education and Scientific Research (MESRS), the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) of Algeria, CampusFrance, the University of Tlemcen/Algeria, the CNRS, and the University and the CROUS of Lille/France.

Declarations

Conflict of interests The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA (2003) Polymer Handbook. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, UK
- Shrivastava A (2018) Introduction to Plastics Engineering. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03688-X>
- Zhang C, Bai Y, Cheng B, Liu W (2018) Adhesion properties of atactic polypropylene/acrylate blend copolymer and its adhesion mechanism for untreated polypropylene materials. *Int J Adhes Adhes* 80:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.09.007>
- Wu WC, Wang DM, Lin YC, Dai CA, Cheng KC, Hu MS, Lee BS (2016) Hydrogen bonds of a novel resin cement contribute to high adhesion strength to human dentin. *Dent Mater* 32:114–124. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.002>
- Richter A (2010) Hydrogels for actuators. Springer series on chemical sensors and biosensors, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-75645-3_7
- Voit W, Ware T, Gall K (2010) Radiation crosslinked shape-memory polymers. *Polymer (Guildf)* 51:3551–3559. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.049>
- Richard RE, Schwarz M, Ranade S, Chan AK, Matyjaszewski K, Sumerlin B (2005) Evaluation of acrylate-based block copolymers prepared by atom transfer radical polymerization as matrices for paclitaxel delivery from coronary stents. *Biomacromol* 6:3410–3418. <https://doi.org/10.1021/bm050464v>
- López-García MdC, Beebe DJ, Crone WC (2007) Characterization of Poly(isobornyl acrylate) as a Construction Material for Microfluidic Applications. *J Appl Polym Sci* 21:449–456. <https://doi.org/10.1002/app.26195>
- Roose P (2013) Residual stress in radiation-cured acrylate coatings. *React Funct Polym* 73:323–331. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.05.002>
- Zeggai N, Dali Youcef B, Dubois F, Bouchaour T (2018) Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak-Negami models. *Polym Test* 72:432–438. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.038>
- Jakubowski W, Juhari A, Best A, Koynov K, Pakula T, Matyjaszewski K (2008) Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers. *Polymer* 49:1567–1578. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.047>
- Weng L, Vijayaraghavan R, MacFarlane DR, Elliott GD (2014) Application of the Kwei equation to model the T_g behavior of binary blends of sugars and salts. *Cryobiology* 68:155–158. <https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2013.12.005>
- Appell M, Schmidt-Naake G (2004) Stable free-radical copolymerization of styrene with acrylates using OH-TEMPO. *Macromol Chem Phys* 205:637–644. <https://doi.org/10.1002/macp.200300069>

14. Kuo SW, Kao HC, Chang FC (2003) Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer. *Polymer* 44:6873–6882. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.026>
15. (a) Flynn JH, Wall LA (1966) A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polym Lett* 4:323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>. (b) Flynn JH, Wall LA (1966) General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *J Res Natl Bur Stand Sect A* 70:487–523. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/70A/jresv70An6p487_A1b.pdf
16. Rouquerol J (1964) Etude de l'eau de constitution de plusieurs oxydes a grande surface spécifique (glucine, alumine, silice-alumine). University of Paris, France, PhD-thesis
17. Paulik F, Paulik J (1971) Quasi-isothermal thermogravimetry. *Anal Chim Acta* 56:328–331. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82431-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82431-4)
18. Abadie MJM, Popa M, Zaharia-arnautu M, Bulacovschi V (2000) Kinetics of photochemical polymerization of monomers acrylics in the presence of functionalized silica. *Eur Polym J* 36:571–581. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00097-X)
19. Ye S, Cramer NB, Bowman CN (2011) Relationship between Glass Transition Temperature and Polymerization Temperature for Cross-Linked Photopolymers. *Macromolecules* 490–494. <https://doi.org/10.1021/ma101296j>
20. Sokolowski W, Metcalfe A, Hayashi S (2007) Medical applications of shape memory. *Biomed Mater* 2:S23. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/2/1/S04>
21. Fox TG, Flory PJ (1954) The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *J Polym Sci* 14:315–319. <https://doi.org/10.1002/pol.1954.120147514>
22. Gordon M, Taylor JS (1952) Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *J Appl Chem* 2:493–500. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010020901>
23. Brekner MJ, Schneider HA, Cantow HJ (1988) Approach to the composition dependence of the glass transition temperature of compatible polymer blends: 1. *Polymer (Guildf)* 29:78–85. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90203-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90203-0)
24. Zeggai N, Boubarka Z, Dubois F, Bouchaour T, Dali Youcef B, Delarace L, Potier J, Supiot P, Maschke U (2021) Effect of structure on the glass transition temperatures of linear and crosslinked poly(isobornylacrylate-coisobutylacrylate). *J Appl Polym Sci* 138:50449. <https://doi.org/10.1002/app.50449>
25. Haloi DJ, Singha NK (2011) Synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate)/clay nanocomposite by in situ living radical polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 49:1564–1571. <https://doi.org/10.1002/pola.24577>
26. Ors JA, La Perriere DM (1986) Thermogravimetric profile of decomposition of acrylate systems based on bornyl acrylate monomers. *Polymer* 27:1999–2002. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90197-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90197-7)
27. Ozlem S, Aslan-Gürel E, Rossi RM, Hacaloglu J (2013) Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry. *J Anal Appl Pyrolysis* 100:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.024>
28. Matsumoto A, Mizuta K, Otsu T (1993) Synthesis and thermal properties of poly(cycloalkyl methacrylate)s bearing bridged- and fused-ring structures. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 31:2531–2539. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311014>
29. Qu J, Cheng J, Wang Z, Han X, Zhao M (2014) Synthesis, thermal and optical properties of crosslinked poly(isobornyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymer films. *Opt Mater (Amst)* 36:804–808. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.030>
30. Vyazovkin S (2010) International Reviews in Physical Chemistry Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids : A view from a historical perspective. 45–60. <https://doi.org/10.1080/014423500229855>
31. Dollimore D, Tong P, Alexander KS (1996) The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. *Thermochim Acta* 282–283:13–27. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02810-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02810-2)
32. Rosu C, Manaila-Maximean D, Paraskos AJ (2002) Thermally stimulated depolarization currents and optical transmission studies on a 3,4-dicyanophenyl-based bent-rod liquid crystal. *Mod Phys Lett B* 16:473–483. <https://doi.org/10.1142/S021798490200397X>
33. Ganea CP, Manaila-Maximean D (2011) Liquid crystal/copolymer-clay nanostructured systems: contribution to the conductivity of the electrode polarization. *UPB Sci Bull Series A*. 73:209–216. https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full68673.pdf
34. Pielichowski K, Njuguna J (2005) Thermal Degradation of Polymeric Materials. iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury, Shropshire, UK
35. Hu YH, Chen CY, Wang CC (2004) Thermal degradation kinetics of poly(n-butyl acrylate) initiated by lactams and thiols. *Polym Degrad Stab* 84:505–514. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.009>
36. Doğan F, Kaya İ, Yürekli M (2007) Kinetic of thermal degradation of poly(isobornyl methacrylate). *Catal Letters* 114:49–54. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9041-9>

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



Characterization of swelling behavior and elastomer properties of acrylate polymers containing 2-ethylhexyl and isobornyl esters

Merah Dounya¹ · Ulrich Maschke² · Nouria Bouchikhi^{1,3} · Houcine Ziani Chérif¹ · Lamia Bedjaoui-Alachaher¹

Received: 3 June 2022 / Revised: 3 June 2022 / Accepted: 24 September 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

In this work, a comparative study of the swelling behavior of poly((1,7,7-trimethyl-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl) prop-2-enoate) (poly(BOA)) and its copolymer (poly(BOA)-co-2-EHA), prepared by radical polymerization with the addition of a low concentration of crosslinking agent and photoinitiator, was performed. The obtained networks were characterized by FTIR to show the conversion of acrylic band before and after polymerization and by differential scanning calorimetry. The copolymer network has a single glass transition temperature (T_g) that decreases relative to the poly(BOA). The swelling study of poly(BOA-co-2-EHA) was carried out by gravimetric method, in a series of polar (methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol) and non-polar (toluene) isotropic solvents. Solubility, interaction and diffusion parameters that influence the swelling of copolymer in the solvents were calculated. The well-established order of swelling (toluene > heptan-1-ol > hexan-1-ol > pentan-1-ol > butan-1-ol > propan-1-ol > ethanol > methanol) in the copolymer was clearly observed, and moreover, the degree of swelling increased with the presence of EHA in the copolymer. A simple diffusion model was applied (Fick's model) to interpret the swelling data. It was found that the nature of solvent shifts the mechanism from diffusion-controlled in the case of alcohols to non-Fickian one for toluene. For a long period, the experimental results were well correlated with the second-order diffusion kinetics of Schott.

✉ Lamia Bedjaoui-Alachaher
lamia.alachaher@univ-tlemcen.dz

¹ Laboratoire de Recherche Sur Les Macromolécules (LRM), Faculté Des Sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen (UABT), BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

² Unité Matériaux et Transformations – UMET (UMR CNRS N°8207), Bâtiment C6, Université de Lille - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

³ Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Zone Industrielle, BP 384, 42415 Bou-Ismaïl, Tipaza, Algeria

Keywords Swelling properties · Organogels · Properties and characterization

Prolog

Back in the early 1980's, the towering mind and insightful intellect of some eminent scientists around the world laid the foundations of a new era of scientific research at the borderline of chemistry and other disciplines encompassing physics, biology and medicine. The famous "*steps across the borders?*"^(*) statement of Professor H. Ringsdorf echoed then like a call to explore, on an interdisciplinary basis, new horizons offered by fields such as chemistry, physics, biology, imaging and computer sciences that ultimately led to the bridging of materials science and life sciences. The spectacular success of 2D-crystallization of membrane proteins, for example, was a milestone achievement that had superbly shed light on the exciting and coming-up scientific adventure which promised to be more rewarding. Indeed, the last forty years have witnessed an explosion of new technical and technological achievements where materials science lies at the core of this seemingly limitless fertile ground of scientific investigations. From the perspective of applied research, new levels of understanding and sophistication of supramolecular and macromolecular physical chemistry as well as composites chemistry have been reached. The present work described herein investigates the behavior of macromolecular systems in the presence of organic solvents starting from empirical observations that have finally led us to approach the problem using valuable tools offered by FT-IR spectroscopy as well as thermodynamics and kinetic parameters.

(*)H. Ringsdorf et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Ed.* 29, (1990) 1269–1285.

Introduction

Understanding the swelling of small molecules in polymeric materials known as polymer gel is important to advanced polymer technologies such as hydrogels [1–3], baby diapers [4], membranes [5–7], barrier materials [8], controlled drug release [9, 10], shape memory polymers [11], adsorption of pollutant [12] and chemical sensors [13, 14] as well as estimating the durability of polymers in contact with solvents.

Polymer gels or organogels represent a three-dimensional hydrophobic crosslinked polymer, which can retain a large amount of organic solvents without dissolving. The process of swelling of the solvent to a dry crosslinked polymer is conducted via the gradient of the chemical potential of the penetrant until thermodynamic equilibrium, in the polymer-solvent, is reached. In general, rigidity/flexibility, hydrophilicity/hydrophobicity as well as the nature of polymer chains and solvent, sample preparation, degree of crosslinking and temperature have great influence on the swelling.

Gravimetric method has proven to be a reliable technique to determine the mass uptake of solvent by the crosslinked polymer [15]. It measures the total weight gain after exposure to liquid for a given time. Furthermore, from the obtained swelling

curves, some important parameters can be deduced such as solubility parameter, polymer–solvent interaction, diffusion coefficient and kinetic parameters.

Lee et al. [16] measured the swelling induced by a series of organic solvents in polydimethylsiloxane (PDMS) to examine the possibility of using this matrix in microfluidic devices and found that solvent-induced swelling decreases with the increase in the difference between the solubility parameter of the solvent and PDMS ($\delta - \delta_{\text{PDMS}}$).

Cocchi et al. [17] determined the solubility and diffusion of several organic solvents in cross-linked PDMS membrane by a gravimetric method at 35°C. The effect of size, structure and solubility parameter of different molecules on sorption and transport properties in PDMS was discussed. Indeed, in the case of alkanes, the weight-based solubility decreases with increasing solvent size due to entropic reasons, while in the case of alcohols, the solubility of low-molecular weight primary alcohols (ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol) increases with the molecular size and with the length of the alkyl chain due to the decrease in unfavorable energetic interactions between the –OH groups of the alcohols and aliphatic groups of the polymer. From butan-1-ol to hexan-1-ol, the solubility decreases with molecular size, indicating the entropic term prevails over the energetic one.

In the same research framework, Bedjaoui et al. [18] performed swelling measurements of photochemically crosslinked poly(butylprop-2 enoate) (PABu) in linear primary alcohols. The increase in swelling of PABu from methanol to butan-1-ol reached a maximum, and subsequently, the decrease from butan-1-ol to heptan-1-ol was also noted. In this case, the molecular simulation highlighted this trend in swelling behavior.

The opposite effect was observed in polybenzimidazole at 25 °C, as reported by Bye [19]. Polybenzimidazole was exposed for one week to both pure and mixed liquid (aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, water, and acetone). Interestingly, the solubility of low molecular weight primary alcohols (methanol, ethanol, propan-1-ol) increases with decreasing alkyl chain length due to their favorable interaction (of enthalpic origin) via hydrogen bonding between polar –OH groups of alcohols and the –NH groups on the polymer backbone. On the other hand, the decrease in solubility observed for (butan-1-ol, hydrocarbons, PEG400) as a function of molar volume is attributed to entropic effects. Due to its hydrophilic structure, polybenzimidazole exhibits a completely opposite behavior to hydrophobic PDMS (alcohols and hydrocarbons) and PABu (alcohols).

The main objective of this study is the preparation and characterization of novel polymeric materials for use in non-aqueous system. For this purpose, toluene and a series of alcohols were tested to follow the swelling of an amorphous copolymer with desired changes in thermal properties and swelling behavior, compared to its homopolymers. To achieve this, a copolymer composed of 1,7,7-trimethyl-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl prop-2-enoate (IBOA) and 2-ethylhexyl prop-2-enoate (2-EHA) designed by poly (IBOA-co-2-EHA) and its homopolymers poly (IBOA) and poly (2-EHA) were considered. Poly (IBOA) was chosen for its interesting physical properties: high glass transition temperature, shape recovery, tensile strength, high chemical resistance and excellent transparency. However, for many applications, its swelling properties in organic solvents are

limited, especially at ambient temperature. Their modification could be therefore be obtained by elaboration of copolymer based on 2-EHA as co-monomer since its thermal and structural properties are different from those of IBOA.

In the present work, emphasis was placed on the study of swelling of toluene, methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol for the crosslinked copolymer poly(IBOA-co-2-EHA). Their elaboration can be initiated in many different ways [20, 21]. The free radical photo-polymerization with UV light, involving crosslinking monomers, was adopted. It offers several advantages, for instance, solvent free, fast curing time and easy application.

Solubility and diffusion values of toluene and alcohols in crosslinked poly(IBOA-co-2-EHA) were measured gravimetrically, at 25 °C. The copolymer/solvent solubility and interaction parameters, and rate constant values were investigated.

Experimental part

Materials

The monofunctional monomers (1,7,7-trimethyl-2-bicyclo[2.2.1]heptanyl) prop-2-enoate (IBOA) and 2-ethylhexyl prop-2-enoate (2-EHA) were obtained from Sigma-Aldrich. The crosslinking agent 6-prop-2-enyloxyhexyl prop-2-Enoate (HDDA) and the photo-initiator 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one called Darocur 1173 were supplied by Cray Valley and Ciba Speciality Chemicals, respectively. The selected solvents for this study are: toluene, methanol; ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol were purchased from Sigma-Aldrich. Chemical structures of IBOA, 2-EHA and HDDA are presented in Fig. 1.

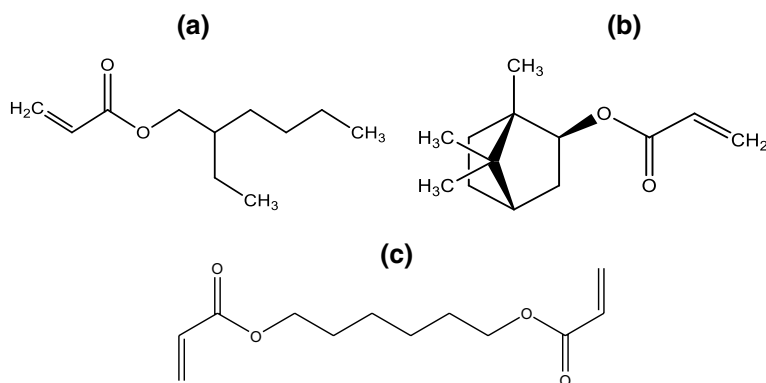


Fig. 1 Chemical structures of reactants used in the elaboration of polymers: **a** 2-EHA, **b** IBOA and **c** HDDA

Sample preparation

Disk-shaped crosslinked polymer samples of average dimension 3×0.15 cm were prepared using molds of appropriate dimensions. The diameter and thickness of all samples were measured using a micrometer to an accuracy of 0.001 mm, and the weight of all samples was measured using an analytical balance to an accuracy of 0.0001 g. The samples were prepared by carrying out free radical polymerization of IBOA and 2-EHA to obtain the homopolymers and free radical co-polymerization to obtain the copolymer using HDDA as crosslinking agent and Darocur as photo-initiator in both cases.

The pre-polymerization step consists of preparing solutions, composed of 1.1 mg of crosslinking agent and 4.1 mg of photo-initiator, dissolved in either 1.00 g of IBOA ($\rho = 0.986$ g/cm³) or 1.00 g of 2-EHA ($\rho = 0.885$ g/cm³) to prepare poly(IBOA) and poly(2-EHA), respectively. The poly(IBOA-co-2-EHA) copolymer was prepared by keeping the previous amounts of HDDA and Darocur constant and 0.60 g of IBOA and 0.40 g of 2-EHA were added. The different formulations expressed in mole percent are listed in Table 1.

The mixtures were mechanically stirred for 24 h before pouring into Teflon molds. The sample was exposed to UV light under nitrogen atmosphere for 30 min to achieve complete conversion of the monomers. As both IBOA and 2-EHA monomers are miscible at room temperature, no solvent was required to elaborate the networks. The irradiation process was carried out under nitrogen atmosphere ($P = 0.6$ bar) using Philips TL08 UV lamps with a wavelength of $\lambda = 365$ nm and an intensity $I_0 = 1.5$ mW/cm².

Infrared measurements

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed in an attenuated total reflection (ATR) mode using an Agilent technologies model Cary 650 spectrophotometer. IR spectra were collected before and after photo-polymerization. At least 16 scans were performed for each measurement with wavelength resolution of 4 cm⁻¹. The acquired spectra were recorded over the spectral range of 500–4000 cm⁻¹.

DSC measurements

The calorimetric studies were carried out using a differential scanning calorimetry (DSC) 8500 calorimeter from PerkinElmer Instruments, equipped with intra-cooler.

Table 1 Composition and designation of the homopolymers and the copolymer

Samples	IBOA (mol.%)	EHA (mol.%)	HDDA (mol.%)	Darocur (mol.%)
Poly(IBOA)	99.4	0.0	0.1	0.5
Poly(2-EHA)	0	99.4	0.1	0.5
Poly(IBOA-co-2-EHA)	56.7	42.7	0.1	0.5

The DSC equipment was calibrated using indium as standard. Heating and cooling rates of 10 °C/min were applied over the temperature range from −80 to +80 °C under nitrogen flow for three times. Measurements of the different thermal properties were always recorded during the second temperature cycle as the first cycle (heating-cooling) just eliminates the thermal history of the material. The glass transition temperatures (T_g) were determined from the inflection points of the thermograms, and their values were given using a Pyris manager software.

Swelling investigations

The solvent uptake during the swelling process was determined by gravimetric method [15]. A transparent sample with a diameter of 3.0 cm and a thickness of 1.5 mm was therefore immersed in different solvents at 25°C. At given time, the swollen gel was removed from the solvent with absorbent paper to remove the excess and was then weighed on the balance (accuracy 0.1 mg). The process was performed within a maximum of 30 seconds to minimize errors. The sample was returned to the solution, and the procedure was repeated until swelling equilibrium was reached. The average value of three swelling experiments in each solvent for each sample was used. The swelling degree by weight (SD_t) was calculated according to Eq. 1.

$$SD_t = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \quad (1)$$

where w_0 represents the weight of the dried sample (initial state), and w_t stands for the weight of the swollen sample at a given immersing time t .

Equation 2, which is simple and useful, is used to determine the nature of the solvent diffusion in the gel (swollen copolymer) [22]:

$$\frac{SD_t}{SD_e} = kt^n \quad (2)$$

where SD_t and SD_e are the swelling degree by weight at time t and equilibrium, respectively. The constants « n » and « k » are characteristic of the solvent–copolymer system. The exponent « n » indicates the type of the diffusion of the solvent inside the copolymer network, and « k » is a function of polymer type and nature of the solvent molecule, related to both the diffusion parameters and the copolymer–solvent interactions. This equation is applied to the initial swelling data when values SD_t/SD_e are less than 0.6.

The swelling rate of the gels when the SD_t/SD_e values for the entire swelling time can be described with Schott's second-order swelling kinetics [23]. The equation is as follows:

$$\frac{dSD_t}{dt} = k'(SD_e - SD_t)^2 \quad (3)$$

k' represents the swelling rate coefficient. The integration of Eq. (3) between the limits $SD_t=0$ when $t=0$ and SD_t for t leads to:

$$\frac{1}{(SD_e - SD_t)} - \frac{1}{SD_e} = k't \quad (4)$$

Further linearization gives:

$$\frac{t}{SD_t} = \frac{1}{SD_e}t + \frac{1}{k'SD_e^2} \quad (5)$$

Here, k' is the swelling rate constant; and $k'SD_e^2$ is the initial swelling rate (r_0).

Results and discussion

The elaboration of cross-linked, poly(2-EHA), poly(IBOA) and poly(IBOA-co-2-EHA) was rationally designed by using their corresponding acrylic monomers, 2-EHA, IBOA and as crosslinker HDDA in the presence of the photoinitiator Darocur.

A low crosslinking density was intentionally targeted to allow a large solvent diffusion into the matrix. Indeed, it was assumed that the swelling process would be driven by hydrophobic interactions between the solvent and the polymer network. This assumption was supported by previous experimental results from our group [18]. In an attempt to visualize the polymer network and its subsequent interaction with the solvent, an energy-minimized computer-generated 3D representation model of 40 poly(2-EHA) and poly(IBOA) units is illustrated in Fig. 2. Salient features supporting our assumption are retrieved from Fig. 2. The polar ester groups of the main polymer backbone are deeply enfolded within the network making access or any dipolar interaction of polar molecules hardly possible. Hydrophobic pendant groups thus surround the polar groups. In addition, all the pendant groups present in the three polymer networks are hydrophobic in nature and extend toward the external surface of the network. This is particularly important to consider, as our materials were prepared by a bulk polymerization mode and hence one can easily imagine that it tends to obtain a polymer network where hydrophobic groups are oriented toward the external surface in order to minimize the interfacial surface energy.

Regardless of the free volume available in all polymer networks and the conformational distortions of the pendant groups, it appears from Fig. 2 that swelling will occur preferentially in non-polar solvents. Among the solvents under investigation in this study and in their liquid state, toluene can be expected to be the best penetrating solvent owing to hydrophobic interactions with hexyl or isobornyl groups. Alcohols bearing a long hydrocarbon chain ($>C_4$) are considered hydrophobic since they barely dissolve in water even though they have a polar hydroxyl group. The size, composition and physico-chemical properties of this architecture will be crucial in the swelling process in terms of interaction, rate and diffusion in the free volume. Some thermodynamic and kinetic aspects of swelling will be investigated in the following.

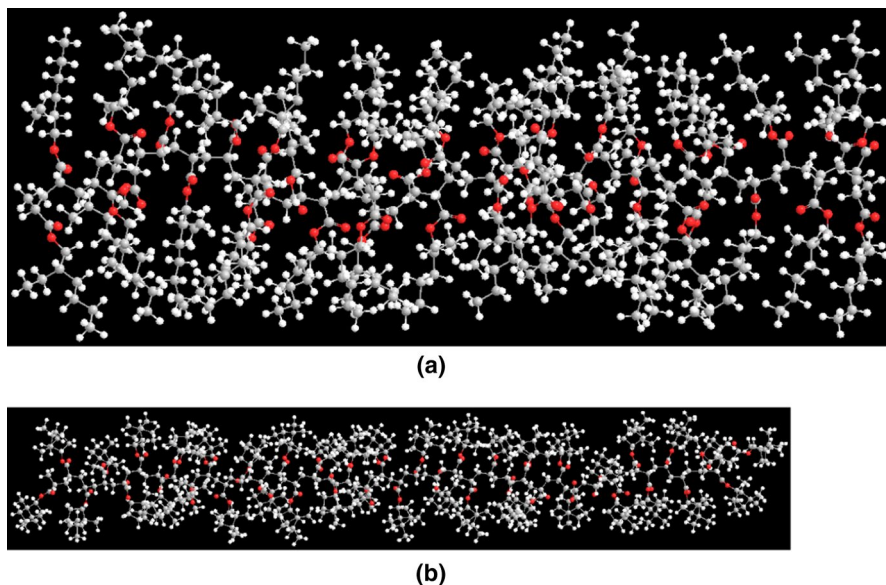


Fig. 2 Computer-generated and energy-minimized representation of 40 units: **a** poly(2-EHA) and **b** poly(IBOA), respectively. The ball and stick models were generated with Chem3D.16.0 software. (Oxygen atoms in red, carbon atoms in gray, hydrogen atoms in white)

FTIR analysis

The FTIR spectra ($750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) of the monomers 2-EHA, IBOA and the mixture IBOA/2-EHA and their corresponding polymers are shown in Fig. 3. Infrared spectra of monomers contain expected peaks, and the band observed around 1720 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of conjugated ester $\text{C}=\text{O}$; the bands observed around 1050 and 1200 cm^{-1} are attributed to the $\text{--CH}_2\text{--O}$ and acyl group (C--O) functions, respectively [24]. Medium bands between 1375 and 1400 cm^{-1} correspond to asymmetric and symmetric bending vibration of methyl group, and a characteristic band corresponding to the acrylic group ($\text{C}=\text{C}$) is observed at 810 cm^{-1} and 1635 cm^{-1} .

Photopolymerization of poly(IBOA), poly(2-EHA) and poly(IBOA-co-2-EHA) occurred in the presence of HDDA and Darocur upon UV exposure. The signal located at 810 cm^{-1} enabled to monitor polymerization/crosslinking processes and to evaluate monomer conversion. Indeed, this signal disappears when $\text{C}=\text{C}$ bonds have been consumed. To ensure complete conversion, the mixtures were exposed for 30 min to UV lights. Inserts a, b and c in Fig. 3 show the zoomed area of IR spectra between the wavelength of $750\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ for 2-EHA, IBOA/2-EHA mixture and IBOA, respectively. The estimated conversion was made by measuring the peak heights of the absorption band at 810 cm^{-1} before ($t=0$) and after UV exposure ($t=30\text{ min}$). The calculated conversions were approximately 97% for poly(2-EHA), 95% for poly(IBOA-co-2-EHA) and 93% for poly(IBOA) indicating an almost complete consumption of $\text{C}=\text{C}$ double bonds.

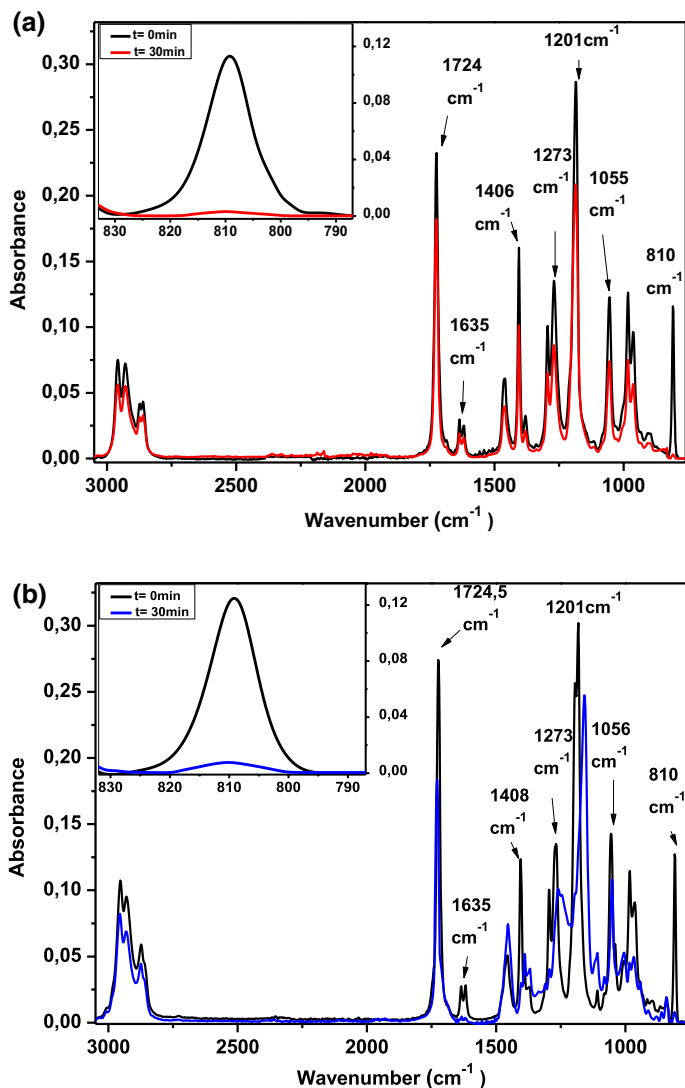


Fig. 3 Superposition of FTIR spectra before ($t=0$ min) and after irradiation ($t=30$ min) for: **a** poly(2-EHA), **b** poly(BOA-co-2-EHA), and **c** poly(BOA). The inserts show the reduction of C=C double bond before and after UV exposure

Thermal analysis

Representative DSC heat flow curves normalized by sample mass of poly(BOA), poly(2-EHA) and poly(BOA-co-2-EHA) are collected in Fig. 4. Pure poly(BOA) exhibits single glass transition temperature (T_g) at about 48 °C, whereas pure poly(2-EHA) is marked essentially by its very low glass transition temperature at – 66 °C (see Table 2) [25]. The difference in glass transition temperatures between

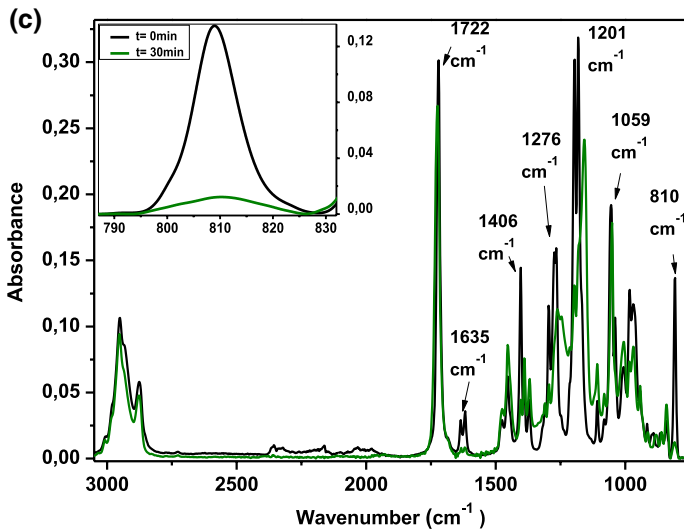


Fig. 3 (continued)

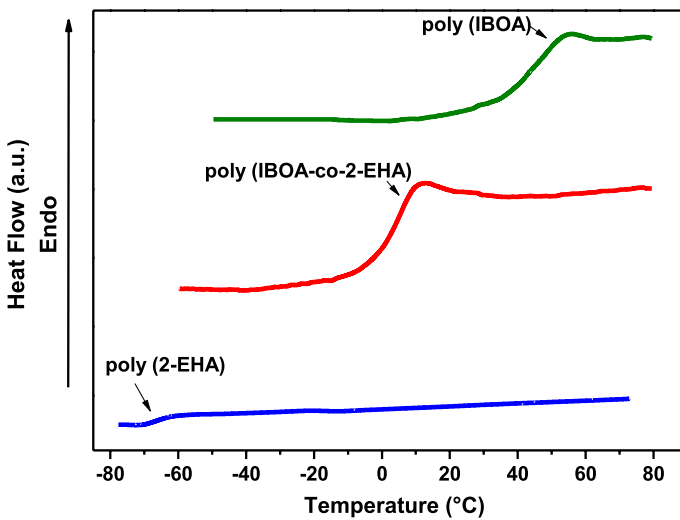


Fig. 4 DSC thermograms of the homopolymers: poly(BOA), poly(2-EHA) and poly(BOA-co-2-EHA)

Table 2 Glass transition data of the homopolymer and the copolymer

Sample	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
Poly(BOA)	48.00	0.155
Poly(BOA-co-2-EHA)	4.00	0.157
Poly(2-EHA)	-66.00	0.155

poly(BOA) and poly(2-EHA) is due to the chemical structures of the two homopolymers, BOA has rigid bicyclic structure and 2-EHA having flexible chain.

A single glass transition temperature between those of the corresponding homopolymers is also observed in the case of poly(BOA-co-2-EHA) ($T_g = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) indicating the formation of a random copolymer. These results were previously reported by Zeggai et al. [26] for poly(BOA-co-IsoBA), where they were able to lower the glass transition temperature of poly BOA from 46.3 to 45.2 $^{\circ}\text{C}$ by copolymerization with isobutyl acrylate (IsoBA), with a composition of (BOA/IsoBA = 4/1 weight ratio). Shojaei et al. [27] synthesized copolymers of acrylic acid AA and 2-EHA with different compositions, and the glass temperatures of the copolymers were between those of poly(AA) and poly(2-EHA) and decreased as the amount of 2-EHA monomer increased.

Swelling behavior

The swelling properties of poly(BOA-co-2-EHA) were determined by immersing it in several solvents. From the photos in Fig. 5, it can be seen that the swelling behavior in toluene is fast but not uniform, so the swelling process can be divided into three parts: From $t=0$ min to 5 min, the absorption takes place only at the edge, as the elastomer is rigid at the beginning of swelling and the contact with solvent progressively reduces its rigidity. From $t=10$ min to 15 min, a deformation is observed in the middle of the sample. It could be explained by the presence of a geometrical constraint due to the presence of the bicyclic structure of BOA in contact with the ring constituting toluene. In this case, the shape of the sample changes and the swelling is unidirectional. This inhomogeneity during swelling was observed by Tanaka [28, 29] and also confirmed by Dervaux et al. [30]. They found that when a gel sample (polyacrylamide) is immersed in a solvent (water), sharp folds quickly appear over the entire gel surface. As the solvent diffuses, the characteristic spacing between these folds increases with time until they finally disappear, i.e., when the gel surface becomes homogeneous. This corresponds to the last step shown at $t=30$ min where the absorption is uniform in all directions. At equilibrium, the gel becomes flat, flexible, and sensitive, by simple contact, it can be cut into small pieces after 24 h.

In the case of the alcoholic solvents, the diffusion of solvents molecules is uniform which is probably due to the duration of the swelling process (8 days), which allows the elastomeric chain to stretch slowly, and therefore, the solvent can diffuse in all directions without causing geometric stress or shape deformation. Photos of the first times of poly(BOA-co-2-EHA) in alcohols are not shown as no change was observed.

The swelling degree (SD_t) as function of time is shown in Fig. 6. The well-established order of swelling (toluene > heptan-1-ol > hexan-1-ol > pentan-1-ol > butan-1-ol > propan-1-ol > ethanol > methanol) can be clearly observed. The time needed to achieve the swelling equilibrium varies depending on the system: polymer/polar solvent (case of alcoholic solvents) and polymer/non-polar

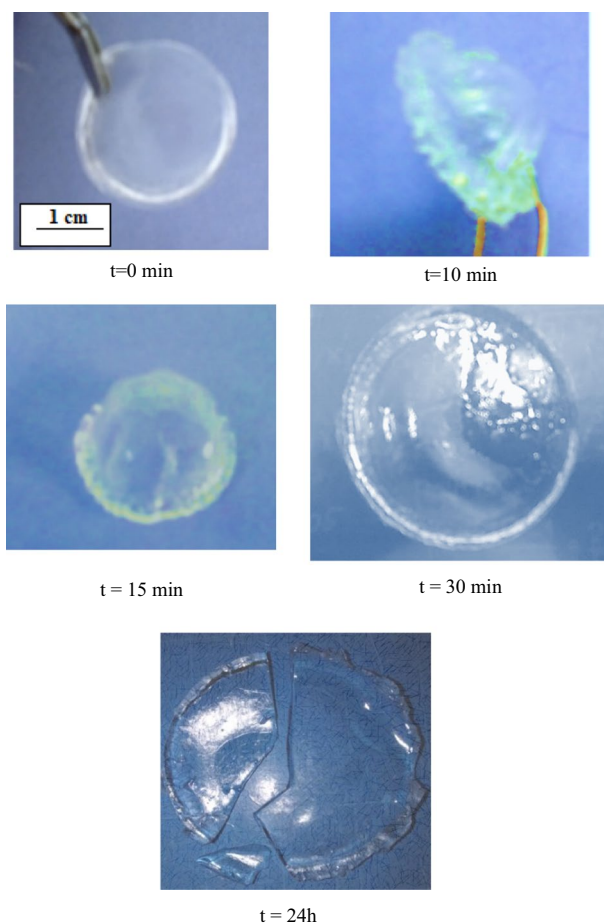


Fig. 5 Photos of poly(IBOA-co-2-EHA) swollen in toluene at different times

solvent (case of toluene). For example, toluene causes significant swelling, and the plateau is reached after 2 days, while for alcohols, it is reached after 8 days.

Compared to heptan-1-ol, hexan-1-ol and butan-1-ol, the amount of solvent inside the gel in the case of toluene is 2.2 times higher. Using methanol as solvent, almost no swelling could be observed. The low uptake of methanol could be attributed to its high polarity, which may limit its diffusion into non-polar copolymer. Conversely, non-polar toluene has an affinity for the copolymer.

In order to examine the effect of 2-EHA content in the copolymer on the swelling properties, only toluene and heptan-1-ol were tested. The swelling behavior of poly(IBOA-co-2-EHA) and its homopolymers is presented in Fig. 7, which shows that the swelling degree of the copolymer is between that of poly(IBOA) and poly(2-EHA) for toluene and heptan-1-ol. In both solvents, poly(IBOA) is the least swollen.

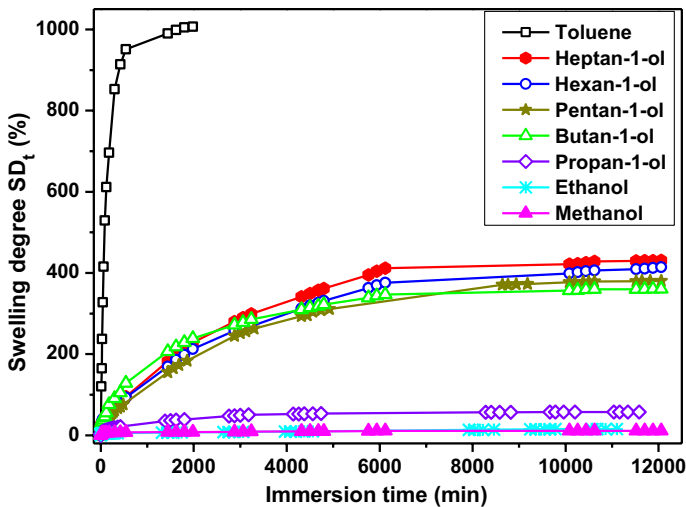


Fig. 6 Swelling behavior of poly(IBOA-co-2-EHA) as function of immersion time for different solvents à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

These results are explained by the fact that the addition of 2-EHA increases the viscosity of the copolymer thus producing a flexible network of macromolecular chains. This obviously leads to a rapid diffusion of toluene and heptan-1-ol into the copolymer ($T_g = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$), and consequently, the swelling rate increases compared to poly(IBOA). It was also noticed that the uptake masses of toluene and heptan-1-ol are 2 times higher in poly(IBOA-co-2-EHA) than in poly(IBOA). Moreover, the high rigidity of the poly(IBOA) network ($T_g = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$) also restricts the movement or relaxation of macromolecular chains in the matrix thus allowing slower diffusion of the solvent into the gels.

Swelling thermodynamics

Solubility parameter

Swelling behavior can also be predicted using the solubility parameters [31]. It has been found that the squared difference between polymer and solvent solubility parameters plays a key role in predicting the degree of swelling in pure solvents. Swelling is maximal when $(\delta_s - \delta_p)^2$ is equal to 0. It is therefore well known that there are several common features between the swelling behavior of a lightly crosslinked polymer in solvent and the dissolving of the linear polymer in solvent. A solvent that can dissolve a linear polymer could also swell the polymer network. Therefore, the swelling of copolymer networks would conform to the dissolution rules of linear copolymers or the Hildebrand equation [32]:

$$\Delta H_M / (V \varphi_s \varphi_{\text{cop}}) = (\delta_s - \delta_{\text{cop}})^2 \quad (6)$$

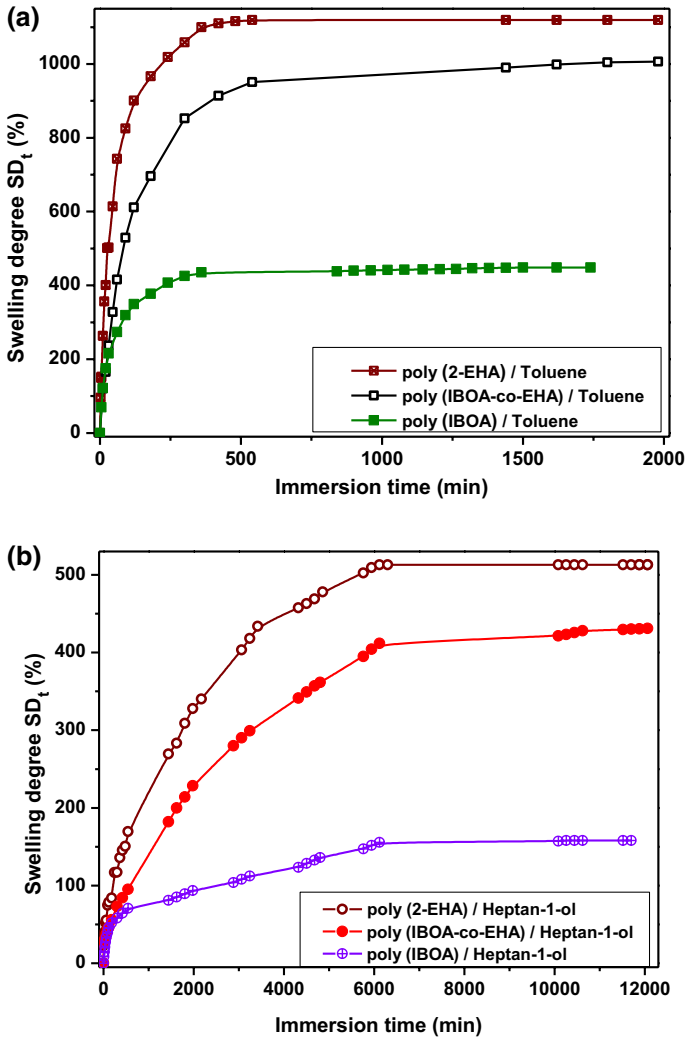


Fig. 7 Swelling behavior of poly(2-EHA), poly(BOA-co-2-EHA) and poly(BOA) as function of immersion time at $T=25^\circ\text{C}$ in **a** Toluene and **b** Heptan-1-ol

where ΔH_M is the enthalpy change when mixing polymer and solvent, V is the total volume of the solution, φ_s and φ_{cop} are the volume fractions for solvent and copolymer, and δ_s and δ_{cop} are the solubility parameters for solvent and copolymer. Using Eq. (6), the affinity between the solvent and the copolymer can be predicted if the solvent and polymer solubility parameters are close to each other.

The Hildebrand solubility parameters δ_s , δ_1 and δ_2 are those of the solvent, poly(BOA) and poly(2-EHA), respectively, and can be estimated according to Fedors' method [33] using Eq. (7).

$$\delta = \frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \quad (7)$$

where Δe_i and Δv_i are the additive atomic and group contribution for the energy of vaporization and molar volume, respectively. Hildebrand solubility parameters are estimated: $\delta_1 = 16.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ for poly(IBOA) and $\delta_2 = 19.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ for poly(2-EHA). The solubility parameter of the poly(IBOA-co-2-EHA) could be calculated from the following equation [34]:

$$\delta_{\text{cop}} = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 \quad (8)$$

where φ_1 (0.57) and φ_2 (0.43) are the volume fractions of IBOA and 2-EHA in the copolymer. The theoretical value is $\delta_{\text{cop}} = 17.3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. The calculated solubility parameters δ_s of all solvents according to Fedor's method are reported in Table 3. The higher solubility parameters of solvents led to lower swelling values. Thus, the greatest swelling is obtained in the presence of toluene ($\delta_s = 18.3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$), while the lowest one is obtained in the presence of methanol ($\delta_s = 28.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$). Furthermore, the estimated solubility parameter of copolymer $\delta_{\text{cop}} = 17.3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ is close to that of toluene indicating its high swelling in this solvent.

For the solvents used in this study, dispersion, polar and hydrogen bond parameters were also considered according to the Hansen method [35] (see Table 3).

A key observation from Table 3 is that the seven alcohols have similar dispersion values (though that of methanol is slightly lower), but that polar and hydrogen bonding parameters decrease with increasing chain length. The latter has the effect of reducing the strength of polarity and hydrogen bonding. Pentan-1-ol and hexan-1-ol differ from the linear alcohols in having a slightly higher polar solubility parameter. In the series of alcohols, methanol has higher value of δ_h and δ_p and is therefore the most polar solvent. Conversely, toluene is non-polar due to its low polarity and hydrogen bonding values.

Another observation deduced from Fig. 6 is that the swelling of poly(IBOA-co-2-EHA) increases with the chain length of alcohols. This effect is attributed to the

Table 3 Solubility parameters of solvent calculated according to Hildebrand and Hansen methods

Solvents	Hildebrand solubility parameters $\delta_s \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	Hansen solubility parameters		
		$\delta_d \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_p \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
Methanol	28.2	15.1	12.3	22.3
Ethanol	25.9	15.8	8.8	19.4
Propan-1-ol	24.2	16.0	6.8	17.4
Butan-1-ol	23.2	16.0	5.7	15.8
Pentan-1-ol	22.5	15.9	5.9	13.9
Hexan-1-ol	21.9	15.9	5.8	12.5
Heptan-1-ol	21.4	16.0	5.3	11.7
Toluene	18.7	18.0	1.4	2.0

decrease in polarity and hydrogen bonding. Toluene, which has the lowest polarity and hydrogen bonding, gave the highest swelling of the copolymer. These swelling results are consistent with the predicted solubility.

Copolymer–solvent interaction parameter

Swelling equilibrium studies were also developed to evaluate the interaction parameter between the copolymer and solvent. For this, the classical Flory–Huggins theory was considered as it has been proven to be a valid theory for many copolymer–solvent systems, especially for elastomeric materials swollen by good solvents [36]. The starting point is Eq. (9), which gives solvent activity in a copolymer at equilibrium in the case of a binary (copolymer/solvent) system.

$$\ln a_s = \ln \varphi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_{\text{cop}}}\right) \varphi_{\text{cop}} + \chi_{\text{scop}} \varphi_{\text{cop}}^2 \quad (9)$$

where a_s : denoted the solvent activity, φ_s and φ_{cop} are volume fractions of solvent and copolymer, V_s and V_{cop} are molar volumes of solvent and copolymer, and χ_{scop} is the Flory–Huggins interaction parameter. The volume fraction must satisfy the balance $\varphi_s + \varphi_{\text{cop}} = 1$. The copolymer volume fractions were calculated from the equilibrium swelling of the copolymer in different solvents. Assuming that $V_{\text{cop}} \gg V_s$ and $a_s = 1$ based on swelling a copolymer in pure solvent [37], the copolymer–solvent interaction parameter χ_{scop} can be obtained using Eq. (10).

$$\chi_{\text{scop}} = -\frac{\ln \varphi_s + \varphi_{\text{cop}}}{\varphi_{\text{cop}}^2} \quad (10)$$

The χ_{scop} parameter can be used to determine qualitatively whether or not the liquid is a non-solvent ($\chi_{\text{scop}} > 1$), a solvent or plasticizer ($0.5 < \chi_{\text{scop}} < 1$) or a good solvent ($\chi_{\text{scop}} \leq 0.5$) [38].

The Flory–Huggins interaction parameter χ can also be calculated using regular solution theory, shown in Eq. (11) [39, 40]:

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_{\text{cop}} - \delta_s)^2 \quad (11)$$

The solvent volume fraction φ_s and copolymer–solvent interaction χ_{scop} for different solvents at equilibrium are presented in Table 4. The trend shows that the highest φ_s is obtained with the most swollen copolymer because it contains a large amount of solvent. In this case, the solvent volume fraction of toluene is 0.911 and that of methanol is 0.114. Considering the alcohols series, the solvent volume fraction increases from methanol to butan-1-ol and changes slightly from pentan-1-ol to heptan-1-ol.

On the other hand, the lowest interaction parameter is 0.53 for toluene and the highest interaction parameter is 1.64 for methanol. In general, the interaction parameter increases with increasing solubility parameters of pure solvents. These results are in agreement with the swelling results for these solvents and indicate that the

Table 4 Density, molar volume and volume fraction of solvent and Flory–Huggins parameter interaction

Solvents	Density (g/cm ³)	V_s (cm ³ /mol)	φ_s	χ_{scop}	χ
Methanol	0.791	40.7	0.114	1.64	2.29
Ethanol	0.789	58.6	0.138	1.51	2.09
Propan-1-ol	0.804	75.1	0.381	0.90	1.78
Butan-1-ol	0.810	91.5	0.779	0.61	1.62
Pentan-1-ol	0.811	108.6	0.803	0.60	1.52
Hexan-1-ol	0.814	124.6	0.810	0.60	1.40
Heptan-1-ol	0.822	141.7	0.807	0.60	1.30
Toluene	0.865	106.8	0.911	0.53	0.42

higher the swelling degree, the lower the interaction parameter. The results also show that the value of interaction parameters could be used to identify the compatibility between polymer and solvent as well as δ_p and δ_h .

In addition, the Flory–Huggins interaction parameters χ calculated according to regular solution theory are high compared to those determined from the swelling study (χ_{scop}). It can be deduced that the copolymer–solvent interaction becomes increasingly favorable when the poly(IBOA-co-2-EHA) is swollen by alcohols. Bae et al. [41] have experimentally shown that this interaction varies with polymer–solvent concentration. However, for toluene, a slight increase ($\chi > \chi_{scop}$) is noted; this could be due to the presence of phenyl in contact with the bicyclic structure of IBOA.

Figure 8 displays the swelling degree of the copolymer immersed in different solvents and the interaction parameter as function of solvent solubility parameter, at $T=25^\circ\text{C}$. The results show that solvents with higher solubility parameters

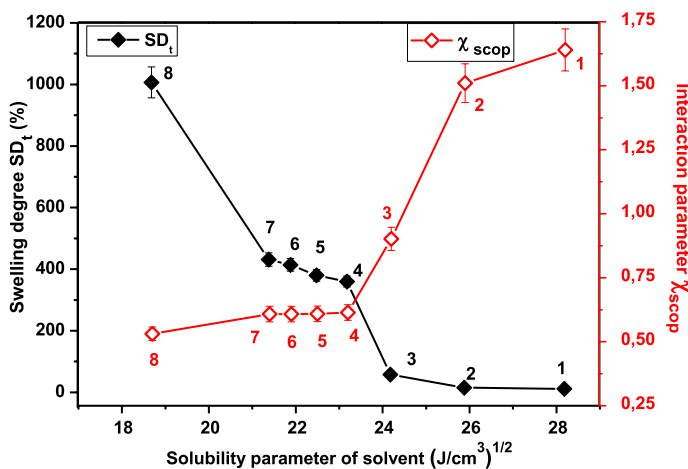


Fig. 8 Swelling degree (left) and poly(IBOA-co-2-EHA) / solvent interaction parameter (right) versus solubility parameters of pure solvents. (1: Methanol, 2: Ethanol, 3: Propan-1-ol, 4: Butan-1-ol, 5: Pentan-1-ol, 6: Hexan-1-ol, 7: Heptan-1-ol and 8: Toluene)

produce lower swelling values, which means that as the solvent solubility parameters increase, the interactions with the copolymer become less favorable.

On the other hand, the interaction copolymer–solvent parameter χ_{scop} decreases when solvent solubility parameters decrease. The closer the value of χ_{scop} is near to 0.5, the better the solvent quality. Hence, toluene interaction with copolymer is the highest, followed by heptan-1-ol, hexan-1-ol, pentan-1-ol, butan-1-ol, propan-1-ol, ethanol and methanol. Unfavorable interactions between methanol molecule and copolymer can have significant energetic contributions to the mixing process, resulting in low concentration within the copolymer. As suggested previously, this large difference may be related to the fact that methanol is polar.

To better understand the effect of the nature of the solvent on the swelling behavior, Fig. 9 shows photos of the swollen copolymer only in methanol ($\chi_{\text{scop}} > 1$) and heptan-1-ol ($\chi_{\text{scop}} < 1$) after one week. At equilibrium, opacity was clearly observed when the material was soaked in methanol, while in heptan-1-ol, it was optically transparent. These observations suggest that methanol molecules accentuate solvent clustering in copolymer.

Indeed alcohols have ability to form multiple hydrogen bond through their hydroxyl groups and therefore form clusters in contact with hydrophobic polymers. Clustering occurs when solvent molecules have strong affinity to each other compared to the solvent–polymer affinity. The solvent–solvent affinity decreases with the increase in carbon chain in alcohols showing a greater swelling with poly(BOA-co-2-EHA). Favre et al. [42] highlighted, using FTIR-ATR, the formation of methanol clusters in contact with hydrophobic polymers like PDMS.

From the above analysis, it can be concluded that the highest swelling degree was obtained when the solvent solubility parameter is close to that of the poly(BOA-co-2-EHA), i.e., the difference in the interaction parameter between the solvent and the polymer is lower. Consequently, the value of the copolymer solubility parameter can be predicted by experiment. Furthermore, methanol and ethanol are more likely to form solvent clusters in the copolymer than the others alcohols.

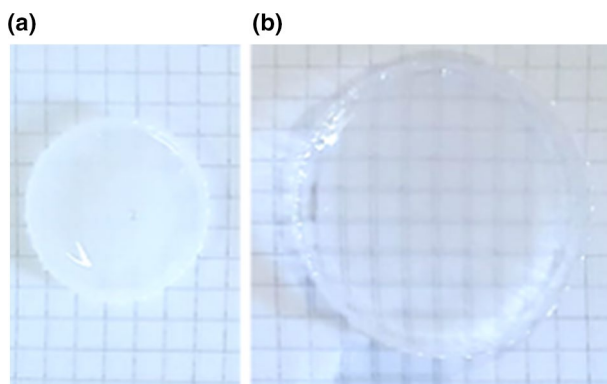


Fig. 9 Photos of copolymer swollen at $T=25$ °C in **a** Methanol and **b** Heptan-1-ol

Swelling kinetics

The rate of solvent uptake by a polymer can be limited by two different processes: the diffusion rate of the solvent in the polymer and the relaxation of the polymer chains. These relaxations are a direct result of the solvent-induced swelling of the material. These two processes can be superimposed and therefore lead to multiple theoretical swelling curves [43]. Since the diffusion of organic matter cannot control the whole swelling process, the interpretation of mechanism for the first swelling time was then provided by the Fick's model, whereas the overall kinetics of a hydrogel, involving long swelling periods, may be described with Schott's second-order swelling kinetics.

Initial swelling

Based on Eq. (2), the n and k values were calculated from the slopes and intercepts of the plot $\ln SD_t/SD_e$ versus $\ln t$ for the results shown in Figure 6, for swelling of poly(BOA-co-2-EHA) in different solvents at 25 °C, and reported in Table 5. It was observed that the nature of solvent shifts the mechanism from diffusion control to non-Fickian mechanism. Indeed, values of n ranging from 0.25 to 0.46 were noted for alcohols, while the value of n was higher than 0.5 for toluene. Indeed, the Fickian diffusion indicates that the diffusion rate of alcohols in the gel is lower than the relaxation rate of the polymer chain, so n close to 0.45 signifies a Fickian process [44]. However, methanol and ethanol have lower n (< 0.45), but these cases are still considered as Fickian diffusion, so it is referred to as less Fickian diffusion. As mentioned in previous studies [45] for dihydroxypropyl methacrylate hydrogel, n can reach a value as low as 0.32, and for an interpenetrating polymer network comprising hydrophilic and hydrophobic chains, n can even reach a lower value of 0.18 [46]. On the other hand, non-Fickian diffusion of toluene occurs when the diffusion and relaxation rates are comparable and gel swelling is controlled by both solvent diffusion within the copolymer matrix and relaxation of copolymer chains. In the alcohol series, the value of k tends to decrease from methanol to butan-1-ol but is almost constant up to heptan-1-ol. Furthermore, the coefficients of determination (R^2) shift away from linearity indicating that the diffusion was not the only rate-limiting step, but that other processes control the swelling rate [47]. The solvent diffusion coefficient in gels (D) can also be discussed; it can be determined by many methods, one of which is the short-time approximation method, which is the most commonly applied. This method is only used for the first 60% of swelling, during which the polymer thickness basically remains constant. D can be calculated using Eq. (12) [48]:

$$\frac{SD_t}{SD_e} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{d^2}} \quad (12)$$

where d is the thickness of the gel. Based on the linear relationship between SD_t and $t^{1/2}$, the values of D were calculated from the slopes θ of these lines. Thus, D can be calculated from (13) by rearranging Eq. (12).

Table 5 Diffusion parameter of poly(BOA-co-2-EHA) in polar and non-polar solvents

Solvents	Methanol	Ethanol	Propan-1-ol	Butan-1-ol	Pentan-1-ol	Hexan-1-ol	Heptan-1-ol	Toluene
n	0.27	0.25	0.38	0.46	0.46	0.42	0.44	0.65
k	0.138	0.108	0.035	0.019	0.012	0.018	0.015	0.025
R^2	0.958	0.981	0.999	0.985	0.971	0.959	0.961	0.991
D ($\times 10^{-6}$ cm ² /min)	2.74	2.04	1.15	0.98	0.54	0.52	0.58	11.9

$$D = \pi \left(\frac{d\theta}{4SD_e} \right)^2 \quad (13)$$

The D values are also listed in Table 5. As expected, low molecular weight molecules show significantly higher diffusion coefficients than high molecular weight alcohols. The diffusion parameter decreases from methanol to pentan-1-ol and remains constant up to heptan-1-ol.

The swelling behavior of poly(BOA-co-2-EHA) in alcohols as presented in Figure 6 could be easily explained by the fact that from methanol to heptan-1-ol, the increase in polymer-alcohol chemical affinity, which favors diffusion, is sufficient to compensate for the corresponding increase in stereochemical hindrance, which unfavors diffusion, involved in the diffusion of the longer solvent chains. This supports similar experiments observed on the diffusion of linear alcohols in amorphous polystyrene [49].

However, the non-polar solvent (toluene) has a very high D value compared to alcohols. This peculiar diffusion behavior is certainly related to the high swelling of poly(BOA-co-2-EHA) in toluene.

Extensive swelling

Two kinetic models, commonly used in the literature, were applied to kinetic experimental data in order to study the behavior of solid–liquid phases. These models are the Berens–Hopfenberg first order and the Schott second-order equations. The validity of each model can be checked from the linear plot. To find the order of kinetics, the Berens–Hopfenberg equation was first tested, but straight lines could not be obtained (results not shown). For the Berens–Hopfenberg plots, the coefficients of determination varied from 0.952 for toluene to 0.759 for heptan-1-ol. The inapplicability of the Berens–Hopfenberg equation to describe the swelling kinetics of organic solvents using a methacrylic copolymer was also observed in a previous work [50]. It was reported that, after a short period, the experimental data deviated considerably from linearity. (The model did not fit the data well for the whole contact time range.) The pseudo-second-order model involving long period, proposed by Schott, was very efficient in correlating the experimental data for swelling kinetics as shown in Figure 10. The rate parameters k' and the degree of equilibrium swelling SD_e can be directly obtained from the intercept and slope of the plot of t/SD_e versus t . Very good straight lines were obtained for the different solvents, indicating that this kinetic model suggests that the swelling rate of the polymer matrix is controlled by solvent diffusion and polymer chain relaxation. Furthermore, coefficient of determination (R^2) in Table 6 is higher than 0.98. The SD_e calculated from the slope of the straight lines is also in good agreement with the experimental swelling degree as displayed in Table 6. It can be noticed that the relative error between theoretical and experimental value is lower for methanol (1.8%), ethanol (0.7%), propan-1-ol (3.4%) and toluene (2.8%), whereas it is higher for butan-1-ol (6%), pentan-1-ol (9%), hexan-1-ol (9.9%) and heptan-1-ol (10%). This may be due to the fact

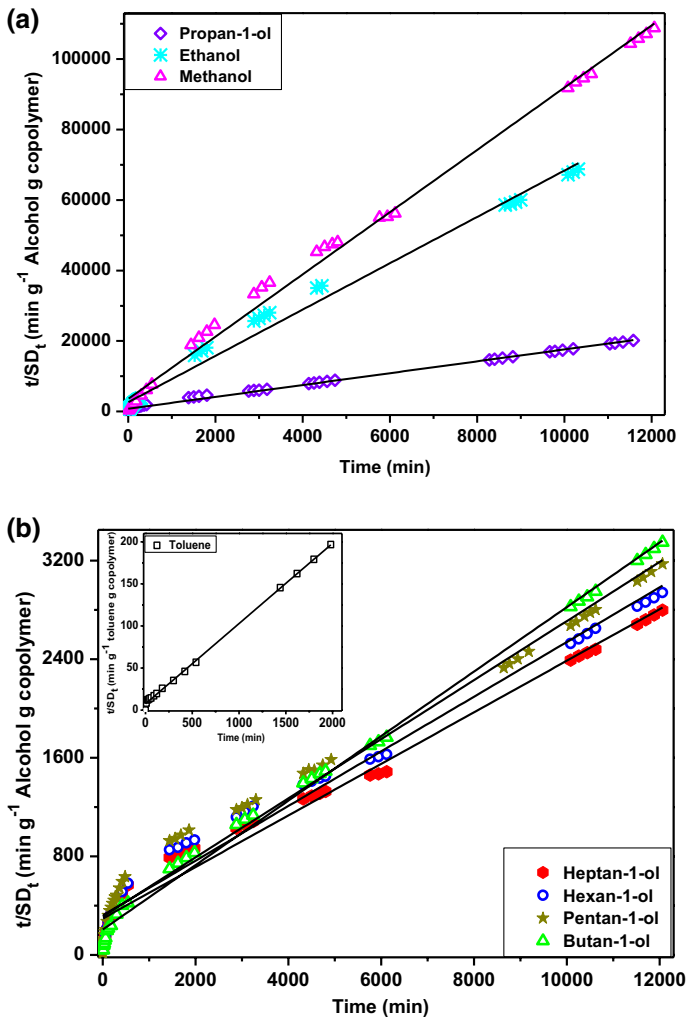


Fig. 10 Second-order kinetics plots for poly(IBOA-co-2-EHA) swollen in different solvents, at 25 °C

that the copolymer needs to be soaked in solvents for more than a week to reach equilibrium, while for methanol, ethanol, propan-1-ol and toluene, one day was sufficient. In the alcohol series, the value of k' tends to decrease drastically from methanol to butan-1-ol but is almost constant up to heptan-1-ol. It can be concluded that methanol has fast diffusion at the early stage in the copolymer. The value of k' is higher for toluene than butan-1-ol suggesting a larger affinity of toluene with the copolymer compared to butan-1-ol.

Table 6 Swelling kinetic parameters of poly(BOA-co-2-EHA) in alcohols

Alcohols	Experimental SD_e (g solvent/g copolymer)	k' ($\times 10^{-4}$ g copolymer/g solvent min)	Calculated SD_e (g solvent/g copolymer)	R^2
Methanol	0.111	217	0.113	0.995
Ethanol	0.150	75.07	0.151	0.942
Propan-1-ol	0.575	35.69	0.595	0.996
Butan-1-ol	3.601	3.33	3.820	0.995
Pentan-1-ol	3.800	1.84	4.170	0.977
Hexan-1-ol	4.100	1.53	4.509	0.980
Heptan-1-ol	4.310	1.48	4.77	0.983
Toluene	10.68	8.39	10.98	0.999

Conclusions

This paper focuses on the development of a novel copolymer system by free radical polymerization of IBOA and 2-EHA. Structural analysis, thermal properties and swelling behavior in a series of organic solvents were studied. The degree of conversion of poly(BOA-co-2-EHA) was improved compared to its homopolymer poly(BOA), and the appearance of a single T_g confirms the homogeneous character of the resulting random copolymer. This glass transition temperature was considerably lower than that of poly(BOA).

Swelling studies of poly(BOA-co-2-EHA) in toluene show a typical behavior with a high degree of swelling compared to alcoholic solvents.

A clear correlation between the swelling degree and the solubility parameter was found: the higher the differences between the solvent and copolymer solubility parameters, the lower the degree of swelling of poly(BOA-co-2-EHA). Indeed, methanol showed the lowest swelling within the copolymer as well as the highest Flory–Huggins parameter, meaning that the copolymer is selective toward this component. Furthermore, the diffusion process of alcohols follows the Fickian diffusion law, while toluene shows an anomalous diffusion.

The first-order kinetic model was not suitable to describe the swelling process, but the second-order kinetic equation can describe it very well. The swelling rate of the polymer matrix is controlled by solvent diffusion and relaxation of the polymer chains.

Acknowledgments This report has been accomplished in the framework of an international research program. The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS), the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) of Algeria, the University of Tlemcen in Algeria, the CNRS, and the University of Lille—Sciences and Technologies/France.

Declarations

Competing interest The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Wei C et al (2018) The kinetics of the polyacrylic superabsorbent polymers swelling in microalgae suspension to concentrate cells density. *Bioresour Technol* 249:713–719. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.066>
2. Zhang S-X et al (2017) Determination of the swelling behavior of superabsorbent polymers by a tracer-assisted on-line spectroscopic measurement. *Polym Test* 62:110–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.020>
3. Basta AH, Lotfy VF, Eldewany C (2021) Comparison of copper-crosslinked carboxymethyl cellulose versus biopolymer-based hydrogels for controlled release of fertilizer. *Polym Plast Technol Mater* 60(17):1884–1897. <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.1934017>
4. Ni C, X.-X., Zhu, (2004) Synthesis and swelling behavior of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate. *Euro J Polym* 40(6):1075–1080. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.12.017>
5. Freeman B, Yampolskii Y, Pinnau I (2006) *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Wiley, New York
6. Vieth WR (1991) *Diffusion in and through polymers: principles and applications*. Hanser, München
7. Neogi P (1996) *Diffusion in polymers*. Marcel Dekkers Inc, New York
8. Zemzem M, Vinches L, Hallé S (2021) Molecular sorption and diffusion of organic solvents through maleated rubber/layered silicate nanocomposites. *J Elastomers Plast*. <https://doi.org/10.1177/00952443211006162>
9. Yin Y, Yang Y, Xu H (2002) Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery. *J Appl Polym Sci* 83(13):2835–2842. <https://doi.org/10.1002/app.10259>
10. Li Y et al (2022) Preparation of pH-responsive cellulose nanofibril/sodium alginate based hydrogels for drug release. *J Appl Polym Sci* 139(7):51647. <https://doi.org/10.1002/app.51647>
11. Liu M et al (2019) Ionic liquids as an effective additive for improving the solubility and rheological properties of hydrophobic associating polymers. *J Mol Liquids* 296:111833. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111833>
12. Karadağ E et al (2021) Swelling equilibria of novel propenamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/guar gum/clinoptilolite biohybrid hydrogels and application as a sorbent for BV1 removal. *Polym Bull* 78(7):3625–3649. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03285-2>
13. Igarashi S et al (2006) Swelling signals of polymer films measured by a combination of micromechanical cantilever sensor and surface plasmon resonance spectroscopy. *Sens Actuators B Chem* 117(1):43–49. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.11.001>
14. Tillman ES, Lewis NS (2003) Mechanism of enhanced sensitivity of linear poly(ethylenimine)-carbon black composite detectors to carboxylic acid vapors. *Sens Actuators B Chem* 96(1–2):329–342. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00567-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00567-7)
15. Liu J, Zheng X, Tang K (2013) Study on the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films. *Rev Adv Mater Sci* 33(5):452–458
16. Lee JN, Park C, Whitesides GM (2003) Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal Chem* 75(23):6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>
17. Cocchi G, De Angelis MG, Doghieri F (2015) Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: I. Experimental data on pure organic components and vegetable oil. *J Membr Sci* 492:600–611. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.063>
18. Bedjaoui S et al (2020) Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: experimental and modeling aspects. *J Mol Liquids* 320:114459. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114459>
19. Bye KP et al (2019) Pure and mixed fluid sorption and transport in Celazole® polybenzimidazole: effect of plasticization. *J Membr Sci* 580:235–247. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.031>
20. Odian G (1991) *Principles of polymerization*, 3rd edn. New York, Wiley
21. Bouchikhi N et al (2019) Photo-curing kinetics of hydroxyethyl acrylate (HEA): synergetic effect of dye/amine photoinitiator systems. *Int J Ind Chem*. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-00197-7>
22. Peppas NA, Franson NM (1983) The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. *J Polym Sci: Polym Phys Edition* 21(6):983–997. <https://doi.org/10.1002/pol.1983.180210614>

23. Rudzinski W, Plazinski W (2009) On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption* 15(2):181–192. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9167-8>
24. Chatzi EG et al (1997) Infrared spectra and compositional analysis of styrene/2-ethylhexyl acrylate copolymers. *Macromol Chem Phys* 198(8):2409–2420. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980805>
25. Boudraa K, Bouchaour T, Maschke U (2020) Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments. *J Therm Anal Calorim* 140(4):1845–1857. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08898-y>
26. Zeggai N et al (2018) Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak–Negami models. *Polym Test* 72:432–438. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.038>
27. Shojaei AH, Paulson J, Honary S (2000) Evaluation of poly(acrylic acid-co-ethylhexyl acrylate) films for mucoadhesive transbuccal drug delivery: factors affecting the force of mucoadhesion. *J Control Rel* 67(2–3):223–232. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(00\)00216-9](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(00)00216-9)
28. Tanaka T (1986) Kinetics of phase transition in polymer gels. *Physica A* 140(1–2):261–268. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(86\)90230-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(86)90230-X)
29. Tanaka T et al (1987) Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature* 325(6107):796–798. <https://doi.org/10.1038/325796a0>
30. Dervaux J, Amar MB (2012) Mechanical instabilities of gels. *Annu Rev Condens Matter Phys* 3(1):311–332. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140436>
31. Burke J (1984) Solubility parameters: theory and application
32. Barton A (2013) CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. New York. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>
33. Fedors RF (1974) A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym Eng Sci* 14(2):147–154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>
34. Şen M, Güven O (1998) Determination of solubility parameter of poly(*N*-vinyl 2-pyrrolidone/ethylene glycol dimethacrylate) gels by swelling measurements. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 36(2):213–219. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)10990488\(19980130\)36:2%3C213::AID-POLB2%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)10990488(19980130)36:2%3C213::AID-POLB2%3E3.0.CO;2-S)
35. Hansen CM (2007) Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
36. TrongáNguyen Q (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1—validity and limitations of Flory–Huggins and related theories. *J Chem Soc Faraday Trans* 89(24):4339–4346. <https://doi.org/10.1039/FT9938904339>
37. Ferrell WH, Kushner DI, Hickner MA (2017) Investigation of polymer–solvent interactions in poly(styrene sulfonate) thin films. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 55(18):1365–1372. <https://doi.org/10.1002/polb.24383>
38. Sudduth RD (2013) A review of the similarities and differences between five different polymer–solvent interaction coefficients. *Pigment Resin Technol*. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2012-0042>
39. Scott RL, Magat M (1949) Thermodynamics of high-polymer solutions. III. Swelling of cross-linked rubber. *J Polym Sci* 4(5):555–571. <https://doi.org/10.1002/pol.1949.120040502>
40. Blanks RF, Prausnitz J (1964) Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. *Ind Eng Chem Fundam* 3(1):1–8. <https://doi.org/10.1021/i160009a001>
41. Bae Y et al (1993) Representation of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria for binary systems containing polymers: applicability of an extended Flory–Huggins equation. *J Appl Polym Sci* 47(7):1193–1206. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070470707>
42. Favre E, Clément R, Nguyen QT, Schaezel P, Néel J (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 2—Development of a new approach based on a clustering hypothesis for associated solvents. *J Chem Soc Faraday Trans* 89(24):4347–4353. <https://doi.org/10.1039/FT9938904347>
43. Kappert EJ et al (2019) Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: a comprehensive dataset. *J Membr Sci* 569:177–199. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.059>
44. Chilin C, Metters A (2006) Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modelling. *Adv Drug Deliv Rev* 58:1379–1408. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.004>
45. Wang C et al (2008) Synthesis and performance of novel hydrogels coatings for implantable glucose sensors. *Biomacromol* 9(2):561–567. <https://doi.org/10.1021/bm701102y>

46. Bajpai A, Bajpai J, Shukla S (2002) Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains. *React Funct Polym* 50(1):9–21. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00085-2)
47. Crini G (2008) Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes Pigm* 77(2):415–426. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.07.001>
48. Aminabhavi TM, Khinnavar RS (1993) Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes: 10. Polyurethane, nitrile-butadiene rubber and epichlorohydrin versus aliphatic alcohols (C1–C5). *Polymer* 34(5):1006–1018. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90222-V](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90222-V)
49. Bernardo G (2013) Diffusivity of alcohols in amorphous polystyrene. *J Appl Polym Sci* 127(3):1803–1811. <https://doi.org/10.1002/app.37918>
50. Xu N, Xiao C (2011) Kinetics modeling and mechanism of organic matter absorption in functional fiber based on butyl methacrylate-hydroxyethyl methacrylate copolymer and low density polyethylene. *Polym Plast Technol Eng* 50(14):1496–1505. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.593084>

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

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Résumé

Ce travail porte sur une étude des propriétés thermiques afin de comprendre l'effet de l'insertion d'un monomère flexible dans une matrice polymère rigide sur les propriétés thermiques et les propriétés de gonflement. Après un passage en revue bibliographique sur les polymères, la méthode gravimétrique dans l'étude du comportement de gonflement des élastomères. Des copolymères statistiques ont été élaborés par photo polymérisation UV à partir des monomères acryliques : Isobornyle acrylate (IBOA) et 2-Ethylhexyle Acrylate (2-EHA) à différentes proportions. Ainsi ont été caractérisés par différentes techniques : spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrie (ATG) et par Pyrolyse-Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Les caractérisations ont montré que les copolymères sont plus stables en présence de 2-EHA.

L'étude du gonflement du poly (IBOA-co-2-EHA) a été réalisée par méthode gravimétrique, dans une série de solvants polaires (méthanol, éthanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol et THF) et des solvants isotropes non polaires (toluène). Les paramètres de solubilité, d'interaction et de diffusion qui influencent le gonflement du copolymère dans les solvants ont été calculés. Le degré de gonflement a augmenté avec la présence du 2-EHA dans le copolymère. De plus, le processus de diffusion des alcools suit la loi de diffusion Fickian, tandis que le THF et le toluène montrent une diffusion non fickien. Pendant toute la durée du gonflement, les résultats expérimentaux ont été bien corrélés avec la cinétique de diffusion de second ordre de Schott. L'étude de gonflement des copolymères par MOP dans les solvants nématiques telles que et le 5CB et 7CB, respectivement. En fonction de température a montré une affinité importante ainsi que la miscibilité pour le système : Copolymère/7CB.

Mots clés : Acrylate d'isobornyle, gonflement, solvant isotrope, diagramme de phase, modèle de Fick.

Abstract

This work concerns a study of the thermal properties in order to understand the effect of the insertion of a flexible monomer in a rigid polymer matrix on the thermal properties and the swelling properties. After a review of the literature on polymers, the gravimetric method in the study of the swelling behavior of elastomers. Random copolymers were produced by UV photopolymerization from acrylic monomers: Isobornyl acrylate (IBOA) and 2-Ethylhexyl Acrylate (2-EHA) in different proportions. Thus were characterized by different techniques: infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning analysis (DSC), thermogravimetry analysis (ATG) and by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The characterizations showed that the copolymers are more stable in the presence of 2-EHA.

The study of poly (IBOA-co-2-EHA) swelling was carried out by gravimetric method, in a series of polar solvents (methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol and THF) and non-polar isotropic solvents (toluene). The solubility, interaction and diffusion parameters which influence the swelling of the copolymer in solvents were calculated. The degree of swelling increased with the presence of 2-EHA in the copolymer. Moreover, the diffusion process of alcohols follows the Fickian diffusion law, while THF and toluene show non-Fickian diffusion. Throughout the duration of the swelling, the experimental results correlated well with Schott's second-order diffusion kinetics. The study of swelling of copolymers by MOP in nematic solvents such as 5CB and 7CB, respectively. As a function of temperature showed a significant affinity as well as miscibility for the system: Copolymer/7CB.

Keywords: Isobornyl acrylate, swelling, isotropic solvent, phase diagram, Fick model.

المخلص

يتعلق هذا العمل بدراسة الخصائص الحرارية من أجل فهم تأثير إدخال مونومر مرّن في مصفوفة بوليمر صلبة على الخصائص الحرارية وخصائص الانتفاخ. بعد مراجعة ببلوغرافية متعلقة بالبوليمرات و طريقة قياس الجاذبية في دراسة سلوك الانتفاخ. تم إنتاج البوليمرات العشوائية بواسطة البلمرة الضوئية للأشعة فوق البنفسجية من مونومرات الأكريليك: إيزوبورنيل أكريلات وإيثيل هكسيل أكريلات بنسب مختلفة. وهكذا اتسمت بتقنيات مختلفة: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وتحليل المسح التفاضلي، وتحليل قياس الوزن الحراري. أظهر التحليل أن البوليمرات المشتركة أكثر استقراراً في وجود إيثيل هكسيل أكريلات.

بطريقة قياس الجاذبية، في سلسلة من المذيبات القطبية (ميثانول، إيثانول، poly (IBOA-co-2-EHA) إجراء دراسة تورم بولي ومذيبات متناحرة غير قطبية (التولوين). تم حساب معاملات التوازن والتفاعل (THF، بروبانول، بيوتانول، بنتانول، هيكسانول، هيبتانول و الانتشار التي تؤثر على انتفاخ البوليمر المشترك في المذيبات. زيادة في درجة التورم بوجود إيثيل هكسيل أكريلات في البوليمر المشترك. علاوة على ذلك، فإن عملية انتشار الكحوليات تتبع قانون "انتشار فيك". بينما يُظهر والتولوين انتشاراً غير فيكي. لفترة طويلة، ارتبطت النتائج التجريبية بشكل جيد بحركية الانتشار من الدرجة الثانية لشوت. دراسة تورم البوليمرات المشتركة بواسطة المجهر الضوئي مستقطب في المذيبات نيماتيك بدلالة لدرجة الحرارة أظهرت تقارباً كبيراً بالإضافة إلى قابلية الامتزاج للنظام: كوبوليمر / 7 سي بي.

الكلمات المفتاحية: إيسوبورنيل أكريلات، انتفاخ، مذيب موحد الخواص، مخطط طور، نموذج فيك.