



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Physique

Par :

M^r BEDJAOUI Sofiane

Sur le thème

Etude du gonflement des polymères réticulés à base d'acrylates dans les alcools

Soutenue publiquement le 26/05/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r Tewfik BOUCHAOUR	Professeur	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
M ^{me} Latifa NEGADI	Professeure	UAB-Tlemcen, Algérie	Examinatrice
M ^{me} Majda RAHAL-SEKKAL	Professeure	Université de SBA	Examinatrice
M ^r Kamel Eddine BOUDRAA	Professeur	Université de Saida	Examinateur
M ^{me} Lamia -ALACHAHER- BEDJAOUI	Professeure	UAB-Tlemcen, Algérie	Directrice de thèse
M ^r Ulrich MASCHKE	Directeur de Recherche	UST- Lille1, France	Co-Directeur de thèse

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciement	II
Introduction générale	1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction	6
I-1 Polymères	6
1.1 Définition	6
1.2 Historique	7
1.3 Classement des polymères	8
1.4 Domaine d'utilisation	9
I-2 : Introduction aux gels Macromoléculaires	10
I-2-a Classification générale des gels	11
I-2.b - Gels physiques et gels chimiques	12
I-3 Les gels de polymères	15
I-4 : Rappel sur la structure des gels constitué d'un réseau polymère	17
I.5 Réseaux de polymères	18
I-6 Gonflement d'un réseau élastomère	19
I-7 Solubilité et paramètre de solubilité	21
I-7.1 Introduction	21
I-7.2 Définition de la solubilité	21
I-7.3 Mesure de la solubilité	22
I-7.4 Paramètre de solubilité d'Hildebrand	22
I-7.5 Le paramètre de solubilité d'Hansen	22
I-8 Etats de l'art	25
CHAPITRE II SYNTHESE ET METHODES DE CARACTERISATION DES RESEAUX ISOTROPE RPABU	
II-1 : Produits Chimiques	40
II-2 Matériels utilisés	42
II-3 Préparation des échantillons	43
II-4. Méthodes de caractérisation des réseaux isotropes étudiés	45
II-4.1 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	45
II-4.2 Analyse Thermogravimétrie (ATG)	49
II- 4.3 étude du gonflement par gravimétrie	50
II- 4.4 Caractérisation par Microscope Optique (MO)	51
CHAPITRE III ETUDE DU GONFLEMENT DES RPABU	
III- Etude et caractérisation par IR	62
III-1-1. Caractérisation des monomères	62
III-2 Etude du gonflement des réseaux RPABu par gravimétrie	63

III-3 : Etude du gonflement des réseaux isotrope RPABu sous microscopie optique (MP).	67
III-4 Paramètre de solubilité	71
III-5 Etude de l'interaction alcool-polymère	88
III- 6 Etude de la cinétique du gonflement	101
CHAPITRE IV ÉTUDE DU DEGONFLEMENT DES RPABU	
IV-1. Etude de dégonflement des réseau RPABu	137
IV-1-1 : Résultat de la gravimétrie	137
IV-1-2 : Résultat du MO	141
IV- 2 Etude de la cinétique du dégonflement des RPABu par gravimétrie	144
IV-3- Suivi de cinétique de dégonflement par ATG	148
IV-4- Suivi de cinétique de dégonflement par FTIR-ATR	151
Conclusion Générale	
Publication, communication et Projets de recherche	
	156
	160

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans la thématique « *Etude du gonflement des polymères réticulés à base d'acrylates dans les alcools* ». Il poursuit et complète les études déjà entreprises concernant l'élaboration et la caractérisation des réseaux de polymères réalisés et étudiés au sein de l'UMET à Lille. Ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux auparavant et en particulier dans le laboratoire de Lille [1], notamment ces dernières années au sein de notre laboratoire à Tlemcen [2].

Ce travail entre dans le cadre du projet PHC TASSILI 12MDU858 qui a eu lieu entre le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université de Tlemcen (Algérie) et l'Unité de Matériaux et Transformation (UMET) de Lille (UMR N°8009), Bâtiment C6, Université des Sciences et technologies de Lille 1 (France). Cette étude a été bénéficiée d'une bourse dans le cadre du programme national d'exception (PNE 2013-2015) afin de poursuivre des travaux déjà réalisés au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences de Tlemcen (Algérie).

La cinétique du gonflement d'un corps élastique est un problème fondamental en physique classique. Les gels, comprenant un réseau polymère élastique réticulé et un fluide qui remplit l'espace interstitiel du réseau, fournissent un excellent système pour étudier ce problème fondamental. [3-9]

Les propriétés de gonflement des réseaux poly (acrylate de n-butyle) (RPAbu) dans des solvants organiques ont été étudiées. Pour cela le monomère (Abu), l'agent réticulant difonctionnel di-acrylate d'hexane-diol (HDDA) et le photo-amorceur ont été mélangés dans des proportions bien définies et exposés sous irradiation ultra-violette (UV) afin d'obtenir des réseaux isotropes [10-13]. Ces derniers ont déjà fait l'objet d'étude par plusieurs auteurs, sauf que l'étude du gonflement des RPAbu dans des différents types de solvants alcool n'a jamais été traitée auparavant dans une étude approfondie.

Le but de ce travail est d'examiner d'une façon détaillée la cinétique de gonflement de RPAbu dans différents types de solvants alcooliques en variant la chaîne alkylique allant du méthanol à l'Heptanol. Ceci permettra de voir l'effet de cette série d'alcool sur le taux de gonflement qui est déterminé par la méthode gravimétrique et microscopique (MOP) en considérant l'état gonflé et l'état sec.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique du sujet. En premier lieu, nous présenterons les réseaux de polymères, puis nous introduirons le concept des hydrogels puis nous détaillerons par la suite les propriétés remarquables de tels matériaux. En second lieu, nous décrirons les paramètres permettant d'évaluer la miscibilité entre le solvant et la matrice polymère tels que le paramètre de solubilité de Fedors et Hansen.

Le second chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymère de type isotrope par une technique de photo polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés. Le but sera de présenter les différents matériaux précurseurs (monomères) et la technique pour préparer les réseaux de type n-ABu, ainsi que les différentes méthodes d'analyses et leurs principes qui ont servi à l'élaboration de notre étude.

Le troisième chapitre a été élaboré dans le but d'étudier le gonflement et le ces réseaux dans les solvants isotropes types alcools primaire et autres, et de déterminer le comportement de ces réseaux par différentes méthodes (Gravimétrie, MO, IR,...). L'exploitation des résultats de gonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction,...) ainsi qu' à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick aux résultats expérimentaux de gonflement de système polymère/solvant isotrope. Cette comparaison révèle qu'un tel modèle s'accorde bien ou pas avec l'expérience sur la base d'une modélisation de l'interaction alcool-polymère, dans ce but, un logiciel de modélisation moléculaire commercial (Spartan 16, Wavefunction Inc.) a été mis en œuvre afin d'illustrer la présence d'interactions entre des alcools primaires linéaires.

Le quatrième et dernier chapitre a été élaboré dans le but d'étudier le dégonflement de ces réseaux dans les solvants isotropes types alcools primaire et secondaire, et de déterminer le comportement de ces réseaux par différentes méthodes (Gravimétrie, ATG, FTIR, MOP). L'exploitation des résultats de dégonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction,...) afin de mieux aboutir à une compréhension plus détaillé sur le comportement de nos systèmes étudiés.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'achève par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule les différents travaux entrepris dans cette thèse. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

Références bibliographiques :

- [1] T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke. *Phase equilibrium of poly(n-butylacrylate) and nematic liquid crystals*, Liquid Crystals 27, **2000**, 413-420
- [2] N. Bouchiki, these de doctorat, université de Tlemcen, **2015**.
- [3] P. J. Flory, R. Rehner, J. Chem. Phys. **1943**, 11, 521.
- [4] F. Brochard, J. Phys. Paris **1979**, 40, 1049.
- [5] K. Dusek, *Responsive Gels: Volume transitions I & II*, Ed., Adv. Polym. Sci. **1993**, 109–110.
- [6] B. Erman, J. E. Mark, *Structure and Properties of Rubber-like Networks*, Oxford University Press, New York **1997**.
- [7] Z.-Y. Lu, R. Hentschke, Phys. Rev. E **2002**, 66,041803.
- [8] Y., Osaka, A. R. Khokhlov, “Polymer Gels and Networks”, Eds., Marcel Dekker, New York **2001**.
- [9] H. B. Bohidar, P. Dublin, Y. Osaka, “Polymer Gels: Fundamentals and Applications”, Eds. ASC Symposium Series Vol. 833, **2003**.
- [10] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Swelling of crosslinked poly acrylates in isotropic and anisotropic solvents*, J. Appl. Polym. Sci. 91, **2004**, 1-9.
- [11] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *swelling of poly (acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*, International Review of Physics 1 (5), **2007**, 345-349.
- [12] B.D. Yousef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Swelling behaviour of isotropic poly (n-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents*, Macromol. Symp. 273, **2008**, 66-72.
- [13] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, J. Appl. Polym. Sci., **2004**, 91, 1.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les polymères sont de grosses molécules dont l'omniprésence dans la vie quotidienne justifie l'étude [1]. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

En d'autres termes, on peut dire que la chimie des polymères consiste en l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux : solubilité, configurations, élasticité, viscosité, etc.

I-1 Polymères :

1.1 Définition :

Les polymères composent une grande partie du monde qui nous entoure. La complexité de leurs molécules leur a permis de résister longtemps à la curiosité des scientifiques. Le premier polymère qui a suscité un intérêt scientifique, semble être le latex : Robert-Hooke a remarqué en 1665 qu'elle ressemble à la colle.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres [2]. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères. Les biologistes et les physiciens utilisent les propriétés des polymères pour l'élucidation des phénomènes étudiés. La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Par exemple, le polyéthylène est représenté par la structure chimique suivante : $-(CH_2)_n-$.

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faibles masses moléculaires, liées entre elles par des liaisons covalentes [3-4]. Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont

appelées monomères. Lorsqu'un polymère est obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères différents, il est appelé copolymère. Dans les cas contraires, on parle alors d'homopolymère.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les poly-imides... [5]

1.2 Historique :

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent (un peu tard) de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953.

Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales [6]. Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié dans les années 1930 par les études de Mark et Meyer sur la structure des polymères naturels, ainsi que par Carothers sur la préparation de polyamides et de polyesters. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'un rendement important, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [7-8].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory [9], a permis de renforcer les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivé à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines). Le dernier quart du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons, microscopie électronique, spectroscopie infrarouge, simulation et modélisation numérique,...etc.), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [10]. Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer

ceux de Perez, G'ssell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [11-25].

1.3 Classement des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres : [26]

a- Selon la structure chimique et la microstructure :

- *constitution* : polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères.
- *dimensionnalité* : polymères linéaires, ramifiés, réticulés.
- *enchaînements des unités constitutives dans les copolymères* : copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés.
- *configuration* : isotactique, syndiotactique, atactique.
- *état physique* : amorphe, semi-cristallin.

b- Selon l'origine : on peut classer les polymères en trois groupes :

- *les polymères naturels* : cellulose, caoutchouc naturel, etc.
- *les polymères artificiels*, dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).
- *les polymères synthétiques*, produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

c- Selon le mode de synthèse : polymérisation et polycondensations.

d- Selon les propriétés : une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique.

Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles [27]:

- *les thermoplastiques* : ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc à priori de façon réversible, aux phénomènes de dégradation près. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides, le PET.

- *les thermodurcissables* : une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut

dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable.

-*Les élastomères* : sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène, poly-isoprène.

e- Selon l'importance économique : pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix [28]

Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- *Les polymères de grande diffusion*, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : PE, PP, PS, PVC.

- *Les polymères à hautes performances*, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

- *Les polymères techniques*, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.

Exemples : polyamides, PET.

f- Selon l'utilisation : colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres textiles, mousses, etc. [29]

J- En fonction du cycle de vie : matériaux jetables (durée de vie inférieure à un an), durables (1 à 20 ans), pour infrastructure (durée de vie supérieure à 20 ans).[30].

1.4 Domaine d'utilisation :

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité : [31]

- *Vêtements et textiles* : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissées, skaï, simili cuir.

- *Maroquinerie- chaussure* : skaï, simili cuir, mousses isolantes.

- *Ameublement* : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses.

- *Articles ménagers* : Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
- *Sports-loisirs* : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD.
- *Emballage alimentaire* (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) *ou industriel* (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles).
- *Transports et en particulier l'automobile* (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence).
- *Industrie électrique et électronique* : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.
- *Industrie chimique* : tuyauteries, cuves, revêtements.
- *Bâtiment-travaux publics* : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles.
- *Agriculture* : irrigation, arrosage, serres, bâches.
- *Hygiène* : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches.

I-2 : Introduction aux gels Macromoléculaires :

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [32].

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant un réseau qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité [33].

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs.

I-2-a Classification générale des gels :

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

La connexion entre les chaînes de polymères peut être réalisée en deux sortes, permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements ...) ce qui permet de différencier les deux grands types de gels : les gels chimiques et les gels physiques [35-36]. Le processus de la gélification physique est généralement réversible.

Tableau I-1 : *Classification des gels* [33]

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

I-2.b - Gels physiques et gels chimiques :

a - Gels physiques

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique. Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [31-33]. Dans le cas des gels physiques, les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [36-37].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures :

- Interactions de type « association » : Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.

- Interactions de type « transition de phase » : Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs [37].

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères poly-condensés [38].

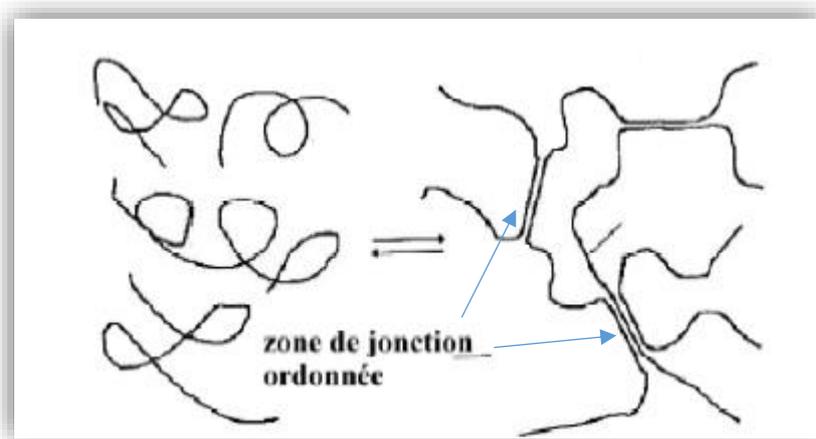


Figure I-1 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique [39]

La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique [40].

b - Gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...). Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le di-isocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [33].

L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle, il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire.

S'il existe dans la solution un dérivé di-vinyle, $\text{CH}_2 = \text{CH-R} - \text{CH} = \text{CH}_2$, les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [33-36]. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [41-42] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [37].

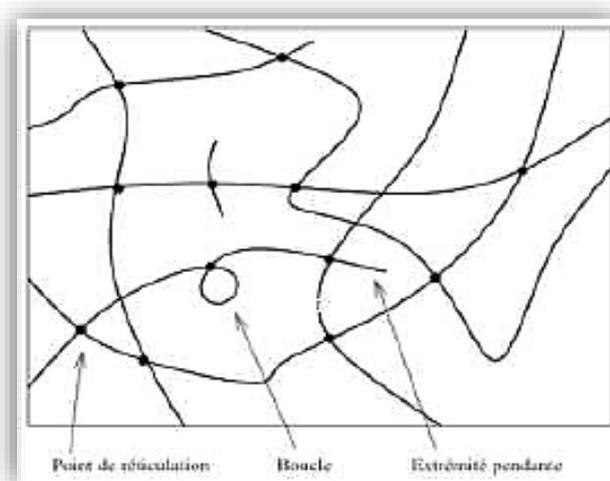


Figure I-2 : Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé [39]

C- Microgels et macrogels :

C-1 Microgels

Les microgels sont des particules constituées de gel qui gonflent dans le bon solvant comme le montre la figure 3. La préparation des microgels est due à Staudinger et Husemann [43,44].

Funke a défini les microgels comme étant des particules sub-microscopiques de diamètre allant de 1 à 100 nm [45]. Cependant, de plus grandes particules avec des propriétés semblables ont été synthétisées et étudiées. La gamme de taille des microgels a donc été étendue pour inclure toutes les particules de dimensions colloïdales allant de 1nm à 1µm. Sous sa forme la plus simple la structure interne des microgels peut être homogène comme ceux composés d'une seule entité monomérique avec la présence d'agent de réticulation à de faibles

concentrations. La structure des microgels peut être aussi hétérogène avec l'apparition de micro-réseaux plus complexes. De tels réseaux sont la conséquence de la nature du solvant ou du contenu monomérique qui fait qu'une séparation de phase est induite et permet la formation de pore [46]. On peut citer aussi une autre forme hétérogène ou plutôt hybride qui est induite par le greffage de chaînes de polymère sur la surface de la particule constituant le noyau du microgels.

Cette forme est équivalente à celle des 'micelles' avec une structure dite 'core-shell' (noyau-coquille). Elle est employée pour former des microgels constitués d'un noyau au centre, entouré d'une coquille de structure différente [47].

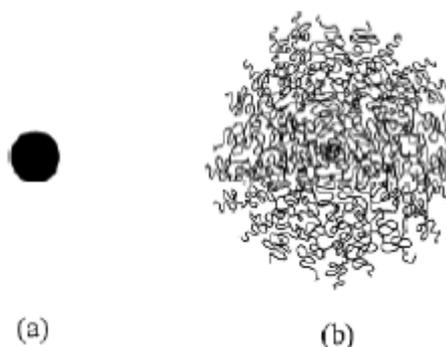


Figure I-3 : Structure et morphologie des particules de microgels dans un mauvais (a) et bon (b) solvant.

Les microgels 'intelligents' réagissent aux conditions environnementales sous forme de gonflement ou de dégonflement d'autant plus rapidement que la taille des particules est petite.

Ils peuvent être sensibles à la température [48,49], au pH [50,51], à une excitation électrique ou à la présence de charges ioniques [51,52]. Les premiers microgels à base de NIPA ont été synthétisés et caractérisés par Pelton et coll. en 1986 [48]. Depuis, plusieurs techniques de synthèse des microgels thermosensibles ont été développées pour améliorer la structure de ces matériaux (sous forme de particules mono-dispersées) et diversifier leurs champs d'application [55,56].

C. 2 - Macrogels

Les gels de polymère macroporeux ont été découverts dans les années 50. Ce sont des gels avec des tailles de pore plus grandes que celles des gels de polymère gonflés d'une manière homogène mais plus petites que la taille des pores dans une mousse de polymère. Depuis, les procédures pour synthétiser de tels gels, se sont considérablement améliorées. Les méthodes de synthèse actuelles permettent d'étendre la gamme des tailles, la connectivité et la morphologie des pores, ainsi que les fonctionnalités de surface et la polarité de ces matériaux en général [57].

On peut obtenir des gels de polymère poreux par la méthode de réticulation additive comme dans le cas du styrène Co-polymérisé par le divinylbenzène (DVB) [44].

En raison de la faible taille des pores obtenus par cette méthode, 3 à 50 nm, ces gels sont appelés ‘polymères microporeux’ [58]. Pour obtenir des pores de plus grande taille, d’autres méthodes ont été développées. On peut citer la polymérisation en la présence de porogènes (substance solubles dans le monomère mais insoluble dans le polymère) [59,60]. Cette méthode est très utilisée depuis plus de 50 ans et la taille des macropores obtenus, varie entre 5 et 400nm. On peut citer aussi la méthode de polymérisation par la présence d’un calibre (‘Template’), le but du calibre est d’imposer sa propre structure à la matrice polymérique (MIP) [61].

La taille des macropores peut atteindre quelques microns. La polymérisation par émulsion est une autre méthode qui permet d’obtenir des matrices polymères constituées de pores uniformes et interconnectés appelés HIPE (High Internal Phase Emulsions) [62]. Les pores peuvent atteindre plusieurs microns et portent ainsi le nom de ‘cavités’. La stabilité des émulsions, permet d’obtenir des structures uniformes et la porosité peut atteindre les 90%.

Cependant, ces méthodes sont toutes basées sur la présence d’agents qui permettent de donner une structure poreuse des matériaux polymères. Parallèlement à ce principe, d’autres méthodes de polymérisations macroporeuses sont basées sur le principe de la séparation de phase, induite durant le processus de polymérisation. [59, 63-66].

L’ampleur de la séparation de phase, induisant un certain degré de macroporosité des réseaux formés, dépend des paramètres de synthèse des gels tels que la température, la nature et la concentration des agents de réticulation, la concentration en monomères, le type et la quantité du solvant (nature du porogène) [65]. Parmi ces méthodes il y a la ‘cryopolymérisation’ (synthèse à basse température). Cette dernière permet d’obtenir des gels macroporeux appelés ‘cryogels’ dont la taille des macropores peut atteindre plusieurs dizaines de microns [57].

I-3 Les gels de polymères :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés en présence d’une solution. L’élasticité, la souplesse et la capacité d’absorber un fluide (solution) confèrent à ces matériaux des propriétés très intéressantes à étudier [67].

Dans son état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand une solution est ajoutée. Les molécules du solvant (solution) sont emprisonnées dans le gel [68]. Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [69] suivant les conditions extérieures où ils se trouvent.

Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants qu'ils n'ont été inventés que récemment, première commercialisation vers 1970 de serviettes hygiéniques et couches d'incontinence pour adultes aux États-Unis, et en Europe en 1982 quand Schickendanz et Beghin-Say en introduisirent dans des couche-culotte. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [70], des polymères à empreinte moléculaires MIPs [71].

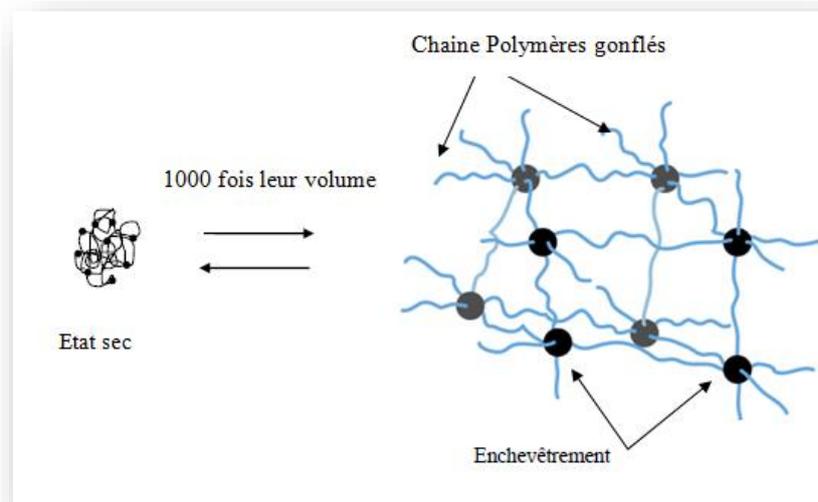


Figure I-4 : Schéma représentant les gels dans leurs deux états.

La propriété la plus importante des gels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse du gel entre son état sec et son état gonflé [72-74].

On a ainsi (pour caractériser le gonflement) le rapport masse réseau / masse solvant introduit/masse sèche ou le rapport selon l'équation suivante :

$$\text{Swelling Ratio (SDW)} = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100$$

Où : W_t est la masse de la pastille gonflée.

W_0 est la masse initiale de la pastille (sèche).

Leur taux de gonflement va être fortement lié aux taux de réticulation du polymère, lui conférant ou non une rigidité importante et limitant donc le gonflement. Il va aussi dépendre de la nature des monomères utilisés, car les propriétés de gonflement dépendent des interactions entre le solvant et les groupes fonctionnels polaires sur le polymère.

I-4 : Rappel sur la structure des gels constitué d'un réseau polymère :

La figure I.5 représente un schéma explicatif d'un gel constitué d'un réseau polymère et d'un solvant isotrope.

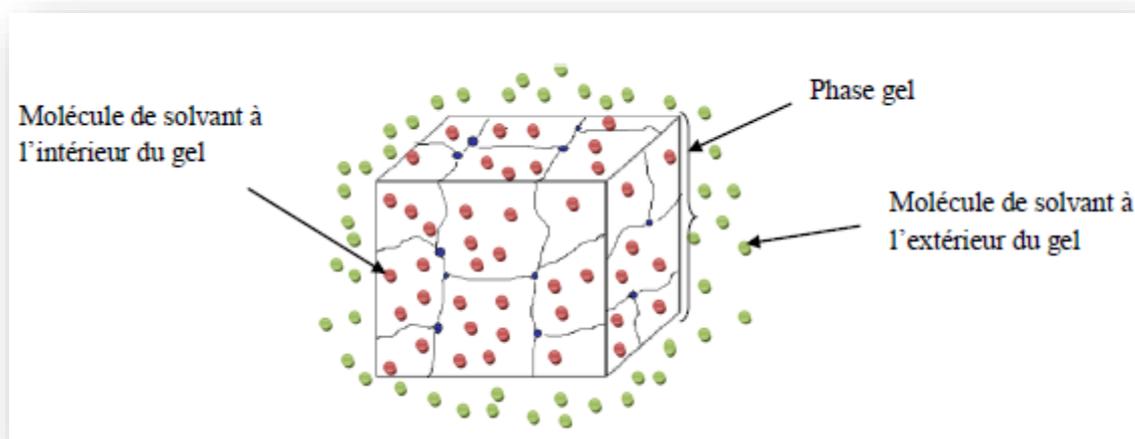


Figure I-5 : représentation schématique d'un gel de polymère isotrope gonflé dans un solvant isotrope. [105]

Après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, le système polymère/solvant se caractérise par la coexistence des deux phases : une phase du gel isotrope constituée par le réseau isotrope ayant absorbé une quantité de solvant, et une phase isotrope elle aussi constituée par l'excès de solvant.

I.5 Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels, dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur taux de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

La structure des réseaux de polymères réels n'est jamais parfaite. Une des principales raisons est que la réticulation des chaînes peut introduire et/ou de fixer des imperfections structurales (extrémité de chaînes pendantes, boucles ou enchevêtrements) dans la structure du réseau.

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

Le type et le degré d'imperfection dépendent notamment de la façon dont le réseau a été formé. La formation d'un réseau peut en effet être réalisée de plusieurs manières :

- *Polymérisation par réticulation* : (copolymérisation radicalaire ou ionique d'un monomère monofonctionnel et d'un agent réticulant multi fonctionnel, polycondensation ou polyaddition). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour amorcer ce genre de synthèse comme l'amorçage thermique ou photochimique [75-77].
- *Réticulation de chaînes de polymères linéaires* : Cette seconde technique peut consister à réticuler de façon covalente des chaînes de polymères préexistantes à l'aide d'un agent de réticulation (par exemple le soufre pour la vulcanisation) ou alors à faire réagir entre elles des chaînes de polymères possédant des extrémités réactives [78-80].

On peut classer les réseaux polymères vis-à-vis l'influence de nombre et la position des différents points de réticulation sur les chaînes de polymères qui peuvent aussi influencer l'architecture et les propriétés du polymère [81-83], comme il est montré dans la figure suivante :

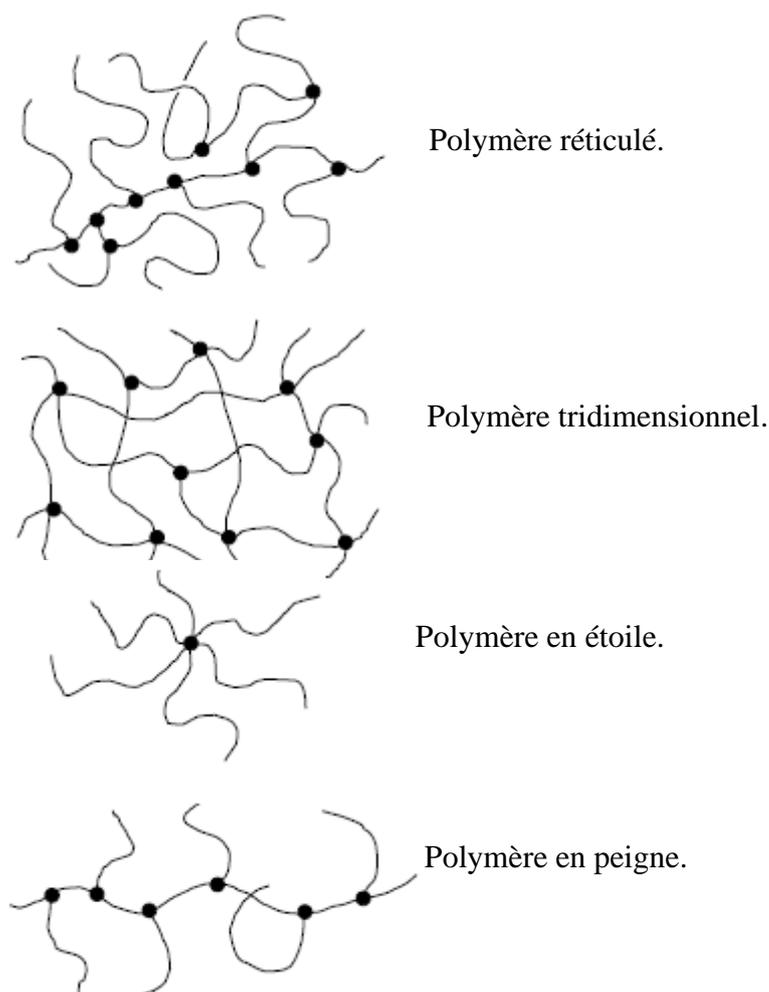


Figure I-6 : Influence de la position et de la densité des points de réticulation sur la morphologie des polymères.

I-6 Gonflement d'un réseau élastomère :

Le gonflement est une des propriétés les plus intrigantes d'un gel. Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme font les molécules non-réticulées. Or, les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons permanentes entre les chaînes. Il va s'en suivre une compétition entre les forces tentant à disperser les chaînes et les forces tendant à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre, c'est à dire sans étirage.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressé au gonflement dans des solvants isotropes. Le degré de gonflement à l'équilibre dépend de l'architecture du réseau et de l'affinité du réseau pour le solvant.

L'élastomère sec plongé dans un bon solvant se met à gonfler. Il absorbe le solvant jusqu'à atteindre un volume d'équilibre qui peut être, plusieurs centaines de fois, supérieur à son volume initial.

Le gonflement de gel est souvent introduit en termes de pression de gonflement, ce dernier se compose d'une partie osmotique π_{osm} , et une partie élastique π_{el} [84]

$$\pi = \pi_{\text{osm}} + \pi_{\text{el}}$$

En raison de la concentration élevée en polymère dans le réseau, une pression osmotique entre le solvant à l'extérieur et à l'intérieur du gel est produite. Cette pression osmotique entraîne les molécules du solvant à l'intérieure du réseau, ce qui conduit à l'augmentation de son volume.

La différence majeure entre un réseau gonflé et une solution de polymère est que les réseaux sont limités dans leur capacité de disperser en raison des liens permanents entre les chaînes.

Néanmoins, le réseau essayera d'étendre aussi loin que possible par des quantités appropriées du solvant absorbé, cette dilation entraîne une déformation du réseau, La réaction élastique est exprimée comme π_{el} et agit contre le gonflement. Tant que le π est positif, le réseau gonflera mais il se rétrécira pour des valeurs négatives de π [85].

Si $\pi = 0$, l'équilibre de gonflement est atteint, caractérisé par un degré d'équilibre de gonflement. Au commencement la contribution de mélange domine la pression de gonflement, car la concentration en polymère dans le gel est encore élevée.

Dès que le gonflement commence à augmenter, la concentration en polymère diminue au fur et à mesure. Ainsi, sa contribution devient moins importante et entre temps, la force

élastique augmentera progressivement en raison de l'étirage des chaînes, en excès du solvant, le gel continuera à absorber le solvant jusqu'à ce que les forces élastiques dans les chaînes se mettent en équilibre avec la pression de mélange vers l'extérieur.

L'état de gonflement est généralement caractérisé par le degré de gonflement, Q est défini comme quotient du volume final (gonflé) V_f et initial (sec) V_i .

$$Q = V_f/V_i$$

Le degré de gonflement augmente logiquement davantage le solvant qui est absorbé par le gel. Cependant, l'absorption est limitée dans son maximum, nommée degré d'équilibre de gonflement Q_{eq} .

Pour le gonflement libre, Q_{eq} est atteint, quand la pression de gonflement égale zéro et dépend des caractéristiques de réseau et de l'interaction entre le solvant et le réseau.

I-7 Solubilité et paramètre de solubilité :

I-7.1 Introduction :

La solubilité d'une substance inconnue nous donne souvent un indice à son identification, et le changement de la solubilité d'un matériau connu peut fournir des informations essentielles au sujet de ses caractéristiques de vieillissement.

Souvent l'efficacité d'un solvant dépend de sa capacité à dissoudre en juste proportion un matériau tout en laissant d'autres matériaux inchangés.

Le choix des solvants ou des mélanges de solvants pour satisfaire un tel critère est difficile, basé sur l'expérience, l'épreuve et l'erreur, et l'intuition guidée par des principes de base

I-7.2 Définition de la solubilité :

Pour tout soluté mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe en une température donnée à une limite de concentration, au-delà duquel le corps ne peut plus être dissous, c'est la solubilité maximale.

Un produit chimique sera un solvant pour un autre matériau si les molécules des deux matériaux sont compatibles, c'est à-dire qu'elles peuvent coexister sur l'échelle moléculaire et qu'il n'y a aucune tendance à se séparer [86].

Ce rapport indique la vitesse à laquelle la solution peut avoir lieu puisqu'il dépend de considérations additionnelles telles que la taille des molécules du solvant et de la température. Les molécules des deux espèces différentes peuvent coexister si la force d'attraction entre les différentes molécules n'est pas inférieure à la force d'attraction entre deux molécules communes d'une ou de l'autre espèce.

I-7.3 Mesure de la solubilité :

En chimie macromoléculaire, plusieurs modèles et approches ont été décrits dans la littérature pour la mesure de solubilité de systèmes soluté solvant, mais le modèle de Hildebrand est le plus utilisé [87].

I-7.4 Paramètre de solubilité d'Hildebrand :

En 1936 H. Hildebrand (qui a créé la base pour la théorie de solubilité dans son travail classique sur la solubilité des non électrolytes en 1916) a proposé la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme valeur numérique indiquant le comportement de solvabilité d'un solvant spécifique [88] comme il est décrit dans l'équation suivante :

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{v_m}} \quad \text{I-1}$$

Par contre, après l'édition du livre de Hildebrand en 1950, le terme "*paramètre de solubilité*" a été proposé pour cette valeur et la quantité représentée par un delta (δ). Les auteurs suivants ont proposé que les limites d'Hildebrand soient adoptées pour des unités de paramètre de solubilité, afin d'identifier la contribution énorme que Dr. Hildebrand a apportée à la théorie de solubilité.

I-7.5 Le paramètre de solubilité d'Hansen :

Dans le modèle de Charles Hansen établi en 1966, la valeur du paramètre d'Hildebrand comporte trois termes : un terme représentant la contribution des forces de dispersion, un terme pour la contribution des forces de liaisons d'Hydrogène et un troisième terme pour la contribution des forces polaires. [89,92]

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

δ_d : représente les forces de dispersion.

δ_H : représente les forces de liaisons Hydrogène.

δ_p : représente les forces polaires.

δ_T : est le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ à une température T peut être déterminé expérimentalement [93, 94] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v et du volume molaire V du composé.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_V}{V}} \quad \text{I-3}$$

Où

ΔE : Densité d'énergie cohésive

R : constante des gaz parfaits

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_v du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [95,96], l'indice de réfraction [97] et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [98,99] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [100] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes « i » d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées ΔH_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeur et permettent le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta h_i - RT}{V}} \quad \text{I-4}$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\rho \frac{h_{ir}}{M_r}} \quad \text{I-5}$$

Avec Δh_{ir} : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation.

De manière identique, P.A. Small [101] reprend ce modèle avec comme contribution élémentaire le terme Δf_i , appelé constante d'attraction moléculaire, obtenue à partir de la grandeur $F = \sqrt{V \Delta E_V}$ mesurée pour des solvants connus.

En outre, comme pour le modèle de Dunkel il se limite à la connaissance de la masse volumique du polymère. De nombreux modèles ont été par la suite développés, appliqués par exemple dans le cas des molécules fluorées [102], des composés purement alcanes [103] et prenant en compte des facteurs de corrections.

Le modèle de Fedors [104-105] qui est le plus utilisé nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont pris en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad \text{I-6}$$

Toutefois et grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors et Hansen ; il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules.

I-8 Etats de l'art :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés en présence d'une solution, ces derniers ont fait l'objet de plusieurs études dans cette dernière décennie [1,67]. La propriété la plus importante des gels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse du gel entre son état sec et son état gonflé [72-74].

Les gels polymères représentent des réseaux réticulés légèrement tridimensionnels capables d'absorber et de retenir de grandes quantités de solvant tout en restant insoluble dans les solutions [106-110].

La teneur en solvant dans un gel polymère peut être très élevée, atteignant 100 fois ou plus le poids du polymère en fonction de son affinité avec le réseau. De tels gels peuvent être formés par diverses techniques ; toutefois, l'une des méthodes de synthèse les plus courantes est la polymérisation par réticulation radicalaire de monomères réactifs en présence d'un agent de réticulation [111-114].

Le gel polymère présente des propriétés de type solide en raison du réseau formé par la réaction de réticulation, ou plus proche de solides élastiques en ce sens qu'il existe une configuration de référence mémorisée à laquelle le gel retourne après avoir été déformé pendant une longue période.

La propriété la plus caractéristique du gel polymère est qu'il gonfle en présence d'un solvant et rétrécit en son absence. La connaissance des propriétés de gonflement des réseaux polymères dans les solvants est d'une importance significative pour diverses applications telles que les films polymères minces [115,1116], l'adsorption de matériaux chimiques [117], la bio photonique [118] et l'impression [119], les polymères super absorbants et les hydrogels [120-123], actionneurs [124], polymères à mémoire de forme [125, 126], matière organique poreuse [127] et systèmes d'administration de médicaments à base de gel [128-134].

Principalement, l'hydrophilie / hydrophobicité ainsi que la nature des chaînes polymères et du solvant, la préparation des échantillons, la densité de réticulation et la température contrôlent l'étendue du gonflement.

Ces derniers temps plusieurs axes de recherche ont vu le jour en utilisant des réseaux polymères à base d'acrylate. En effet, dans les industries chimique et pharmaceutique, les solvants organiques sont intensivement utilisés comme milieux de réaction et de séparation, il est important de les récupérer pour la protection de l'environnement et le développement durable [135,136]. Ces réseaux par leurs pouvoir de gonflement donnent un nouvel air de recherche en favorisant une approche différente dans la rétention des solvants isotope ou anisotropes.

Notre étude est un fruit d'une réflexion sur les propriétés de gonflement des réseaux poly (acrylate de n-butyle) (RPABu) dans des solvants organiques. Pour cela le monomère (Abu), l'agent réticulant di-fonctionnel di-acrylate d'hexane-diol (HDDA) et le photo-amorceur ont été mélangés dans des proportions bien définies et exposés sous irradiation ultra-violette (UV) afin d'obtenir des réseaux isotropes.

Ces derniers ont déjà fait l'objet d'étude par plusieurs auteurs, pour leur pouvoir de réticulation et l'élaboration de surfaces hiérarchiquement structurées par l'intermédiaire de copolymères dit blocs et à l'étude de leurs propriétés comme est montré dans la figure suivante [137] :

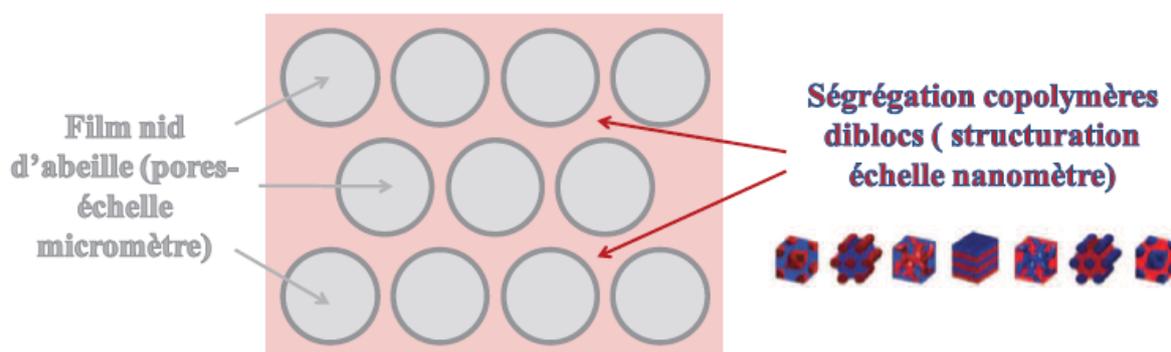


Figure I-7 : Schématisation d'une structure hiérarchique obtenue à partir d'un film nid d'abeille et de la nano séparation de phase des copolymères à blocs par Polyacrylate [137]

Les acrylates de n-butyle (RPABu) par leurs cavités et pouvoir de gonflement sont introduits dans les matériaux hydriques, les matériaux hybrides sont par définition des systèmes organo-minéraux dans lesquels au moins l'une des composantes, organique ou inorganique se

situé dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres [138]. Ces composantes peuvent être de différentes natures : molécules, agrégats, polymères, particules.

L'échelle nanométrique du mélange permet d'avoir une grande surface d'interaction entre les différents domaines, ce qui engendre une grande synergie entre les composantes inorganique et organique, permettant d'atteindre des propriétés accrues par rapport aux composantes prises isolément, ces matériaux sont schématisés dans la figure I-8 suivante :

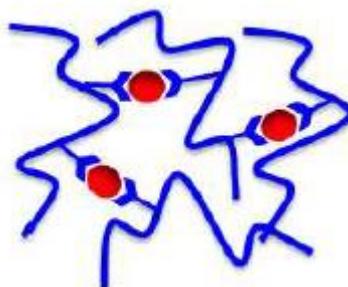


Figure I-8 : Schéma du matériau hybride : chaînes macromoléculaires (en bleu) réticulées (RPABu) par des oxoclusters (en rouge) via une interface ionique [138].

Les expériences de gonflement conduisent à un matériau gonflé quel que soit le solvant (chloroforme ou DMF) contrairement au matériau PABu/(BuSn)₁₂ où le DMF provoque une dissociation des points de réticulation et donc une fluidification du matériau. La liaison ionique est donc plus forte dans le cas des nanoparticules que dans le cas du cluster d'étain [138].

Lors de l'étape 2 de la synthèse, l'ajout du sulfonates dans l'eau (qui est très dissociant) provoque une précipitation confirmant que la liaison N⁺/SO₃⁻ est forte. [138-139].

Une nouvelle classe de matériaux à empreinte moléculaire (MIP) à base de cristaux liquides (LC) a été mise en évidence au cours des dernières années avec des applications dans différents domaines.

Très récemment, des élastomères à cristaux liquides gonflés avec des solvants anisotropes ont été étudiés en tant que matériau le plus prometteur pour le muscle artificiel, des actionneurs, des dispositifs électro-optiques et opto-mécaniques [140,141] en introduisant des réseaux RPABu comme est montré dans la figure I-9 suivante [142-144] :

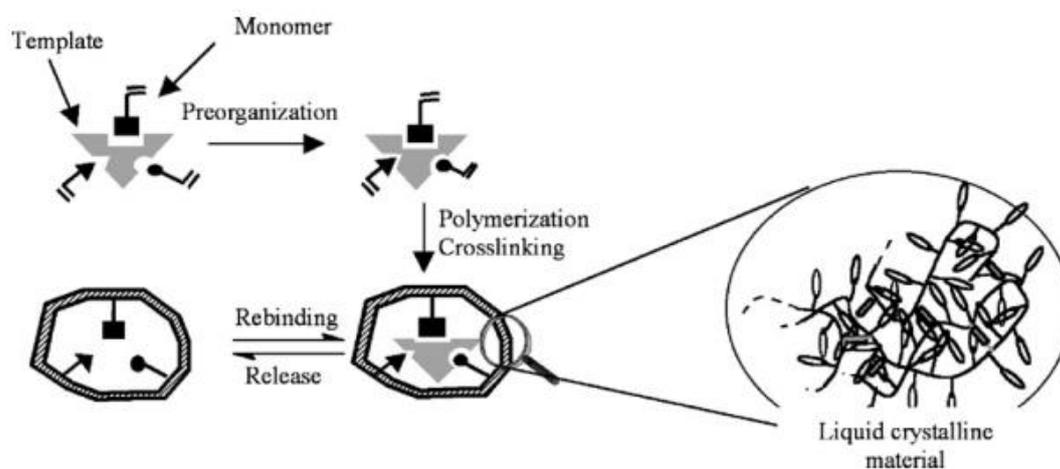


Figure I-9 : Schéma de l'empreinte moléculaire [144]

Par conséquent, la manière dont les solvants organiques interagissent et pénètrent dans les membranes polymères n'est pas simple. De nombreux facteurs complexes entrent en jeu pour régir les performances des RPABu et leurs effets quantitatifs restent insaisissables. Avec une énorme croissance de la puissance de calcul, les simulations moléculaires ont joué un rôle de plus en plus important dans la science et la technologie des matériaux [145,146].

Ces derniers réseaux polymères RPABu ont déjà fait l'objet d'étude par plusieurs auteurs, sauf que l'étude du gonflement des RPABu dans des différents types de solvants alcool n'a jamais été traitée auparavant avec une étude approfondie, et qui peuvent être utilisés dans plusieurs réseaux dans la rétention par approche nouvelle dans le gonflement des réseaux pour des nano-filtres comme le montre la figure I-10 suivante [147].

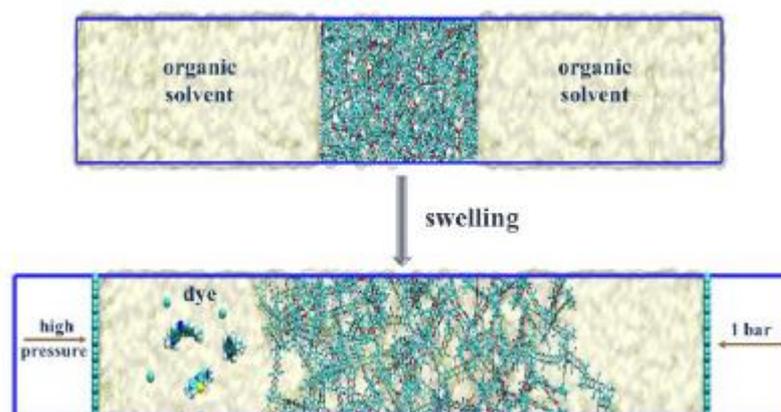


Figure I-10 : Gonflement et nano filtration par solvant organique des membranes polymères : Aperçu microscopique des simulations moléculaires

Le présent travail a pour objectifs d'améliorer la compréhension du comportement du gonflement et du dégonflement des systèmes composés d'alcools et du poly (prop-2-énoate de butyle) réticulé photo-chimiquement (RPABu).

Pour cela, des mélanges réactifs composés de monomères monofonctionnel (n-ABu) et di-fonctionnel (1-prop-2-énoxyloxyhexyl prop-2-énoate) ainsi qu'un standard le photo-initiateur Darocur 1173 ont été exposés à une irradiation ultra-violette visible (UV-vis) pour induire une polymérisation par réticulation radicalaire en respectant les doses du mélange 99,4 / 0,5 / 0,5 respectivement.

Les études expérimentales de gonflement des réseaux RPABu optiquement transparents obtenus dans le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, le propan-2-ol, le butan-1-ol, le butan-2-ol, le pentan-1-ol, l'hexan-1-ol et l'heptan-1-ol ont été réalisées par la méthode gravimétrique et aussi sous microscope optique (MOP) dans le cas des films.

La même étude de ces systèmes a été réalisée en suivant leurs dégonflements dans les différents alcools cités précédemment par deux méthodes : gravimétrique et microscope optique (MOP), pour une meilleure compréhension du phénomène inverse du gonflement, sauf que pour le MOP, l'échantillon est de l'ordre de 1 mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μm , coupé à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire.

Cette dernière étude a aussi été appuyée par une étude du dégonflement des RPABu dans différents alcools linéaires qui s'est ramifiée par un suivi sous ATG. En effet, cette technique nous a permis de suivre la stabilité de nos réseaux RPABu par leurs taux de dégonflement, ainsi de comprendre et confirmer l'affinité entre ces réseaux et les solvants isotropes étudiés au cours du dégonflement.

Un dernier suivi du dégonflement de nos réseaux RPABu sous IR a été réalisée, en effet, pour mieux confirmer la présence d'alcool au sein de la matrice polymère, un suivi de la cinétique du dégonflement par FTIR-ATR a été étudié.

Cette technique nous a permis de suivre la présence du solvant alcoolique au cours du dégonflement de nos réseaux polymères isotropes, ainsi d'élaborer une nouvelle approche afin

d'étudier par FTIR-ATR l'affinité entre ces réseaux et les solvants isotropes étudiés au cours du dégonflement et ceci par le suivi de la bande caractéristique des alcools à 3200 Cm^{-1}

Pour conclure notre étude, la modélisation des interactions polymère-alcool a été réalisée sur les chaînes d'alcools linéaires, dans le but de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus auparavant.

Dans ce contexte, un logiciel de modélisation moléculaire commercial (Spartan 16, Wavefunction Inc.) a été mis en œuvre afin d'illustrer la présence d'interactions entre des alcools primaires linéaires et un arrangement moléculaire simulant le réseau réticulé RPABu étudié.

Références Bibliographiques

- [1] T. Kevin Swift, American Chemistry Council, *Chemical Industry Situation and Outlook*, **2013**.
- [2] E. Rémy, *les plastiques biosourcés*, Université de Sherbrooke, **2014**
- [3] A. May, *Cours de Science Des Matériaux*, Chapitre I, **2017**.
- [4] J P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, *Introduction à la Science des Matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Chap. I, édition **2002**.
- [5] P. WEISS, *La chimie des polymères*, Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, **2010**.
- [6] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères : Propriétés mécaniques*, Chap. I, p 2, Edition Herman, **2005**.
- [7] M. Fantanille, Y. Gnanou ; *chimie et physico chimie des polymères (cours) ; 2^{ème} et 3^{ème} cycle ; édition Dunod ; Paris, 4-8 ; 2005.*
- [8] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition, **2008**.
- [9] RD Ulrich, PJ Flory. Dans : Ulrich RD (eds) *Macromolecular Science*. Sujets contemporains en science des polymères, vol 1. Springer, p 69-98, **1978**.
- [10] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell university Press, Ithaca, **1981**.
- [11] H. A. Stuart, *Die physic der hochpolymeren* , Ed. Springer Verlag, Berlin- Gottingem-Heidelberg, **1955**.
- [12] G. Champetier, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Ed. Masson, **1969**.
- [13] G. Champetier, *La Chimie Macromoléculaire*, Editions Hermann, Paris, **1970**.
- [14] L. M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, 2nd edition, J. Willey, NY, **1985**
- [15] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, **1986**.
- [16] H. Mark et al., *Encycopaedia of polymer science and engineering*, Ed. John Wiley, NY, **1987**.
- [17] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Lavoisier, Techniques et Doc. Paris, **1992**.
- [18] C. G'Sell, J. M. Naudin, *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine, **1995**.
- [19] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, American Institute of physics, NY, **1996**.
- [20] J. P. Trotingnon, J. Verdu et al. *Précis des matières plastiques*, Afnor, Paris, **1996**.

- [21] C. G'Sell, A. Coupard, *Génie mécanique des caoutchoucs*, Apollor et INPL, **1997**.
- [22] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, Ed. Stauley Thornes, **2000**.
- [23] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses polytechniques et universitaires romandes, **2001**.
- [24] A. Huang, Bradley D. Olsen, *Self-Assembly of Differently Shaped Protein–Polymer Conjugates through Modification of the Bioconjugation Site*, *Macromolecular Rapid Communications*, 10.1002/marc.201500744, **37**, 15, (1268-1274), **2016**.
- [25] Y. Mamasakhlisov, H. Sngryan, S. Tonoyan, A. Hakobyan, P. Vardevanyan, *The double-stranded DNA stability in presence of a flexible polymer*, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, (1-5), **2018**.
- [26] M. Fontanille, J.P Vairon, *Différentes classes de polymères*, technique de l'ingénieur, **2009**.
- [27] J. Rault, *Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*, Cépaduès-Editions, Toulouse, **2002**.
- [28] J. N kongo, *Les polymères dans l'industrie*, Chap. 1, p 37-41. Université Douala, **2005**.
- [29] *Fabrication des polymères*, Commission européenne, Chap. 1, p 7-8, **2007**.
- [30] J. L Halary, *Matériaux polymères*, National peer-reviewed journal, p.41-53. **2010**.
- [31] G.César, E. Gastaldi, *Polymères rapidement biodégradables*, technique de l'ingénieur, **2018**.
- [32] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges*, SPIE Press, **2001**.
- [33] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, *Polymer gels*, *Journal of macromolecular science Part C Polymer reviews* 44, 87–112, **2004**.
- [34] Y. Osada, J.P. Gong, *Soft and wet materials, Polymer gels*, *Advanced materials* 10, 827 – 837, **1998**
- [35] D. Durand, *Les réseaux macromoléculaires et les gels*, Groupe français d'étude et d'application des polymères, chap. 5, 121-182, **1990**
- [36] G. Miquelard-Garnier, *synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes*, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2007**.
- [37] N. Kausar, B.Z. Chowdhry, M. Snowden., *Microgels from Smart Polymers. In Smart Polymers : Applications in Biotechnology and Biomedicine*, Eds : CRC Press : Boca Raton, FL., pp 138-169, **2007**.
- [38] M. Shibayama., *Polymer Journal*, 43, 18, **2011**

- [39] M. Chalal, *Structure multi-échelle et propriétés physico-chimiques des gels de polymères thermosensibles*, Université de Grenoble, **2011**.
- [40] Y Tanaka., *EPL*, 78 (5), Art. No. 56005, **2007**
- [41] B. Cabane, S. Hénon, *Liquide Solution dispersion, émulsion, gels*, Belin, **2003**
- [42] S. Wu, H. Li, JP. Chen, *Journal of macromolecular science Part C-Polymer, reviews* 44, 113–130, **2004**
- [43] W.O. Baker., *Ind. Eng. Chem.* 41, 511, **1949**
- [44] H. Staudinger, E. Husemann, *Ber.* 68, 1618, **1935**
- [45] W.E. Funke., *J. Coat. Tech.*, 69, 767, **1988**
- [46] M. Antonietti, *Angew. Chem.*, 100 (12), 1813, **1988**
- [47] D. Kunz and W. Burchard., *Colloid Polym. Sci.*, 264, 498, **1986**
- [48] R.H. Pelton and P. Chibante., *Colloids Surfaces*, 20, 247, **1986**
- [49] Y. Hirose, T. Amiya, Y. Hirokawa and T. Tanaka, *Macromol.*, 20, 1342, **1987**
- [50] T. Sawai et al, *Macromolecules*, 24, 2117, **1991**
- [51] T. Sawai, H. Shinohara, Y. Ikariyama, M. Aizawa., *J. Electroanal. Chem.*, 297, 399, **1991**
- [52] T. Tanaka, I. Nishio, S. Sun and S. Ueno-Nishio, *Science*, 218, 467, **1982**
- [53] T.G. Park and A.S. Hoffman., *Macromolecules*, 26, 5045, **1993**
- [54] W. McPhee, K.C. Tam and R.H. Pelton., *J. Colloid Interface Sci.*, 156, 24, **1993**
- [55] R. Pelton., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 85, 1, **2000**
- [56] N. Kausar, B.Z. Chowdhry, M. Snowden., *Microgels from Smart Polymers. In Smart Polymers : Applications in Biotechnology and Biomedicine*, I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL., pp 138-169, **2007**
- [57] O. Okay, O. *Macroporous Hydrogels from Smart Polymers*, In *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, pp 269-293, **2007**
- [58] H.-P. Hentze, M. Antonietti., *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90, 27, **2002**
- [59] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz., *Adv Polym Sci.*, 5, 113, **1967**
- [60] T. Alfrey and W. Lloyd., “*Preparation of Porous Structures*”, US Patent, N°3, 322,695, **1967**
- [61] E. Meitzner, and J. Oline., “*Polymerization Processes and Products Therefrom*”, US Patent N° 4, 224, 415, **1980**
- [62] H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 343–353, **2001**

- [63] D. Barby and Z. Haq., *Low Density Porous Cross-linked Polymeric Materials and their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids*, US Patent, N°4, 522,953, **1985**
- [64] K. Dusek, *In Developments in Polymerization 3*, R.N. Haward, ,Ed., Applied Science, London, p 143, **1982**
- [65] O. Okay., *Prog Polym Sci.*, 25, 711, **2000**
- [66] E Martin., D.Adolf, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42, 311,**1991**
- [67] D. L. Brock, *Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers*, A.I.Memo No.1330 November, **1991**
- [68] K. Dušek, *Responsive Gels: volume Transitions I*, Ed. Springer-V, **1993**
- [69] M. Shibayma, T. Tanaka, *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*, Ed. Springer-Verlag, **1993**
- [70] P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18-21 septembre, **2001**
- [71] AS. Belmont, S. Jaeger, D. Knopp, R Niessner., G. Gauglitz, K. Haupt, *Molecularly imprinted polymer fi lms for refl ectometric interference spectroscopic sensors*, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 3267-3272, **2007**
- [72] Hydrogels, *Encyclopedia of science and engineering, 2nd Edition*, 7 783-806, **1987**
- [38] R. L. Sastre, M. D. Blanco, C. Gomez, J. M. Del Socorro, J. M. Teijon, *Polym. Int*, 48, 843-850, **1999**
- [73] Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas, *Macromolecules* 35, 1373-1380, **2002**
- [74] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 12, 1547-1555, **1995**
- [75] N. Bouchikhi, L. Alachaher-Bedjaoui, T. Bouchaour, G. J. Fossi-Tabieguia, U. Maschke, *Experimental Study on the Swelling Behavior of Polymer Networks in a Nematic Solvent*, *Macromolecular Symposia* 336 68-74, **2014**
- [76] C. Serbutoviez, J. G. Kloosterboer, H. M. J. Boots, F. J. Touwslager, *Macromolecules* 29, 7690-7698, **1996**
- [77] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, *Adv. Polymer Sci.* 44, 27-71, **1982**
- [78] M. Zrinyi, F. Horkay, *Macromolecules* 22, 394-400, **1989**
- [79] M. A. Lorente and J. E. Mark, *J. Chem. Phys.* 71, 682-689, **1979**
- [80] B. Erman and J. E. Mark, *Structure and properties of rubber like networks*, Oxford University Press, **1997**
- [81] B. Erman and J. E. Mark, *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, Wiley Interscience, New York, **1988**

- [82] B. Erman and J. E. Mark, *Elastomeric Polymer Networks*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J, **1992**
- [83] L. H. Sperling, V Huelck, D. A. Thomas in S. Newman, A. J. Chompff, *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. Plenum Press, New York, **1971**
- [84] Y. Li, T. Tanaka., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 22, 243, **1992**
- [85] T. Tanaka, *Gels, J. Ch. Soc. Am.*, 244, 110-123, **1981**
- [86] F. M. Allan, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., **1983**
- [87] H. Burrell, The Challenge of the Solubility Parameter Concept; *Journal of Paint Technology*, Vol. 40, No. 520, **1968**.
- [88] J. H. Hildebrand; *the Solubility of Non-Electrolytes*. New York: Reinhold, **1936**
- [89] Crowley, et al., *Journal of Paint Technology* Vol. 38, No. 496, May **1966**
- [90] C. Hansen, K. Skaarup, *J. Paint Technol.* 39 (511); 511–514; **1967**
- [91] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters-a User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, **1999**
- [92] T.B. Nielsen, C.M. Hansen, *Polymer Testing* ; 24 1056 ; 1054–1061 ; **2005**
- [93] Makitra, R., H. Midyana, et al. "Computational study of the process of polymer swelling in organic solvents." *Journal of Physical Organic Chemistry* 18(8): 825-832. **2005**
- [94] J.M.Prausnitz ; *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 269, **1969**
- [95] C.J .Sheehan, A. L. Bisio; *Rub .Chem. and Tech.*, 39 149, **1966**
- [96] U. Sieman ; *Eur.Polym.J.* , 28 293, **1992**
- [97] D.M. Koenhen, C.A. Smolders ; *J.Appl.Polym.Sci.*, 19 1163, **1975**
- [98] Y. Yagi, H. Inomata, S. Saito; *Macromolecules*, 25 2997, **1992**
- [99] M. S. Erogu, O. Guven, B. Baysal ; *Polymer* ; 38 1945, **1997**
- [100] M. Dunkel ; *Z.Phys.Chem.*, A138, 42, **1928**
- [101] P.A.Small ; *J.Appl.Chem.*; 3 71, **1953**
- [102] D. D. Lawson, J. P. Ingham ; *Nature*, 223, 614, **1969**
- [103] G. Perron, JE. Desnoyers, J. Lara Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriel-Développement d'un outil de sélection. Montréal, IRSST. R-305. **2002**.
- [104] A. F. M Barton, *CRC handbook of polymer liquid interaction parameters and solubility parameters*. Boca Raton, Flor., CRC Press, **1990**
- [105] N. Bouchiki, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, **2015**

- [105] Mc Kenna GB. Soft matter: *rubber and networks*. In : Reports on Progress in Physics.81 : Number 6. Bristol : IOP Publishing; **2018**.
- [106] AK Nayak, B. Das, Characterization, Properties and Biomedical Applications. In : Polymeric Gels 1 : *Introduction to polymeric gels*. Cambridge : Kunal Pal and Indranil Banerjee, Woodhead Publishing Series in Biomaterials (Elsevier) ; **2018**. p. 3-27.
- [107] M. Dekker Polymer Gels and Networks. New York : Yoshihito Osada and Alexei Khokhlov, **2001**.
- [108] K Te Nijenhuis, Thermoreversible networks, *viscoelastic properties and structure of gels*. Adv Polym Sci **1997** ; 130:1-252.
- [109] B Erman, JE Mark., *Structure and properties of rubber-like networks*. New York : Oxford University Press; **1997**.
- [110] K. Dusek, *Responsive gels : volume transitions I and II*. Adv Polym Sci **1993**, 109-110.
- [111] GME. Villegas, GR. Morselli, G. González-Pérez, AB. Lugão, *Enhancement swelling properties of PVGA hydrogel by alternative radiation crosslinking route*. Rad Phys Chem **2018**. In press.
- [112] Z Maolin, L. Jun, Y. Min, H. Hongfei, The swelling behavior of radiation prepared semiinterpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. Rad Phys Chem **2000** ; 58:397-400.
- [113] S. Alessi, A. Toscano, G. Pitarresi, C. Dispenza, G. Spadaro, Water diffusion and swelling stresses in ionizing radiation cured epoxy matrices. Polym Degrad Stab **2017** ; 144:137-145.
- [114] A. Khoushabi, A. Schmocker, DP. Pioletti, C. Moser, PE. Bourban. Photopolymerization, swelling and mechanical properties of cellulose fibre reinforced poly (ethylene glycol) hydrogels. Compos Sci Technol **2015** ; 119:93-99.
- [115] Y. Zhang, F. Zhan, W. Shi, Photopolymerization behavior and properties of highly branched poly (thioether-urethane) acrylates used for UV-curing coatings. Prog Org Coat **2011** ; 71:399-405.
- [116] KT. Nguyen, JL. West, Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. Biomaterials **2002** ; 23:4307-4314.
- [117] PA. Alaba, NA. Oladoja, Sani YM, OB. Ayodele, W. Mohd, W. Daud, Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents. J Environ Chem Eng **2018** ; 6:1651-1672.
- [118] D. Shan, E. Gerhard, C. Zhang, JW. Tierney, J. Yang, Polymeric biomaterials for biophotonic applications. Bioactive Materials **2018** ; 3:434-445.

- [119] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, Polymer-based smart materials by printing technologies : Improving application and integration. *Additive Manufacturing* **2018** ; 21:269-283.
- [120] C. Wei, Y. Huang, Q. Liao, The kinetics of the polyacrylic superabsorbent polymers swelling in microalgae suspension to concentrate cells density. *Bioresour Technol*; 249:713-719, **2018**.
- [121] SX. Zhang, R. Jiang, XS. Chai, Y. Dai, Determination of the swelling behavior of superabsorbent polymers by a tracer-assisted on-line spectroscopic measurement. *Polym Test*, 62:110-114, **2017**.
- [122] Liu Y, Zhang H, Zhang J, Zheng Y. Constitutive modeling for polymer hydrogels : A new perspective and applications to anisotropic hydrogels in free swelling. *Eur J Mech A-Solid* **2015** ; 54:171-186.
- [122] MC. Koetting, JT. Peters, Steichen SD, Peppas NA. Stimulus-responsive hydrogels : Theory, modern advances, and applications. *Mater Sci Eng R Rep* **2015** ; 93:1-49.
- [123] RS. Kularatne, H .Kim, JM. Boothby, TH. Ware, Liquid crystal elastomer actuators: synthesis, alignment, and applications. *J Polym Sci B Polym Phys* **2017** ; 55:395–411.
- [124] SA. Di Pasquale, ME. Byrne, Controlled architecture for improved macromolecular memory within polymer networks. *Curr Opin Biotechnol* **2016** ; 40:170-176.
- [125] L. Peponi, I. Navarro-Baena, JM.Kenny, Chapter 7 : Shape memory polymers: properties, synthesis and applications. In : *Smart polymers and their applications*. Cambridge : María Rosa Aguilar and Julio San Román, Woodhead Publishing Limited (Elsevier) ; **2014**. p. 204-236.
- [126] R. Dawson, AI. Cooper, DJ. Adams, Nanoporous organic polymer networks. *Prog Polym Sci* **2012** ; 37:530-563.
- [130] M. Upadhyay, S. Kumar, R. Adena, H. Vardhan, SK. Yadav, B. Mishra, Development of biopolymers based interpenetrating polymeric network of capecitabine : A drug delivery vehicle to extend the release of the model drug. *Int J Biol Macromol* **2018** ; 115:907-919.
- [131] I. Neamtu, AG. Rusu, A. Diaconu, LE. Nita, AP. Chiriac, Basic concepts and recent advances in nanogels as carriers for medical applications. *Drug Deliv* **2017** ; 24:539-557.
- [132] C. Pohontu, M. Popa, J. Desbrieres, L. Verestiuc, Acrylates and methylcellulose based hydrogels. Synthesis, swelling properties and applications to inclusion and controlled release of bioactive matters. *Cell Chem Technol* **2016** ; 50:609-620.
- [133] AS. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev* **2012** ; 64:18-23.

- [134] F. Ganji, E. Vasheghani-Farahani, Hydrogels in controlled drug delivery systems theoretical description of hydrogel swelling. *Iran Polym J* **2009** ; 18:63-88.
- [135] C.J. Clarke, W.C. Tu, O. Levers, A. Brohl, J.P. Hallet, Green and sustainable solvents in chemical processes, *Chem. Rev.* 118, 747–800, **2018**.
- [136] S. Hermans, H. Mariën, C. Van Goethem, I.F. Vankelecom, Recent developments in thin film (nano) composite membranes for solvent resistant nanofiltration, *Current Opinion Chem. Eng.* 8, **2015**, 45-54.
- [137] P. Escalé, Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures, *European Polymer journal*, **2012**, pp1001-2015.
- [138] F. Potier. Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides autoréparants et thermoformables. *Matériaux*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2017**
- [139] Yu, K., Taynton, P., Zhang, W., Dunn, M. L. & Qi, H. J. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. *RSC Adv.* 4, 10108–10117 (2014).
- [140] Hillberg, A.L. & Tabrizian, M. *ITBM-RBM*, **2008**, 29, p.89-104.
- [141] N. Bouchikhi, L. Alachaher-Bedjaoui, T. Bouchaour, G.-J. Fossi Tabieguia, U. Maschke, *Macromol. Symp.* **2014**, 336, p.68-74.
- [142] J-D. Marty, M. Mauzac, C. Fournier, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *Liquid Crystals* **2002**, 29, 529.
- [143] J-D. Marty, M. Mauzac, D. Lavabre, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, 437 63.
- [144] M. Weyland , S. Ferrere, A. Lattes, A-F. Mingotaud, M. Mauzac, *Liquid Crystals* **2008**, 35, 219.
- [145] J.R. Hill, L. Subramanian, A. Maiti *Molecular Modeling Techniques in Material Sciences* ; Taylor & Francis : London, **2005**.
- [146] J. Huo, H. Jiang, Z. Chen, J. Zhou, *Homoporous polymer membrane via forced surface segregation: A computer simulation study*, *Chem. Eng. Sci.* 191, **2018**, 490-499.
- [147] Jie Liu, Qisong Xu, Jianwen Jiang, *Swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes : Microscopic insights from molecular simulations*, *Journal of Membrane Science*, **2018**.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET METHODES DE CARACTERISATION DES RESEAUX ISOTROPE RPABU

Comme nous venons de rappeler dans le premier chapitre, un gel est constitué d'un réseau de polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire. Notre première étape consiste à disposer de réseau des polymères et des solvants bien définis chimiquement. Par conséquent, dans le premier volet de ce chapitre, nous présentons les différents matériaux (monomères, et solvants) qui seront utilisés pour préparer les différents réseaux polymères isotropes, ces derniers vont être utilisés pour préparer les différents gels qui ont servi dans nos études pour la suite de la thèse.

Dans la seconde partie, nous exposons la caractérisation physico-chimique de ces matériaux en utilisant différentes techniques d'analyse.

II-1 : Produits Chimiques :

II.1.1 Le photo-amorceur :

La fabrication des réseaux polymères noté RPABu a été faite en irradiant les mélanges en présence d'un photo-amorceur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. Le Darocur 1173 a été utilisé pour amorcer cette réaction avec une lampe UV « Philips TL08 », sa longueur d'onde caractéristique est $\lambda = 365\text{nm}$ et son intensité est $I_0 = 1.5\text{mw/cm}^2$, il est représenté sur la figure II.1 :

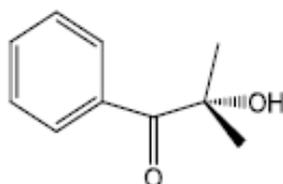


Figure II-1 : Structure chimique du Darocur 1173.

Les réactions de polymérisation et de réticulation sont déclenchées suite à l'absorption d'un photon par le photo amorceur Darocur 1173. Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représenté sur la figure II.2.

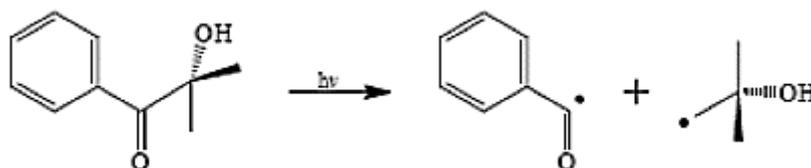


Figure II. 2 : Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous une irradiation UV.

II.1.2 Les monomères :

Le monomère choisi pour l'élaboration des réseaux isotropes est le n-butyl acrylate (n-Abu) sa structure est présentée dans la figure II.2

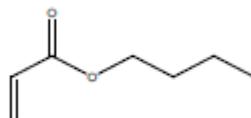


Figure II.3 : Structure chimique du monomère Butyl acrylate.

II.1.3 L'agent réticulant :

Pour obtenir des réseaux polymères notés dans notre manuscrit « RPABu », il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant au mélange initial, pour ce faire, le monomère difonctionnel, 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate, appelé HDDA fourni par Cray Valley, France a été utilisé.

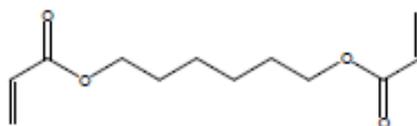


Figure II.4 : 1,6-Hexanediol di-acrylate (HDDA).

II.1.4 Solvants Alcooliques :

Dans ce présent manuscrit, plusieurs alcools ont été utilisés, fournis auprès de Sigma Aldrich, le tableau suivant résume leurs propriétés :

Tableau II-1 : quelques Propriétés des solvants alcooliques utilisés

Solvants	Paramètre de solubilité à 25 °c	Température d'ébullition
Méthanol	14.5 Cal/ Cm ³ [1]	65 ° C
Ethanol	12.7 Cal/ Cm ³ [1]	79 ° C
1-Propanol	11.9 Cal/ Cm ³ [1]	97 ° C
1-Butanol	11.4 Cal/ Cm ³ [1]	117 ° C
1-Pentanol	22.4 J ^{1/2} .cm ^{-3/2} [2]	138 ° C
1-Hexanol	21,9 MPa ^{1/2} [2]	157 ° C
1-Heptanol	21,7 MPa ^{1/2} [2]	175 ° C
2-Butanol	22,6 J ^{1/2} .cm ^{-3/2} [2]	100°c
Isopropanol	23,7 J ^{1/2} .cm ^{-3/2} [2]	82,5 °
Hexylène Glycol	25,8 J ^{1/2} .cm ^{-3/2} [2]	197,5°C

II-2 Matériels utilisés :

Dans la littérature, le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des polymérisations par voie radicalaire. [4-7]. Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de plusieurs éléments décrits comme suit :

- *Dispositif de la chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle* : c'est une chambre en verre bien fermée (chambre étanche) dans laquelle on fait circuler un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition des processus radicalaires comme il est démontré dans la figure II.5. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre, qui contient un moule démontable. Dans ce dernier, s'effectue l'élaboration des réseaux RPABu

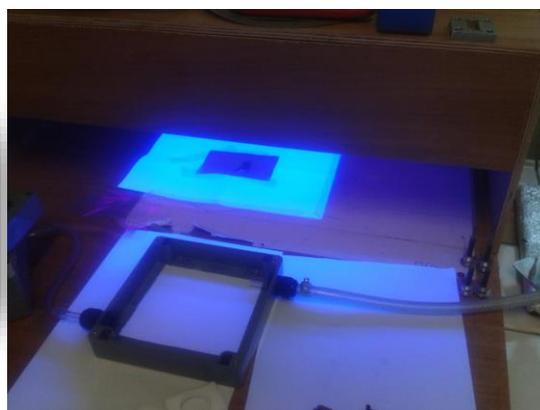


Figure II-5 : *Chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle pour la polymérisation induite par le rayonnement UV.*

La Figure II.6 montre le moule démontable d'où il est formé de deux plaques carrées fabriquées en téflon et superposées l'une sur l'autre. La plaque supérieure est trouée, assemblée l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal formant ainsi un anneau de diamètre de 25mm qui représenteront la forme circulaire de l'échantillon.

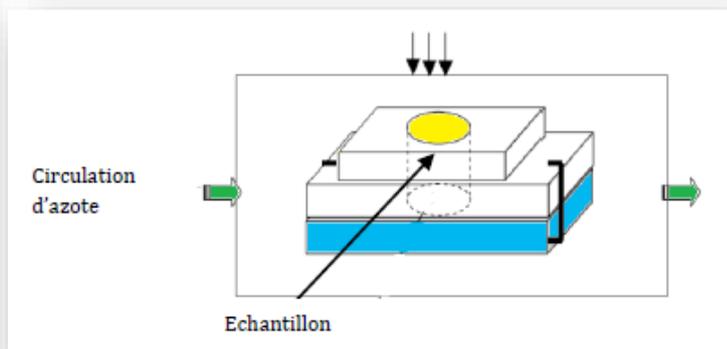
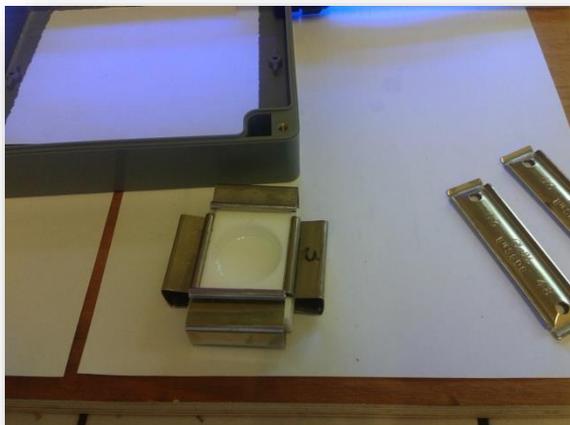


Figure II-6 : *moule démontable réactionnelle pour la polymérisation induite par le rayonnement UV.*

- *Dispositif UV est la source lumineuse* : Nous avons utilisé dans notre étude une source lumineuse composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0=1.5 \text{ mW/cm}^2$. Le dispositif est conçu pour recevoir la chambre réactionnelle comme le montre la figure II.7.

Par mesure de sécurité une porte frontale peut se fermer pendant que la polymérisation a lieu pour éviter que les radiations ne soient émises en dehors du dispositif.



Figure II-7 : *Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV, dispositif complet avec les deux lampes.*

II-3 Préparation des échantillons :

Sur le plan expérimental, la pesée des trois composants qui constitue le RPABu a été effectuée sur la balance analytique et réalisée dans une salle de très faible luminosité (salle rouge, à l'UMET-Lille) pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques.

Les mélanges d'ABu / HDDA / Darocur 1173 étaient préparés à des pourcentages massiques fixes (99,4 / 0,5 / 0,5.). En outre, à l'issue de la pesée, les différents composants ont été mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière. Ce pilulier est ensuite placé sur un agitateur mécanique permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation. Préalablement à l'étape de polymérisation, cette agitation a été maintenue pendant une période de 8 heures.

Une fois les solutions initiales préparées et agitées durant un temps suffisamment long pour être complètement homogènes, on peut alors entamer l'étape de polymérisation de ces solutions sous rayonnement UV afin d'obtenir des réseaux. Pour ce faire, le contenu de chaque pilulier est prélevé à l'aide d'une pipette pasteur et déposé dans le porte échantillon en téflon décrit précédemment.

D'un point de vue pratique, il est important de souligner ici que la quantité de solution, versée dans le moule en téflon, peut avoir une influence sur l'homogénéité des réseaux obtenus après polymérisation. Il est à noter que la dose de rayonnement reçue par l'échantillon dépend de son épaisseur. Par exemple, si l'échantillon à polymériser est trop épais, sa partie supérieure recevra une dose plus importante que la partie inférieure et le réseau ne sera pas réticulé de façon homogène.

Pour éviter de former des gradients de polymérisation dans les échantillons, nous avons veillé à ne pas préparer des réseaux dont l'épaisseur est supérieure à 3mm. Après avoir placé le moule dans la chambre étanche et fait circuler l'azote pendant 10 min pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre réactionnelle, le tout est mis à l'intérieur du dispositif contenant la lampe UV où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation.

Ces réactions sont produites suite à l'absorption d'un photon par le photo-amorceur (Darocur 1173).

Le temps d'exposition est fixé à 20 minutes pour achever la conversion totale des monomères dans le système précurseur. Il a été démontré au laboratoire de Lille qu'une durée de 15 minutes était largement suffisante pour atteindre une conversion importante des fonctions acryliques contenues dans la solution initiale [8].

Une fois la polymérisation achevée, Les échantillons ont l'aspect d'un solide transparent homogène et ils sont ensuite caractérisés comme il est illustré dans la figure II-8 suivante :



Figure II-8 : Photographie d'un réseau de PABu après sa polymérisation

La même méthode de préparation a été suivie pour les échantillons d'étude sur microscopie Optique (MOP), sauf qu'on considère de très petits échantillons, de l'ordre de 1 mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μm , coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire.

II-4. Méthodes de caractérisation des réseaux isotropes étudiés :

II-4.1 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse par spectroscopie infrarouge d'absorption s'avère indispensable pour la réalisation de la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette méthode, qui est réalisée en collaboration au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille (France) [8-14].

A travers notre approche, cette technique nous a permis de suivre le taux de conversion de nos réseaux polymères isotropes par FTIR, ainsi d'élaborer une nouvelle approche afin d'étudier par FTIR-ATR, l'affinité entre ces réseaux et les solvants isotropes étudiés au cours du dégonflement.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [13-18]. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse simple à mettre en œuvre est non destructrice.

Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

Dans notre travail nous avons utilisé la Spectrophotométrie infrarouge **ATR** (réflexion totale atténuée) en utilisation avec un *FTIR-Frontier* de type *Perkin-Elmer*, comme il est montré dans la Figure II-9. Pour cette analyse, l'échantillon est placé en contact avec un cristal d'indice de réfraction relativement élevé. Ce cristal est éclairé par une source sous un angle d'incidence choisi pour être en position de réflexion atténuée.

Il est en général utilisé pour des échantillons fragiles et ne nécessite pas de préparation spécifique, et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon.

Toutefois, une pression peut être appliquée à l'échantillon de manière à améliorer le contact avec le cristal. L'ATR est une technique de surface qui sonde les 2 à 3 premiers micromètres de l'échantillon, cette dernière nous a permis de bien suivre le dégonflement de nous réseau RPABu.



Figure II-9 : Dispositif FTIR-Frontier et ATR de type Perkin-Elmer.

a- Suivi du taux de conversion du monomère par FTIR :

Une cinétique de polymérisation suivie par la spectroscopie infrarouge permettant la détermination du temps nécessaire pour une conversion totale des monomères (taux de conversion $\approx 100\%$) a été faite dans le cadre de ce travail.

Les échantillons à analyser sont préparées suivant l'état physique du matériau à analyser à température ambiante. Pour les matériaux liquides, on utilise souvent deux faces NaCl transparentes.

Le mélange réactionnel est mis en sandwich entre deux faces, pour le cas de nos solutions (n-Abu/ HDDA/Darocur1173). Afin d'éviter tout problème d'évaporation du mélange entre le temps de préparation et le temps de la mesure en infrarouge, nous avons préféré fermer la cellule à l'aide d'un film Polyéthylène Téréphtalate (PET) d'une épaisseur de 0.013 mm.

La figure II-10 représente le suivi cinétique de la polymérisation du mélange n-ABu /0.5%HDDA sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée. Il est à noter que l'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 minutes durant la polymérisation pendant 15 minutes.

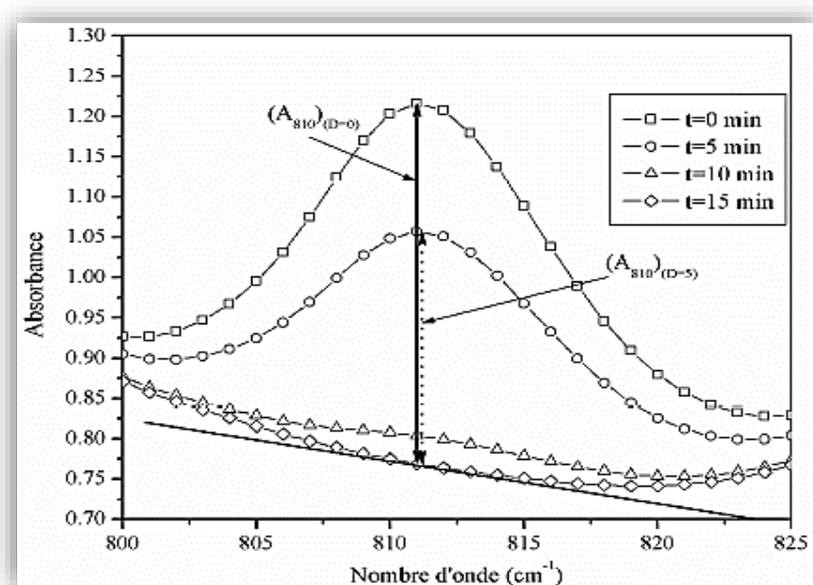


Figure II-10 : Spectre infrarouge pendant la polymérisation du mélange n-ABu/0.5%HDDA/0.5% Darocur.

La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 4000 cm^{-1} . Nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande 700-1800 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on s'intéresse aux deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et 1637 cm^{-1} .

La figure II.11 représente le spectre infrarouge correspondant au mélange PABu/0.5%HDDA avant et après polymérisation pour le nombre d'onde 810 cm^{-1} . Un agrandissement montre le pic à 810 cm^{-1} qui a été utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques.

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 15 minutes. La faible amplitude du pic observé correspond à $t = 15$ minutes, indiquant qu'il reste une quantité infime de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

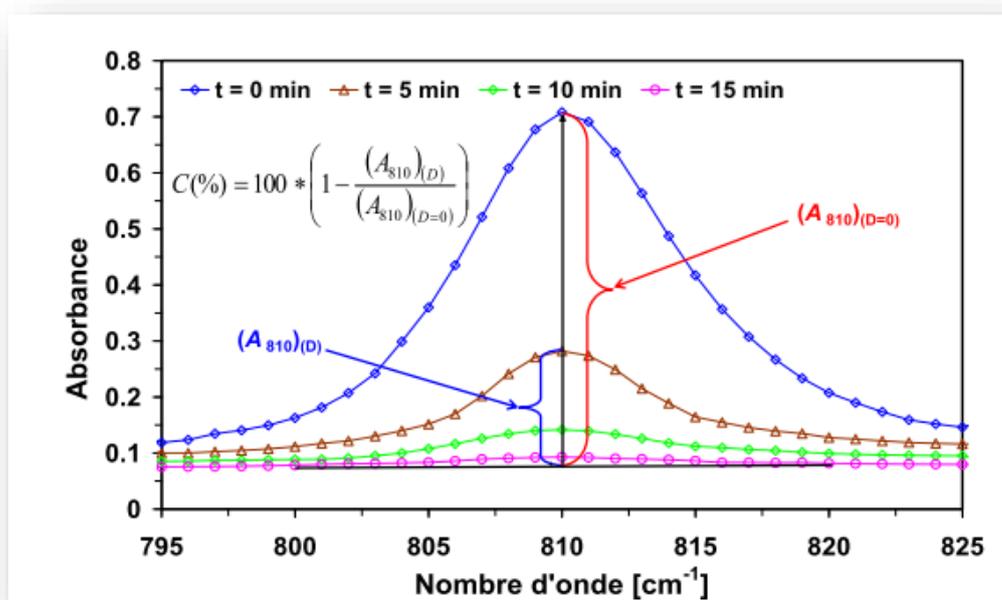


Figure II-11 : Suivi du taux de conversion par FTIR (bande d'adsorption 810cm^{-1})
(*n*-Abu/0.5%HDDA/0.5% Darocur) [19]

Après polymérisation (20 minutes), il a été démontré une disparition totale de la bande caractéristique des acrylates à 1637cm^{-1} ce qui indique que la conversion était importante comme le montre la figure II.12 :

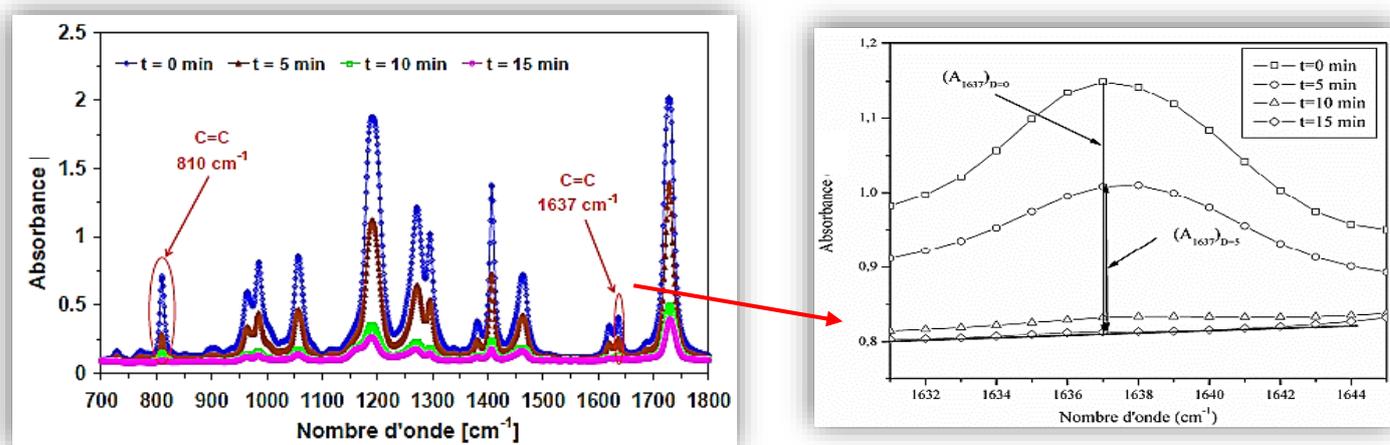


Figure II.12 : Spectre infrarouge de la bande 1637 cm^{-1} du mélange PolyABu/0.5%HDDA

II-4.2 Analyse Thermogravimétrie (ATG) :

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...)

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes, enregistrés ensuite par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide de l'appareil Pyris1 TGA de type Perkin-Elmer comme il est montré dans la Figure II.10. L'échantillon (5 à 10 mg) est mis dans un récipient inerte. Le récipient est fixé à une micro balance. Un thermocouple mesure la température.

Le poids est mesuré en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne une idée de la nature du produit.

L'étalonnage de la masse est réalisé grâce à la mesure d'un étalon secondaire en acier inoxydable possédant une masse de 100 mg. La calibration en température est effectuée grâce à la mesure de la température de la transition de Curie T_{Cu} de l'alumel ($T_{Cu} = 154.2 \text{ °C}$) et de celle d'un alliage composé à 74.75% de nickel et 25.25% de fer ($T_{Cu} = 596 \text{ °C}$).

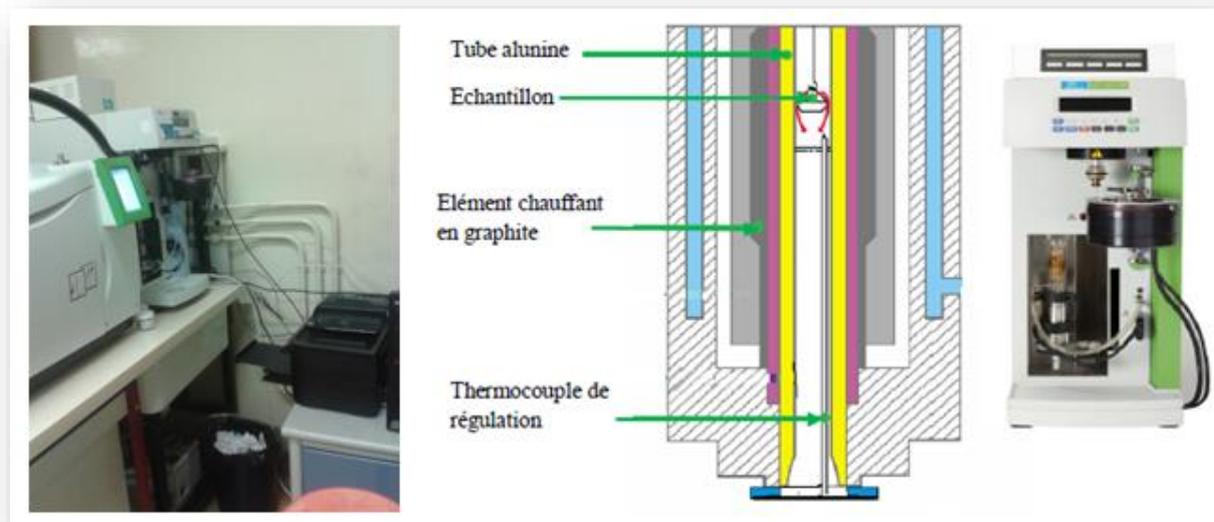


Figure II.13 : Dispositif de l'appareillage ATG de type Perkin-Elmer.

Dans notre approche, cette technique nous a permis de suivre la stabilité de nos réseaux RPABu par leurs taux de dégonflement, ainsi de comprendre et confirmer la stabilité par une affinité entre les réseaux et les solvants isotropes étudiés au cours du dégonflement.

II- 4.3 étude du gonflement par gravimétrie :

Les gels constitués de réseaux polymériques isotropes, gonflés dans des solvants isotropes, ont fait l'objet de nombreux travaux. [1,3, 20-26].

Avant d'entamer cette partie, il est utile de faire un petit rappel sur le modèle type « polymère réticulé + solvant » dans le but de comprendre ultérieurement le rôle des interactions de type solvant isotrope alcoolique sur les processus de gonflement des RPABu. Il nous a paru indispensable dans un premier temps de réaliser des mesures de gonflement des réseaux isotropes de RPABu dans les solvants isotropes types alcools longtemps considérés comme des mauvais solvants, ces études se limitaient en général à l'Éthanol, et le Méthanol.[1,3,26-28].

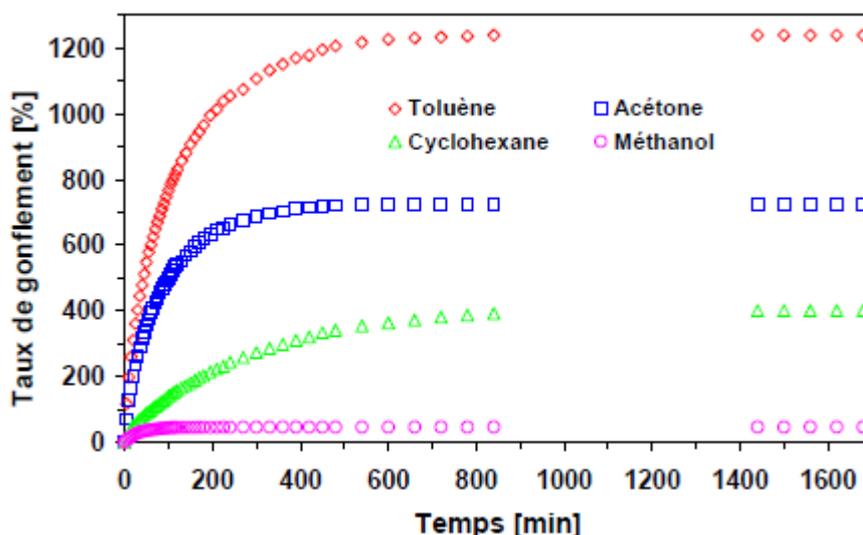


Figure II.14 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/0.1% HDDA en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants [3]

Il est à noter que ces résultats nous permettront par la suite de situer ces solvants organiques par rapport à leur affinité vis-à-vis la structure du RPABu.

La plupart des études [29-31] qui ont été faites sur ces systèmes (réseau isotrope solvant isotrope) ont étudié le comportement de gonflement en suivant leurs diamètres et épaisseurs, la technique adaptée est le suivi de l'augmentation de la masse du gel en fonction du temps selon le mode opératoire qui figure dans la Figure II.14.

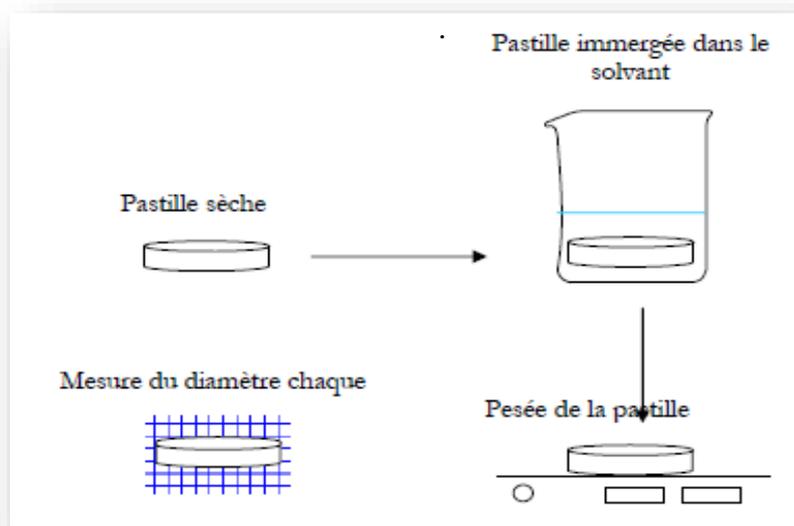


Figure II.15 : Schéma du dispositif pour l'Etude de la cinétique de gonflement de Pastilles dans un solvant isotrope

Cette méthode est restée applicable et facile à étudier pour connaître les proportions du solvant qui pénètre à l'intérieur du réseau. Au début, toutes les études effectuées ont noté une augmentation notable et rapide du taux de gonflement en fonction du temps, cette partie-là est caractérisée par une augmentation en masse et en volume (diamètre et épaisseur) du gel, au fur et à mesure que le temps s'écoule il y a une diffusion des molécules du solvant.

Après un certain temps, la masse et le volume ne change pas au cours du temps, et le taux de gonflement reste constant ce qui explique que l'équilibre est atteint. [32]. Il est donc nécessaire de rappeler que cette méthode gravimétrique est discontinuée du faite de sortir les pastilles du solvant et les peser.

Cet équilibre au niveau moléculaire est dû probablement à l'élasticité des chaînes macromoléculaires qui une fois atteignent le maximum de leur étirement elles vont s'opposer à la pénétration du solvant à l'intérieur du réseau. Ceci est aussi influencé par la longueur de la chaîne entre deux points de réticulation. Le réseau lâche qui correspond aux faibles taux de réticulation présente une forte miscibilité par rapport au réseau dense, il peut même changer les propriétés mécaniques du réseau [33-34]

Cet aspect des gels est très important car cela nous permet d'observer visuellement (à l'échelle macroscopique) des transitions conformationnelles. Dans ce sens, l'étude des gels

présente un grand intérêt en vue de leur application industrielle à titre d'exemple, ils peuvent être utilisés comme des membranes de séparation, ou des filtres échangeurs etc.

II-4-3.1 Mode opératoire :

La technique de gonflement consiste à peser une pastille du réseau de PABu à sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à une température fixée comme le montre la figure II.16.

Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un moment donné, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis on essuie rapidement les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier *sopalin*, afin d'éviter le phénomène de dégonflement.

Juste après le séchage de la pastille, on procède à la pesée de cette dernière sur une balance de précision. Ensuite l'échantillon est remis dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement.

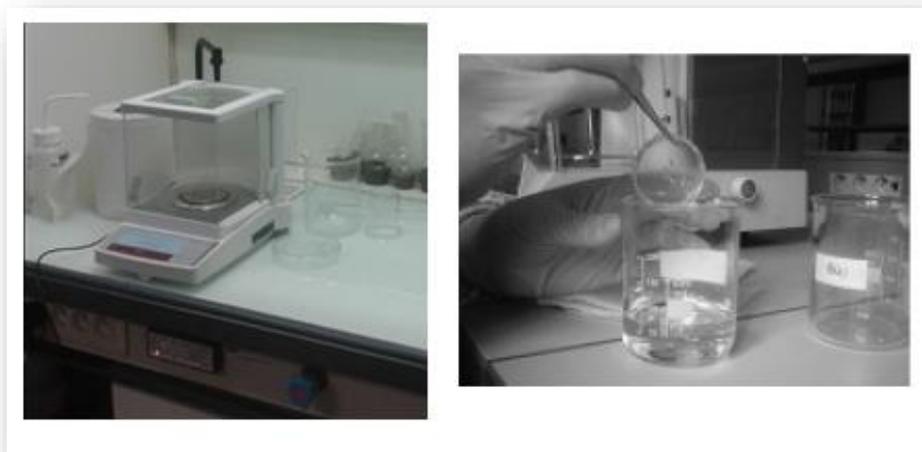


Figure II.16 : Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux isotrope de polymères dans différents solvants.

Des échantillons ayant des formes semblables à des disques ont été préparés. Ils ont un diamètre de l'ordre de 3 cm, et ont été caractérisés par la mesure du poids en disposant d'une balance de précision (Mettler Toledo précision 0.5 mg, 100g max).

Une fois l'échantillon polymérisé et démoulé, il est immergé dans un récipient rempli d'un solvant. On pèse systématiquement la pastille en suivant une cinétique de gonflement. Le taux de gonflement est donné par l'équation II-1 :

$$\text{Swelling Ratio (SDW)} = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad \text{II-1}$$

Où : W_t est la masse de la pastille à l'instant t .

W_0 est la masse initiale de la pastille initiale.

Pour le suivi de la cinétique de gonflement, on pèse la pastille pendant 4 jours, toutes les 5 minutes pendant une heure, ensuite toutes les 30 minutes pendant deux autres heures, puis chaque une heure.

II- 4.4 Caractérisation par Microscope Optique (MO) :

Pour l'étude du gonflement des réseaux dans les différents mélanges (monomère/agent réticulant, Solvant isotrope), nous avons mis au point une technique de mesure appropriée. Des études similaires ont déjà été entreprises au sein de notre laboratoire, plusieurs auteurs ont reporté une étude sur le gonflement de réseaux de PABu dans divers solvants isotropes [15-19].

Ces mêmes auteurs ont élargi leur travail au cas où les réseaux sont gonflés dans des CL de faibles masses moléculaires de types cyanobiphényles.

Récemment, d'autres recherches ont reporté dans des thèses de Doctorat une caractérisation par microscopie optique des systèmes PABu et PEHA gonflés dans les cristaux liquides E7 et 5CB qui a révélé que ces derniers présentent une meilleure compatibilité avec le PABu comme le montre la figure II-17 suivante [28] :

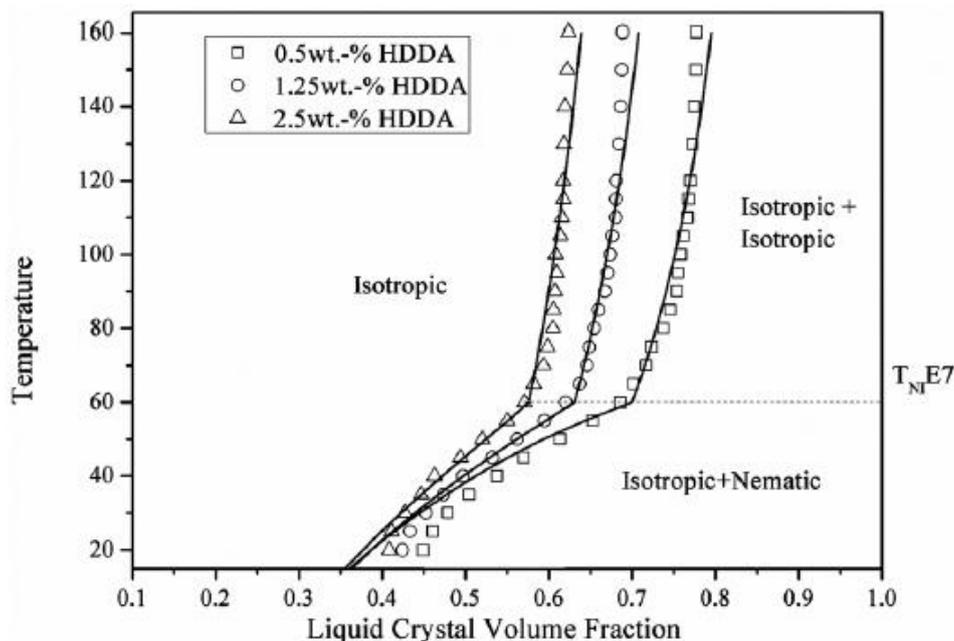


Figure II-17 : Les diagrammes de phase théoriques pour le système PolyABu/E7 [28]

En outre, l'étude comparative du gonflement, dans les solvants isotropes et anisotropes a démontré, en termes de miscibilité, que l'E7 et le 5CB se retrouve entre le bon solvant isotrope comme le Toluène, et le mauvais solvant comme méthanol, Ethanol comme on peut le voir dans la figure suivante :

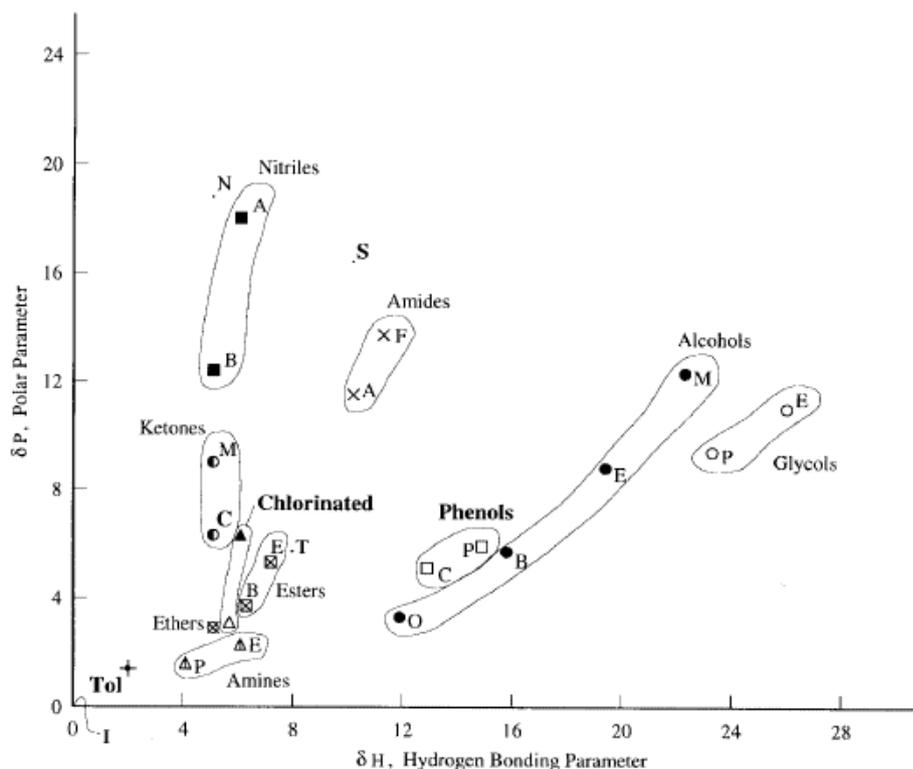


Figure II-18 : Diagramme de δ_P en fonction de δ_H montrant la localisation de divers solvants communs. Les alcools comprennent le méthanol (M), l'éthanol (E), le 1-butanol (B) et le 1-octanol (O). [35]

Ces recherches ont abouti à des résultats convaincants qui nous ont encouragé à poursuivre et à approfondir ce travail, dans notre étude, les solvants isotropes type alcools étudiés ce sont basés sur des chaînes d'alcools linéaire et autre afin de voir leurs limites à la diffusion au sien de nos réseaux RPABu.

L'étude a porté sur la caractérisation des réseaux de RPABu sous microscopie optique en mesurant le rapport des diamètres des échantillons à l'état gonflé et à l'état sec. Dans cette étude. Il est intéressant de remarquer que cette technique est considérée comme une méthode de caractérisation continue du fait que l'échantillon reste immergé dans le solvant.

On considère de très petits échantillons, de l'ordre de 1mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μm , coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire. Ces derniers sont alors mis dans une petite capsule contenant le solvant isotrope.

Cette capsule est placée sur une platine Linkham (THMS 600), fixée à une température de 18°C pour contrôler l'évaporation des solvants. Cette analyse est basée sur l'observation oculaire lorsque l'échantillon est gonflé en utilisant un microscope optique de Type BX 41 de la société Olympus équipé d'objectifs permettant un grossissement de 50 \times à 500 \times .

La caméra Micro-Publisher 3.3 RTV de la société Qimaging permet l'acquisition de photographies grâce au logiciel Image Pro Express V6 comme il est montré dans la Figure II.20 et II.21.

On mesure systématiquement le diamètre de l'échantillon gonflé en suivant une cinétique de gonflement qui tend vers un plateau (pour s'approcher d'avantage du point d'équilibre thermodynamique). Puis on détermine ainsi la valeur λ du taux de gonflement.

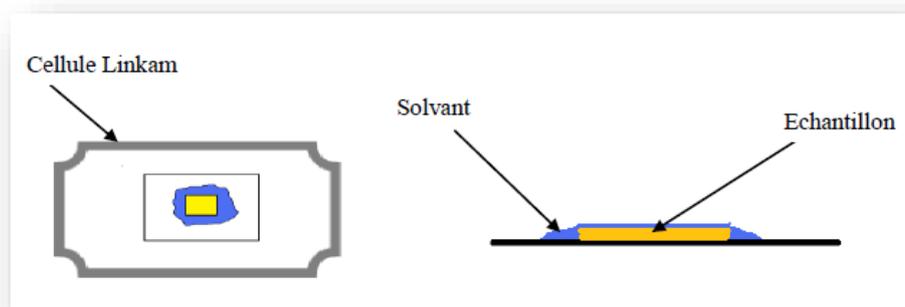


Figure II.19 : Représentation schématique de la préparation de la cellule de mesure pour l'étude MO.

Il est à noter dans la figure II.20 que les dimensions caractéristiques du gel sont calculées à l'aide d'un logiciel. Les six dimensions correspondent aux diamètres du gel suivant six directions. On mesure d'abord ces dimensions pour le réseau de polymère sec, non gonflé, puis gonflé pour différents temps.

Pour effectuer cette étude et pour montrer la reproductibilité des résultats, six mélanges ont été préparés et polymérisés dans les mêmes conditions pour ensuite étudiés séparément. On définit ensuite la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur les dimensions dans l'état sec. La valeur λ que l'on mesure représente le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en effet la racine cubique de taux de gonflement :

$$\lambda = Q^{1/3} = (1/6) (\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \quad \text{II-1}$$

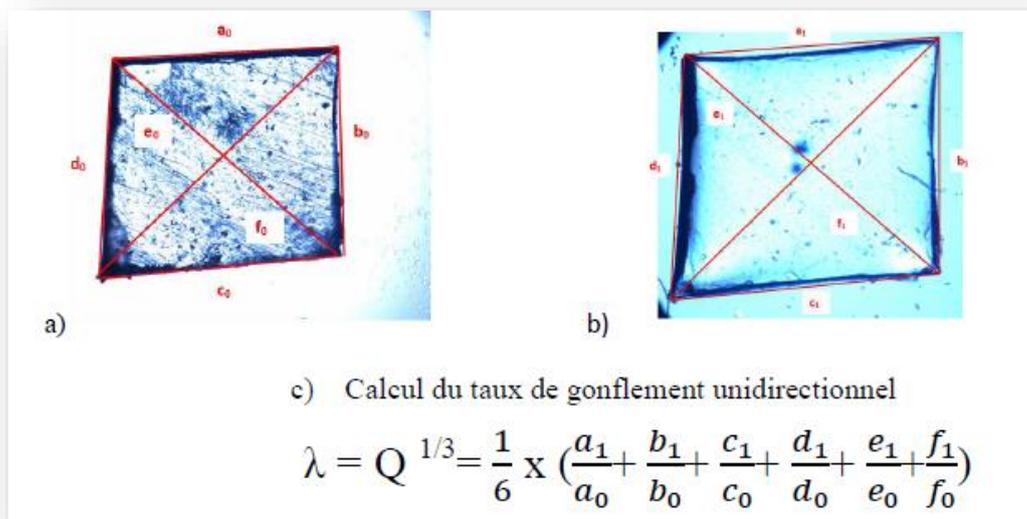


Figure II.20 : Illustration de la méthode utilisée pour déterminer le taux de gonflement unidirectionnel des réseaux dans le solvant 1-Propanol, a) échantillon à l'état sec, b) le même échantillon gonflé dans le 1-Propanol. c) formule utilisée pour le calcul de λ .

Enfin, l'étude microscopique permet de travailler avec des petites quantités de produit ce qui est préférable. Compte tenu du fait que les solvants isotropes sont en général des solvants volatiles, la cellule Linkam nous permet de suivre et de minimiser le taux d'évaporation des solvants comme le montre le dispositif exprimé dans la Figure II.21.



Figure II.21 : Microscope optique doté d'une cellule Linkam

Références bibliographiques

- [1] J. Liu, Q. Xu, J. Jiang, A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes, *J Membrane Sci* 573, **2019**, 639–646.
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 99th edition, CRC press, Boca Raton, **2018**.
- [3] B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, and U. Maschke. *Macromol Symp*, 273, 66-72, **2008**.
- [4] S. P. Pappas, *UV Curing : Science and Technology*, Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut (USA), **1978**.
- [5] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring—Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, München, **1995**.
- [6] N. Orakdogan, O. Okay, *Polymer*, 47, 561-568, **2006**.
- [7] Y. Dogu, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 37-44, **2005**.
- [8] R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, Swelling equilibria in mixtures of isotropic gels and low molar weight smectic-a liquid crystals, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 295, **2007**, 113–122.
- [9] D. Berouguiaa, FZ Abdoune, Z. Hadjou Belaid & L. Méchernène Influence of SiO₂ nanoparticles on electro-optical and thermophysical properties of polyacrylate / liquid crystal composites, *Liquid Crystals*, 47: 6, 799-809. **2020**.
- [10] S. Kara Slimane, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 413, 1-8, **2004**.
- [11] B. Dali-Youcef, T. Bouchaour, and U. Maschke, Swelling behaviour of isotropic poly(n-butyl-acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents. *Macromol Symp*, **273**, 66-72, **2008**.
- [12] Z. Hadjou Bélaid, S. Ben Mansour, D. Borouguiaa, A. Boubris, L. Benhabib, F. Z. Benkhaled & L. Mechernene, *Electro-Optical and Thermophysical Characterization of Poly (Tripropylene Glycol Di-Acrylate)/Liquid Crystal Composite Materials Prepared by Polymerization Induced Phase Separation*, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 59:11, 686-696, **2020**.
- [13] R. Hadji, A. Négadi, U. Maschke, *Dynamics in polymer networks containing liquid crystal*. 10.13140, **2008**. DOI: [10.13140/RG.2.1.2979.4727](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2979.4727).
- [14] N. Bouchiki, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen, **2015**.
- [15] N Bouchikhi, L Alachaher-Bedjaoui, T. Bouchaour, G.-J. Fossi Tabieguia, U. Maschke,, *Macromol. Symp.* **2014**, 336, 68–74
- [16] F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, X. Coqueret, M. Benmouna, *Macromol. Theor. Simul.* 7, 599-611, **1998**.

- [17] S. Kara Slimane, U. Maschke, F. Benmouna, M. Bacquet, F. Roussel, J. M. Buisine, X. Coqueret, M. Benmouna, *Eur. Polym. J.* 38 461-466, **2002**.
- [18] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411, 545, **2004**.
- [19] T. Bouchaour et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 1, **2004**.
- [20] W. Broslow, *Macromolecules*, 4, 742, **1971**.
- [21] W.W Graessley. *The entanglement concept in polymer rheology. In: The Entanglement Concept in Polymer Rheology.* Advances in Polymer Science, vol 16. Springer, Berlin, Heidelberg. **1974**
- [22] F. Horkay, A M. Hecht and, E. Geissler. Fine Structure of Polymer Networks As Revealed by Solvent Swelling. *Macromolecules*, 31 (25), 8851-8856. <https://doi.org/10.1021/ma971606j>, **1998**.
- [23] T. Lin, J. Ke, J. Wang, C. Lin, X. Wu. *Journal of Applied Polymer Science* **137**:39, 49175, <https://doi.org/10.1063/1.1747424>, **2020**.
- [24] A. Mertelj, M. Copic, *Anisotropic diffusion of light in polymer dispersed liquid crystals.* Phys Rev E Stat Non lin Soft Matter Phys, 75 (1 Pt 1) :011705. **2007**.
- [25] G. Carlos Lopez. *Entanglement Properties of Polyelectrolytes in Salt-Free and Excess-Salt Solutions.* ACS Macro Lettres, 8 (8), 979- 983, 2019
- [26] L. N. Smith, E. Andrew, C. Wilson, B. Ho, V. Gray, and A. Sanford, *Stimuli-Responsive Pure Protein Organogel Sensors and Biocatalytic Materials*, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (1), 238-249, **2020**
- [27] B. Erman, J. E. Mark, *Structure and Properties of Rubber-like Networks*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [28] K. Boudraa, B. Dali Youcef, L. Bedjaoui, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp*, 336, 61–67, **2014**.
- [29] W. Broslow, *Macromolecules*. 4, 742, **1971**.
- [30] E. Geissler, R. Duplessix, A. M. Hecht, *Macromolecules*. 16, 712, **1983**.
- [31] T. A. Kavassalis, J. Noolandi, *Macromolecules*. 22, 2709, **1989**.
- [32] A. M. El-Naggar, S. G. Abd Alla, H. M. Said, *Mater. Chem. Phys.* 95, 158-163, **2006**.
- [33] S.W. Ali, Syed Arif Raza Zaidi, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1927-1931, **2005**.
- [34] D. M. Garcia, *Eur. Polym. J* 40, 1637, **2004**.
- [35] C. M Hansen, B. H Andersen., *The Affinities of Organic Solvents in Biological Systems*, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 49(6), 301–308, **1988**.

CHAPITRE III
ETUDE DU GONFLEMENT DES RPABU

Dans le chapitre précédent nous avons élaboré des réseaux de polyacrylates RPABu, de type isotrope ainsi que les méthodes qui ont servi à leurs études. Le but de ce chapitre est d'étudier le gonflement de ces réseaux dans les solvants isotropes types alcools primaire et autres, ainsi que de déterminer leur comportement par différentes techniques. L'exploitation des résultats de gonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction...).

III- 1- Etude et caractérisation par IR :

III-1-1. Caractérisation des monomères :

La figure III-1 ci-après représente le spectre Infra-rouge des monomères utilisés suivi de différentes bandes caractéristiques des produits.

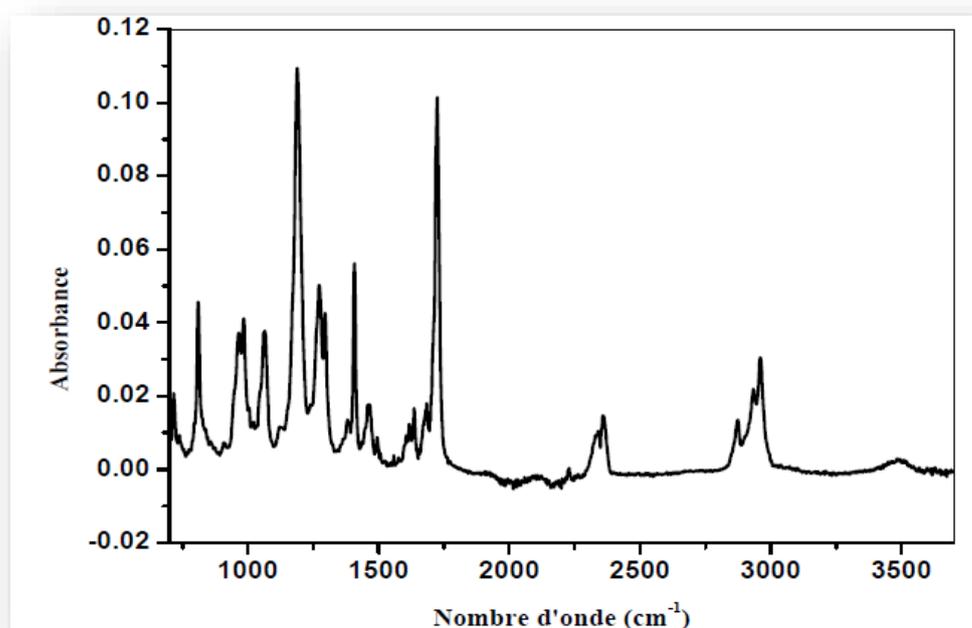


Figure III.1 : Spectre infrarouge du monomère n-Abu.

Les bandes caractéristiques sont les suivantes : 1640 cm^{-1} (C=C), $1680\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, (C=O), $2850\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$, (CH₂) aliphatique, 977 cm^{-1} CH₃ terminale.

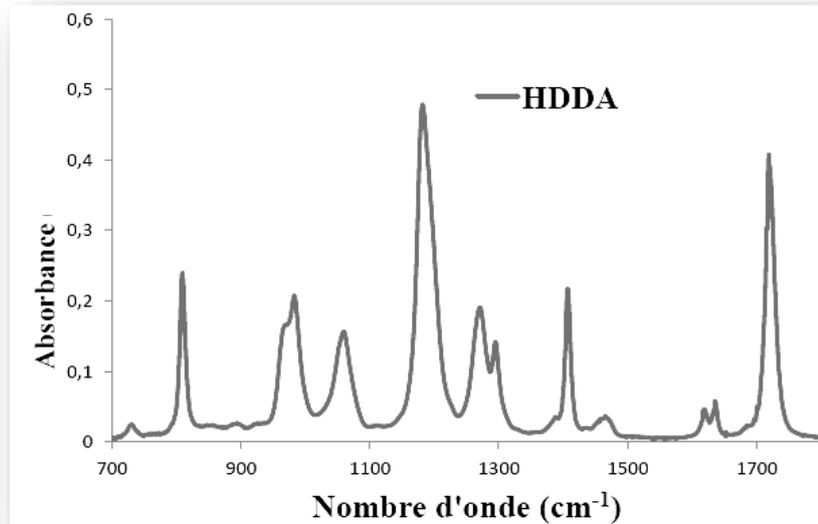


Figure III.2 : Spectre infrarouge du produit initial pour le monomère HDDA.

Les deux bandes situées à 816 et 1637 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons C=C. La bande située à 1735 cm^{-1} correspondant à C=O, la bande située à 1300 cm^{-1} correspondant à C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspondante au C-H de déformation.

III-2 Etude du gonflement des réseaux RPABu par gravimétrie :

Les études de gonflement ont été menées pour étudier la dépendance du comportement du gonflement du réseau réticulé isotrope de RPABu avec le temps. Ce gonflement, exprimé en termes de pourcentage, est donné par la relation II-1. [1-14]

Dans la littérature le gonflement dynamique d'un réseau polymère hydrophile PVA dans des solvants (Acétone, Toluène,) a été largement étudié et qui a montré des limites et des différences dans le taux de gonflement entre les différents solvants [19-20], le gonflement limite d'un polyuréthane de structure définie, étudié en fonction du paramètre de solubilité du solvant gonflant, délimite un domaine étroit de solubilité du polymère. L'étude dans des mélanges de solvants montre un maximum très aigu du gonflement [21].

Le comportement de gonflement du réseau acrylique réticulé de poly (ABU), avec trois densités différentes, a été étudié en fonction de deux paramètres, le pH du milieu et le rapport de réticulation [7,8, 22-24]. Plusieurs études ont été réalisées sur le gonflement du RPABu dans plusieurs réseaux isotropes (méthanol, cyclohexane, toluène, Acétone,) avec différents taux de réticulation par HDDA (0.5%,2.5%, 5%,...) [7, 8,22-24]. Ces études ont montré qu'une

augmentation rapide du taux de gonflement a été observée au début dans l'expérience suivie d'un plateau caractérisé par des rapports de gonflement constants.

Il a clairement été observé un gonflement fort dans le réseau RPABu dans le toluène. Par contre, dans le cas du méthanol, le plateau est atteint rapidement, ce qui correspond à une saturation rapide du réseau. Il a également été remarqué que le toluène est un bon solvant pour le réseau RPABu, tandis que le méthanol est un mauvais [7, 8,22-24], ce qui amène à déduire que la cinétique ne dépend pas seulement du degré de réticulation et de la température mais à la nature du solvant. [7, 8,22-24].

A partir de ces résultats nous avons élaboré une étude approfondie en mettant en évidence la longueur de la chaîne d'alcool linéaire pour confirmer ou infirmer que l'alcool est un bon ou mauvais solvant dans le cadre de l'approche conventionnel des MIPs en étudiant des systèmes modèles réseau polymères/Solvant.

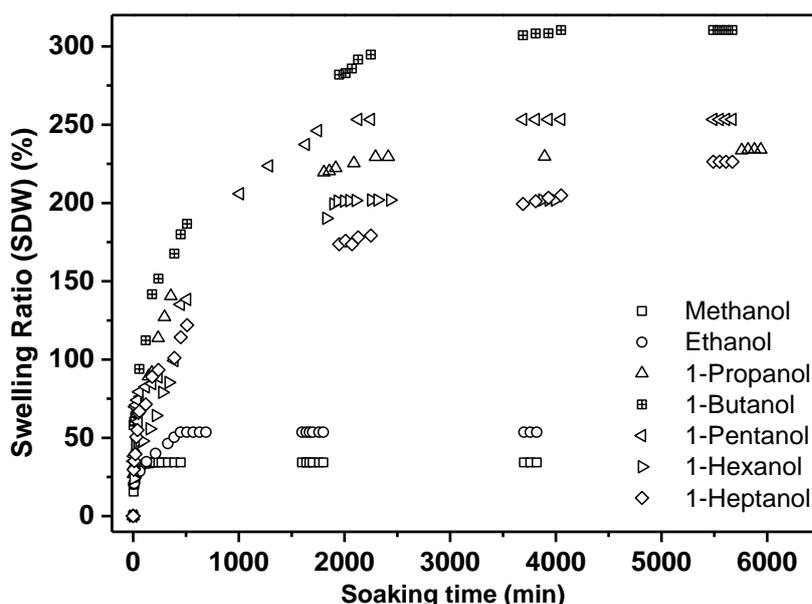


Figure III.3 : Comportement du gonflement du RPABu dans les chaînes d'alkyles d'alcools primaire en fonction du temps

La figure III.3 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du RPABu à température ambiante ($T=18^{\circ}\text{C}$), dans les solvants alcooliques de chaînes d'alkyles linéaires, en remarque que :

- Le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la longueur des chaînes d'alcools en passant de 50 % pour les chaînes courtes à 300 % pour le 1-butanol.
- Nous avons remarqué également que le taux de gonflement atteint son Maximum pour le 1-Butanol. Ensuite, nous observons une légère diminution lorsque les chaînes d'alcools augmentent.

On remarque d'une manière générale que l'augmentation de la longueur de la chaîne favorise le gonflement. Le taux de gonflement passe de 35% pour le méthanol à 226% pour l'Heptanol et presque de 300% pour le 1-Butanol, par contre on remarque une augmentation non linéaire du taux sauf pour les alcools de très petite chaîne (Méthanol, Ethanol, 1-Propanol), le gonflement est discontinu et suit une allure de palier dès qu'on passe au 1-butanol et le reste des alcools.

On remarque aussi un effet particulier, au départ de notre étude on s'attend à un gonflement type classique, augmentation de la chaîne qui fait augmenter le taux de gonflement

Ce phénomène peut s'expliquer par des interactions entre groupes fonctionnels (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes...) du solvant et du réseau polymère formé. Uwe Beginn et Al [25] il a été démontré que dans le même cadre, les amides thermo-tropiques donnent une liaison hydrogène avec différents acrylates. Dans notre étude on peut projeter que l'acrylate RPABu a développé une affinité à former une liaison hydrogène par le groupement libre C=O et le groupement -OH des alcools.

En guise de conclusion, on peut se demander s'il y a une affinité de rétention des chaînes d'alcools de chaîne plus longue dans les réseaux polymères.

Ce phénomène a été observé sur les chaînes d'alcools d'alkyles linéaires, pour accentuer notre étude, nous avons effectué cette même étude sur des chaînes d'alcools non linéaires.

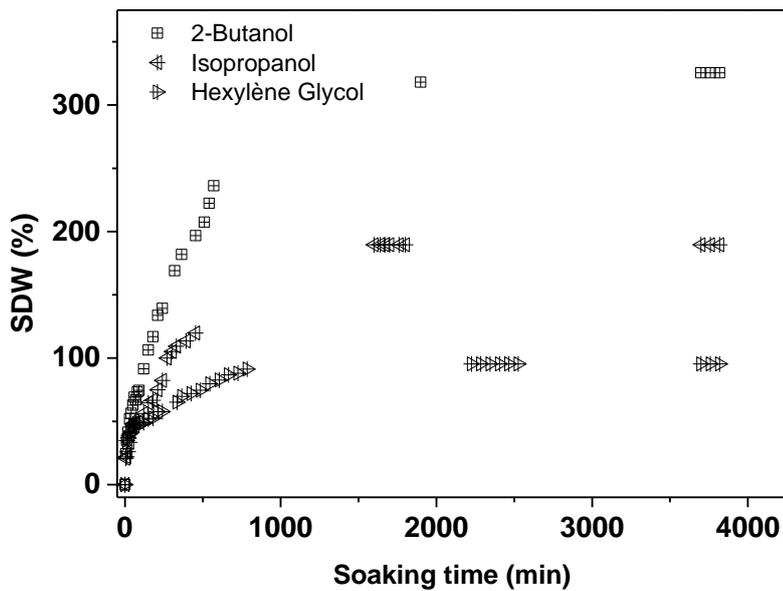


Figure III.4 : Comportement du gonflement du RPABu dans les autres chaînes d'alkyles d'alcools.

La figure III-4 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du RPABu réticulé à 0.5% HDDA, à température ambiante ($T=18^{\circ}\text{C}$), dans les solvants alcooliques non linéaires.

Le même phénomène a été observé pour les autres chaînes d'alkyles d'alcools. Nous avons remarqué que le 2-Butanol gonfle mieux que les autres alcools, et que le temps de saturation est plus long.

On remarque une augmentation du taux de gonflement obtenue au début de la cinétique, mais ce dernier est plus lent et plus important que celle observée dans les autres alcools cités précédemment.

Il est aussi identique que celui observé dans le 2-Butanol, suivi d'un petit plateau caractérisé par un taux de gonflement pratiquement constant même après un temps lent, indiquant une saturation du réseau.

Ce qu'on peut dire sur cet alcool, c'est que le palier de saturation est total, et que le taux de gonflement de ce dernier est le plus important bien que la longueur de la chaîne est moyenne par rapport aux autres alcools de chaînes plus longues.

III-3 : Etude du gonflement des réseaux isotrope RPABu sous microscopie optique (MP) :

L'étude porte sur la caractérisation du comportement des réseaux RPABu dans les solvants alcooliques, sous microscopie optique en mesurant le rapport des diamètres des échantillons gonflés et initiaux à sec.

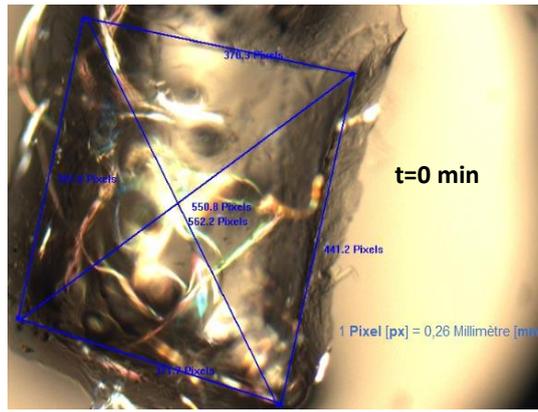
On considère de très petits échantillons, de l'ordre de 1mm de diamètre et une épaisseur de l'ordre de 150 μm , coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire.

Ces derniers sont mis dans une petite capsule contenant quelque millilitre de solvant. Cette capsule est placée dans une platine Linkam (THMS 600) et sous enceinte fermée pour minimiser l'évaporation des solvants alcooliques.

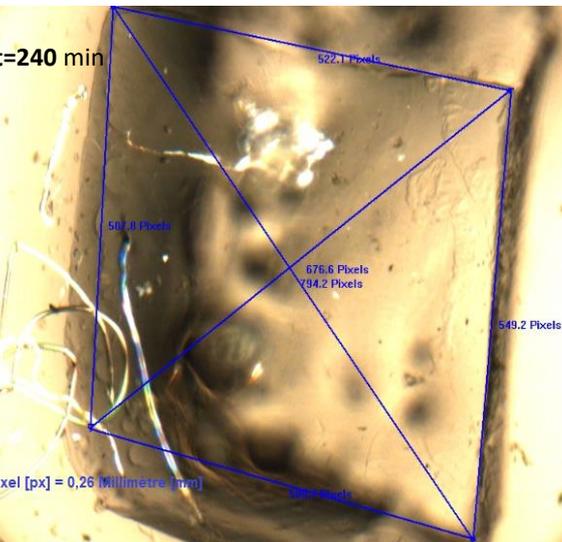
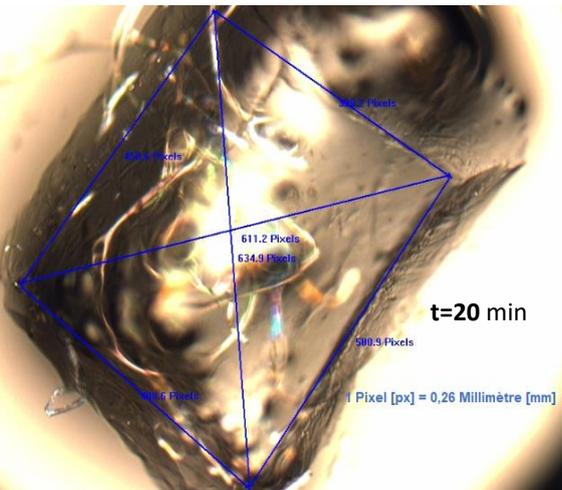
Il est à noter que l'étude a commencé à partir du 1-Butanol en raison de la volatilité importante des chaînes plus petites (Méthanol, éthanol, 1-Propanol), ce qui explique par conséquent la non lecture des résultats, on remarque aussi que cette méthode de caractérisation c'est une méthode continue du fait que l'échantillon reste toujours immergé dans le solvant contrairement à la méthode gravimétrique d'où l'échantillon est ressorti du bain à chaque pesé.

On définit ensuite la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur celles dans l'état initial.

La valeur λ que l'on mesure représente donc le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement comme il a été démontré dans l'équation 2 du chapitre II.



État sec



État gonflé



Figure III-4 : Photos de cinétique de gonflement du système RPABu /1-Butanol, en fonction du temps

Dans la figure III-4 on remarque que le taux de gonflement est identique suivant les trois directions de l'espace, c'est-à-dire que l'échantillon gonfle de la même façon dans toutes les directions du fait de l'isotropie du réseau de polymère, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$.

Pour chaque système, plusieurs échantillons ont été systématiquement mesurés et les courbes présentées dans la suite de ce chapitre représentent en fait la moyenne des résultats obtenus sur plusieurs échantillons différents (six au minimum) préparés et analysés dans les mêmes conditions.

La figure III.5 montre clairement que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du solvant alcoolique dans le réseau. Ce comportement est la conséquence directe de l'évolution de la compatibilité de polymère/solvant montrant une affinité.

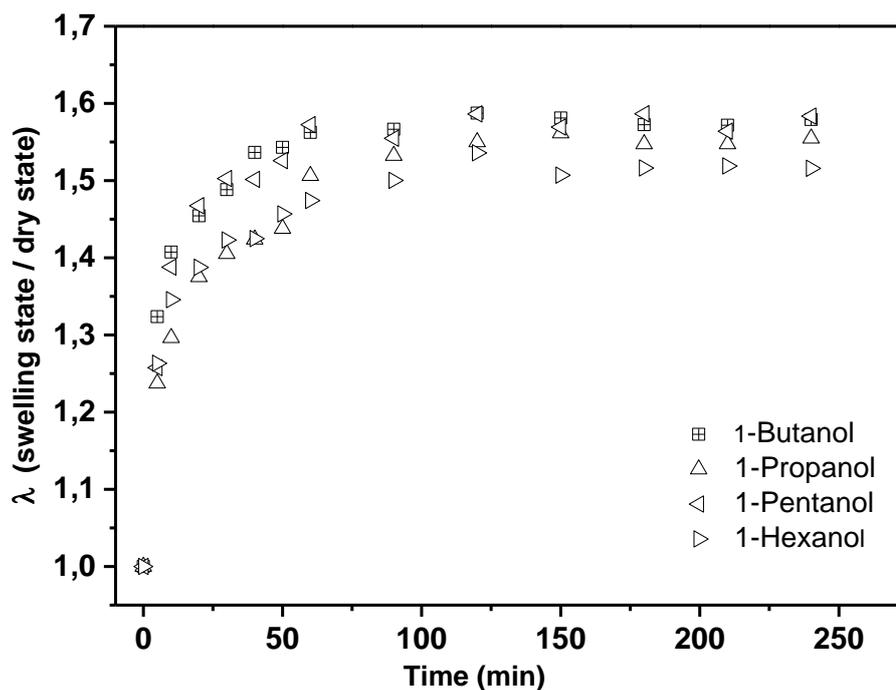


Figure III-5 : Comportement du gonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps pour différentes chaînes d'alcools linéaires.

Les résultats du MP confirment que le gonflement augmente avec l'augmentation des chaînes alcools. L'étude du gonflement en fonction des cinq solvants nous a montré que le 1-Heptanol est un très bon solvant pour ce type de réseau, par contre les autres alcools reste

toujours plus en moins bon à des taux très varier est bas [7, 8, 22-24]. Le 1-Heptanol présente une particularité dans la pente de la courbe de la cinétique de gonflement qui est lente par rapport aux autres solvants, puisque les quatre échantillons n'atteindront le plateau qu'après un temps de 50 minutes.

La figure III-6 montre bien que pour le 1-Butanol le plateau d'équilibre est atteint très rapidement que pour celui du 1-Heptanol.

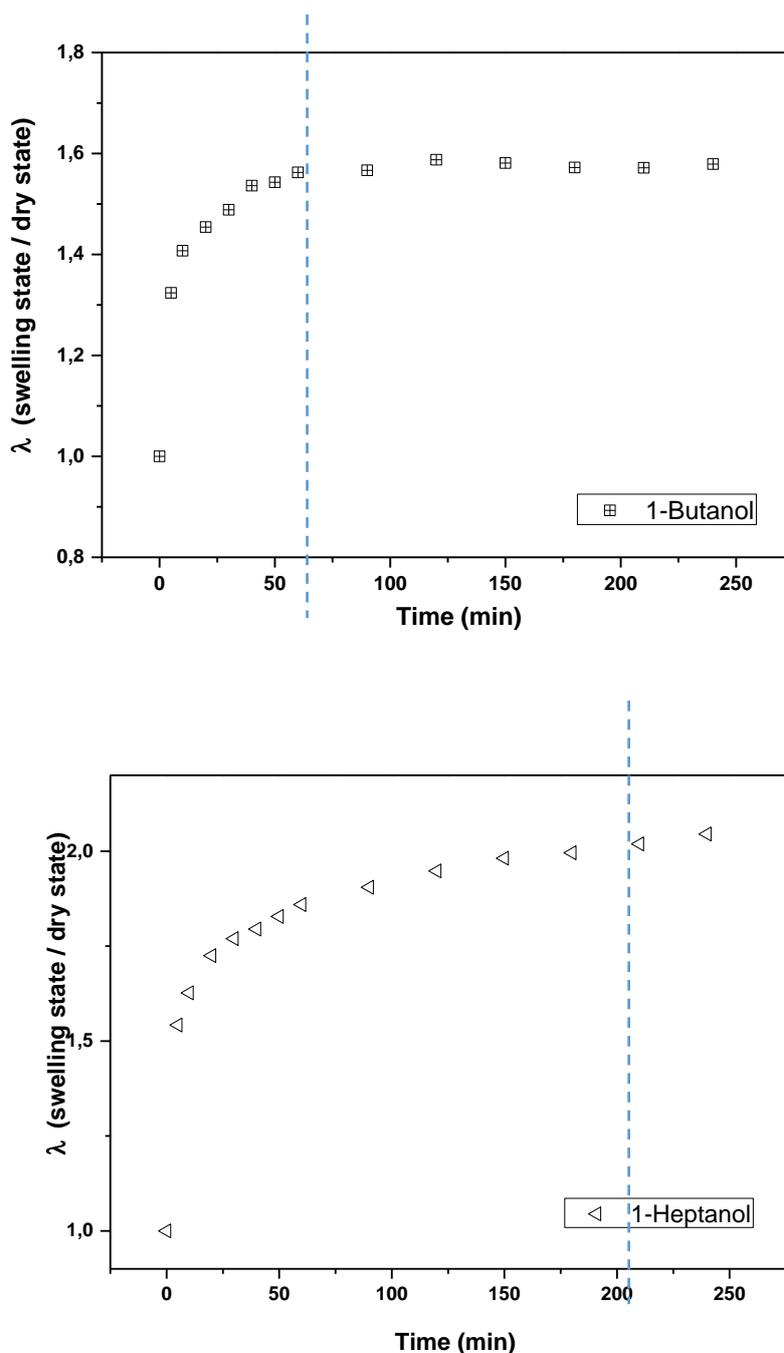


Figure III-6 : Comportement du gonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps pour le 1-Butanol et 1-Heptanol respectivement.

III-4 Paramètre de solubilité :

Il est important de remarquer que la différence entre les paramètres de solubilité (La solubilité) de chaque réseau de polymère et celle de chaque solvant est grande, en plus, le réseau polymère est moins soluble dans ce solvant, et vice-versa. Pour mieux expliquer le phénomène précédent, nous avons étudié le paramètre de solubilité défini par plusieurs auteurs, l'un des procédés les plus intéressants afin de prédire la miscibilité de polymères à faible poids moléculaire est la détermination du paramètre de solubilité de Hildebrand (δ) pour les composants mixtes. Ils ont été démontrés par la méthode de Fedors [26].

III-4 -1 Méthode de détermination de FEDORS [33] :

Cette méthode est la plus utilisée car elle nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires ΔV_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

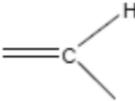
$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta V_i}} \quad \text{III-1}$$

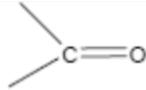
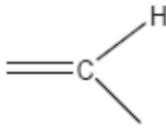
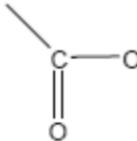
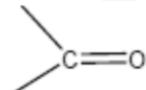
Où : Δe_i est l'énergie de cohésion.

Δv_i est le volume du composé.

Le tableau III-1 suivant donne les différents paramètres : Δe_i et Δv_i qui rentrent dans les différentes structures ABu, HDDA, Darocur :

Tableau III-1 : Valeurs des contributions Δe_i et Δv_i à 25°C des atomes et groupements fonctionnels

Structure étudié	Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
ABu	4	—CH ₂	4.94	16.1
	2	—CH ₃	4.71	33.5
	1		4.31	-5.5

	1		18	18
		Total	51.49	143.9
HDDA	2	H ₂ C=	4.31	28.5
	2		4.31	13.5
	2		18	18
	6	-CH ₂ -	4.94	16.1
		Total	82.88	216.6
Darocur	1	Phenyl ()	31.9	71.4
	1		17.4	1.8
	1		1.47	-19.2
	2	-CH ₃	4.71	33.5
	1	-OH	29.8	10
		Total	89.99	140

Ce qui nous amène à écrire ceci :

$$\delta_{RPABu} = \sqrt{\frac{0.99\Delta E_{ABu} + 0.005\Delta E_{HDDA} + 0.005\Delta E_{Darocur}}{0.99V_{ABu} + 0.005V_{HDDA} + 0.005V_{Darocur}}}$$

$$\delta_{RPABu} = 18.957 \text{ J}^{-1/2} \cdot \text{Cm}^{-3/2} \text{ [26]}$$

Le même calcul a été réalisé pour différentes chaînes alcools, comme il est montré dans le Tableau III-2.

III-4 -2 Méthode de détermination de Hansen [21] :

L'équation de base qui régit l'affectation des paramètres de solubilité de Hansen est que l'énergie de cohésion totale E, doit être la somme des énergies individuelles qui le composent, divisant par le volume molaire (ou Hildebrand) donne que le paramètre solubilité est la somme des carrés de δ_d , δ_p , δ_H [21] ce dernier tiens compte de toutes les interactions entre le réseau et le solvant.

Dans ce modèle, il a été proposé que la division de la valeur du paramètre d'Hildebrand s'effectue en trois parties : une partie représentant les forces de dispersion, une autre représentant les forces de liaisons d'hydrogène et la troisième représentant les forces polaires [34-35].

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_p^2 \quad \text{III-2}$$

Où :

δ_T : est le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

δ_d : représente les forces de dispersion.

δ_H : représente les forces de liaisons Hydrogène.

δ_p : représente les forces polaires.

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau III.2.

III-4.3 Solubilité des mélanges :

Par définition, la solubilité S d'un polymère P (linéaire ou réticulé) dans un solvant s 'est donnée par :

$$S = (\delta_P + \delta_s)^2 \quad \text{III-3}$$

Avec δ_p étant le paramètre de solubilité du polymère et δ_s celui du solvant.

Un polymère est soluble dans un solvant, si la valeur de la solubilité est proche de zéro. Un polymère est plus soluble dans un solvant que dans un autre, si la valeur de la solubilité est plus petite dans le premier que dans le deuxième.

La solubilité du RPABu dans les différents solvants utilisés, expérimentalement, déterminée par l'équation III-3, est donnée dans le tableau III-2.

III-4.4 : Interprétation des résultats :

Le tableau III.2 représente le résumé des calculs de paramètre de solubilité selon Fedors et Hansen respectivement, ainsi que la solubilité entre le RPABu et les différents solvants alcoolique :

Tableau III.2 : Calculs de paramètre de solubilité selon Fedors et Hansen.

Alcools	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)	V _m (cm ³)	Fedors		
				δ_{solvent} (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{Polymer} (J/cm ³) ^{1/2}	S = ($\delta_{\text{Polymer}} - \delta_{\text{Solvent}}$) ² (J/cm ³)
Méthanol	0.7918	32.04	40.464	28.16	18.957	84,69521
Ethanol	0.7890	46.06	58.37	25.73	18.957	45,87353
1-Propanol	0.8034	60.09	74.79	23.90	18.957	24,43325
1-Butanol	0.8100	74.12	91.51	22.939	18.957	15,85632
1-Pentanol	0.8144	88.15	108.27	22.268	18.957	10,96272
1-Hexanol	0.8136	102.17	125.58	21.689	18.957	7,46382
1-Heptanol	0.8187	116.2	141.93	21.2521	18.957	5,26748

Alcools	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)	V _m (cm ³)	Hansen					
				δ_D (J/cm ³) ^{1/2}	δ_P (J/cm ³) ^{1/2}	δ_H (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{solvent} (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{Polymer} (J/cm ³) ^{1/2} [28]	$S=(\delta_{\text{Polymer}}-\delta_{\text{Solvent}})^2$ (J/cm ³)
Méthanol	0.7918	32.04	40.464	14.7	12.3	22.3	29.40	19.32	101,6064
Ethanol	0.7890	46.06	58.37	15.8	8.8	19.4	26.52	19.32	51,84
1-Propanol	0.8034	60.09	74.79	16	6.8	17.4	24.59	19.32	27,7729
1-Butanol	0.8100	74.12	91.51	16	5.7	15.8	23.19	19.32	14,9769
1-Pentanol	0.8144	88.15	108.27	15.9	5.9	13.8	21.86	19.32	6,4516
1-Hexanol	0.8136	102.17	125.58	15.9	5.8	12.5	21.04	19.32	2,9584
1-Heptanol	0.8187	116.2	141.93	16.0	5.3	11.7	20.51	19.32	1,4161

On remarque bien que les résultats obtenus par Fedors confirment la cinétique de gonflement. La cinétique de gonflement permet de déduire les paramètres solubilité et à établir la théorie les courbes en fonction du modèle de Fick ou autre théorie.

En effet, on remarque que le paramètre de solubilité diminue en fonction de la longueur de la chaîne, il passe de 84.695 pour le méthanol à 5.26 pour le 1-Heptanol. Une minimisation de la solubilité correspond à une maximisation de la diffusion du solvant à l'intérieur du réseau polymère [26-27].

Par conséquent, si on considère tout l'environnement, la liaison Hydrogène, la polarité, l'énergie de cohésion (densité), on remarque que la solubilité diminue avec l'augmentation de la chaîne d'alcools qui passe de 101.60 à 1.41, cela explique bien l'importance de la liaison hydrogène qui s'est formée entre le solvant et les réseaux.

La même étude sur le paramètre de solubilité étudié en détail dans le chapitre III a été porté sur les autres alcools, le Tableau III-3 représente le résumé des calculs de paramètre de solubilité selon Hansen, ainsi que la solubilité entre le RPABu et les autres solvants alcooliques :

Tableau III.3 : Calculs de paramètre de solubilité selon Fedors et Hansen

Alcools	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)	V _m (cm ³)	Fedors		
				δ_{solvent} (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{Polymer} (J/cm ³) ^{1/2}	S=(δ_{Polymer} - δ_{Solvent}) ² (J/cm ³)
2-Butanol	0.8	74.12	92.65	22.19	18.957	8.236
Isopropanol	0.78	60.095	77.04	23.58	18.957	18.147
Hexylène Glycol	0.925	118.17	128.44	25.2	18.957	34.57

Alcools	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)	V _m (cm ³)	Hansen					
				δ_D (J/cm ³) ^{1/2}	δ_P (J/cm ³) ^{1/2}	δ_H (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{solvent} (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{Polymer} (J/cm ³) ^{1/2} [28]	S=(δ_{Polymer} - δ_{Solvent}) ² (J/cm ³)
2-Butanol	0.8	74.12	92.65	15.8	5.7	14.5	21.99	19.32	7.12
Isopropanol	0.78	60.095	77.04	15.8	6.1	16.4	23.57	19.32	18.06
Hexylène Glycol	0.925	118.17	128.44	15.8	8.4	17.8	26.11	19.32	46.10

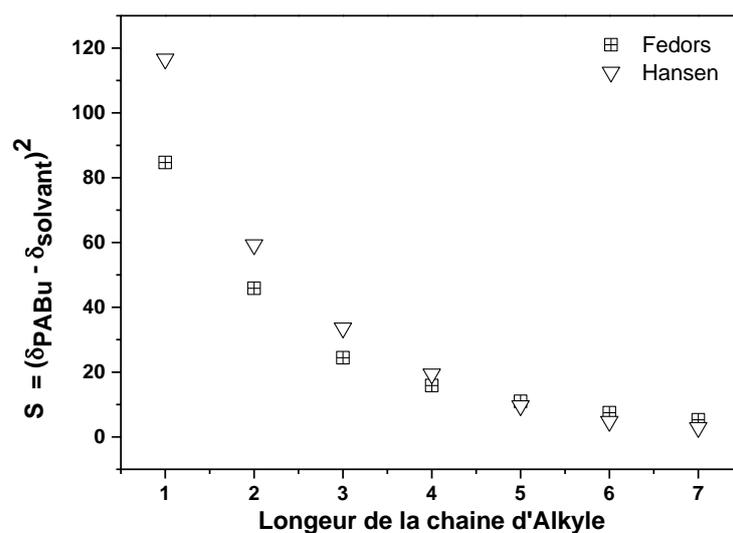


Figure III-7 : paramètre de solubilité en fonction des chaînes d'alkyles d'alcools primaire.

Après calculs, et selon les deux méthodes, nous avons remarqué que le paramètre de solubilité diminue en fonction de l'augmentation des chaînes d'alkyles d'alcools, ce qui signifie que le solvant diffuse bien dans le polymère, mais ces résultats n'expliquent pas exactement notre comportement obtenu par gravimétrie de nos systèmes.

D'où notre question à propos de ces deux modèles classiques décrits dans la littérature ne peuvent pas expliquer avec exactitude nos résultats obtenus.

Pour mieux comprendre les deux modèles théoriques (Fedors et Hansen), nous avons exploité nos résultats expérimentaux selon la méthode d'estimation *de Gee* [29].

En effet, selon de Gee ; la solubilité d'un polymère dans un solvant quelconque dépend fortement sur la différence entre leurs valeurs de paramètres de solubilité, à savoir $(\delta_1 - \delta_2)^2$; ici δ_1 et δ_2 sont, respectivement, les paramètres de solubilité du polymère et du solvant.

Les valeurs de $(\delta_1 - \delta_2)^2$ doivent être aussi faibles que possible pour une bonne solubilité d'un polymère dans un solvant quelconque.

Ceci peut être représenté pour tout réseau à travers les équations suivantes : [29- 31]

$$Q/Q_{\max} = \text{Exp} (-\chi V_m (\delta_{\text{Solvent}} - \delta_{\text{polymer}})^2) \quad \text{III-4}$$

L'équation III-4 devient :

$$[V_m^{-1} \text{Ln} (Q_{\max}/Q)]^{1/2} = \chi^{1/2} (\delta_{\text{Solvent}} - \delta_{\text{polymer}}) \quad \text{III-5}$$

D'où Q_{\max} est le rapport de gonflement maximum.

Afin de déterminer Q_{\max} nous avons utilisé nos données expérimentales qui ont été obtenues par mesures de gonflement dans divers solvants, figurant dans la légende à la figure III-32 environ 0,98 g d'échantillons pondérés des réseaux qui ont été immergés dans divers solvants jusqu'à ce qu'un équilibre ait été atteint.

Les gels gonflés ont été retirés des solvants, rapidement effacés avec un papier filtre sec et pesé.

Le taux de gonflement a été déterminé par gravimétrie, en supposant l'additivité de volume à travers l'équation suivante [29] :

$$Q = 1 + (w_2/w_1 - 1) * \rho_2 / \rho_1 \quad \text{III-6}$$

D'où :

w_1 est le poids du réseau sec.

w_2 est le poids à l'équilibre (gonflement max)

ρ_1 est la densité du solvant.

ρ_2 est la densité du réseau.

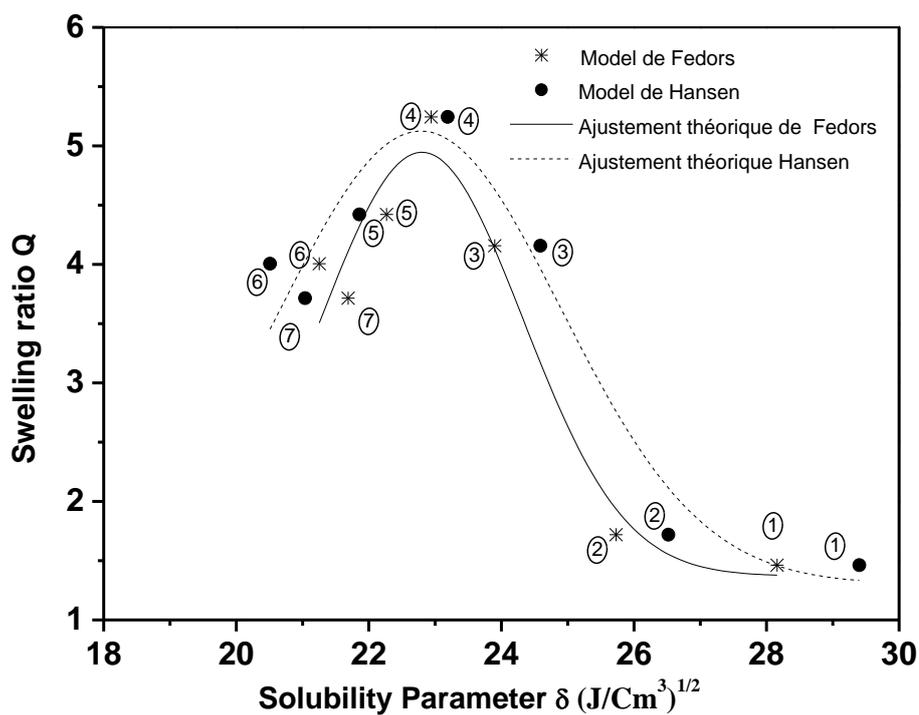
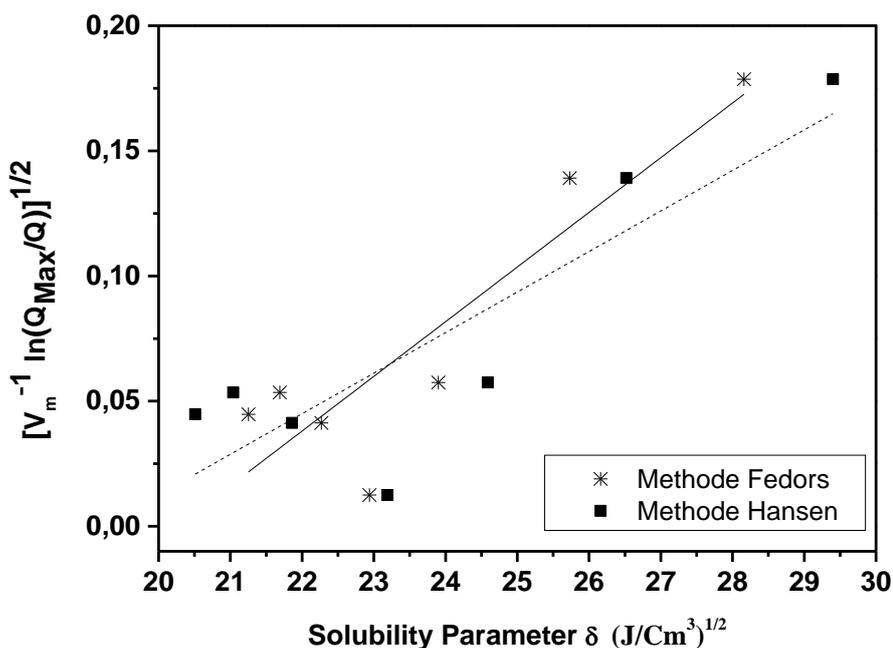


Figure III-8 : La relation entre le taux de gonflement du RPABu et les paramètres de solubilité de divers solvants alcooliques. (1, Methanol ; 2, Ethanol ; 3, Propanol ; 4, Butanol ; 5, Pentanol ; 6, Hexanol ; 7, Heptanol).

Suite à la courbe de la figure III-8, on obtient la valeur de $Q_{\max} = 5.32$. Pour déterminer le paramètre de solubilité du réseau polymère, on trace pour les deux modèles (Fedors, Hansen) $[\text{V}_m^{-1} \text{Ln} (Q_{\max}/Q)]^{1/2}$, en fonction des paramètres de solubilité des solvants [30,31].



0

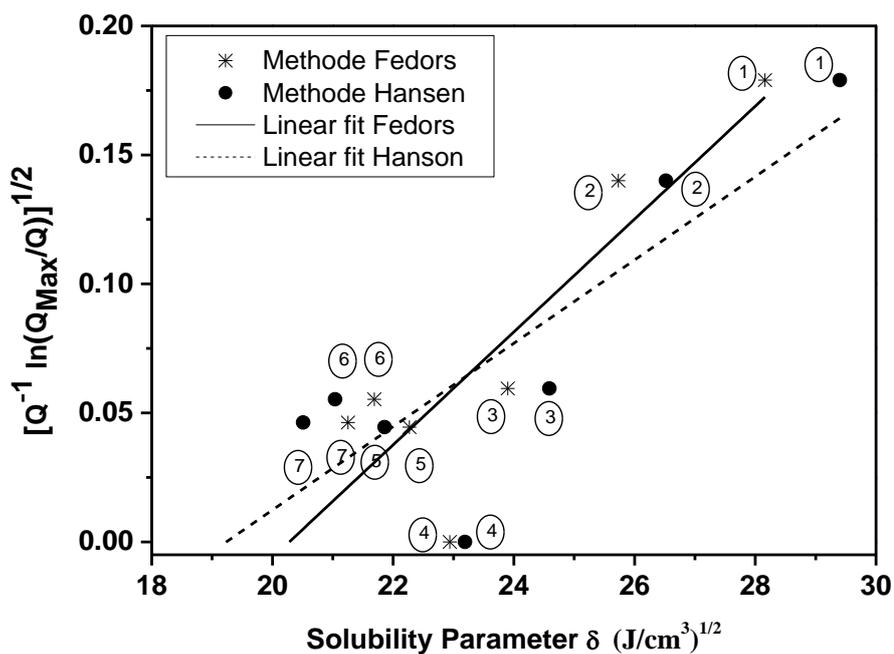


Figure III-9 : $[V_m^{-1} \ln(Q_{max}/Q)]^{1/2}$ en fonction des paramètres de solubilité (J/ Cm^3)³ des solvants alcooliques (Les lignes continues et en pointillés correspondent au modèle de Gee à l'aide des paramètres de solubilité Fedors / Hansen, respectivement)

Le paramètre de solubilité du RPABu a été calculé en utilisant les valeurs de Fedors et Hansen comme le montre la figure III-8 et III-9 respectivement [29-31]. Les valeurs du

paramètre de solubilité du réseau polymère RPABu sont de $\delta_{RPABu} = 20.387 \text{ (J/Cm}^3)^{1/2}$ et $19.31 \text{ (J/Cm}^3)^{1/2}$ respectivement selon Fedors et Hansen.

La valeur du paramètre de solubilité du polymère obtenu expérimentalement en adoptant la méthode Gee est très proche de la valeur obtenue par la méthode de calcul théorique. Ceci est vrai en utilisant soit la méthode de Fedors où $\delta_{RPABu} = 18.96 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ ou la méthode de Hansen où $\delta_{RPABu} = 19.32 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$

En dépit de la différence très petite entre les paramètres de solubilité qui sont déterminées expérimentalement selon la méthode de Gee en utilisant les valeurs des méthodes Fedors et Hansen montre que le gonflement est pratiquement identique.

Nous avons approfondi notre recherche sur le paramètre de solubilité, selon nos recherches bibliographiques, afin de mieux comprendre le comportement du gonflement de nos réseaux, nous avons considéré les modèles de Gee et Tager (III7-8-9).

$$SDV_e = 1 + SDW_e \frac{\rho_{PABu}}{\rho_{solvant}} \quad \text{III-7}$$

$$SDV_e = SDV_{e,max} \exp(-\alpha SDV_e (\delta_{solvent} - \delta_{PABu})^2) \quad \text{III-8}$$

$$SDV_e = SDV_{e,max} \exp(-\frac{V_m}{RT} (\delta_{solvent} - \delta_{PABu})^2) \quad \text{III-9}$$

SDW_e : représente le degré de gonflement en poids à l'équilibre

SDV_e : représente le degré de gonflement en volume à l'équilibre

$SDV_{e,max}$ le maximum de la courbe (a) (Figure III- 10)

Gee a donné l'hypothèse que les paramètres de solubilité du polymère et du solvant ne différeront pas beaucoup lorsque les interactions polymère-solvant et le gonflement du polymère sont au maximum.

Cette approché a été envisagée pour nos système RPABu.

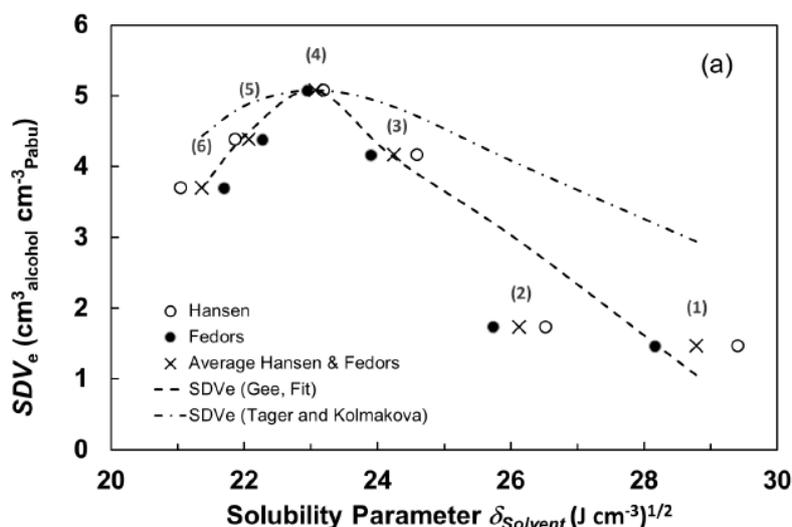


Figure III-10 : Données SDV_e des réseaux RPABu chimiquement réticulés obtenu à partir des Modèles de Gee et Tager.

Nous avons remarqué que l'utilisation de nos résultats expérimentaux et ces modèles mathématique, nous a ramené à un maximum de gonflement qui passe par le 1-Butanol, l'intersection du fitage selon les deux modèles de Gee et Tager nous a permis d'avoir le gonflement max de nos réseaux calculés à partir des résultats expérimentaux

Après la linéarisation des résultats selon Gee et Tager, nous avons pu déterminer le paramètre de solubilité des réseaux à partir de nos résultats expérimentaux obtenus par gravimétrie, et cela avec la même série d'alcools primaires comme il est démontré dans la figure suivante :

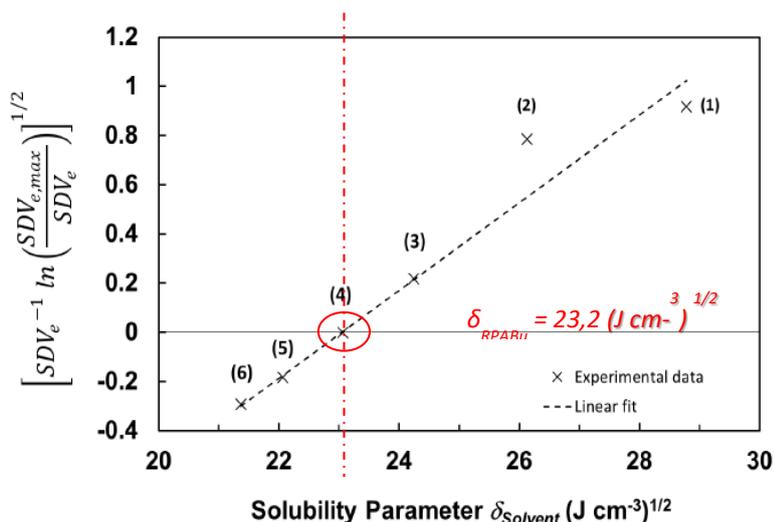


Figure III 11 : la linéarisation de nous résultats selon Gee et Tager

Le paramètre de solubilité calculé $\delta_{\text{RPABu}} = 23,2 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$ est différent de celui calculé à partir de Fedor et Hansen ($\delta^*_{\text{PABu}} \text{ (Fedors)} = 18,9 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$ et $\delta^*_{\text{PABu}} \text{ (Hansen)} = 18,8 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$). Mais ces modèles ne peuvent pas nous donner des paramètres de dispersion, polarité et d'hydrogène, des réseaux comme ils sont donnés par les calculs de Hansen.

Nous avons eu des remarques des reviewers que ces résultats seuls ne peuvent pas être pris en considération.

En conclusion, on peut noter que l'effet de la chaîne influe sur le paramètre de solubilité du RPABu.

Afin de mieux expliquer le phénomène observé par gravimétrie, notre équipe a poussé l'étude de paramètre de solubilité en utilisant la **sphère de Hansen**.

Hansen et ses collègues ont publié plusieurs articles sur la mesure des paramètres de solubilité des matériaux gonflés. Comme il est illustré dans la Figure III- 13 :

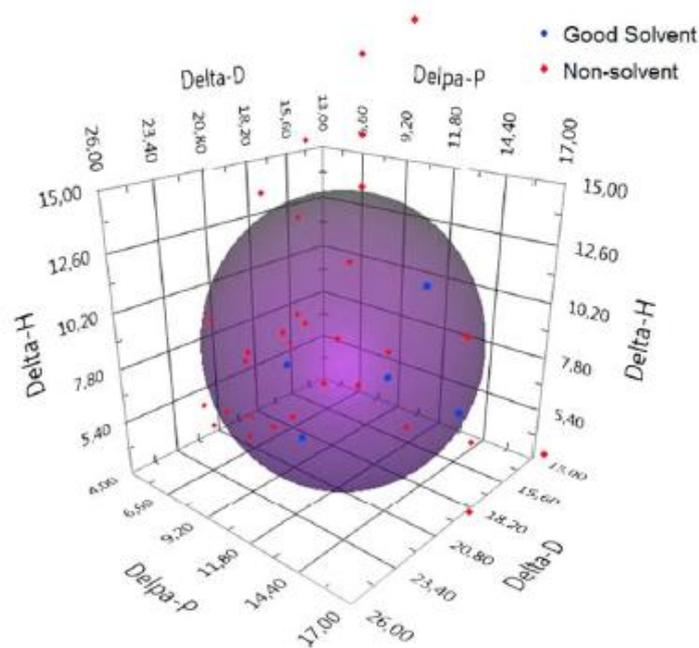


Figure III-13 : Représentation de solvants (points) et d'un polymère (sphère de solubilité) dans l'espace de Hansen.

δ_D , δ_P et δ_H sont, respectivement, les paramètres de solubilité de dispersion (non polaire), de dipôle permanent et de liaison hydrogène

Il est à noter que plus le paramètre de solubilité s'approche de la sphère de Hansen plus on a une bonne solubilité des solvants dans les réseaux polymères.

Suite à ces rapports, la Sphère de Hansen pour le PABu réticulé a été déterminé expérimentalement à partir des données de gonflement à l'équilibre d'un ensemble de 24

solvants organiques y compris les alcools primaires considérés dans notre études, couvrant une large gamme de paramètres de solubilité partielle connue comme le montre le tableau suivant :

Tableau III- 4 : HSP de 24 solvants organiques utilisés pour les expériences de gonflement d'échantillons de PABu réticulé. Le score = 1 représente de bons solvants gonflants, tandis que le score = 0 correspond à des solvants partiellement gonflants. Les valeurs R_a et R_o ont été calculées à l'aide du logiciel MATLAB en appliquant une procédure d'optimisation basée sur l'algorithme de Nelder-Mead

Solvant	δ_D (J cm ⁻³) ^{1/2}	δ_P (J cm ⁻³) ^{1/2}	δ_H (J cm ⁻³) ^{1/2}	Score	R_a	RED= R_a/R_o
Oxolane	16.8	5.7	8	1	7.7207	0.5938
1,4-Dioxane	19	1.8	7.4	1	7.8817	0.6062
N, N-Dimethylformamide	17.4	13.7	11.3	1	8.5465	0.6573
Furan-2-carbaldehyde	16.8	14.9	5.1	1	8.7979	0.6766
2-propanone	15.5	10.4	7	1	9.3336	0.7178
Ethyl ethanoate	15.8	5.3	7.2	1	9.5568	0.7350
methylbenzene	18	1.4	2	1	9.9873	0.7681
Xylene	17.6	1	3.1	1	10.2548	0.7887
butyl glycole	16	6.3	12.3	1	10.5665	0.8126
Benzene	18.4	0	2	1	10.8461	0.8341
Pentan-1-ol	16	4.5	13.9	0	12.1267	0.9326
Hexan-1-ol	15.8	4.3	13.5	0	12.2450	0.9417
Butan-2-ol	15.8	5.7	14.5	1	12.3737	0.9516
Cyclohexane	16.8	0	0.2	1	13.0026	1.0000
Ethoxyethane	14.5	2.9	5.1	1	13.0026	1.0000
Acetonitrile	15.3	18	6.1	0	13.0027	1.0000
Butan-1-ol	16	5.7	15.8	1	13.0027	1.0000
Propan-1-ol	16	6.8	17.4	0	13.9638	1.0739
2-methylpropan-1-ol	15.1	5.7	15.9	1	14.2791	1.0982
2,4-dihydroxy-2-methylpentane	15.8	8.4	17.8	0	14.3281	1.1019

heptane	15.3	0	0	0	14.8487	1.1420
Ethanol	15.8	8.8	19.4	0	15.6124	1.2007
2,2,4-Trimethylpentane	14.3	0	0	0	16.2197	1.2474
Methanol	15.1	12.3	22.3	0	19.0393	1.4643

Un programme informatique (logiciel MATLAB) a permis de calculer les paramètres de solubilité partielle du PABu réticulé dans l'espace tridimensionnel, en appliquant une procédure d'optimisation basée sur l'algorithme de Nelder-Mead.

Les résultats montrent que plus la chaîne alkyle d'alcools augmente plus on se rapproche de la bonne solubilité et une bonne diffusion comme le montre la figure suivante :

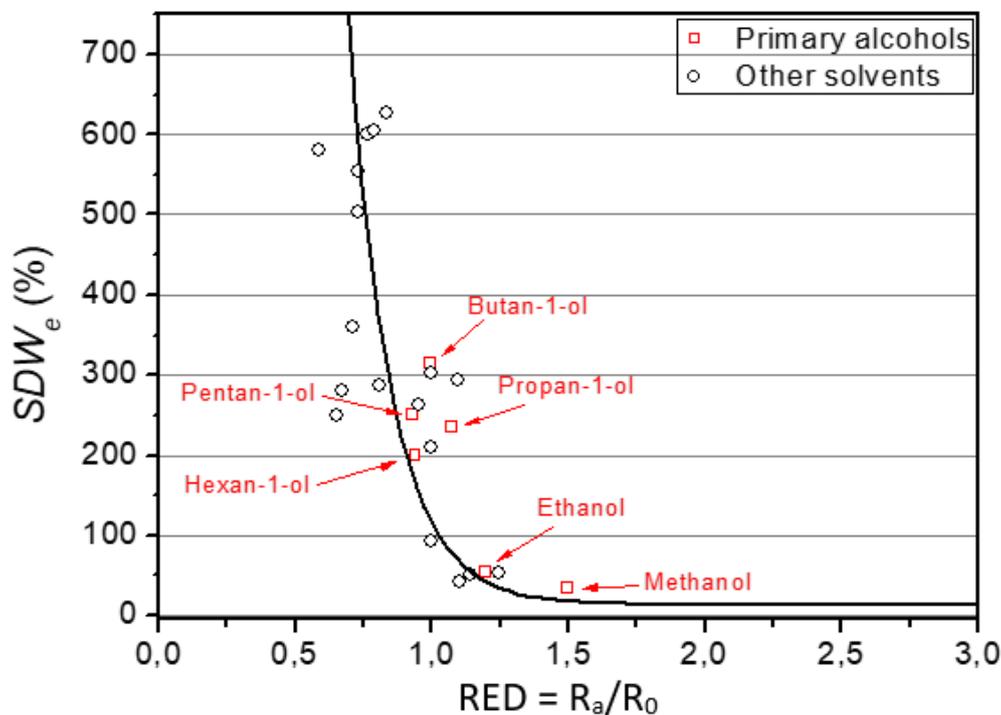


Figure III-14 : Le pourcentage de gonflement (SDW_e) en fonction du RED pour chaque paire de PolyABu réticulé et les 24 solvants organiques. Les données affichées en rouge correspondent aux alcools primaires.

Nous avons pu déterminer aussi le paramètre de solubilité de nos RPABu qui est différent de PABu calculé par la méthode classique de Fedors et Hansen.

Linear primary alcohols	δ_D (J cm ⁻³) ^{1/2}	δ_P (J cm ⁻³) ^{1/2}	δ_H (J cm ⁻³) ^{1/2}	
PABu (Théorique)	16.2	9.0	3.0	$\delta^*_{PABu} = 18.8$ (J cm ⁻³) ^{1/2}
RPABu (Expérimental)	16.0	5.7	15.8	$\delta_{PABu} = 23.2$ (J cm ⁻³) ^{1/2}

Il est à noter que le paramètre de solubilité de RPABu est identique à celui calculé par les modèles de Gee et Tager.

Nous avons remarqué que le paramètre hydrogène est responsable de cette différence, ce dernier peut être lié à l'infinité ou à des interactions Alcools polymères.

De la même manière l'étude s'est étendue sur les autres chaînes d'alcools, la figure III-34 représente la relation entre le taux de gonflement du RPABu et les paramètres de solubilité de divers solvants alcooliques :

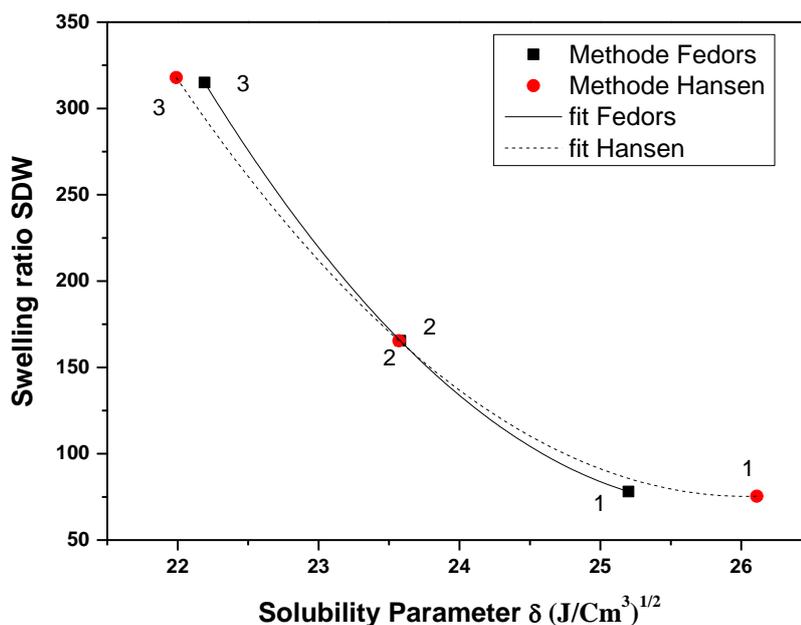


Figure III-15 : La relation entre le taux de gonflement du RPABu et les paramètres de solubilité de divers solvants alcooliques. (1, Hexylène Glycol ; 2, Isopropanol ; 3, 2-Butanol)

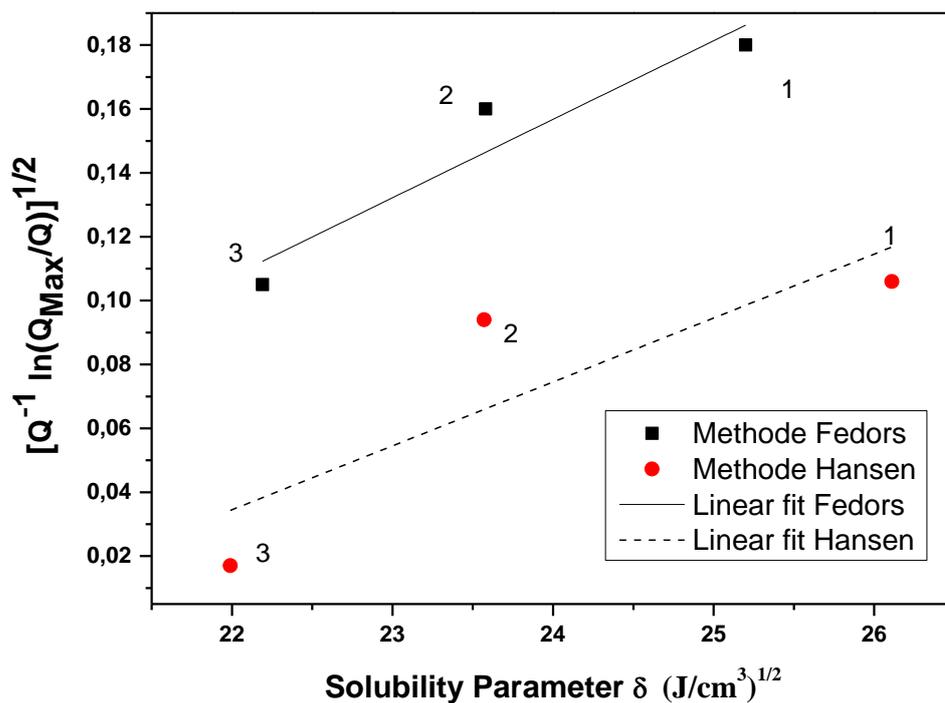


Figure III-16 : $[V_m^{-1} \ln (Q_{\text{max}}/Q)]^{1/2}$ en fonction des paramètres de solubilité $(\text{J}/\text{Cm}^3)^{1/2}$ des solvants alcooliques (Les lignes continues et en pointillés correspondent au modèle de Gee à l'aide des paramètres de solubilité Fedors / Hansen, respectivement)

Le paramètre de solubilité du RPABu a été calculé en utilisant les valeurs de Fedors et Hansen comme le montre la figure III-15 et III-16 respectivement [29-31]. Les valeurs du paramètre de solubilité du RPABu sont de $\delta_{\text{RPABu}} = 21.23 (\text{J}/\text{Cm}^3)^{1/2}$ et $21.18 (\text{J}/\text{Cm}^3)^{1/2}$ respectivement selon Fedors et Hansen. La valeur du paramètre de solubilité du polymère obtenue expérimentalement en adoptant la méthode Gee est très proche de la valeur obtenue par la méthode de calcul théorique.

III-5 Etude de l'interaction alcool-polymère

Dans cette partie de notre étude, l'interaction polymère-alcool a été réalisée dans le but de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus précédemment.

Dans ce but, un logiciel de modélisation moléculaire commercial (Spartan 16, Wavefunction Inc.) a été mis en œuvre afin d'illustrer la présence d'interactions entre des alcools primaires linéaires (notés, aux fins de la modélisation, A_n , $n = 1 \dots 7$; à partir du méthanol ($n = 1$) vers l'heptan-1-ol ($n = 7$)) et un arrangement moléculaire simulant le réseau réticulé RPABu.

Pour configurer le solvant, l'option de géométrie à l'équilibre a été considérée avec l'utilisation de la fonction de densité (ω D97X-B / 6-31G *) qui permet de minimiser l'énergie des grosses molécules. Les molécules sont supposées être isolées les unes des autres afin de se focaliser sur les interactions spécifiques entre le polymère et les alcools. Aucune distribution de conformère n'a été utilisée car malgré les améliorations que cela peut promettre, cette option prendrait beaucoup de temps.

La procédure de minimisation d'énergie est donc basée sur les forces de répulsion / attraction électrostatiques, et sur la déformation de liaisons transitoires et le retour à l'équilibre du système.

La structure de type RPABu réticulée a été construite sur la base de 2 chaînes linéaires de 8 monomères Abu réticulés par 2 ponts HDDA aux $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de leurs longueurs respectives. Une illustration schématique de la structure de RPABu réticulée est présentée dans la Fig. VI-13.

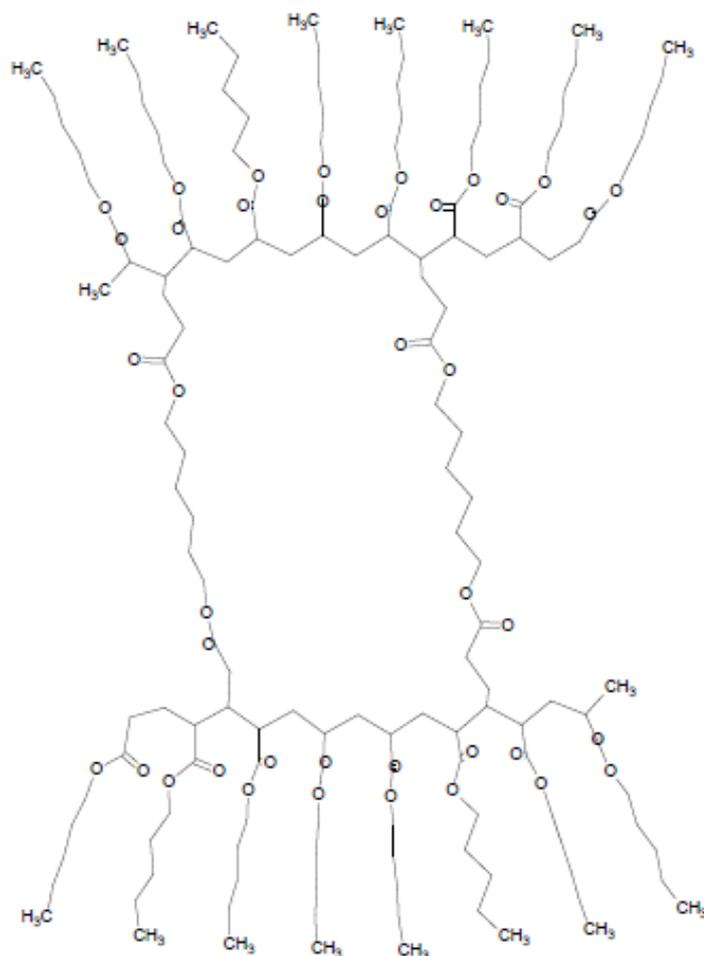


Figure III-17 : Illustration schématique de la structure de type polymère utilisée pour simuler le réseau RPABu réticulé chimiquement, avant d'effectuer une procédure d'optimisation énergétique.

Deux blocs de polymères indépendants mais similaires à ceux représentés dans la Figure III-17 ont été considérés afin de rendre compte de leur influence mutuelle résultant de l'interaction avec les alcools.

La forme représentée sur la Figure III-17 a bien entendu été modifiée par la minimisation d'énergie due aux réarrangements. Le résultat n'est pas présenté ici car la forme 3D des deux blocs optimisés ne fournit pas d'informations pertinentes. Les données relatives à la valeur de l'énergie minimisée de l'arrangement moléculaire considéré ($E(\text{Polym}) = 446,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ont été obtenues comme produit principal de ce processus.

Dans un deuxième temps, l'énergie minimale individuelle a été calculée pour chaque molécule d'alcool (notée $\varepsilon(A_i)$, $i = 1 \dots 7$), en plus de celle d'un ensemble de dix molécules d'alcool identiques (notée $E(10A_i)$, $i = 1 \dots 7$) afin d'obtenir l'énergie moyenne par molécule

d'alcool en relation avec leur interaction mutuelle (principalement les interactions «liaison hydrogène» (HB) (H... HO-C-, semblable à de l'eau)) et dipolaire à dipolaire (van der Waals (vdW)), notées $\varepsilon_{int}(A_i - A_i)$, $i = 1 \dots 7$. Ce dernier peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\varepsilon_{int}(A_i - A_i) = (E(10 A_i) - 10 \cdot \varepsilon(A_i)) \cdot (10 - N(isol. A_i)) / 10 \quad i=1 \dots 7 \quad (9)$$

Où $N(isol. A_i)$ représente le nombre de molécules d'alcool isolées (sans interaction HB).

L'état « sans interaction HB » est lié à l'énergie de fond de l'alcool en dehors de la région du polymère et ne contribue pas au terme d'interaction. Éq. 9 prend en compte les molécules participant effectivement aux interactions HB. Les valeurs d'énergie obtenues ont été réunies dans le Tableau qui suit :

Tableau III-5: Résultats des calculs de la minimisation d'énergie de moléculaire obtenus pour sept séries de dix molécules d'alcool A_i identiques (solvant pur), correspondant au méthanol jusqu'à l'heptan-1-ol.

Linear primary alcohols	$\varepsilon(A_i)$ (kJ mol ⁻¹ . A _i ⁻¹)	$E(10A_i)$ (kJ mol ⁻¹)	$N(A_i - A_i)$ HB	$N(isol. A_i)$	$E_{int}(A_i - A_i)$ (kJ mol ⁻¹)
methanol A ₁	2.78	-281.9	10	0	-309.7
ethanol A ₂	-5.59	-357.3	10	0	-301.4
propan-1-ol A ₃	-6.87	-375.2	9	1	-275.9
butan-1-ol A ₄	-7.72	-328.2	6	2	-200.8
pentan-1-ol A ₅	-8.56	-372.5	7	1	-258.2
hexan-1-ol A ₆	-9.41	-365.5	7	1	-244.3
heptan-1-ol A ₇	-10.27	-420.1	8	0	-317.4

Le nombre d'interactions $A_i - A_i$ ($N(A_i - A_i)$) prenant place dans le système d'alcool pur et déduites de l'analyse d'images 3D résultante a été déterminé, ainsi que ceux des molécules

sans interaction ($N (isol. A_i)$). En conséquence, le terme d'énergie d'interaction du système de solvants purs $E_{int} (A_i - A_i)_s$ présente un maximum tel que $N (isol. A_i)$, tandis que $N (A_i - A_i)$ qui indique un minimum pour le cas du butan-1-ol.

Cette déclaration attribue l'équilibre entre les forces attractives dues aux interactions HB qui sont très fortes pour le méthanol et l'éthanol, et l'attraction mutuelle via les interactions vdW jouant un rôle principal dans les molécules d'hexan-1-ol et d'heptan-1-ol.

Comparé aux autres alcools considérés ici, le butan-1-ol semble rassembler les deux effets qui se chevauchent, conduisant à la plus petite attraction et, par la suite, au plus grand nombre de molécules isolées. Il est à noter que les contributions des interactions HB et vdW dans le terme de $E_{int} (A_i - A_i)$ ne sont pas discriminées.

Ensuite, la structure de RPABu réticulée a été assemblée avec l'ensemble de dix molécules d'alcool identiques (un seul bloc de polymère est en fait "mélangé" avec les molécules d'alcool), et la minimisation de l'énergie a été réalisée à nouveau.

Le terme d'énergie résultant a été désigné par $E (Polym + 10 A_i)$, $i = 1 \dots 7$ et les valeurs correspondantes sont indiquées dans le Tableau IV-10 qui suit :

Tableau III-6 : Résultats des calculs de de la minimisation d'énergie pour des ensembles de dix molécules d'alcool identiques en contact avec la structure de réseau RPABu réticulé chimiquement (cas du polymère solvant)

Linear primary alcohols	$E(\text{Polym}+10A_i)$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{int}(\text{Total})_{s-p}$ (kJ mol ⁻¹)	$N(A_i-A_i, HB)_{s-p}$	$N(A_i-\text{Polym})$ (H...O=C<)	$N(A_i-\text{Polym})$ (H...O<)	$E_{int}(A_i-A_i)_{s-p}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{int}(A_i-\text{Polym})$ (kJ mol ⁻¹)
methanol A ₁	118.0	-336.3	5	3	2	-154.9	-181.4
ethanol A ₂	-24.4	-395.0	5	4	1	-150.7	-244.3
propan-1-ol A ₃	-167.0	-524.8	5	3	1	-153.3	-371.5
butan-1-ol A ₄	-139.0	-488.0	4	4	0	-100.4	-387.6
pentan-1-ol A ₅	-165.0	-506.4	6	2	0	-193.7	-312.7
hexan-1-ol A ₆	-62.0	-364.4	6	2	0	-183.2	-181.2
heptan-1-ol A ₇	-35.0	-359.0	4	2	0	-211.6	-147.4

Il est alors possible de fournir non seulement l'énergie des interactions globales (notée $E_{int}(\text{Total})_{s-p}$ ($s-p$: système solvant-polymère), comme la somme du composant $A_i - A_i$ mais également celle de $A_i - \text{Polym}$) par la relation suivante:

$$E_{int}(\text{Total})_{s-p} = E(\text{Polym}+10A_i) - E(\text{Polym}) - 10.\varepsilon(A_i) \quad i=1\dots7 \quad (10)$$

Cet ensemble de valeurs d'énergie calculées doit être complété par les informations sur la nature et le nombre de liaisons hydrogène en faisant la différence entre les contributions – H... HO-C-, liées aux interactions $A_i - A_i$, ($N(A_i - A_i, HB)_{s-p}$), et les deux contributions H... O = C < (groupes cétones) et H... O < (groupes éther), qui correspondent aux interactions $A_i - \text{Polym}$ ($N(A_i - \text{Polym})$). Les données correspondantes sont représentées dans le Tableau IV-10.

Les valeurs de $E_{int}(Total)_{s-p}$ obtenues à partir de Eq. 10 et énumérées pour chaque alcool dans le Tableau III-7 peuvent ensuite être exploitées pour partager les contributions de A_i-A_i provenant de $A_i-Polym$.

Bien que les deux composants d' $A_i-Polym$ puissent être mis en évidence par une analyse visuelle de l'image 3D, il n'a pas été possible de les distinguer numériquement en terme énergie.

L'analyse de la nature et du nombre d'interactions montre différentes caractéristiques :

- a) Le nombre total d'interactions HB diminue progressivement de 10 à 6 tout en augmentant i . Cela implique qu'en augmentant la longueur de la chaîne alkyle des alcools, leur mouvement individuel dans le volume libre deviendra plus facile. Cela confirme, dans une certaine mesure, au moins qualitativement, les conclusions tirées du Tableau III- 05 et du Tableau III-07, à savoir que le méthanol et l'éthanol présentent les valeurs k les plus élevées et indiquent le taux d'interactions le plus élevé avec le réseau RPABu réticulé, respectivement.

Tableau III- 7: Paramètres de gonflement des réseaux RPABu réticulés chimiquement dans les alcools primaires linéaires, issus du traitement des données à l'aide de l'équation IV-12

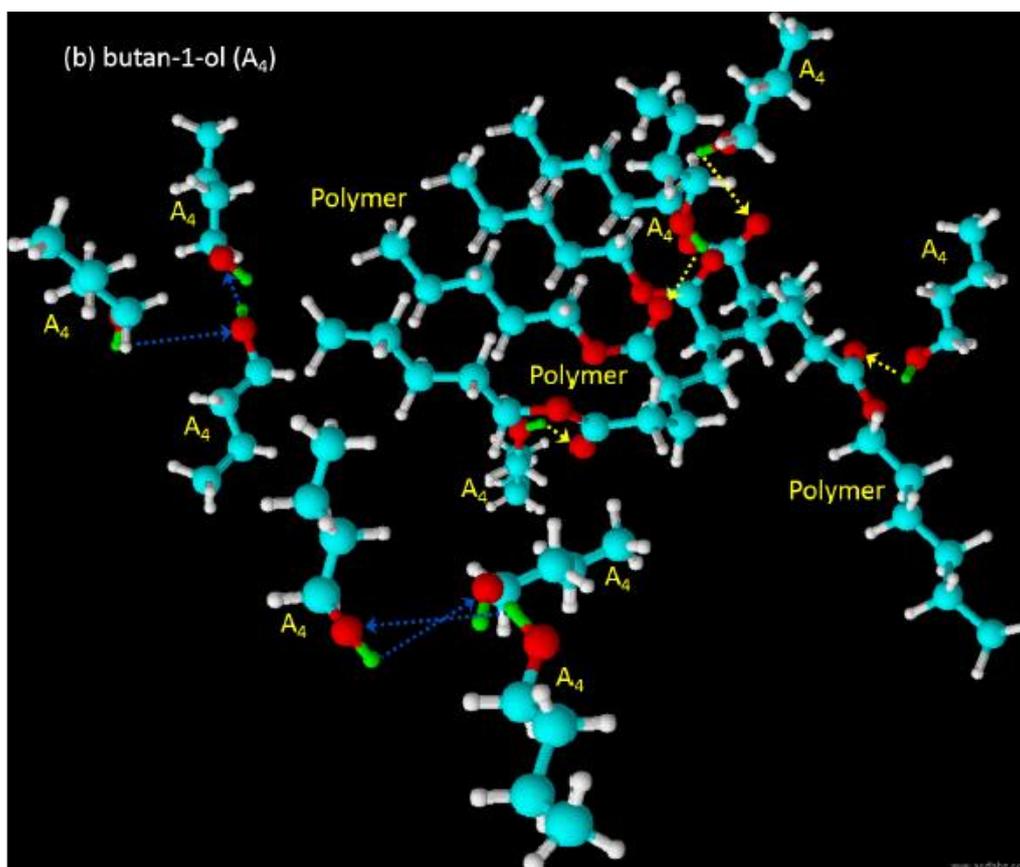
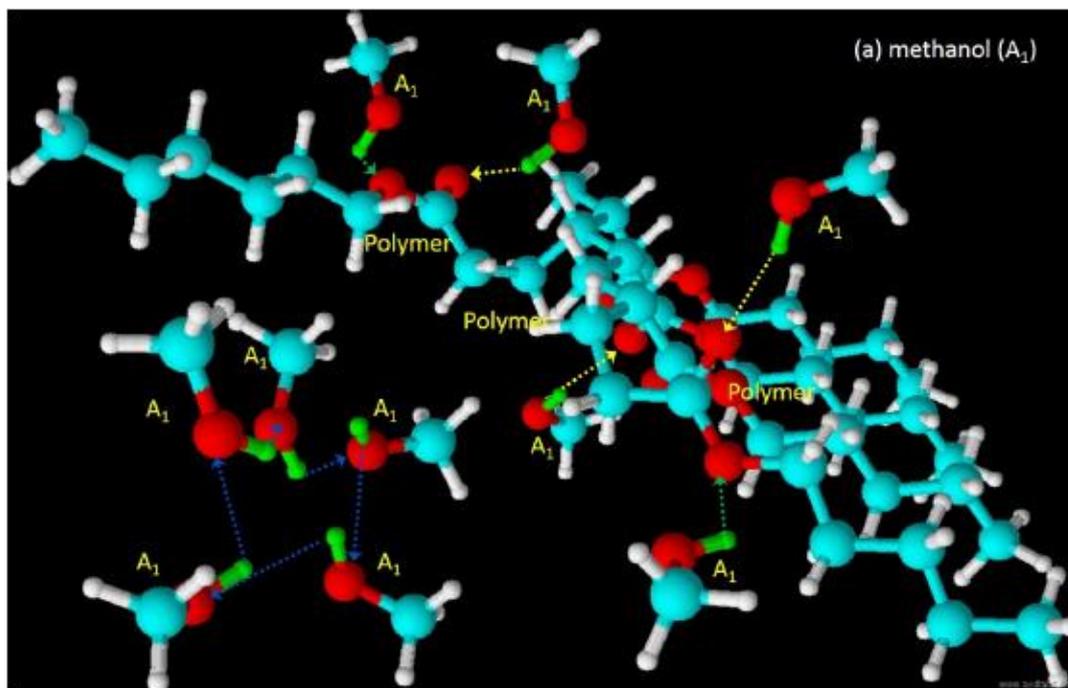
Linear				k	SDW_e
primary	A	B	R^2	(g PABu	(g alcohol
alcohols				$g^{-1}alcohol\ min^{-1}$)	$g^{-1}PABu$)
methanol	8.55	2.910	1.000	0.993	0.342
ethanol	49.75	1.845	0.999	0.068	0.536
propan-1-ol	74.41	0.415	0.999	0.0023	2.340
butan-1-ol	67.53	0.316	0.997	0.0015	3.036
pentan-1-ol	87.32	0.376	0.994	0.0016	2.534
hexan-1-ol	115.9	0.457	0.980	0.0018	2.019

b) Une fois encore, les interactions $A_i - A_i$ HB sont faibles pour le butan-1-ol, mais la dépendance de $N(A_i - A_i, HB)_{sp}$ sur A_i semblé être plus complexe et les valeurs correspondantes sont, comme prévu, plus faibles que pour le système de solvant pur. Il y a bien sûr une concurrence avec les interactions A_i -Polym. Néanmoins, les interactions $A_i - A_i$, HB restent dominantes par rapport à celles de A_i -Polym, et représentent plus de la moitié des interactions globales.

c) Les interactions solvant-polymère sont dominées par les forces H... O = C <. Le composant H... O< se produit uniquement pour les petits alcools et disparaît au-delà du propane-1-ol. Cette tendance peut provenir d'effets stérique, dus à une obstruction mutuelle accrue des plus gros alcools dans leur mouvement pour atteindre les groupes éther par rapport aux groupes cétones pendants.

d) Aucune molécule d'alcool isolée n'a pu être mise en évidence par l'analyse visuelle des images 3D. Cela implique que le réseau de polymères retient chaque molécule à travers ces nouvelles interactions.

La Figure III-18 présente les cas extrêmes illustrant le comportement général de la molécule d'alcool en présence du réseau de polymères : méthanol (Figure IV-30a), butan-1-ol (Figure III-18b) et heptan-1-ol (Figure III-18c).



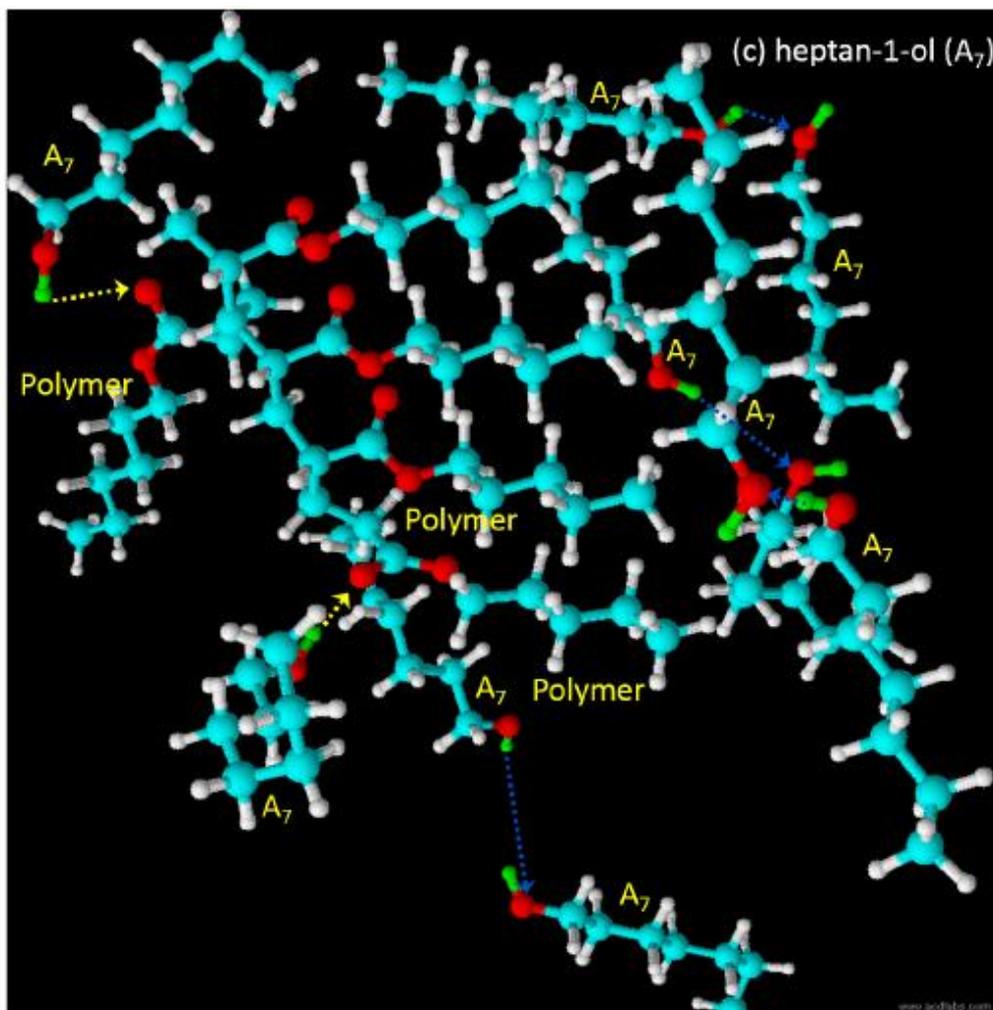


Figure III-18 : Situations typiques issues de simulations moléculaires et liées aux valeurs de $N(A_i - A_i, HB)_{sp}$ (liaisons intermoléculaires HB, flèches bleues) et de $N(A_i - Polym)$ pour $(H... O = C <)$ (des flèches jaunes) et $(H... O <)$ (flèches vertes) pour : (a) le méthanol, (b) le butane-1-ol et (c) l'heptane-1-ol (voir tableau S5).

Les images ont été obtenues à l'aide des logiciels ACD / ChemSketch et ACD / 3D Viewer 2015 2.5 (freewares). Par souci de simplification, seule une petite fraction du polymère a été esquissée et fait face aux dix molécules d'alcool identiques. Ces illustrations doivent être considérées comme des images de situations typiques tirées de la simulation moléculaire et comme des interprétations graphiques des trois situations décrites par les valeurs de $N(A_i - A_i, HB)_{s-p}$ et des liaisons $N(A_i - Polym)$ pour $(H... O = C <)$ et $(H... O <)$ illustrées dans le Tableau IV-10.

Dans le cas du méthanol, le petit côté de la molécule favorise sa pénétration dans le polymère pour interagir avec lui par l'intermédiaire des deux types de liaison (liaisons 3 $H... O = C <$ et 2 $H... O <$), mais des interactions réciproques fortes sont également favorisées grâce à

la petite longueur de chaîne carbonée et à leurs sites polaires proéminents. La taille intermédiaire du butan-1-ol favorise également la pénétration dans la masse du polymère, mais seules des liaisons H... O = C < (quatre) sont visibles, car les groupes cétones pendantes restent toujours accessibles à cette molécule. Pour le plus gros alcool considéré, par ex. heptan-1-ol, l'effet de taille, et par conséquent l'obstruction de mouvement, devient importante et que la liaison HB devient plus difficile. Peu de molécules (deux) réussissent à atteindre les groupes cétones au sein du polymère et les interactions intermoléculaires sont dominantes. La connaissance des poids des différentes contributions d'interaction permet de calculer les termes d'énergie, à savoir $E_{int}(A_i - A_i)_{s-p}$ et $E_{int}(A_i-Polym)$. Ceci peut être réalisé en considérant les équations suivantes :

$$E_{int}(A_i - A_i)_{s-p} = (10-N(A_i-Polym)) / 10. E_{int}(A_i - A_i)_s \quad i = 1 \dots 7 \quad (11)$$

$$E_{int}(A_i-Polym) = E_{int}(Total)_{s-p} - E_{int}(A_i - A_i)_{s-p} \quad i = 1 \dots 7 \quad (12)$$

Les valeurs calculées pour $E_{int}(A_i - A_i)_{s-p}$ et $E_{int}(A_i-Polym)$ données dans le Tableau IV-10 sont présentées dans la Figure III-19 qui suit :

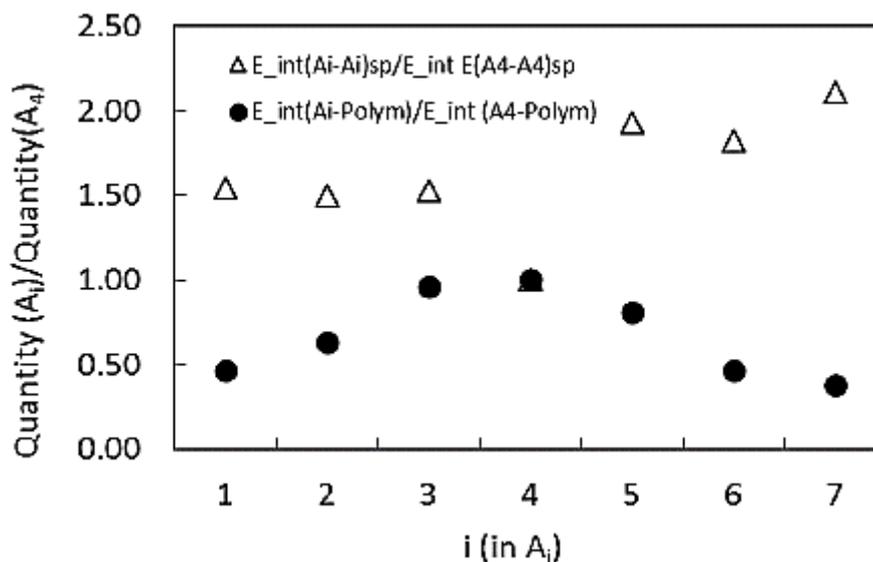


Figure III-19 : Dépendance des énergies $E_{int}(A_i - A_i)_{s-p}$ et $E_{int}(A_i-Polym)$ en fonction de i dans A_i .

Toutes les données ont été normalisées aux valeurs liées au butane-1-ol

Les données sur les graphiques ont été normalisées aux valeurs liées au butane-1-ol pour une analyse ultérieure.

Les principales caractéristiques des résultats peuvent être résumées comme suit :

- a) Les valeurs de $E_{int} (A_i - A_i)_{s-p}$ sont assez stables jusqu'au propane-1-ol. La situation butan-1-ol ($i = 4$) illustre un changement dans la configuration des interactions $A_i - A_i$ avant de se stabiliser approximativement à des valeurs plus élevées. Cela pourrait s'expliquer par l'influence de la disparition des deux types d'interactions H... O = C <et H... O <, qui peuvent contribuer à la diminution de l'interaction $A_i - A_i$, au-delà du cas butane-1-ol.
- b) L'évolution de $E_{int} (A_i - Polym)$ avec A_i met en évidence un maximum des interactions de l'alcool avec le réseau simulé RPABu réticulé, qui est centré sur le butan-1-ol, où un équilibre a été repéré entre HB A_i pur - A_i et O = C <interactions. Cela pourrait provenir d'une certaine résonance d'un effet de taille entre les longueurs des chaînes alkyle des motifs ABu et butane-1-ol.

Il est à noter que la position en abscisse de ce maximum coïncide avec celle des données SDW expérimentales à l'équilibre (noté aussi X_e dans l'équation IV-14), par ex. SDWe (Figure III-20)

La Figure III-20 montre un graphique des variations de SDWe en fonction que i dans A_i .

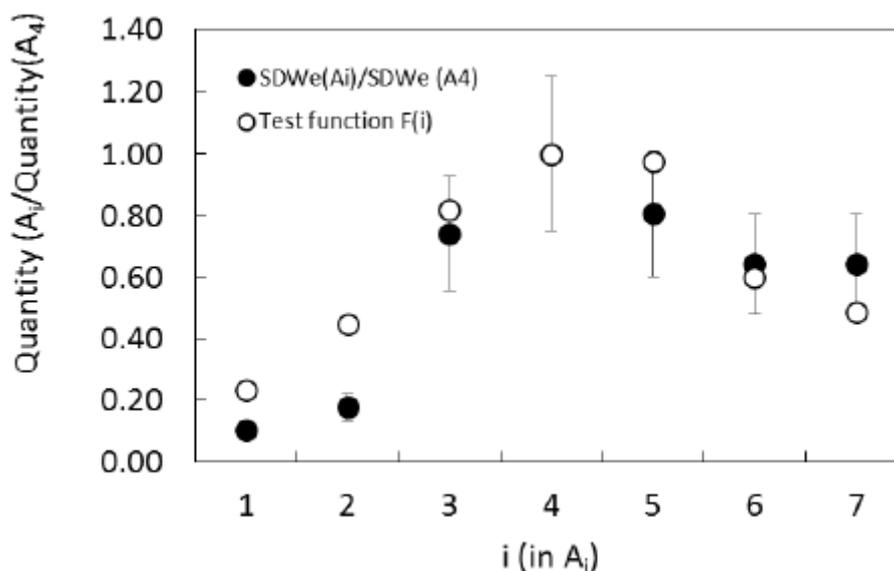


Figure III-20 : Dépendance de $SDW_e(A_i)$ et $F(i)$ (Eq.13) en fonction de i dans A_i . Toutes les données ont été normalisées aux valeurs liées au butane-1-ol (A_4). Les barres d'erreur sont liées à SDW_e .

Les données *SDWe* ont été extraites de la Figure III-32 afin d'inclure le cas de l'heptan-1-ol. Ces données expérimentales suivent la même tendance générale comparée avec l'énergie d'interaction normalisée $E_{int} (A_i\text{-Polym})$ représentée sur la Figure III-20, c'est-à-dire que l'existence d'une certaine corrélation entre les données de gonflement et les interactions $A_i\text{-Polym}$ pourrait être suggérée et discutée.

Cette déclaration concernant le terme $E_{int} (A_i\text{-Polym})$ pourrait être interprétée comme le résultat de l'affinité de la surface interne du polymère vis-à-vis du solvant considéré, principalement régi par les interactions HB.

L'affinité particulière avec le butan-1-ol a déjà été mentionnée. Mais ce terme d'énergie calculée ne correspond pas parfaitement aux deux petits alcools, le méthanol et l'éthanol, car leurs valeurs énergétiques sont plus grandes que celles attendues par rapport aux valeurs normalisées du *SWDe*.

Bien entendu, il n'y a pas de relation immédiate entre le gonflement et l'énergie d'interaction $E_{int} (A_i\text{-Polym})$. Une correction doit être appliquée pour tenir compte de la contribution aux forces de répulsion entre les chaînes de polymères et le solvant. Ceci peut être réalisé en considérant la masse molaire de l'alcool, M , qui est liée à la taille typique, mais surtout à celle de la chaîne alkyle liée au groupe alcool du solvant. Une fois que l'interaction du solvant a lieu à l'interface du réseau de polymère gonflé à travers HB, les paires d'électrons des groupes alkyles présents à la fois dans le polymère et dans le solvant contribuent aux forces de répulsion mutuelles à courte distance.

Cet effet devient plus important et induit plus de déformation de la chaîne du polymère lorsque les chaînes alkyles ont plus de carbones, alors que M augmente. Les contributions simultanées mais opposées de $E_{int} (A_i\text{-Polym})$ et de M peuvent être attribuées en considérant leur produit par le biais d'une fonction efficace $F(i)$, normalisée à la valeur liée au cas butan-1-ol, définie comme suit :

$$F(i) = E_{int} (A_i\text{-Polym}) / E_{int} (A4\text{-Polym}). M (A_i) / M (A4) \quad i = 1 \dots 7 \quad (13)$$

Les valeurs résultantes de $F(i)$ sont indiquées dans la Figure III-20 à des fins de comparaison avec les données relatives à l'absorption de masse résultant de l'expérience. Fait intéressant, un assez bon accord a été observé entre le résultat de l'approche théorique simple (fonction efficace) et les données de gonflement expérimental.

Bien entendu, cela ne démontre pas formellement une relation univoque de $SDWe$ et de $F(i)$, mais l'accord est suffisamment bon pour indiquer une forte corrélation entre les deux quantités.

La Figure III-20 illustre la transition des données $E_{int}(A_i-Polym)$ (i) (Figure III-20) à $F(i)$. Bien que la correspondance des données expérimentales et de $F(i)$ illustrée par la Figure III-20 ne soit pas parfaite, on peut remarquer que le terme $M(A_i)$ affaiblit considérablement l'influence du terme $E_{int}(A_i-Polym)$ (i) dans $F(i)$ dans la gamme méthanol - propane-1-ol.

Le volume libre rempli par l'alcool induit moins de contraintes mécaniques sur les chaînes de polymères du fait de la petite taille de leur partie alkyle et des fortes interactions mutuelles de ces derniers alcools.

Puisque leur mouvement collectif par rapport au polymère est assez fluide, ces petites molécules d'alcool adaptent en permanence leur position au volume disponible. Au-delà du butan-1-ol, la grande taille des alcools réduit la flexibilité du volume du fluide et améliore la contrainte mécanique induite par la force de répulsion (répulsion électrostatique, généralement) sur les chaînes de polymère.

Cet effet, qui augmente avec M , compense la chute du terme $E_{int}(A_i-Polym)$ ($i > 4$) qui est due à la diminution des attractions HB interfaciales. Il existe de nombreux rapports dans la littérature traitant de la simulation des polymères, mais quelques-uns d'entre eux sont liés à leur comportement de gonflement sur la base de la simulation de la dynamique moléculaire [32-35].

La mobilité des polymères est généralement décrite par la simulation de dynamique de Langevin [32], dans laquelle le solvant est considéré comme un continuum avec une qualité de solvant réglable (mauvaise ou bonne), régie par un paramètre d'énergie libre. La réponse typique d'un polymère dans les cycles gonflement-collapsibilité est obtenue par la théorie de Flory – Huggins (FH) et ses variantes [33]. La plupart de ces modèles s'appliquent à la physique statistique pour prendre en compte le comportement d'une molécule polymère dépendant de la longueur de la chaîne.

D'autres chercheurs ont également travaillé sur la prévision de la perméabilité aux solvants organiques par le biais de membranes polymères et soulignent sa forte dépendance vis-

à-vis de la viscosité du solvant, de la taille des pores et de l'interaction polymère-solvant [34, 35].

Une caractéristique principale de ces rapports est le grand effort opéré sur la construction de la membrane de polymère. Ils surveillent donc numériquement le gonflement et la taille des pores associée. Liu et al. [35] ont souligné la difficulté à reproduire le changement subséquent de taille des pores du polymère exposé aux solvants considérés (méthanol, éthanol, acétonitrile et acétone), malgré une bonne prédiction de tendance. Comme prévu, ils ont également mentionné le rôle principal des interactions solvant-polymère.

III- 6 Etude de la cinétique du gonflement :

Au cours des dernières décennies, la modélisation des réseaux polymères gonflement a été menée sur différentes échelles, sur la base de la macroscopique pour les théories microscopiques [36].

Le gonflement est un processus continu de transition de l'état vitreux ou caoutchouteuse partiellement solvates à une région caoutchouteuse détendue. Il est bien connu que les processus de sorption pour les systèmes de polymère-solvant souvent ne respectent pas le comportement attendu de la théorie classique de la diffusion [37]. De nombreux modèles mathématiques ont été proposés décrivant la cinétique de gonflement des réseaux polymères.

Les modèles peuvent être divisées en trois catégories [38]. Les modèles de diffusion Fickienne appliquent les lois de Fick pour la diffusion de solvant dans un gel.

Dans cette partie de notre étude, nous avons étudié le comportement de la cinétique de gonflement de gels de polyacrylates dans des solvants isotropes de types alcools. Ce phénomène est régi d'une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymères. La loi de diffusion de Fick est un modèle mathématique qui est basé sur une loi exponentielle et qui se voit la plus utilisée.

Les modèles de diffusion élaborée par Tanaka et al. traitent le gonflement d'un gel que l'expansion d'un réseau commandé par un gradient de pression [39]. Ces modèles décrivent les faibles changements de volume, mais ils ne parviennent pas à prédire les courbes de gonflement sigmoïdales résultant de grandes variations de volume. Courbes expérimentales de gonflements sigmoïdales sont souvent prises pour indiquer le comportement non-Fickian

Dans ce chapitre, nous allons appliquer ce modèle (Fick) de diffusion à nos résultats expérimentaux pour vérifier sa compatibilité avec nos systèmes étudiés.

III-6-1 Modèle de diffusion de Fick :

La diffusion est le processus par lequel la matière migre d'une zone à l'autre d'un système constitué d'un soluté et d'un solvant sous l'effet de mouvement brownien moléculaire [40].

Chacun d'eux migre (diffuse) vers les régions de plus faibles concentrations afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange. La forme principale de diffusion suit la loi de l'écoulement de la chaleur développée en 1822 par Fourier [41] :

$$q = -k \frac{dt}{dx} \quad \text{III-1}$$

Où k est la conductibilité thermique.

En s'inspirant de la loi de Fourier, Fick a proposé dès 1855 le premier modèle quantitatif pour la diffusion des espèces [42]. Il postule la proportionnalité entre le taux de transfert de matière par unité de surface (noté J) et le gradient de concentration [43] $\partial C/\partial x$ suivant la direction normale à la surface. En présence de ce gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D * (\partial C/\partial x) \quad \text{III-2}$$

Le coefficient de proportionnalité D représente, par définition [44], le coefficient de diffusion ou diffusivité. Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions L^2T^{-1} . Il est généralement exprimé en cm^2s^{-1} ou en m^2s^{-1} .

La diffusion Fickienne est rencontrée dans les solides homogènes isotropes par l'élément diffusant, ici le solvant. Elle est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules de solvant, puisque nous nous plaçons dans le cas de phénomènes physiques réversibles (absence d'hydrolyse, courbes d'absorption de solvant et désorption superposées).
- Un seuil d'absorption de solvant asymptotique atteint pour un temps infini correspondant à l'équilibre et caractérisé par la valeur correspondante du gain de masse « m_∞ » généralement exprimé en pourcentage.

Dans le cas des échantillons étudiés la diffusion s'effectue selon une seule direction, ce qui permet décrire la seconde loi de Fick sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III-3}$$

La détermination de D (coefficient de diffusion) s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. La formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe [44]. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [45-46]:

$$- \quad W_t/W_\infty < 0.5 \text{ ou } \sqrt{\frac{D_t}{L}} \leq 0.2 \text{ on a : } \quad W_t/W_\infty = 4/L = \sqrt{\frac{D_t}{\pi}} \quad \text{III-4}$$

$$- \quad W_t/W_\infty = 0.5 \quad \text{on a} \quad D = \frac{0.05}{\left(\frac{t}{L^2}\right)^{1/2}} \quad \text{III-5}$$

$$- \quad W_t/W_\infty > 0.5 \quad \text{on a} \quad W_t/W_\infty = 1 - \frac{8}{t^2} \exp\left(-\frac{D_t \pi^2}{L^2}\right) \quad \text{III-6}$$

Une équation empirique simple et utile, dite équation de loi de puissance, est couramment utilisée pour déterminer le mécanisme de diffusion dans un polymère [47] :

$$\frac{W_t}{W_{equi}} = k t^n \quad \text{III-7}$$

Avec :

W_t : La masse du réseau polymère à l' instant « t »

W_{equi} : La masse du réseau polymère a l'équilibre.

Les constantes k et n sont caractéristiques du système solvant-polymère. L'exposant « n » dépend de la structure du polymère, ainsi que du mécanisme physique de diffusion du solvant à l'intérieur du réseau polymère. Peppas et al. étaient le premier à donner une introduction à l'utilisation et les limites de ces équations [48].

Pour les réseaux qui possèdent $n = 0,5$ indique une diffusion du solvant à l'intérieur du réseau polymère de type Fickian, et $n > 0,5$ indique une approche non Fickienne. Pour la diffusion du solvant de type Fick, les valeurs de « n » sont proches de 0,5. La majorité des travaux publiés dans la littérature rapporte les situations $n \geq 0,5$ [49], tandis que moins d'articles ont rapporté le cas $n < 0,5$ [50-54]. La diffusion de Fick, en fait, se réfère à une situation où le taux de pénétration du solvant dans les réseaux polymères est inférieur à la vitesse de relaxation de la chaîne du polymère. Par conséquent, $n = 0,5$ indique un parfait modèle Fickian [55]

Toutefois, lorsque le taux de pénétration est très inférieur à la vitesse de relaxation de la chaîne polymère, il est possible d'enregistrer les valeurs de n inférieures à 0,5. Cette situation, qui est toujours considérée comme la diffusion de Fick [50], même si l'équation de loi de puissance précédente décrit la majeure partie du comportement de gonflement, ne donne pas une analyse précise ci-dessus $W_t / W_{equi} = 0,60$ [56].

Pour obtenir un meilleur modèle au-delà de 60% du gonflement, l'équation de Berens-Hopfenberg a été souvent utilisée pour mieux expliquer des modèles très peu conventionnel pour la méthode d'estimation de Fick [57]. La Figure III-21 montre la diffusion type Fickienne et non-Fickienne.

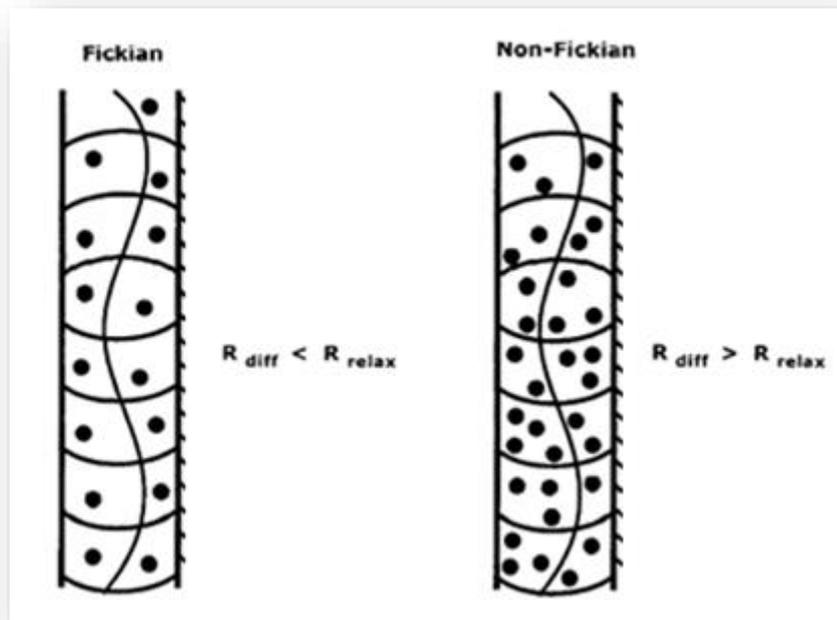


Figure III-21 : illustration de la diffusion Fickienne et non-Fickienne [57].

III-6-2 Cinétique du gonflement d'un réseau polymère :

Le gonflement est un processus continu de transition de l'état vitreux ou partiellement caoutchouteuse solvatée à une région caoutchouteuse détendue. Il est bien connu que les processus de sorption pour les systèmes de polymère-solvant souvent ne sont pas conformes au comportement attendu à partir de la théorie classique de diffusion [37].

Bien pénétrant par sorption polymères caoutchouteux peut être décrit par le transport Fickian avec un coefficient de diffusion dépendant de la concentration, cette description n'est généralement pas réussie pour des polymères vitreux. La réorientation lente de molécules de polymère peut conduire à une grande variété d'effets anormaux de perméation pour les deux expériences, et sorption particulièrement lorsque de telles expériences sont menées à proximité ou au-dessous de la température de transition vitreuse (T_g). Basé sur la classification Bajpai, deux catégories de base peuvent survenir [58] :

La première, est le gonflement Fickian, qui apparaît lorsque la T_g du polymère est bien en dessous de la température du milieu. Dans ce cas, les chaînes de polymère ont une grande mobilité et l'eau pénètre aisément dans le réseau caoutchouteux. Par conséquent, le taux de

diffusion de solvant, R_{diff} , est nettement plus lente que la vitesse de relaxation de la chaîne polymère, R_{Relax} , ($R_{diff} \ll R_{Relax}$).

Dans les échantillons de polymères, cas de la diffusion elle se caractérise par une augmentation linéaire de la prise de poids de polymère en fonction de la racine carrée du temps de sorption. Il approche asymptotiquement une valeur d'équilibre fixe [59]; d'autre part, il est diffusion non-Fickienne, qui apparaît lorsque la T_g du polymère est bien au-dessus de la température expérimentale.

Dans cette situation, les chaînes polymères ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre la pénétration d'eau ou de solvant dans le noyau de polymère [59]. Des processus de diffusion non-Fickienne ont été étudiés par de nombreux groupes [60-63]. Selon les taux relatifs de détente de la chaîne et de la diffusion, ils habituellement classés la diffusion non-Fickian à deux paragraphes : "Transport Classe II» et «transport anormal" (Figure III-22.).

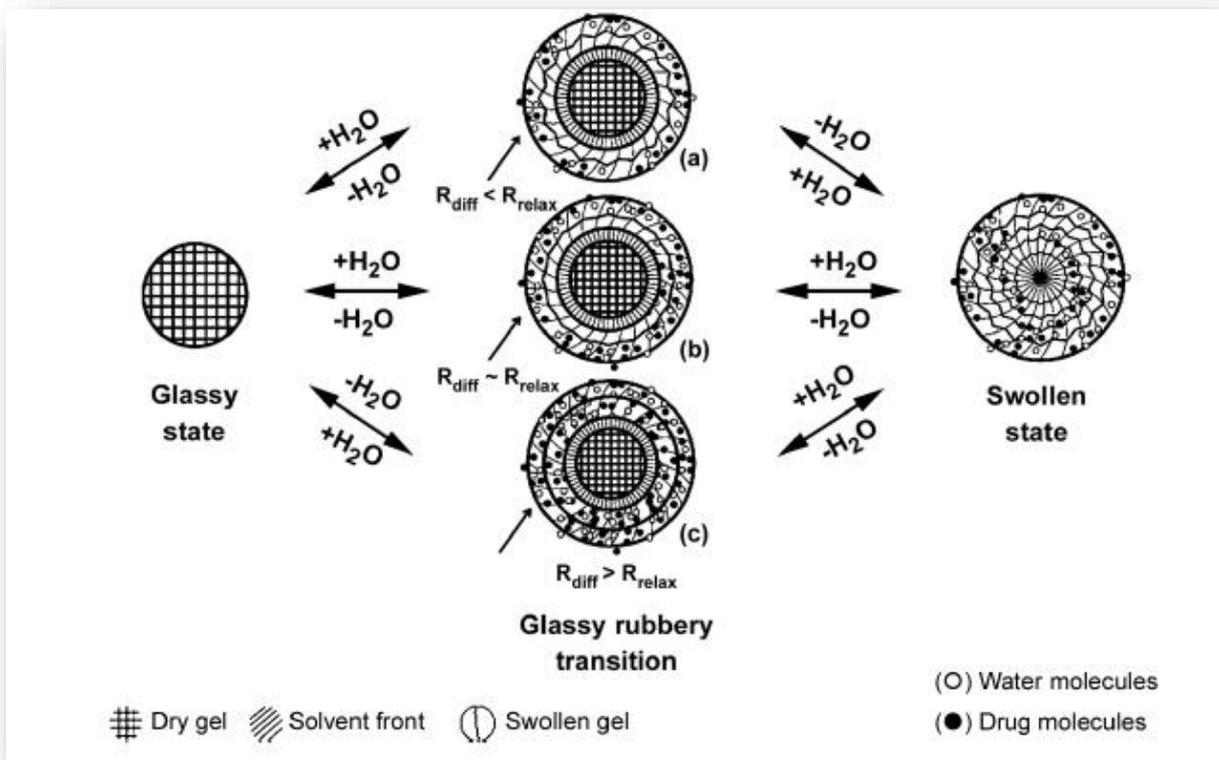


Figure III-22 : Les mécanismes de Classe II et la diffusion anormale. [64].

Transport Classe (type) II est dominé lorsque la diffusion est très rapide par rapport à la détente ($R_{diff} \gg R_{relax}$), avec la relaxation se produisant à un taux observable. Ici, la vitesse d'absorption de masse est directement proportionnelle au temps.

Le transport anormal (Diffusion-Gonflement) est observé lorsque les taux de diffusion et de relaxation sont comparables (R_{diff} de R_{relax}). Étant donné que la plupart des polymères gonflent quand elles sont en contact avec certains solvants, on peut utiliser des lois de Fick avec des conditions aux limites modifiées et / ou un coefficient de diffusion généralisée pour traiter le comportement non-Fickian [64].

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés décrivant la cinétique de gonflement hydrogel. Les modèles peuvent être divisées en trois catégories [65]. Les modèles de diffusion Fickienne appliquent les lois de Fick à la distribution de solvant dans un échantillon de gel pendant le gonflement ou l'effondrement. Ces modèles prédisent que l'approche fractionnée à l'équilibre augmente linéairement avec la racine carrée du temps, jusqu'à environ 0,4 et que la courbe de gonflement, l'approche fractionnée à l'équilibre contre racine carrée du temps n'est pas sigmoïdale, même si le coefficient de diffusion est une fonction de composition.

Les modèles de diffusion collectives, mis au point par Tanaka et al. traitent le gonflement d'un gel que l'expansion d'un réseau commandé par un gradient de pression [66]. Ces modèles décrivent de petits changements de volume, mais ils ne parviennent pas à prédire les courbes de gonflement sigmoïdales résultant de grande variation de volume. Les Courbes de gonflement expérimentales type sigmoïde sont souvent prises pour indiquer un comportement non-Fickian.

Les écarts par rapport au comportement non-Fickian ou appelés aussi limite Fickienne sont généralement attribuées à certains des phénomènes suivants :

- de concentration variable de surface.
- un coefficient de diffusion.
- Les contraintes entre la surface de contact du gel gonflé et les solvants de gonflement et à différents degrés.
- relaxation du polymère.

Les trois premiers ont été examinés par Crank et al. [32]. Bien que ces modèles prédisent les courbes de gonflement pour les grands changements de volume raisonnablement bien, ils sont soumis à trois objections :

- ils ne permettent pas le déplacement de la limite de gel,
- qu'ils ont besoin de trois ou plusieurs paramètres pour ajuster les données expérimentales.
- les coefficients de diffusion peuvent montrer la dépendance de composition inhabituelle, par exemple, un maximum à une composition intermédiaire.

Toutefois, il a été montré que le comportement de gonflement sigmoïde peut être bien décrit par diffusion Fickian lorsque le mouvement de la surface du gel est pris en compte correctement [68].

Peppas et al. Étaient le premier à donner une introduction à l'utilisation et les limites de ces équations de diffusion (Equation n° III-7) [48]. En déterminant l'exposant de diffusion « n », on peut obtenir des informations sur le mécanisme physique ou absorption par la libération du médicament à partir d'un dispositif particulier (voir tableau suivant) :

Tableau III 8. Mécanismes de transport et l'exposant de diffusion « n » pour un réseau hydrogel [48].

<i>Type de transport</i>	<i>Exposant de la diffusion (n)</i>	<i>la dépendance du temps</i>
Diffusion Fickienne	0.5	$t^{1/2}$
Transport anormal	$0.5 < n < 1$	t^{n-1}
Transport Classe II	1	Indépendent du temps

Pour un film, $n = 0,5$ indique la diffusion de Fick, $n > 0,5$ indique un transport anormal et $n = 1$ implique cas II transport (de relaxation contrôlée). Pour la diffusion de Fick, les n valeurs proches de 0,5 ou plus de 0,5 ont été rapportés dans les articles les plus publiés [70], tandis que moins d'articles ont rapporté le cas de $n < 0,5$ [71-73,52]. La diffusion de Fick, se réfère à une situation où le taux de pénétration du solvant dans les gels est inférieur à la vitesse de relaxation des chaînes polymère. Par conséquent, $n = 0,5$ indique un parfait processus Fickian [74].

Néanmoins, lorsque le taux de pénétration de solvant est bien inférieur à la vitesse de relaxation de la chaîne polymère, il est possible d'enregistrer les valeurs de n inférieures à 0,5.

Cette situation, qui est toujours considérée comme la diffusion de Fick, est désignée comme un comportement «Moins - Fickian / (Less – Fickian) » [70].

L'équation de la loi de puissance (équation n° III-7), même si elle décrit effectivement la majeure partie du comportement de gonflement, ne parvient pas à donner une analyse précise ci-dessus $W_t / W_\infty = 0,60$ [74].

III-6-3 Amélioration du modèle de diffusion de Fick [57] :

Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymère. Les modèles, discutés précédemment, ne donnent pas une analyse adéquate pour $W_t/W_f = 0.6$.

Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose pour les longues périodes, la sorption du solvant est dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus de sorption du polymère par relaxation est du premier ordre.

Pour obtenir un meilleur modèle au-delà de 60% du gonflement, l'équation suivante de Berens-Hopfenberg proposé l'équation différentielle suivante [57]:

$$\frac{d W_t}{d t} = k_2(W_{equi} - W_t) \quad \text{III-8}$$

Cette équation devient après intégration :

$$\ln \frac{W_{equi} - W_t}{W_{equi}} = -k_2 t \quad \text{III-9}$$

Cette expression décrit les taux du gonflement et la diffusion du solvant à l'intérieur du réseau et la relaxation de ce dernier [75].

Ying et al. ont montré que la cinétique de gonflement des hydrogels à base d'esters de N-alkyl méthacrylates est en bon accord avec des cinétiques de second ordre de Schott, qui s'écrit [76] :

$$\frac{d W_t}{d t} = k_s (W_{equi} - W_t)^2 \quad \text{III-10}$$

C'est une équation de second ordre, en la développant l'équation (10) devient comme suit :

$$-\frac{1}{(W_{equi}-W_t)} + \frac{1}{W_{equi}} = k_s * t \quad \text{III-11}$$

L'équation III-11 peut être résumée en :

$$\frac{t}{W_t} = B * t + A \quad \text{III-12}$$

Avec

$A = \frac{1}{k_s * W_{equi}}$, est l'inverse de la vitesse de gonflement des réseaux polymères

$B = \frac{1}{W_{equi}}$, est l'inverse du gonflement maximal du solvant

Cette équation indique que le taux de gonflement est une fonction du temps. Le rapport de la rigidité / souplesse, et le degré de réticulation va déterminer les constantes A et B de l'équation de la cinétique Schott. [77]

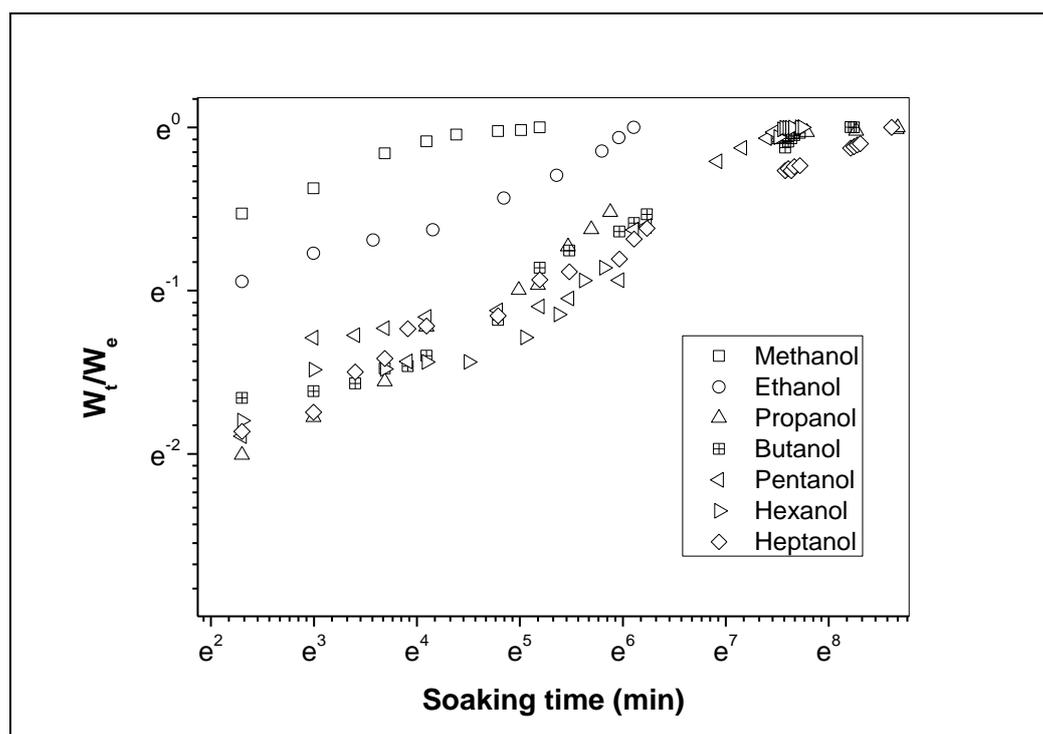
Dans notre étude, nous avons appliqué les deux modèles les plus cités dans la littérature et qui expliquent mieux les taux de gonflement et du dégonflement des RPABu dans les alcools, afin de comprendre le phénomène de diffusion des chaînes d'alcool et la relaxation du RPABu.

III -6 -4 Résultats et discussion :

III-6-4.1 Résultats de la gravimétrie :

Le but de cette étude est de comparer nos résultats expérimentaux de gonflement avec ceux théoriques. Nous nous sommes intéressés à la diffusion de Fick qui est régie par une loi exponentielle qui correspond à nos résultats de cinétique de gonflement.

Nous avons choisi de tracer la méthode d'estimation de Fick pour les valeurs de $W_t / W_{\text{equi}} < 0,60$ d'où le modèle explique et vérifie mieux la diffusion du solvant dans le RPABu, pour cela nous avons tracé $\text{Ln} (W_t - W_0 / W_{\text{equi}} - W_0)$ en fonction du $\text{Ln} (t)$, la figure III-23 exprime le taux de gonflement du RPABu dans différents alcools selon la méthode d'estimation de Fick :



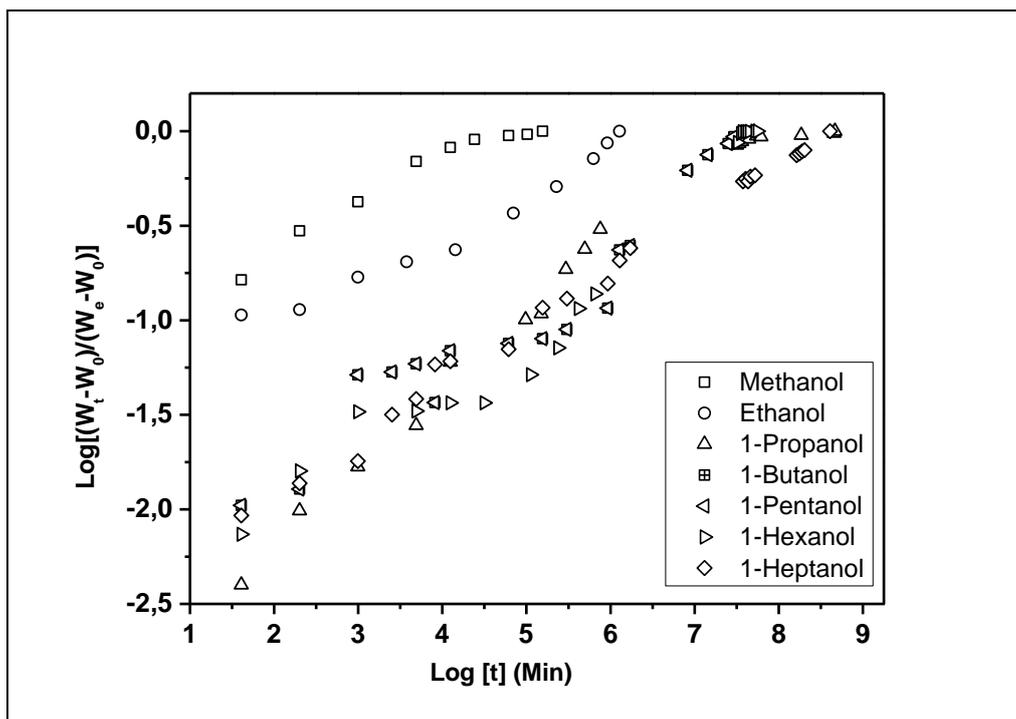


Figure III-23 : Taux de gonflement du RPABu dans différents alcools selon la méthode d’estimation de Fick

La figure III-23 montre le taux de gonflement du RPABu dans différents alcools selon la méthode d’estimation de Fick, cette dernière montre bien que les courbes sont sigmoïdales à la place des courbes linéaires. A partir de cette courbe nous avons déterminé les différents paramètres de diffusion (n et k) pour mieux comprendre ce phénomène.

Les valeurs de n et k obtenues à partir de la figure III-23 et sont présentées dans le tableau III-9 qui suit :

Tableau III-9 : Paramètres de diffusion des systèmes RPABu / alcools.

Alcools	Méthanol	Ethanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexanol	Heptanol
n	0.22	0.22	0.35	0.32	0.32	0.35	0.30
k	0.352	0.239	0.064	0.079	0.080	0.060	0.083
R^2	0.937	0.958	0.969	0.965	0.925	0.956	0.993

A partir de ce tableau on remarque que les valeurs de « n » obtenues pour les systèmes PABu / alcools sont inférieures à 0,5, qui varie de 0.22 pour le Méthanol à 0.30 pour l’Heptanol, ce qui indique que le transport des alcools à travers le PABu n’est ni Fickien ni anormal, comme

il est cité dans le tableau III-8 [69], et peut donc être considéré comme pseudo-Fickian. On a observé que les valeurs de k diminuaient avec la chaîne aliphatique des alcools et sont restées légèrement constantes du butanol à l'Heptanol. La constante k peut indiquer le degré d'interaction entre RPABu et les alcools et montre bien qu'il y'a une affinité qui se crée dès que la chaîne d'alcools augmente.

Pour mieux expliquer l'étendue de cette cinétique, nous avons tracé aussi le gonflement vis-à-vis la méthode d'estimation de Schott, celui-ci explique le mieux la relaxation et la diffusion des solvants dans des réseaux polymères selon plusieurs études réalisées dans la littérature [77, 59, 55, 78,76]. De cette faite, nous traçons W_t en fonction du temps du gonflement.

La figure III-24 montre le taux de gonflement du RPABu dans les différents solvants alcooliques (1-Propanol, 1-Butanol, 1-Haxanol) :

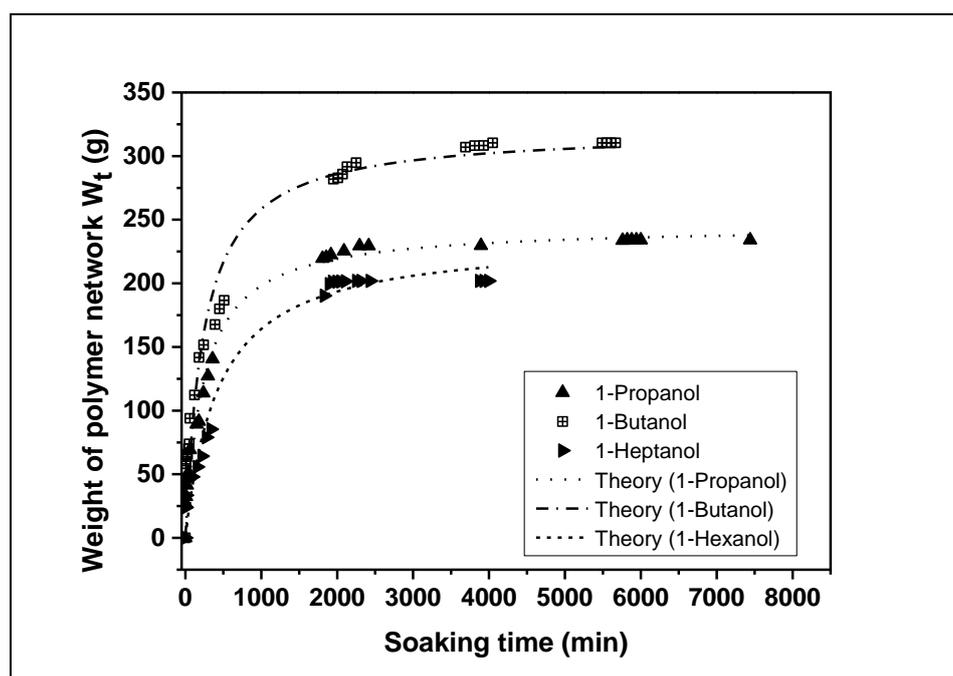


Figure III-24 : Le gonflement du RPABu selon la méthode d'estimation de Schott (1-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol).

Pour mieux comprendre la méthode d'estimation de Schott, nous avons tracé l'équation IV-12 qui indique que le taux de gonflement d'un second ordre en fonction du temps, la figure III-25 montre (t/W_t) en fonction du temps selon Schott :

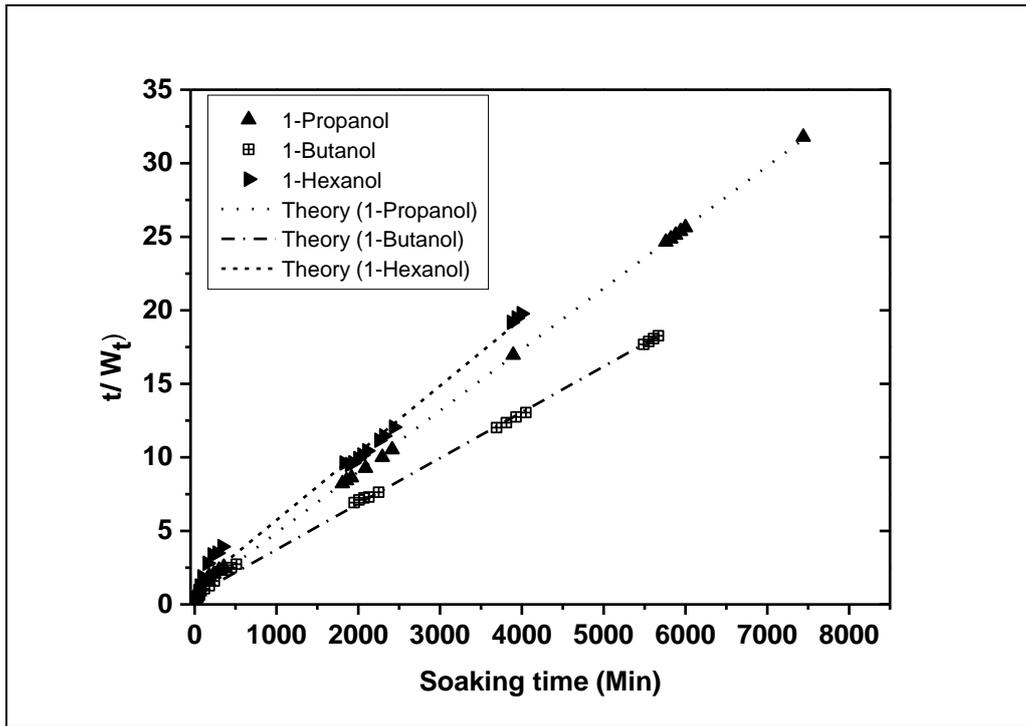


Figure III-25 : Le gonflement du PABu selon la méthode d’estimation de Schott (1-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol).

Ce qu’on peut voir en traçant (t / W_t) en fonction du temps est que Schott tient compte de toute la gamme de W_t / W_{equi} avec un coefficient de corrélation de 0.999, ce qui explique que ce modèle est le plus approprié pour expliquer notre gonflement du réseau polymère en tenant compte de tous les points, et ce modèle est en bon accord avec une cinétique de second ordre [79].

Afin d’approfondir notre étude, considérant l’équation III-08 autrement :

$$\frac{dSDW_t/SDW_0}{dt} = k_2 \left(\frac{SDW_e}{SDW_0} - \frac{SDW_t}{SDW_0} \right)^2 \tag{III-13}$$

SDW_t : la masse à instant t

SDW_0 : la masse à l’état sec.

SDW_e : la masse à l’équilibre

Notent : $U_t = SDW_t / SDW_0$ et $X_e = SDW_e / SDW_0$

L'intégration de l'équation III-13:

$$\frac{1}{(X_e - U_t)} - \frac{1}{X_e} = k_2 t \quad \text{III-14}$$

Après une autre linéarisation de l'équation qui permet de déterminer le coefficient de vitesse k_2 et l'absorption de solvant à l'équilibre:

$$\frac{t}{U_t} = B t + A \quad \text{III-15}$$

U_t : degré du gonflement normalisé à l'instant t .

$A = 1 / k_2 X_e^2$, est l'inverse du taux de gonflement initial du RPABu.

$B = 1 / X_e$ est l'inverse le gonflement à l'équilibre normalisé de RPABu.

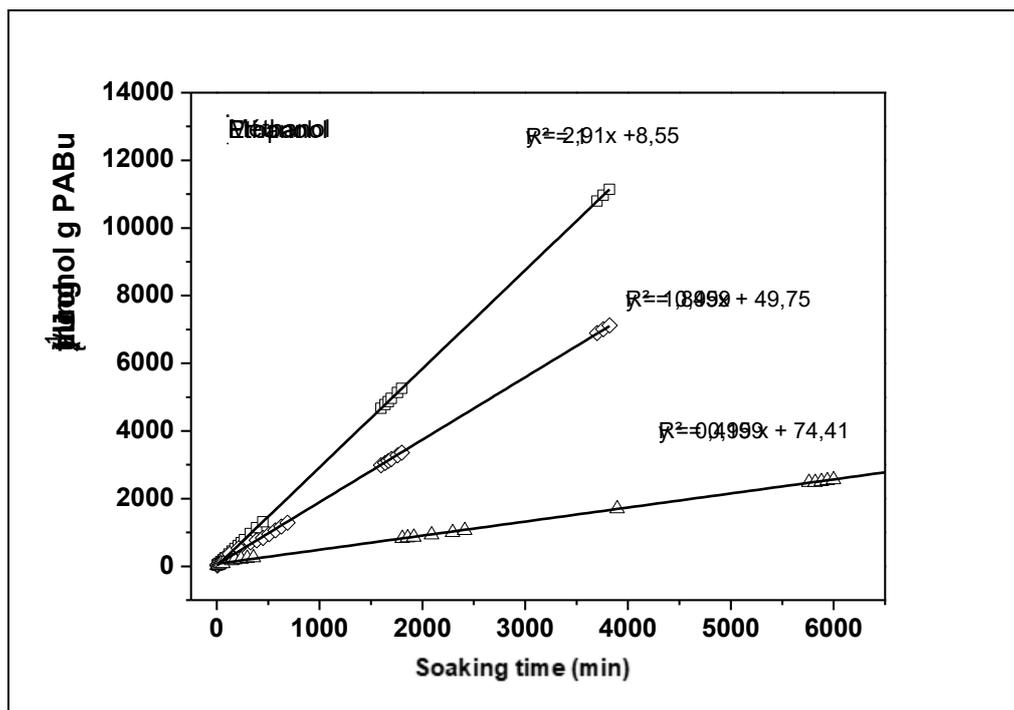


Figure III-26 : Variation de t / U_t en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le PABu dans le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol.

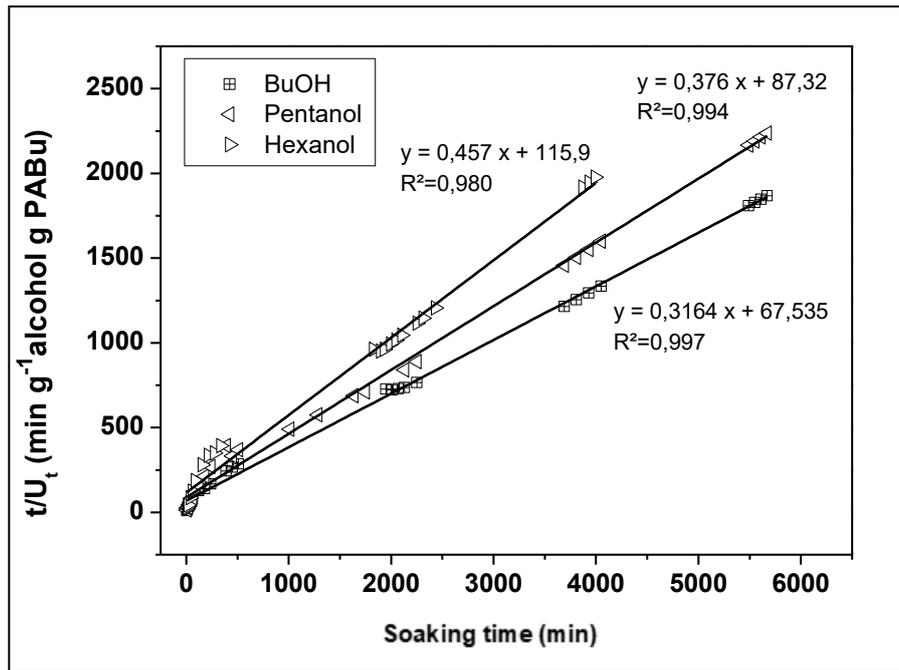


Figure III-27 : Variation de t / U_t en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le Butanol, Pentanol et l'Hexanol.

Les figures III-26 et III-27 montrent la régression linéaire des courbes de gonflement représentatives ajustées selon l'équation III-15 pour RPABu avec différents alcools primaires.

Les figures III-26 et III-27 montrent le taux de gonflement en fonction du temps selon l'équation linéarisé, en remarque que le coefficient de corrélation varie de 0.98 à 1.

Nous remarquons aussi que la majorité des chaînes d'alkyles d'alcools obéissent bien à cette équation. A l'exception du 1-Heptanol, ce dernier n'est pas représenté sur ces figures, car il n'obéi pas à ce modèle cinétique

Mais nous avons remarque aussi, lorsqu'on augmente de la chaîne d'alkyles, le coefficient de corrélation diminué.

A partir de ces courbes nous avons pu déterminer les paramètres de gonflement des réseaux RPABu réticulés chimiquement dans les alcools primaires linéaires

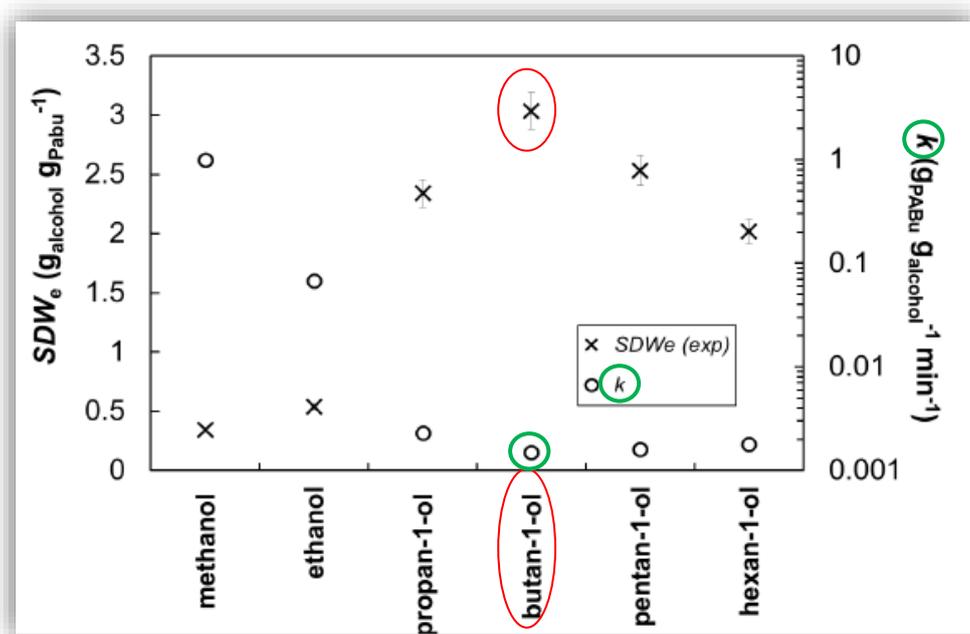


Figure III- 28 : Paramètres de gonflement des réseaux RPABu réticulés chimiquement dans les alcools primaires linéaires, issus du traitement des données expérimentaux

Nous remarquons que la solubilité augmente avec augmentation de la chaîne d'alkyle alcools est passé par un maximum puis diminue légèrement après le 1-butanol.

Nous observons aussi que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation des chaînes d'alcools ce qui explique la saturation rapide des chaînes d'alcools courtes et un temps plus long du gonflement pour les autres chaînes d'alcools.

A partir de l'équation III-15 et les courbes obtenues, nous avons déterminé le taux de gonflement initial et les valeurs de gonflement maximum de PABu à partir de l'intersection et de la pente des raies. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus :

Tableau III- 10 : Paramètres de gonflement des systèmes RPABu / alcools primaire

Alcools	w_0 (g)	A	B	R^2	$(X_e)_{(theory)}$ g alcools/ g PABu	k_2 (g PABu g ⁻¹ alcool min ⁻¹)	$(X_e)_{(experience)}$ g alcool/ g PABu
Methano l	0.89	8.55	2.91 0	1.000	0.343	0.993	0.342
Ethanol	0.69	49.7 5	1.84 5	0.999	0.542	0.068	0.536
Propanol	0.90	74.4 1	0.41 5	0.999	2.409	0.0023	2.3400
Butanol	0.92	67.5 3	0.31 6	0.997	3.16	0.00148	3.0359
Pentanol	0.95	87.3 2	0376	0.994	2.659	0.00162	2.5338
Hexanol	0.94	115. 9	0.45 7	0.980	2.188	0.00180	2.0191

On remarque que K_2 qui est le coefficient de vitesse de diffusion du solvant dans le RPABu diminue très rapidement de Méthanol au Butanol passent de 0.993 à 0.00148, puis augmente légèrement pour le Pentanol et l'hexanol. On remarque aussi que le coefficient de corrélation R^2 passe de 1 à 0.98 pour Hexanol, ce qui signifie que ce dernier n'obéie pas à cette loi cinétique, ce résultat peut être expliqué par l'interaction entre le polymère et le solvant.

D'autres modèles peuvent probablement expliquer son comportement en tenant compte des interactions entre l'alcool et le polymère puisque l'alcool interagit avec le polymère formant de fortes liaisons hydrogènes avec des groupes polaires portés par les chaînes du réseau.

Les valeurs de X_e utilisant l'équation III-15 montrent qu'il y a un bon accord entre ces valeurs expérimentales et théoriques. En fait, les études de paramètres cinétiques donnent un aperçu approfondi de la structure du polymère réticulé.

Le modèle montre bien que l'augmentation de la chaîne d'alcool favorise l'affinité engendrée par la liaison hydrogène entre le réseau et les Alcools, et que l'augmentation de la chaîne d'alcools favorise la diffusion et diminue le phénomène de relaxation.

On remarque dans ce dernier que le calcul de n selon l'équation III-7, montre que la diffusion du solvant dans le réseau n'est ni Fickien ni anormal, comme il a été cité dans le tableau n°1[69], et peut donc être considéré comme pseudo-Fickian avec un « n » entre 0.27 et 0.40, ce dernier vient de confirmer les résultats obtenus dans le tableau n° 2, très peu d'articles dans la littérature ont rapporté le cas $n < 0,5$ [79,82].

Notre étude s'est élargie sur les autres alcools, nous avons tracé t/U_t en fonction du temps pour ces différents alcools et nous avons fité leurs données expérimentales selon l'équation du second ordre de Schott :

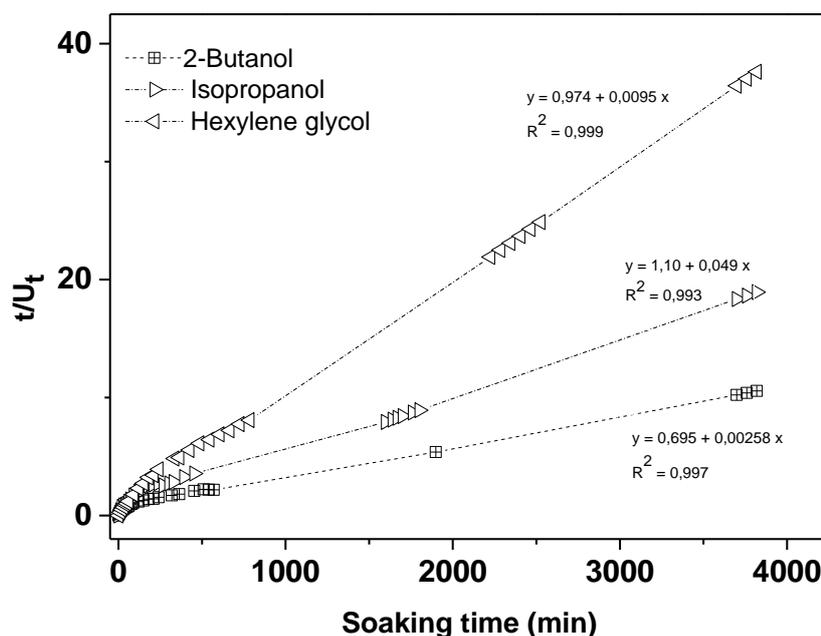


Figure III-29 : Variation de t / U_t en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans les autres chaînes d'alkyles d'alcools

Le même phénomène a été observé pour les autres chaînes d'alkyl d'alcools, en effet le coefficient de corrélation est très proche de 1, cette équation mathématique explique notre cinétique de gonflement pour la majorité des alcools.

A partir de l'équation III12 et III15 et les courbes obtenues nous avons obtenu le taux de gonflement initial et les valeurs de gonflement maximum de PABu à partir de l'intersection et de la pente des raies. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus :

Tableau III-11 : Paramètres de gonflement des systèmes PABu / Autres alcools

Alcools	w_0 (g)	A	B	k_2 (g PABu g ⁻¹ alcool min ⁻¹) 10 ²	(X_e) (expérience) g alcool/ g PABu	R^2
2-Butanol	0.90	0.73 3	0.0028	144.56	35.71	0.993
Isopropano l	0.94	1.10	0.0049	32.673	20.408	0.993
Hexylène Glycol	0.94	1.03 6	0.010	87.90	100.0	0.991

On remarque que K_2 qui est le coefficient de vitesse de diffusion du solvant dans le PABu diminue très rapidement du 2-Butanol à l'Hexylène glycol passant de 144.56 à 87.90.

On remarque aussi que le coefficient de corrélation R^2 reste partiellement inchangé, ce qui peut signifier que ces derniers n'obéissent pas à cette loi cinétique. Ce résultat peut être expliqué par l'interaction entre le polymère et le solvant. D'autres modèles peuvent probablement expliquer son comportement en tenant compte des interactions entre l'alcool et le polymère puisque l'alcool interagit avec le polymère formant de fortes liaisons hydrogènes avec des groupes polaires portés par les chaînes du réseau.

Ces résultats confirment les courbes dans la figure III-29 qui n'obéissent pas à une droite de l'équation III-15 qui est une cinétique selon la méthode d'estimation de Schott.

III-6.4.2 Résultats de microscopie optique (MO) :

En premier lieu, l'étude a porté sur la caractérisation du comportement des réseaux de PABu/HDDA dans les solvants alcooliques, sous microscopie optique en mesurant le rapport des diamètres des échantillons gonflés et initiaux à sec.

On définit ensuite la valeur λ qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé sur celles dans l'état initial. La valeur λ que l'on mesure représente donc le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement comme il a été cité dans l'équation 2 du chapitre II.

Par la suite, nous avons appliqué les deux modèles Fick et Schott sur les résultats obtenus par MO.

Avant tout, il faudra tenir compte que l'étude avec le MO ne tient pas compte de la troisième dimension, le MO ne donne que la variation des pastilles selon un plan, l'autre variation sur la hauteur de l'échantillon ne peut être suivie.

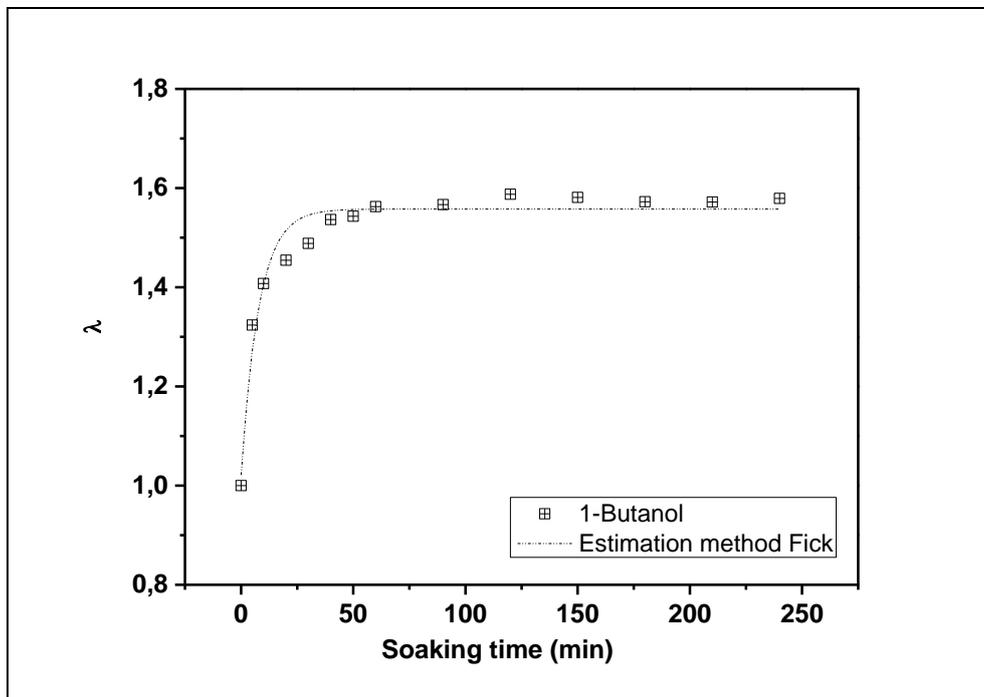


Figure III-30 : Le gonflement du RPABu dans le 1-Butanol selon la méthode d'estimation de Fick.

La Figure III-30 représente le taux de gonflement selon la méthode d'estimation de Fick, nous avons calculé le coefficient de corrélation selon la méthode d'estimation de Fick qui nous

donne une idée sur le modèle, le coefficient obtenu et de l'ordre de 0.94%. De ce fait, nous avons tracé la même courbe en appliquant la méthode d'estimation de Schott.

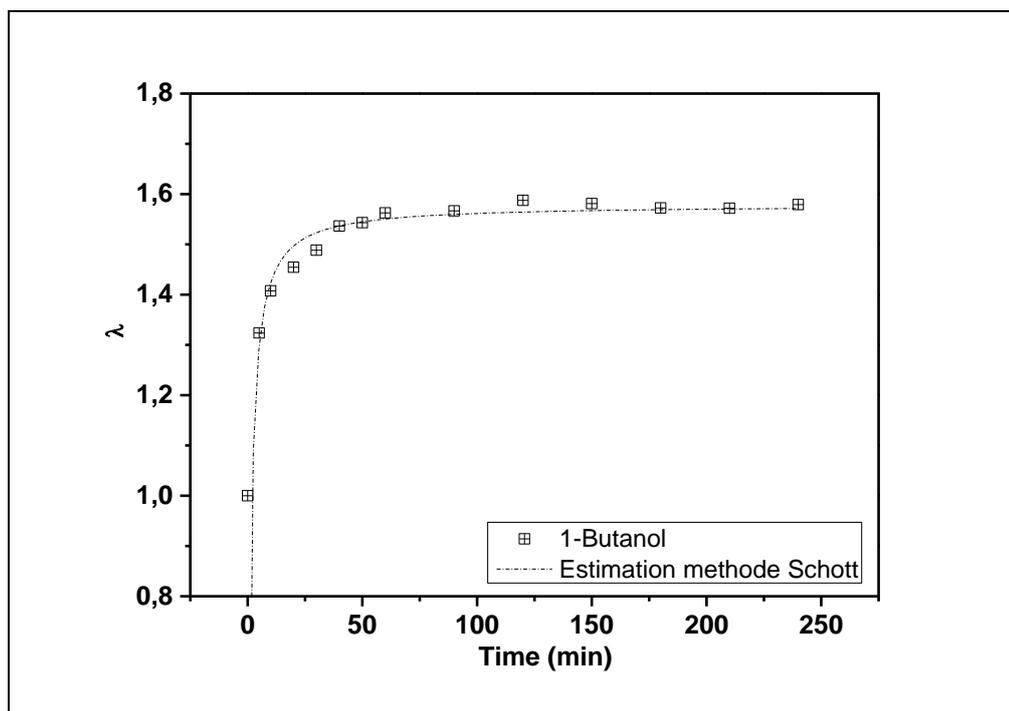


Figure III-31 : Le gonflement du RPABu dans le 1-Butanol selon la méthode d'estimation de Schott.

La Figure III-31 représente le taux de gonflement selon la méthode d'estimation de Schott, nous avons calculé le coefficient de corrélation selon la méthode d'estimation de Schott est de l'ordre de 0.98%.

Ce qu'on peut voir en traçant λ en fonction du temps, que Schott tient compte de toute la gamme, avec un coefficient de corrélation de 0.98%, ce qui explique que ce modèle est le plus approprié pour expliquer notre gonflement du réseau polymère en tenons compte de tous les points, et ce modèle est en bon accord avec une cinétique de second ordre [80].

Nous avons élargi notre étude sur d'autres chaînes d'alcools en appliquant les deux modèles et en calculant leurs coefficients de corrélation pour les deux modèles pour voir la corrélation des résultats obtenus par MO et ceux de la littérature.

Le Figure III-32 représente le taux de gonflement selon la méthode d'estimation de Schott pour les alcools 1-Propanol, 1-Hexanol et 1-Heptanol, nous remarquons que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation des chaînes alcools.

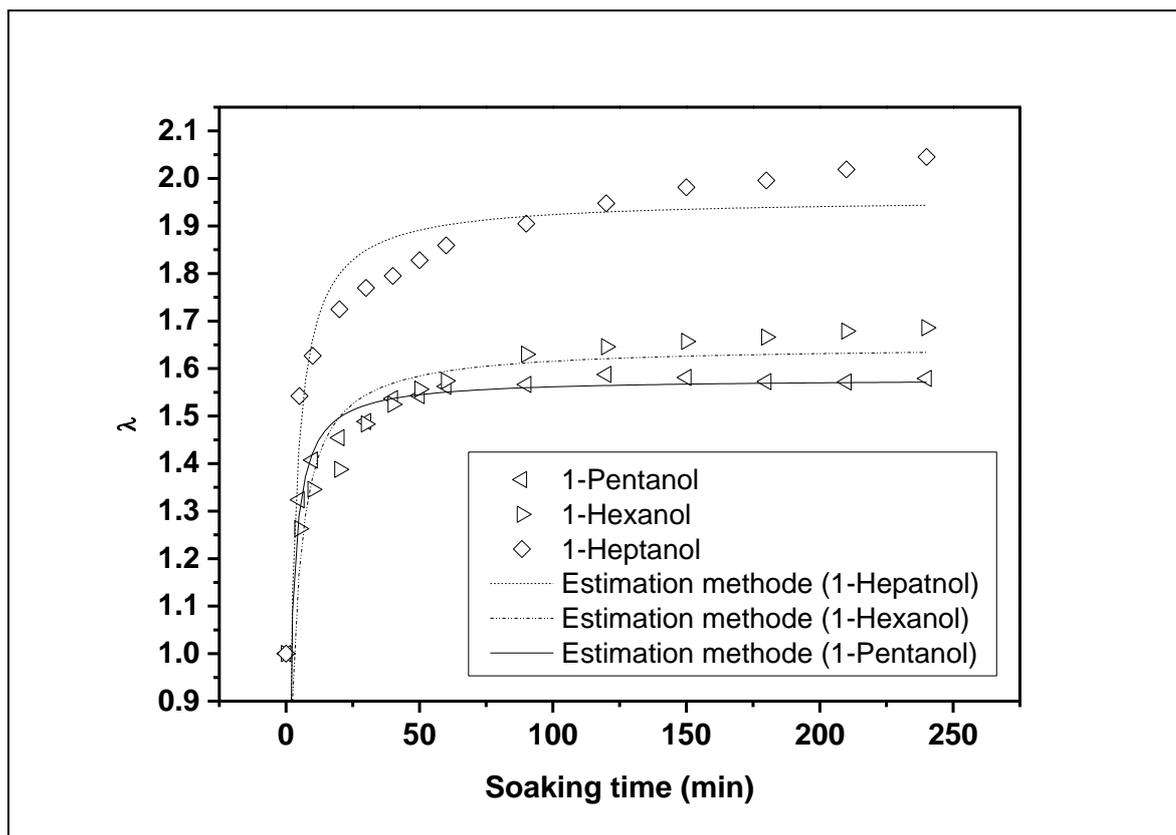


Figure III-32 : Le gonflement du PABu selon la méthode d'estimation de Schott.

(1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol)

Le Figure III-32 représente le taux de gonflement selon la méthode d'estimation de Fick, pour les alcools 1-Propanol, 1-Hexanol et 1-Heptanol, nous remarquons le même phénomène, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation des chaînes alcools.

Après le calcul des coefficients de corrélations pour chaque modèle, le tableau 6 résume les résultats obtenus pour chaque théorie, nous avons remarqué que pour la méthode d'estimation de Schott le coefficient de corrélation reste stable et en voisinant 0.988%, par contre pour la méthode d'estimation de Fick, l'augmentation de la chaîne d'alcool fait chuter le coefficient de corrélation de 0.95 à 0.88%.

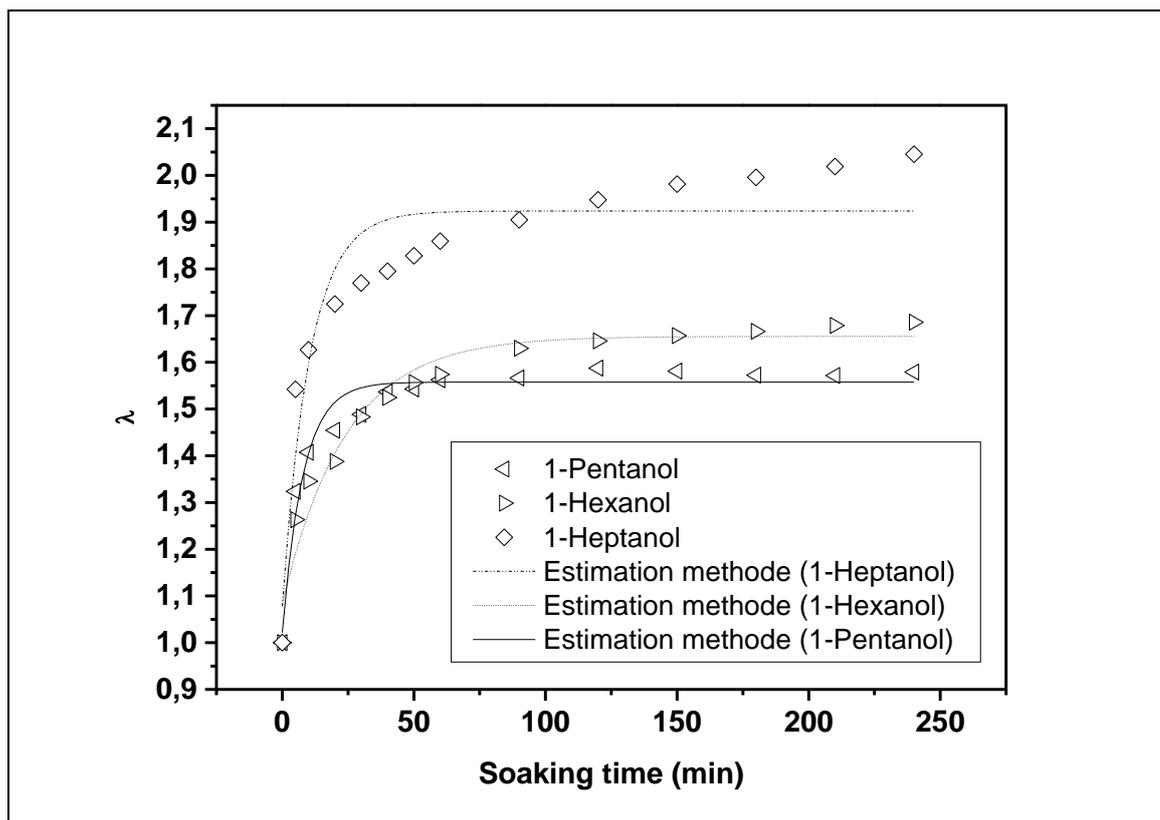


Figure III-33: Le gonflement du PABu selon la méthode d'estimation de Fick. (1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol)

Tableau III- 12 : Calcul des Coefficients de corrélation selon la méthode d'estimation de Fick et Schott.

Alcools	Coefficient de corrélation selon le modèle Fick R^2	Coefficient de corrélation selon le modèle Schott R^2
1-Pentanol	0.9537	0.9883
1-Hexanol	0.9503	0.9887
1-Heptanol	0.875	0.9881

En conclusion, on peut dire que la méthode d'estimation de Schott explique mieux la diffusion des chaînes d'alcools à l'intérieur de la matrice polymères types PABu.

Afin d'approfondir notre étude nous avons élargi notre compréhension en traçant t/λ en fonction du temps (t) pour ces différents alcools, en considérant que λ et le U_t .

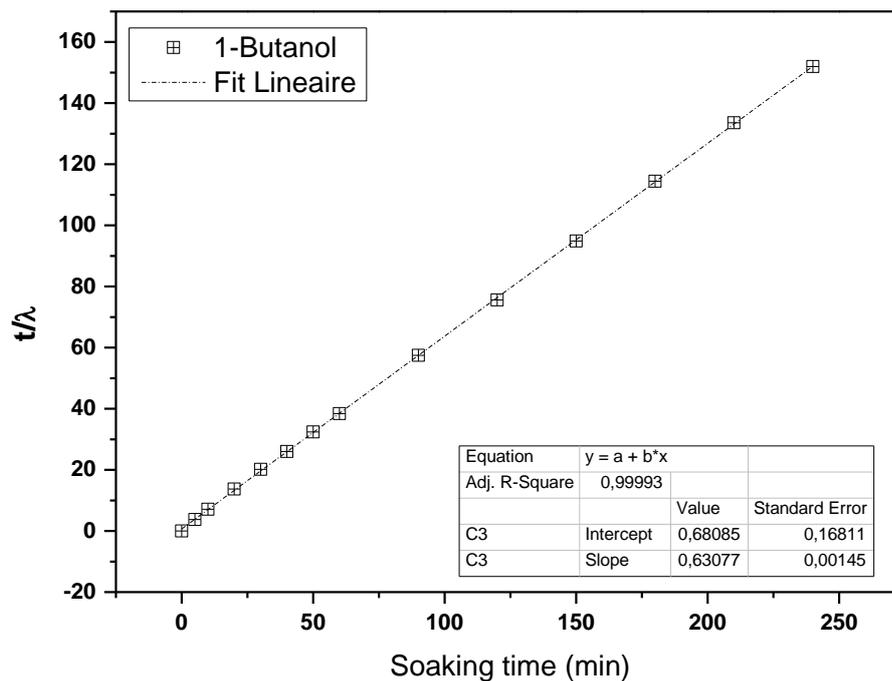


Figure III-34: Variation de t / λ en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le 1-Butanol.

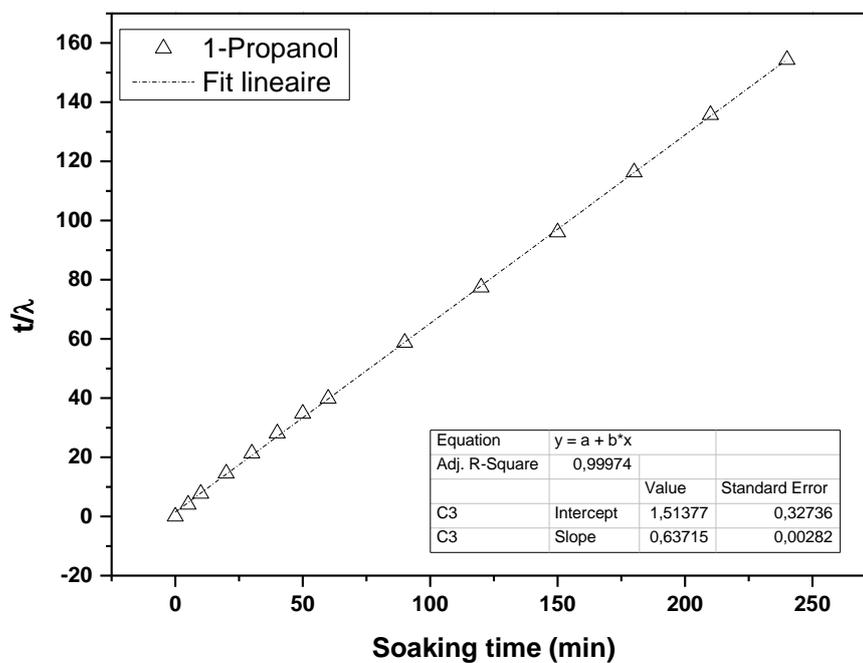


Figure III-35 : Variation de t / λ en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le 1-Propanol.

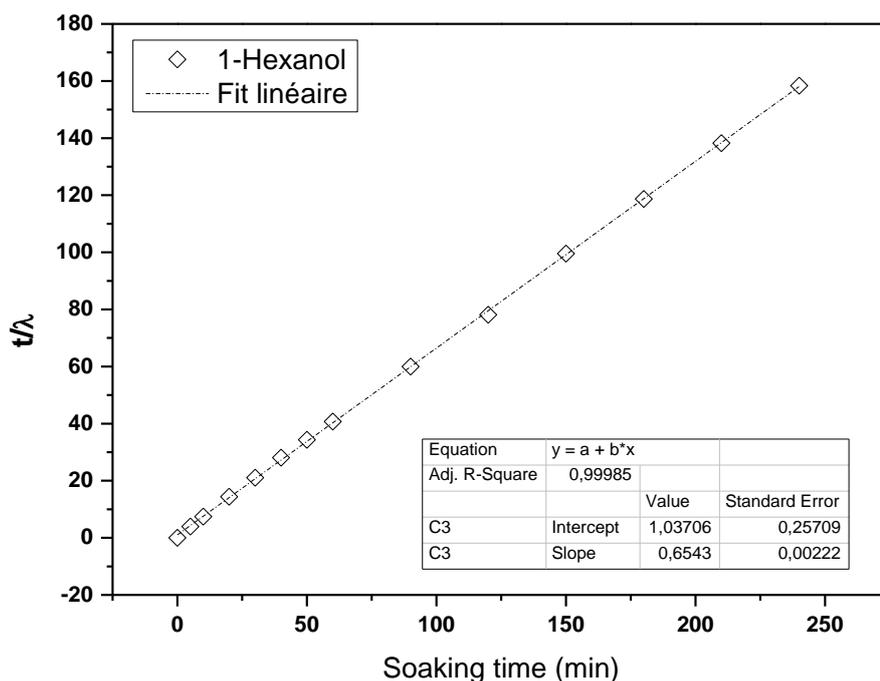


Figure III-36 : Variation de t / λ en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le 1-Hexanol.

Les figures III34, III- 35 et III-36 montrent la régression linéaire des courbes de gonflement représentatives ajustées selon l'équation IV-15 pour RPABu avec différents alcools primaires.

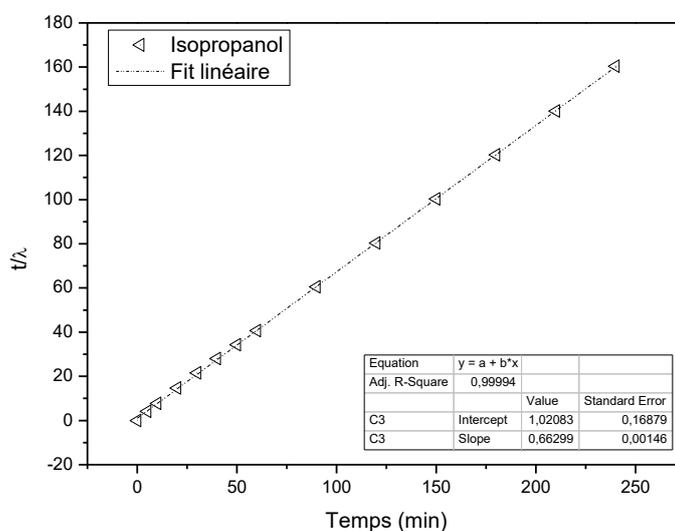
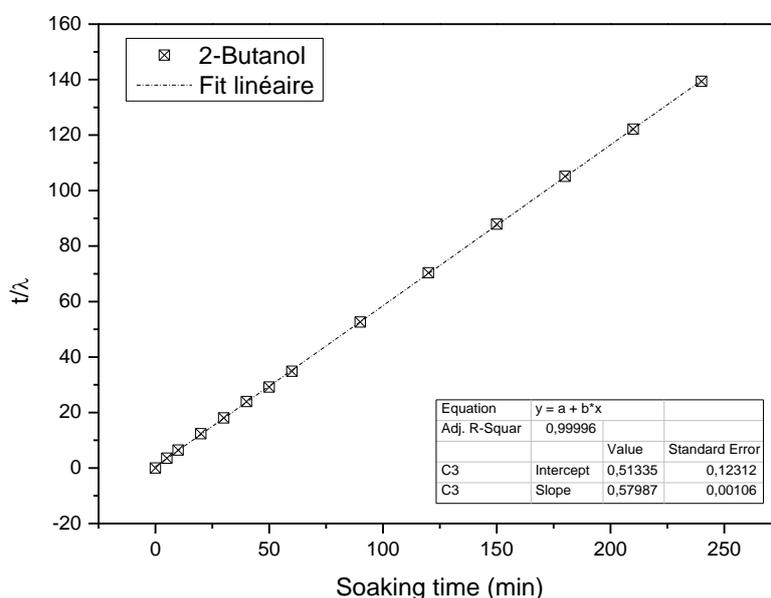
A partir de l'équation 15 et les courbes obtenues nous avons réalisé le taux de gonflement initial et les valeurs de gonflement maximum de PABu à partir de l'intersection et de la pente des raies. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus :

Tableau III- 13 : Paramètres de gonflement des systèmes RPABu / alcools.

Alcools	W_e	A	B	R^2	k_2 (g PABu g ⁻¹ alcool min ⁻¹)	$(X_e)_{(experience)}$ g alcool/ g PABu
Propanol	1.55	1.51	0.63	0.999	0.268	1.569
Butanol	1.57	0.68	0.63	0.999	0.598	1.587
Hexanol	1.51	1.03	0.65	0.999	2.36	1.538

En tenant compte que la technique du MO tient compte uniquement de deux dimensions, on remarque que K_2 qui est le coefficient de vitesse de diffusion du solvant dans le RPABu augmente très rapidement du 1-Propanol à l'Haxanol passant de 0.268 à 2.36. On remarque également que le coefficient de corrélation R^2 reste inchangé 0.999, ce qui signifie que ces derniers obéissent à cette loi cinétique qui est celle de Schott.

Une étude similaire s'est portée sur les autres alcools, la Figure III-37, exprime le comportement de la Variation de t/λ en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le 2-Butanol, Isopropanol, Hexylène Glycol :



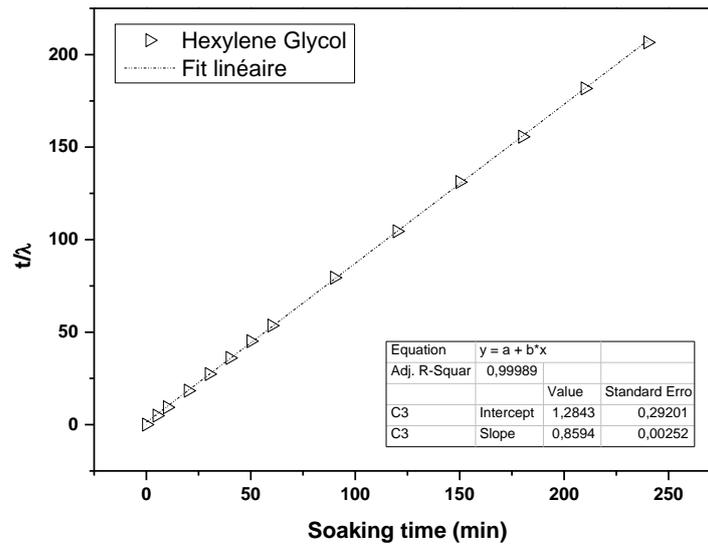


Figure III-37 : Variation de t / λ en fonction du temps de gonflement selon l'équation. III-15 pour le RPABu dans le 2-Butanol, Isopropanol, Hexylène glycol.

Les Figure III-37montre la régression linéaire des courbes de gonflement représentatives et ajustées selon l'équation IV-15 pour RPABu avec différents autres alcools non linéaires.

A partir de l'équation 15 et les courbes obtenues nous avons obtenu le taux de gonflement initial et les valeurs de gonflement maximum de RPABu à partir de l'intersection et de la pente des raies. Le tableau qui suit résume les résultats obtenus :

Tableau III- 14: Paramètres de gonflement des systèmes RPABu / alcools.

Alcools	W_e	A	B	R^2	k_2 (g PABu g ⁻¹ alcool min ⁻¹)	$(X_e)_{(experience)}$ g alcool/ g PABu
2-Butanol	1.72	0.68	0.63	0.999	0.49	1.58
Isopropanol	1.49	1.02	0.66	0.999	0.44	1.51
Hexylène glycol	1.16	1.28	0.85	0.999	0.64	1.17

En tenons compte que la technique du MO tient compte uniquement de deux dimensions, on remarque que K_2 qui est le coefficient de vitesse de diffusion du solvant dans le RPABu augmente du 1-Propanol à l'Isopropanol au Hexylène glycol passant de 0.44 à 0.64.

On remarque aussi que le coefficient de corrélation R^2 reste inchangé 0.999 ce qui veut dire que ces derniers obéissent à cette loi cinétique qui est celle de Schott.

Références Bibliographiques

- [1] W. Broslow, *Macromolecules*, 4, 742, **1971**.
- [2] W.W Graessley. *The entanglement concept in polymer rheology. In: The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. Advances in Polymer Science, vol 16. Springer, Berlin, Heidelberg. **1974**
- [3] E. Geissler, R. Duplessix, A. M. Hecht, *Macromolecules*, 16, 712, **1983**.
- [4] T. Lin, J. Ke, J. Wang, C. Lin, X. Wu. *Journal of Applied Polymer Science* **137**:39, 49175, <https://doi.org/10.1063/1.1747424>, **2020**.
- [5] A. Mertelj, M. Copic, *Anisotropic diffusion of light in polymer dispersed liquid crystals. Phys Rev E Stat Non lin Soft Matter Phys*, 75 (1 Pt 1):011705. **2007**.
- [6] G. Carlos Lopez. *Entanglement Properties of Polyelectrolytes in Salt-Free and Excess-Salt Solutions*. ACS Macro Lettres, 8 (8), 979- 983, **2019**.
- [7] T. Bouchaour, F. benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Sci.* 91, 1-9, **2004**.
- [8] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411, 533-559, **2004**.
- [9] K. Dusek, *Responsive Gels : Volume transitions I & II*, Ed. Adv. Polym. Sci. 109, 110, **1993**.
- [10] B. Erman, J. E. Mark, *Structure and Properties of Rubber-like Networks*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [11] K. Boudraa, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen, **2010**.
- [12] N. Bouchikhi, *Thèse de doctorat*, Université de Tlemcen, **2015**.
- [13] J.P. Mercier , E . Mréchal ; *chimie des polymères presse polytechniques ; universitaires romandes* , **1996**.
- [14] A.M Hecht, E Geissler, *Fine Structure of Polymer Networks As Revealed by Solvent Swelling, Macromolecules*, 31 (25), pp 8851–8856, **1998**.
- [15] T. A. Kavassalis, J. Noolandi, *Macromolecules*. 22, 2709, **1989**.
- [16] A. M. El-Naggar, S. G. Abd Alla, H. M. Said, *Mater. Chem. Phys.* 95, 158-163, **2006**.
- [17] S.W. Ali, Syed Arif Raza Zaidi, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1927-1931, **2005**.
- [18] D. M. Garcia, et al. *Eur. Polym. J* 40, 1637, **2004**.
- [19] Wang J, Wu W, Lin Z, Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels, *J Appl Polym Sci*, 109, 3018-3023, **2008**.

- [20] BK Denizli, HK Can, ZMO Rzaev, A Guner, *Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents*, *Polymer*, 45, 6431-6435, **2004**.
- [21] C. M Hansen, and A. Beerbower, *Solubility Parameters*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Suppl. Vol., 2nd ed.*, Standen, A., Ed., Interscience, New York, 889–910, **1971**.
- [22] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Swelling of poly(acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*, *International Review of Physics* 1 (5) 345-349, **2007**.
- [23] B.D. Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Swelling behaviour of isotropic poly (n-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents*, *Macromol. Symp.* 273 66-72. , **2008**.
- [24] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 1, **2004**.
- [25] Uwe Beginn, *Thermotropic columnar mesophases from N–H···O, and N···H–O hydrogen bond supramolecular mesogenes*, *Prog. Polym. Sci.* 28. 1049–1105, **2003**.
- [26] R.F. Fedors, *Polymer Engineering and Science*, 14 2,147-154, **1974**.
- [27] M. Trivedi, F. Peng, X. Xia, I. Pablo, *Control of Pore Size in Ordered Mesoporous Carbon-Silica by Hansen Solubility Parameters of Swelling Agent*. *Langmuir* , 35 (43) , 14049-14059, **2019**
- [28] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters-a User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [29] E. Prince, P. Narayanan, M. Chekini, C. Pace-Tonna, G. Megan, *Macromolecules* ,**53 (11), 4533-540, 2020**.
- [30] J. M. G. Cowie, *Polymer_Vol 10*, pp708-711, **1969**.
- [31] S. Mikhail, et al. *Mechanical Properties and Biocompatibility*. *Doklady Chemistry*. 490. 36–39. **2020**.
- [32] S. Kwon, BJ. Sung, Effects of solvent quality and nonequilibrium conformations on polymer translocation. *J Chem Phys*;149:244907. **2018**
- [33] D. Mukherji, CM. Marques, T. Torsten Stuehn, K. Kremer, Depleted depletion drives polymer swelling in poor solvent mixtures. *Nat. Commun.*;8:1374. **2017**
- [34] Q. Shi, K. Zhang, R. Lu, JW. Jiang, Water desalination and biofuel dehydration through a thin membrane of polymer of intrinsic microporosity: atomistic simulation study. *J Membrane Sci*;545:49–56. **2018**
- [35] J. Liu, Q. Xu, J. Jiang, A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes, *J Membrane Sci*;573:639–646. **2019**

- [36] T. Wallmersperger, FK Witte, *Multiscale modeling of polymer gelschemo- electric model versus discrete element model*, Mech Adv Mater Struct, 15, 228- 234, **2008**.
- [37] GS. Park, *The glassy state and slow process anomalies*, In: *Diffusion Polymers*, Crank J, Park GS (Eds), Academic, London, **1968**.
- [38] J. Singh, ME. Weber, *Kinetics of one-dimensional gel swelling and collapse for large volume change*, Chem Eng Sci, 51, 4499-4508, **1996**
- [39] Y. Li, T. Tanaka, *Kinetics of swelling and shrinking of gels*, J Chem Phys, 92, 1365-1371, **1990**.
- [40] G. Champetier, *Chimie macromoléculaire II*, Ed. Hermann, Paris, 269, **1972**.
- [41] J. B. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Dover Publ., New York, english édition, **1955**.
- [42] A. Fick, *Über diffusion*, Annalen Phys. 170, 59, **1855**.
- [43] J. N. Israelachvill, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, **1985**.
- [44] F. Brochard, J.-M. di Meglio, D. Quéré, P.-G. De Gennes, *Spreading of convolatile liquids in a continuum Picture*, Langmuir, 7, 335, **1991**.
- [45] Crank, *The mathematics of diffusion*, 42-61 ,**1956**.
- [46] N. Chaupard, *Vieillessement Hydrolytique du Polyamide*, 23, **1995**.
- [47] F. Ganji, E. Vasheghani-Farahani, *Hydrogels in controlled drug delivery systems*, Iran Polym J, 18, 63-88, **2009**.
- [48] J. Siepmann, NA. Peppas, *Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)*, Adv Drug Deliv Rev, 48, 139-157, **2001**
- [49] C. M. Hansen, and A. Beerbower, *Solubility Parameters*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Suppl. Vol., 2nd ed., Standen, A., Ed., Interscience, New York, **1971**, 889–910.
- [50] J. Wang, W. Wu, Z. Lin, *Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels*, J Appl Polym Sci, 109, 3018-3023, **2008**
- [51] AK. Bajpai, J. Bajpai, S. Shukla, *Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains*, React Funct Polym, 50, 9-21, **2001**.
- [52] AK. Bajpai, A. Giri, *Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals*, Funct Polym, 53, 125-141, **2002**.

- [53] C. Wang, B. Yu, B. Knudsen, J. Harmon, F. Moussy, Y. Moussy, *Synthesis and performance of novel hydrogels coatings for implantable glucose sensors*, *Biomacromolecules*, 9, 561-567, **2008**.
- [54] BK. Denizli, HK. Can, ZMO. Rzaev, A. Guner, *Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents*, *Polymer*, 45, 6431-6435, **2004**
- [55] R. Dengre, M. Bajpai, SK. Bajpai, *Release of vitamin B12 from poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) - crosslinked polyacrylamide hydrogels: a kinetic study*, *J Appl Polym Sci*, 76, 1706-1714, **2000**.
- [56] T. Bartil, M. Bounekhel, C. Cedric, R. Jerome, *swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives*, *Acta Pharm*, 57, 301-314, **2007**.
- [57] AR. Berens, HB. Hopfenberg, *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders. 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*, *Polymer*, 19, 489-496, **1978**
- [58] AK. Bajpai, SK. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane, *Responsive polymers in controlled drug delivery*, *Prog Polym Sci*, 33, 1088-1118, **2008**.
- [59] H. Li, TY. Ng, YK. Yew, KY. Lam, *Modeling and simulation of the swelling behavior of pH stimulus- responsive hydrogels*, *Biomacromolecules*, 6, 109-120, **2005**.
- [60] Q. Liu, X. Wang, DD. Kee, *Mass transport through swelling membranes*, *Int J Eng Sci*, 43, 1464-1470, **2005**.
- [61] JS. Vrentas, CM. Vrentas, *Steady viscoelastic diffusion*, *J Appl Polym Sci*, 88, 3256-3263, **2003**.
- [62] AE. Afif, M. Grme, *Non-Fickian mass transport in polymers*, *J Rheol*, 46, 591-628, **2002**.
- [63] KR. Rajagopa, *Diffusion through polymeric solids undergoing large deformations*, *Mater Sci Tech*, 19, 1175-1180, **2003**.
- [64] G. Rossi, KA. Mazich, *Kinetics of swelling for a cross-linked elastomer or gel in the presence of a good solvent*, *Phys Rev A*, 44, 4793-4796, **1991**.
- [65] J. Singh, ME. Weber, *Kinetics of one-dimensional gel swelling and collapse for large volume change*, *Chem Eng Sci*, 51, 4499-4508, **1996**.
- [66] Y. Li, T. Tanaka, *Kinetics of swelling and shrinking of gels*, *J Chem Phys*, 92, 1365-1371, **1990**.
- [67] J. Crank, GS. Park, *Diffusion in high polymers*, *Trans Faraday Soc*, 47, 1072-1084, **1951**.
- [68] KA. Mazich, G. Rossi, CA. Smith, *Kinetics of solvent diffusion and swelling in a model electrometric system*, *Macromolecules*, 25, 6929-6933, **1992**.
- [69] C. Henry, O. Obasi, I.O. Igwe, *International Journal of Polymer Science*, **2009**, 6.

- [70] J. Wang, W. Wu, Z. Lin, *Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels*, J Appl Polym Sci, 109, 3018-3023, **2008**.
- [71] AK. Bajpai, J. Bajpai, S. Shukla, *Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains*, React Funct Polym, 50, 9-21, **2001**.
- [72] C. Wang, B. Yu, B. Knudsen, J. Harmon, F. Moussy, Y. Moussy, *Synthesis and performance of novel hydrogels coatings for implantable glucose sensors*, Biomacromolecules, 9, 561-567, **2008**.
- [73] BK. Denizli, HK. Can, ZMO. Rzaev, A. Guner, *Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents*, Polymer, 45, 6431-6435, **2004**.
- [74] T. Bartil, M. Bounekhel, C. Cedric, R. Jerome, *Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives*, Acta Pharm, 57, 301-314, **2007**.
- [75] NA. Peppas, JJ. Sahlin, *A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation*, Int J Pharm, 57, 169- 172, **1989**
- [76] Y. Yin, Y. Yang, H. Xu, *Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery*, J Appl Polym Sci, 83, 2835-2842, **2002**
- [77] a) T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, et al., *Phase equilibrium of poly(n-butylacrylate) and nematic liquid crystals*, Liquid Crystals 27 (**2000**) 413-420. b) T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Swelling of crosslinked poly acrylates in isotropic and anisotropic solvents*, J. Appl. Polym. Sci. 91 (**2004**) 1-9. c) K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Swelling of poly(acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents*, International Review of Physics 1 (5) (**2007**) 345-349. d) B.D. Youcef, T. Bouchaour, U.Maschke, *Swelling behaviour of isotropic poly(n-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents*, Macromol. Symp. 273 (**2008**) 66-72. e) T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 91, 1
- [78] T. Bartil, M. Bounekhel, C. Cedric, R. Jerome, *Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives*, Acta Pharm, 57, 301-314, **2007**.
- [79] J. Wang, W. Wu, Z. Lin, *Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels*, J Appl Polym Sci, 109, 3018-3023, **2008**.
- [80] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, and E. Vasheghani-Farahani, *Iranian Polymer Journal* 19 (5), **2010**, 375-398.

[81] B. Dali, *thèse de Doctorat*, université de Tlemcen, **2009**.

[82] BK. Denizli, HK. Can, ZMO. Rzaev, A. Guner, *Preparation conditions and swelling equilibria of dextran hydrogels prepared by some crosslinking agents*, *Polymer*, 45, 6431-6435, **2004**.

CHAPITRE IV
ETUDE DU DEGONFLEMENT DES RPABU

Dans le chapitre II nous avons élaboré des réseaux de polyacrylates RPABu, de type isotrope ainsi que les méthodes qui ont servi à leurs études. Le but de ce chapitre est d'étudier le dégonflement de ces réseaux dans les solvants isotropes types alcools primaire et autres, ainsi que de déterminer leur comportement par différentes techniques. L'exploitation des résultats du dégonflement permet d'obtenir des informations très utiles pour la compréhension des interactions polymère/solvant (solubilité, paramètre d'interaction...).

IV-1. Etude de dégonflement des réseau RPABu :

IV-1-1 : Résultat de la gravimétrie :

Cette aptitude qui a une affinité nous un amené à caractériser le phénomène inverse de gonflement du RPABu, nous avons étudié la cinétique du dégonflement de ce polymère en fonction du temps.

La figure IV-1 montre que la cinétique de dégonflement est plus rapide que celle du phénomène de gonflement et le plateau est rapidement atteint, en raison de la mobilité des chaînes polymériques. [1-4].

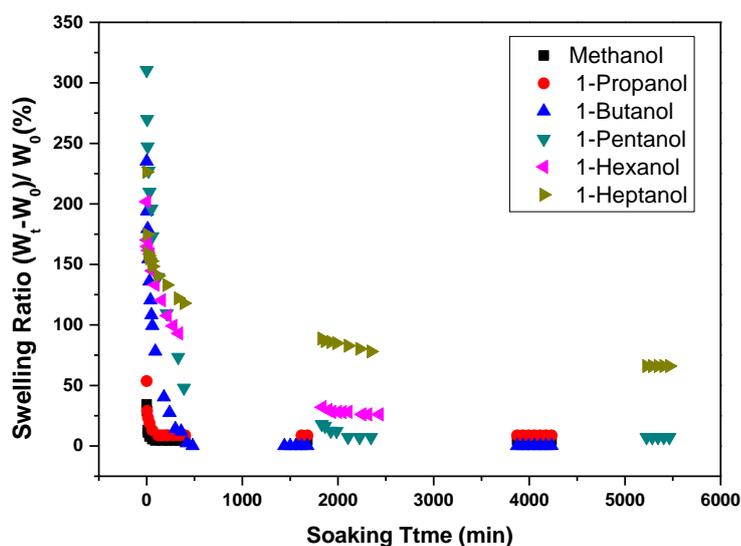


Figure IV-1 : Comportement du dégonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps pour différentes chaînes d'alcools linéaire.

On remarque que le réseau dégonflé atteint de nouveau son état initial après une période de 200 min pour les courtes chaînes d'alcools, par contre ce phénomène n'est pas observé par

l'augmentation des chaines d'alcools, celle-ci est significative de l'infinité entre le réseau et les solvants :1-Butanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol.

Tanaka et Al [5] a montré que pour analyser le processus de dégonflement quantitativement, la fonction $\ln [(W_t / W_e) / (W_0 / W_e)]$ devrait être tracée.

Ou W_t : la masse à l' instant t.

W_e : la masse à l'équilibre.

W_0 : la masse à l'état sec.

Cependant la figure IV-2, confirme l'affinité du solvant vers la matrice polymère.

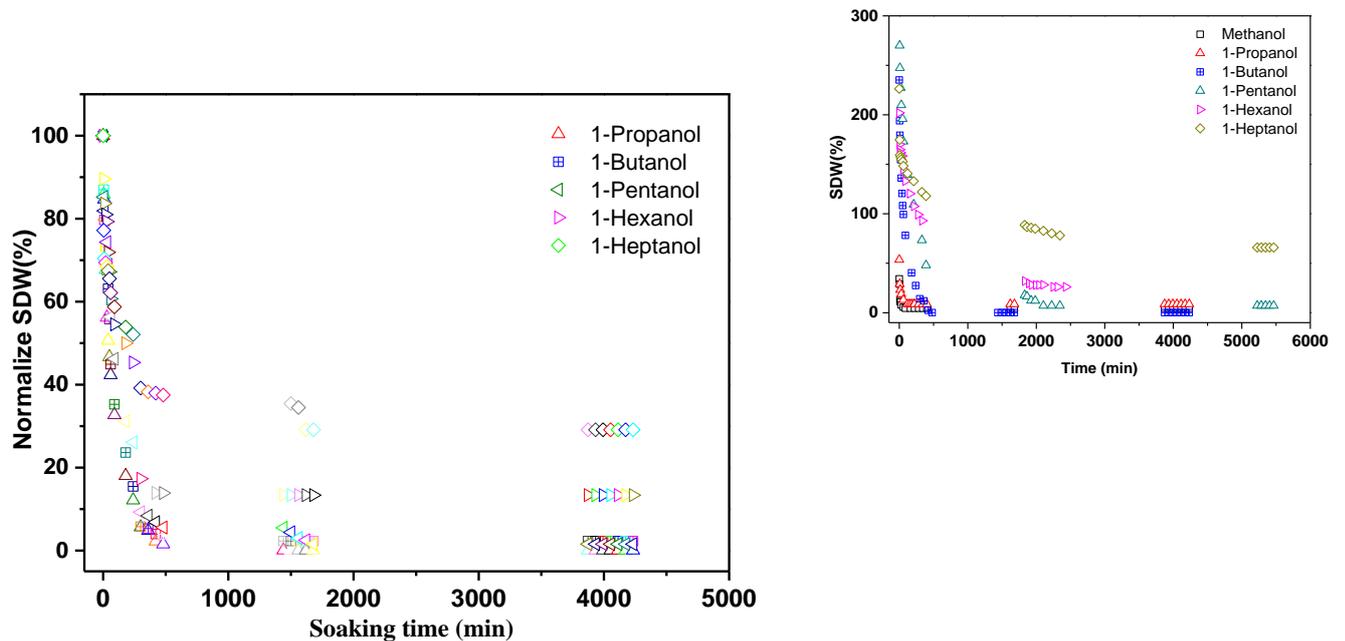


Figure IV-2 : Comportement du dégonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps (Tanaka). $\ln [(W_t / W_e) / (W_0 / W_e)]$.

Il a été observé aussi que la cinétique de dégonflement est comme une fonction de la teneur en solvant notamment dans le système actuel, est totalement différente que celle rapportée par Okano et al qui considère que le dégonflement ne dépend pas des solvants mais uniquement du réseau qui exerce une force de répulsion [6].

En guise de conclusion, on peut noter que l'analyse quantitative des taux de gonflement et de dégonflement des réseaux étudiés montre que le 1-Heptanol est un bon solvant, 1-Butanol, 1-Propanol et le 1-Hexanol sont des solvants moyens, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour le RPABu.

Nous avons remarqué aussi que le dégonflement est total pour toutes les chaînes d'alcools sauf le 1-Hexanol, et le 1-Heptanol avec des taux de rétention de 25 et 38% respectivement.

D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que le méthanol soit un mauvais solvant du RPABu peut s'expliquer par la forte cohésion des molécules de méthanol entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes [7]. En effet, il faut dire que le méthanol est un solvant polaire, qui présente un caractère acide au sens de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former des liaisons hydrogène.

Par contre en augmentant la chaîne d'alcools et en s'éloignant du groupement OH, les chaînes d'alcools perdent leurs degrés de polarité et obéissent à un comportement aprotique (hydrophobe). Les chaînes de RPABu étant hydrophobes « préfèrent » les solvants au comportement hydrophobes, comme le 1-Butanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, qui sont des solvants à comportement apolaire et aprotique, et par conséquent, chimiquement inerte, cela peut s'expliquer par le fait que l'affinité entre le réseau et les chaînes alcools sont plus longues.

Ce phénomène a été observé sur les chaînes d'alcools linéaires, pour accentuer notre étude, nous avons effectué cette même étude sur des chaînes d'alcools non linéaires. Figure IV-3 montre que la cinétique de dégonflement est plus rapide que celle du phénomène de gonflement et le plateau est rapidement atteint, en raison de la mobilité des chaînes polymériques. On peut dire aussi que le dégonflement est total pour le 2-Butanol, mais on a une rétention pour les autres alcools non linéaires qui varie de 35 à 55% de taux de rétention pour isopropanol et l'Hexylène glycol respectivement.

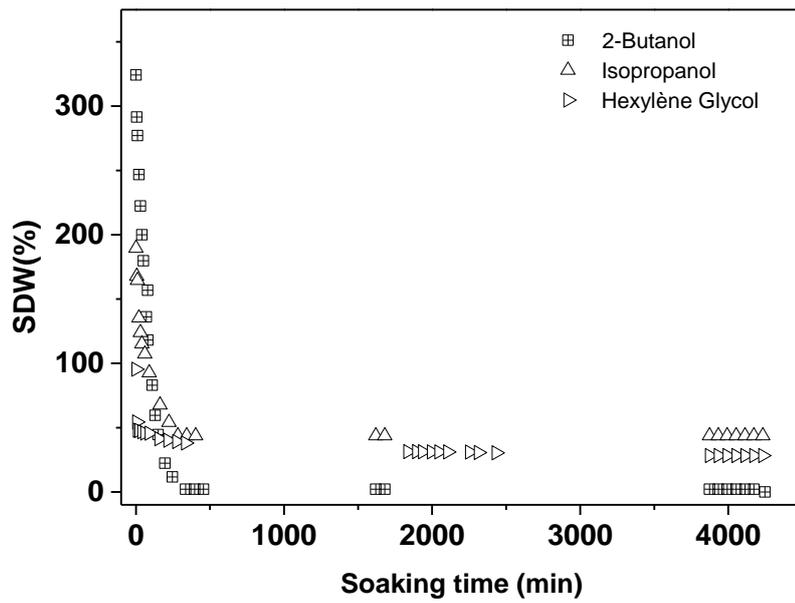
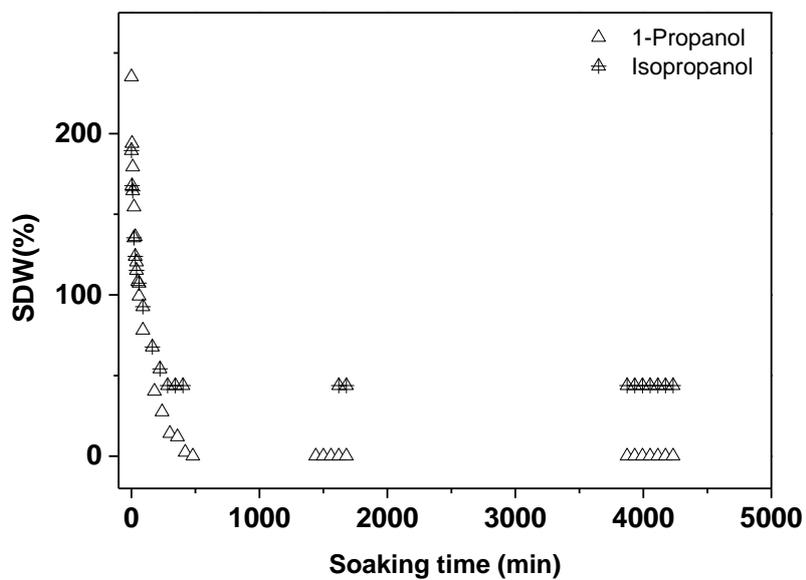


Figure IV-3 : Comportement du dégonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps pour différentes chaînes d'alcools non linéaire.

En comparant les chaînes d'alcools primaires et les autres, nous remarquons que 1-hexanol et Hexylène glycol reste à l'intérieur du Réseau RPABu, et que l'isopropanol par rapport au 1-Propanol est relargué totalement comme le montre la figure suivante :



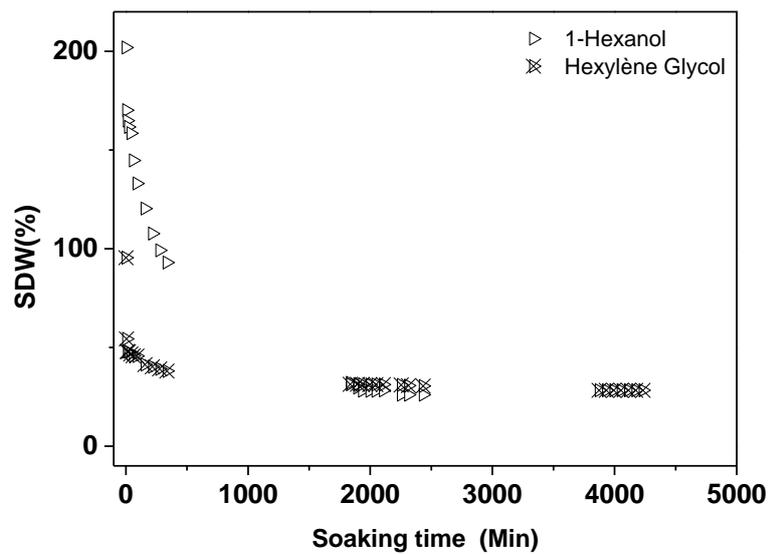
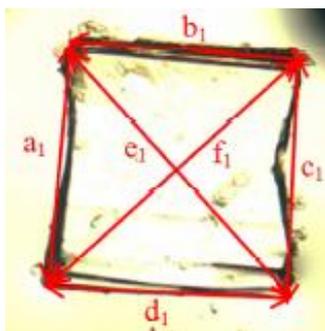
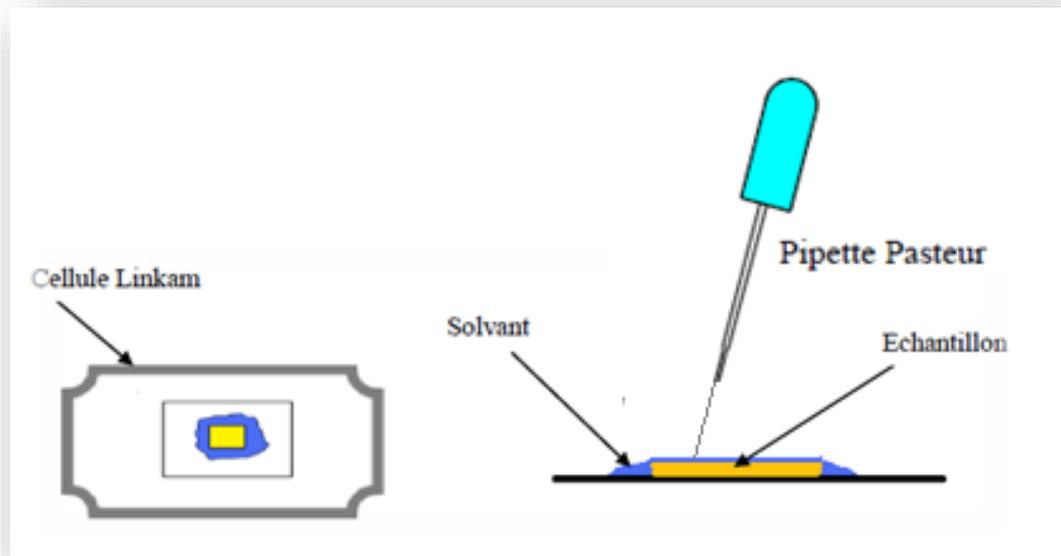


Figure IV-4 : Comparaison du comportement du dégonflement du RPABu à la température ambiante ($T = 20^{\circ}$ C) en fonction du temps pour différentes chaînes d'alkyles d'alcools linéaire et autres

IV-1-2 : Résultat du MO

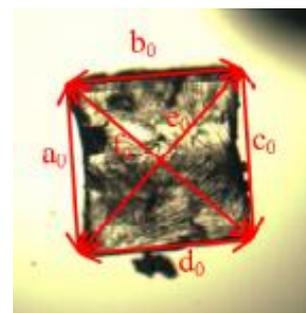
Cette technique a été mise en point dans l'unité de matériaux et transformation, dans le cadre des échanges CMEP entre notre laboratoire et le laboratoire de Lille.

Comme il a été porté dans le chapitre II-4.3, le même mode opératoire a été suivi sauf qu'après que l'équilibre du gonflement ait été atteint, nous avons introduit dans l'enceinte une pipette pasteur afin d'aspirer l'excès du solvant et ainsi procéder au phénomène inverse qui est le dégonflement des réseaux comme il est illustré dans la Figure IV-5.



État gonflé

$T = 20^{\circ}\text{C}$



État sec

$$\lambda = Q^{1/3} = (1/6) * \left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} + \frac{e_1}{e_0} + \frac{f_1}{f_0} \right)$$

Figure IV-5: Représentation schématique de la préparation de la cellule de mesure pour l'étude MOP au cours du dégonflement

La figure IV-6 montre clairement que le taux de dégonflement est total avec la diminution de la longueur de la chaîne du solvant alcoolique dans le réseau.

L'étude du dégonflement en fonction des quatre solvants nous a montré que le 1-Heptanol, et 1-Hexanol reste à l'intérieur du réseau RPABu et leur dégonflement est aussi long Par contre le 1-Butanol et le 1-Pentanol représentent un dégonflement total est rapide.

En effet le dégonflement total est atteint au bout de 30 min. On observe aussi que la cinétique de dégonflement est plus rapide que celle du phénomène de gonflement et le plateau est rapidement atteint pour les petites chaînes alcools, cela peut être expliqué par la mobilité des chaînes polymériques. [26].

On constate un phénomène de réversibilité [29] pour le gonflement et le dégonflement des chaînes courtes.

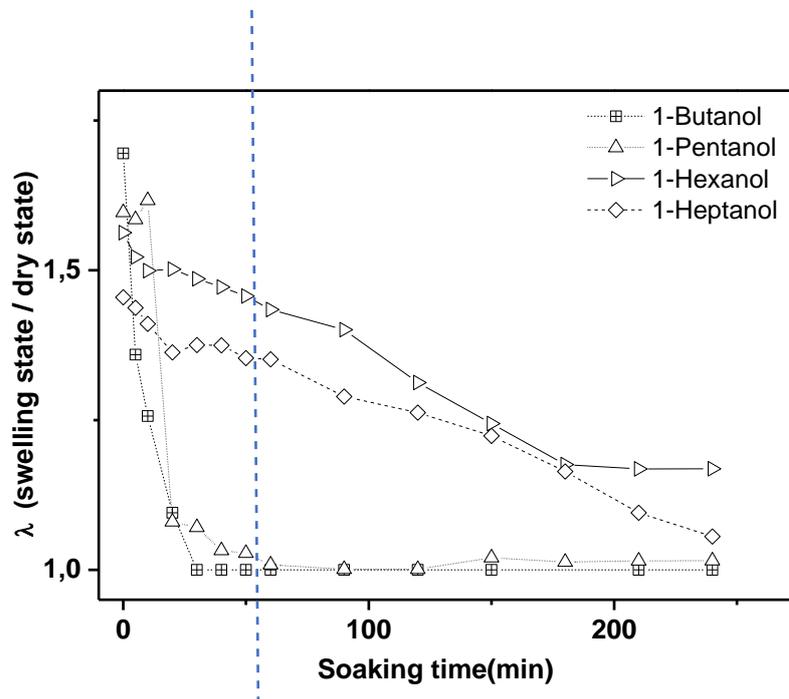


Figure IV-6: Comportement du dégonflement du RPABu à la température ambiante en fonction du temps pour différentes chaînes d'alcools linéaire.

Ce même phénomène a été observé pour les chaînes d'alcools non linéaires, figure IV-7 montre la cinétique du gonflement et du dégonflement du 2-Butanol et Hexylène Glycol en fonction du temps on remarque clairement que le dégonflement est totalement réversible pour les chaînes courtes.

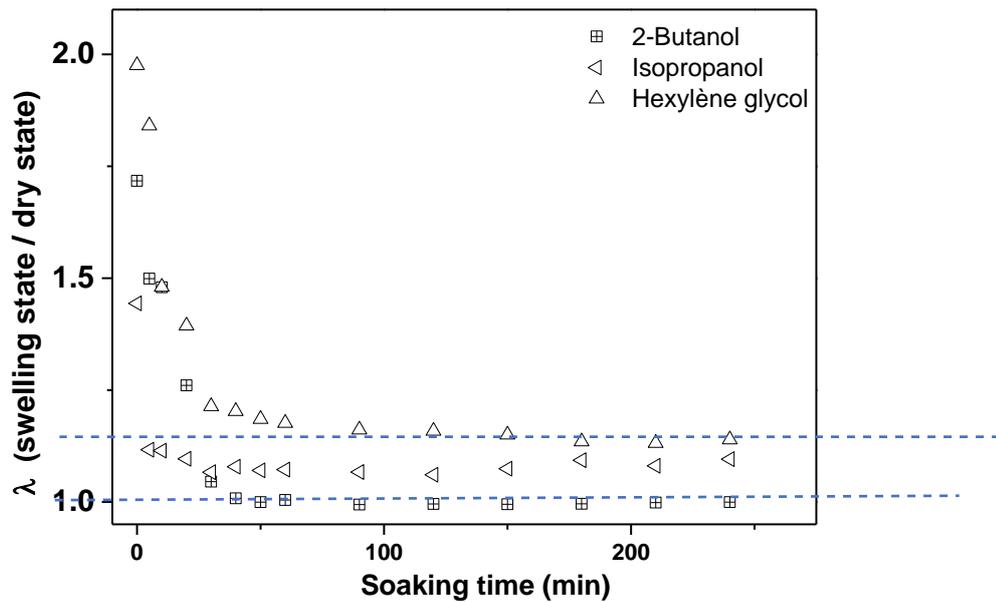
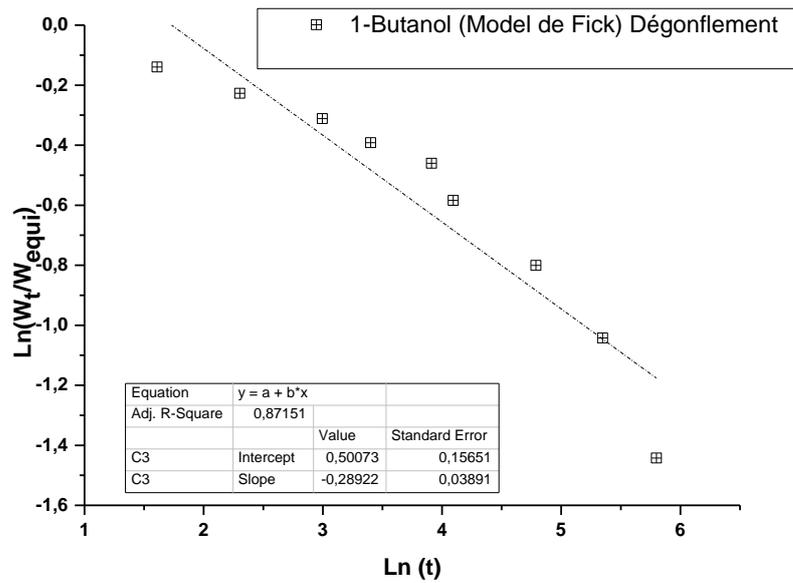


Figure IV-7: Comportement du gonflement et dégonflement du RPABu dans les autres chaînes d'alcools en fonction du temps.

IV- 2 Etude de la cinétique du dégonflement des RPABu par gravimétrie :

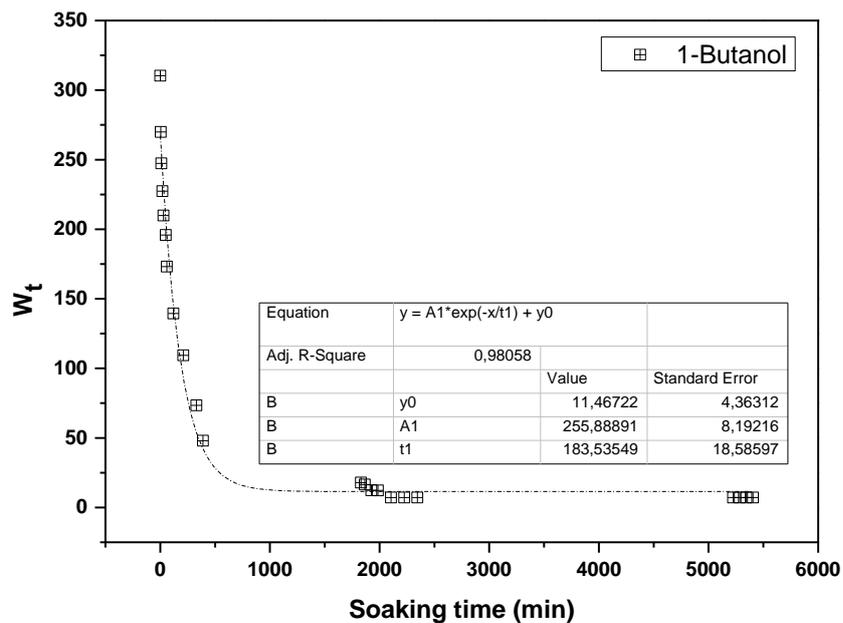
Nous avons étudié la cinétique du dégonflement de ce polymère en fonction du temps, selon le modèle de Schott, et Fick.

La figure IV-8 montre le dégonflement du 1-Butanol selon le modèle de Fick, on remarque bien que le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.871, ce qui explique bien que le modèle de Fick explique mal le dégonflement du PABu dans le 1-Butanol.



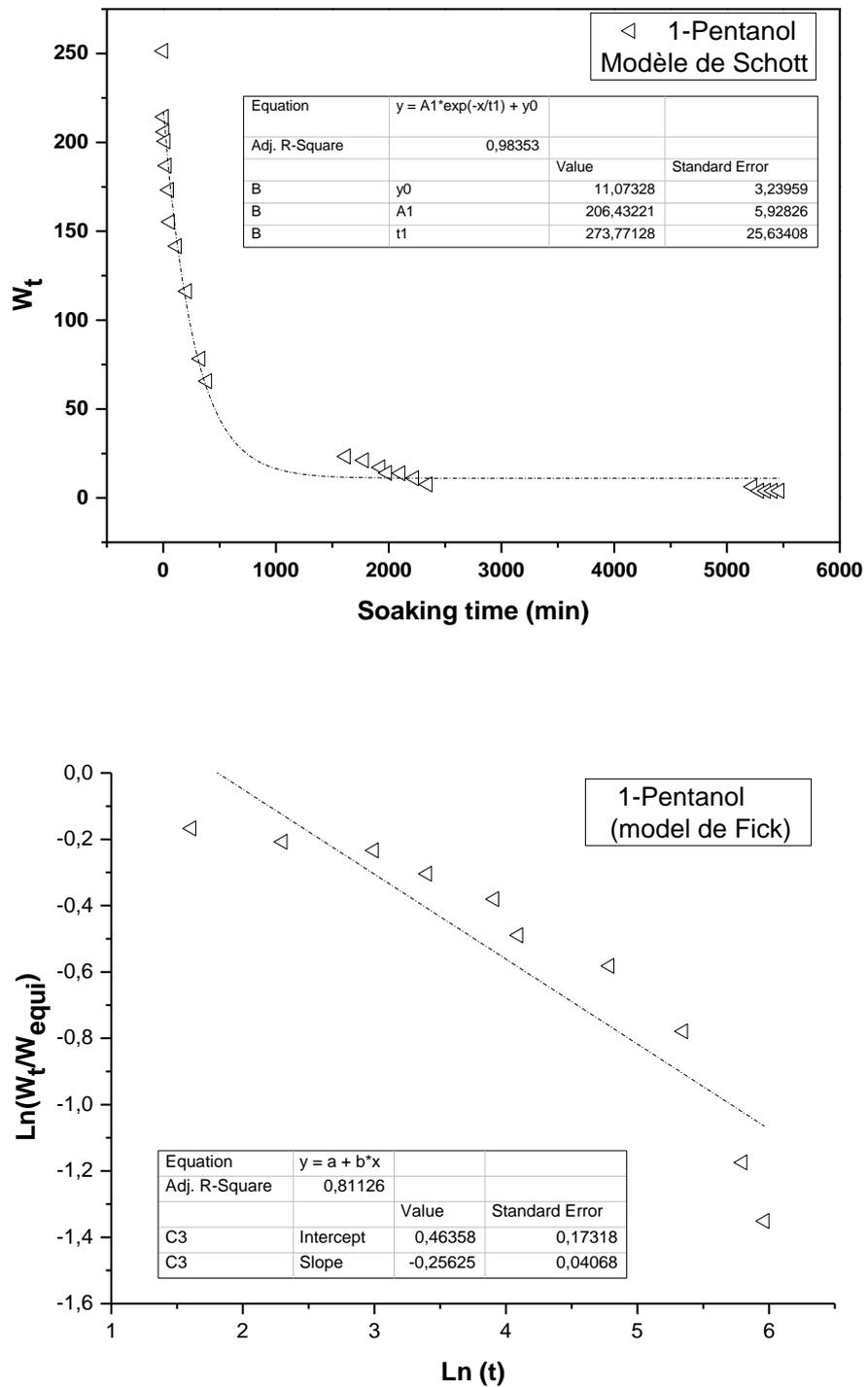
La figure IV-8: Le dégonflement du RPABu dans le 1-Butanol selon le modèle de Fick

Figure IV-9 montre le dégonflement du PABu dans 1-Butanol selon le modèle de Schott, on remarque bien que le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0.98, ce qui démontre bien que le modèle de Schott explique bien le dégonflement du PABu dans le 1-Butanol.



La figure IV-9: Le dégonflement du RPABu dans le 1-Butanol selon le modèle de Schott

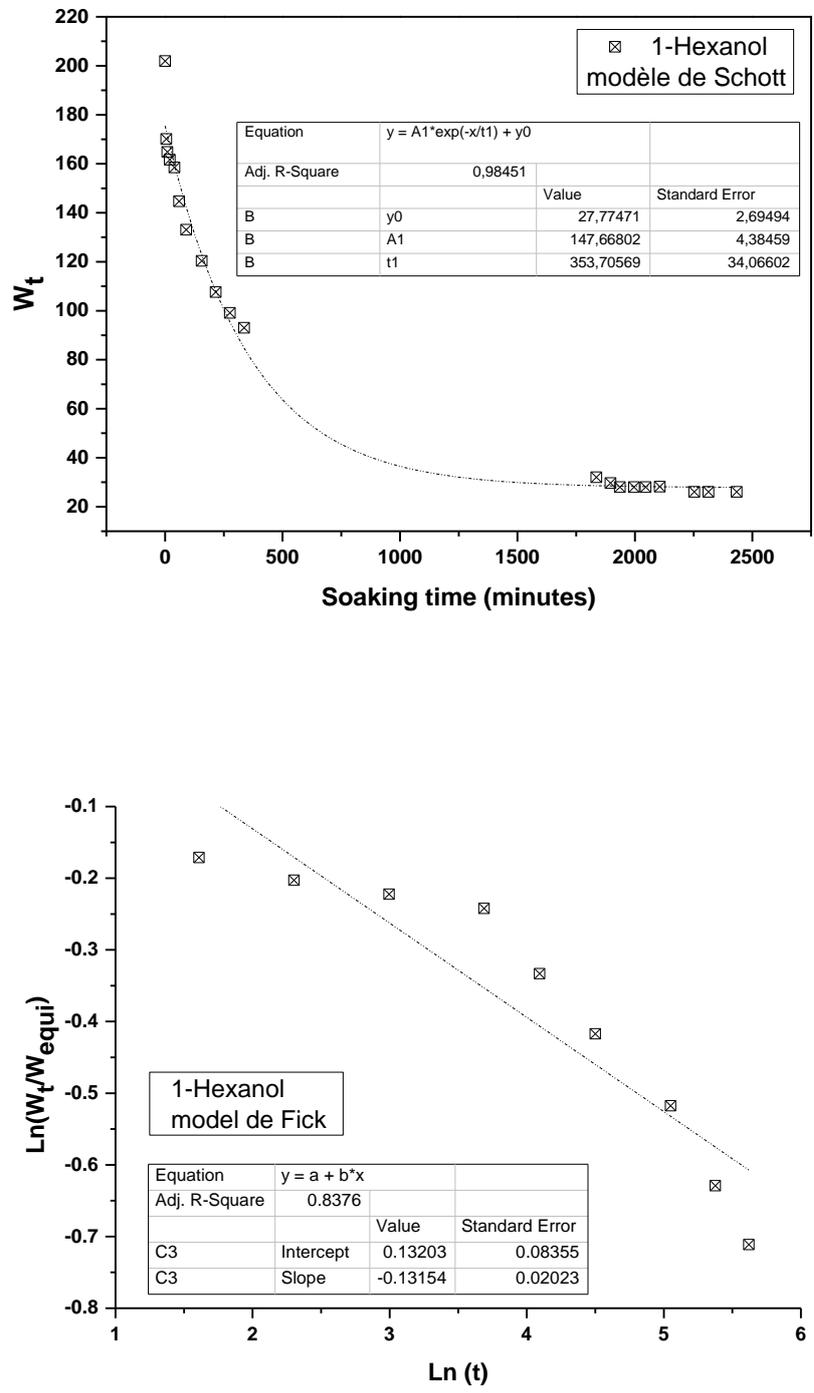
Ce même comportement a été observé pour les autres alcools comme il est montré dans la Figure IV-10.



La figure IV-10: Le dégonflement du RPABu dans le 1-Pentanol selon le modèle de Schott et Fick respectivement.

Les coefficients de corrélation obtenue respectivement sont de 0.98 pour Schott et de 0.81 pour Fick, ce qui explique bien que le dégonflement est d'ordre 2.

La figure IV-11 confirme les résultats obtenus auparavant, en effet le 1-Hexanol obéit à la cinétique d'ordre 2 selon le modèle de diffusion de Schott.



La figure IV-11: Le dégonflement du RPABU dans le 1-Hexanol selon le modèle de Schott et Fick respectivement.

IV-3- Suivre de cinétique de dégonflement par ATG :

Dans notre approche, l'analyse ATG nous a permis de suivre le taux de dégonflement des réseaux polymères isotropes, et surtout de confirmer la stabilité de nos réseaux afin de leurs optimisations pour éventuelle utilisation industrielle.

Afin d'appuyer notre hypothèse de rétention des chaînes d'alkyle d'alcool primaire au sien de nos réseau RPABu, vous avons suivie par ATG le dégonflement des RPABu à l'air libre, en les introduisant une masse de 8 mg du réseau dégonflé dans l'ATG, nous avons fixé une vitesse de chauffage de 10°C / minute sur une plage de température de 20°C à 600°C sous azote.

La figure IV-12 représente la perte en masse des réseau PABu gonfle ensuite dégonflé à l'air libre dans l'Heptanol, nous avons remarqué bien la présence de la molécule d'alcools au sien du réseau PABu, et cela malgré un temps important de dégonflement a l'air libre qui est de 5 Jour.

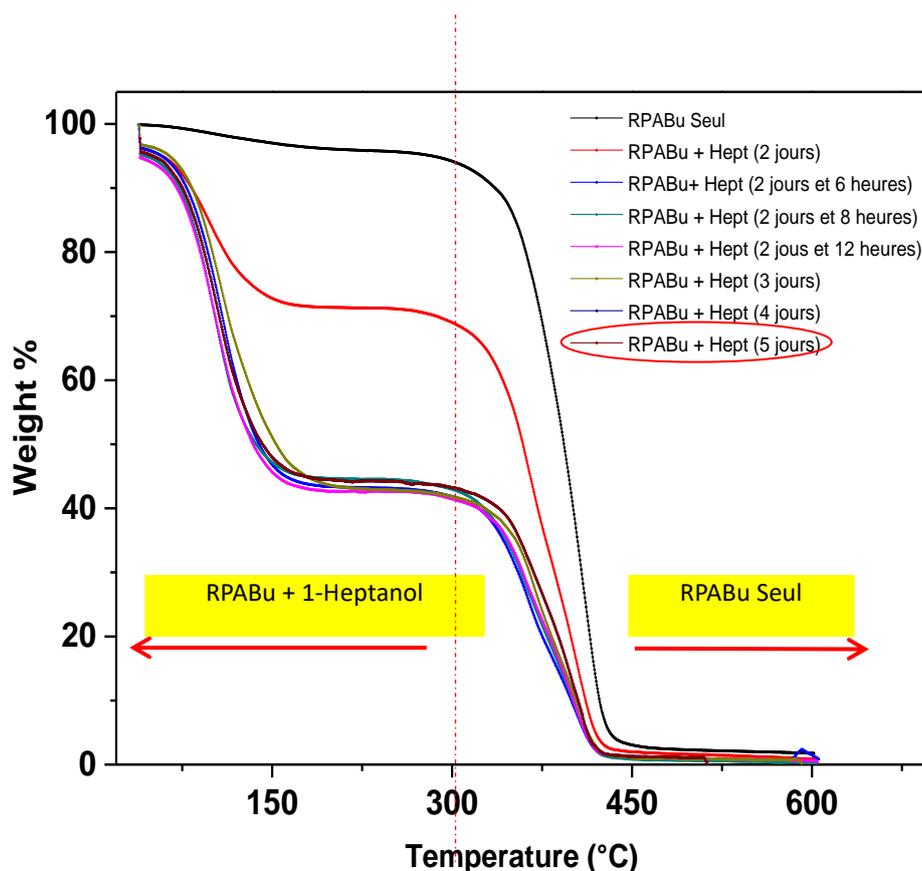


Figure IV-12: Thermogramme du dégonflement du RPABu dans le 1-Heptanol.

Pour mieux confirmer l'affinité, nous avons soumis les réseaux RPABu à un séchage poussé sous vide et dans l'étuve, ensuite les deux échantillons ont été introduits pour analyse ATG. La figure IV-13 montre bien la présence du solvant 1-Heptanol à l'intérieur du réseau.

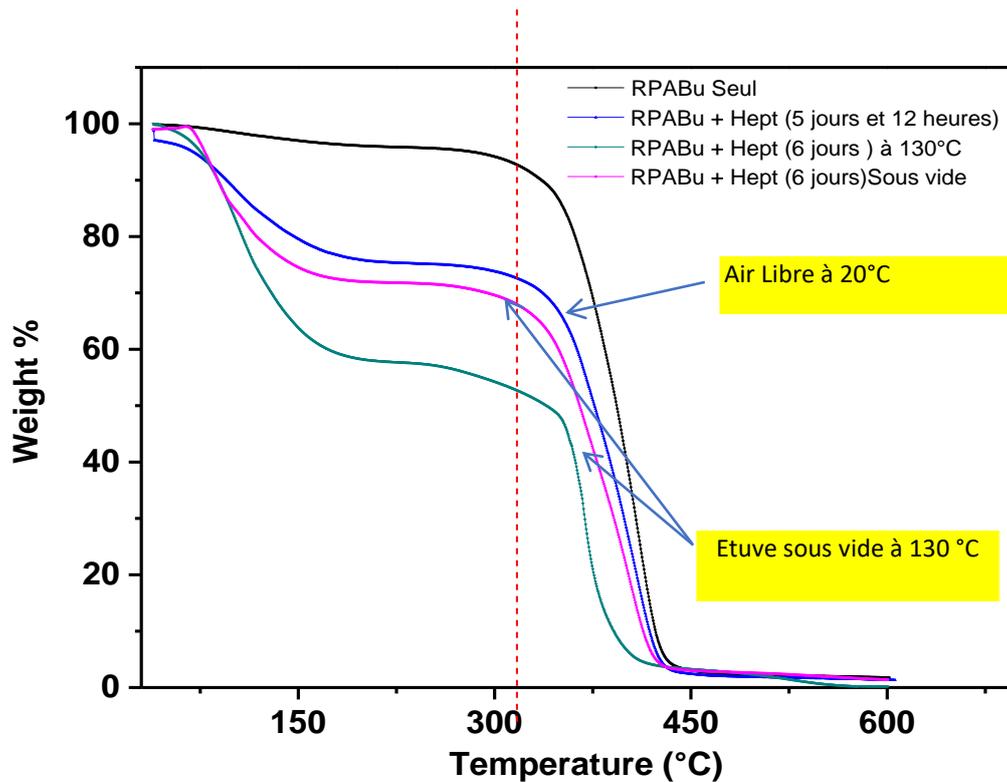


Figure IV-13 : Thermogrammes du dégonflement du RPABu dans le 1-Heptanol

La même étude a été réalisée sur des chaînes courtes d'alcools, la figure IV-14 montre que le dégonflement est total dans le cas du 1-Butanol et le 1-propanol, on remarque bien que le dégonflement est bien total.

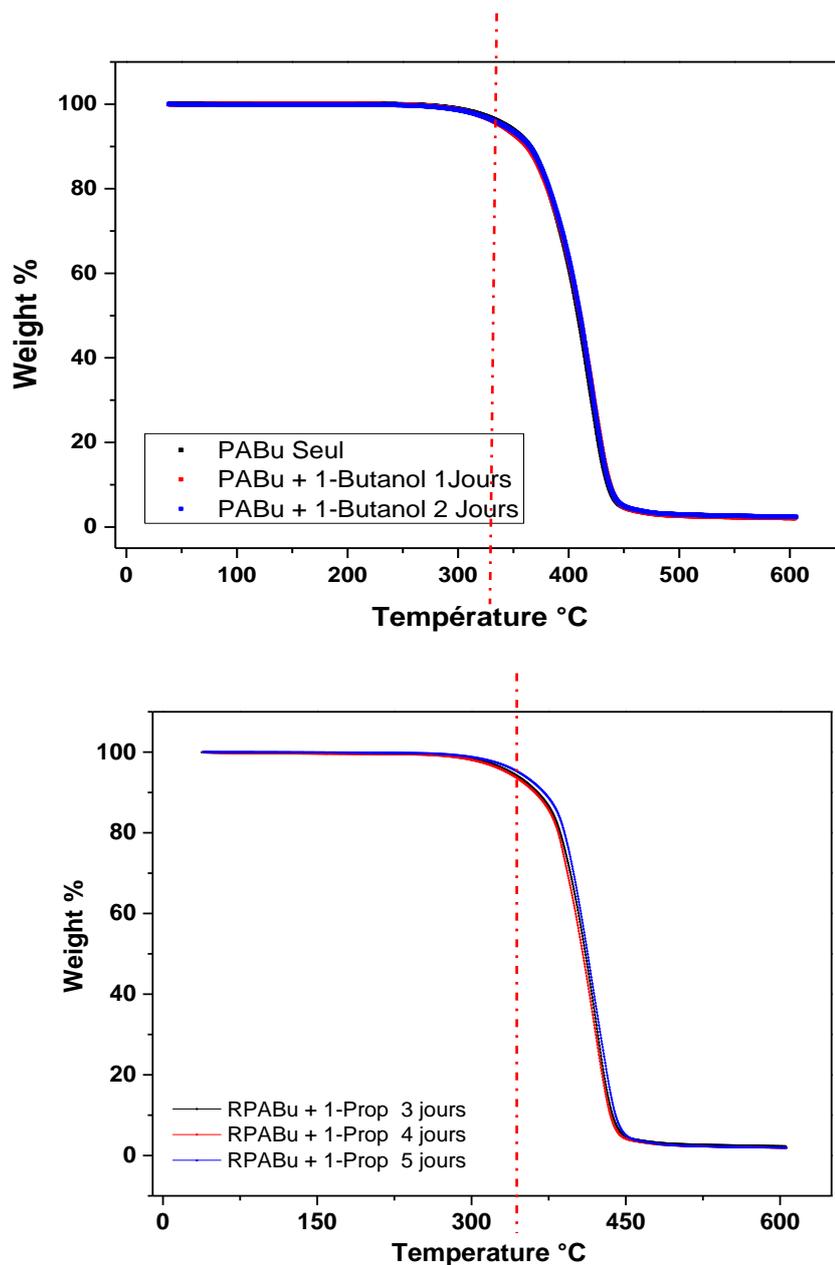


Figure IV-14 : Thermogrammes du dégonflement du RPABu dans le 1-Butanol et le 1-Propanol

Les résultats de l'ATG nous confirment qu'il y a une affinité entre les réseaux RPABu et les solvants alcooliques qui s'avéraient au départ de mauvais solvants.

IV-4- Suivi de cinétique de dégonflement par FTIR-ATR :

Pour mieux confirmer la présence d'alcool au sein de la matrice polymère, un suivi par FTIR-ATR a été étudié.

Cette technique nous a permis de suivre la présence du solvant alcoolique au cours du dégonflement de nos réseaux polymères isotropes, ainsi d'élaborer une nouvelle approche afin d'étudier par FTIR-ATR l'affinité entre ces réseaux et les solvants isotropes étudiés au cours du dégonflement et ceci par le suivi de la bande caractéristique des alcools à 3200 Cm^{-1} .

Pour cette analyse, l'échantillon est placé en contact avec un cristal d'indice de réfraction relativement élevé, Ce cristal est éclairé par une source sous un angle d'incidence choisi pour être en position de réflexion atténuée.

Il est en général utilisé pour des échantillons fragiles et ne nécessite pas de préparation spécifique, et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon.

Toutefois, une pression peut être appliquée à l'échantillon de manière à améliorer le contact avec le cristal. L'ATR est une technique de surface qui sonde les 2 à 3 premiers micromètres de l'échantillon, cette dernière nous a permis de bien suivre le dégonflement de nous réseau RPABu.

La figure IV-15 représente le spectre FTIR de la cinétique du dégonflement du réseau RPABu dans le Méthanol, on remarque bien que le dégonflement est total et cela après 60 min seulement, on remarque aussi la disparition de la bande caractéristique du groupement -OH à 3200 cm^{-1} .

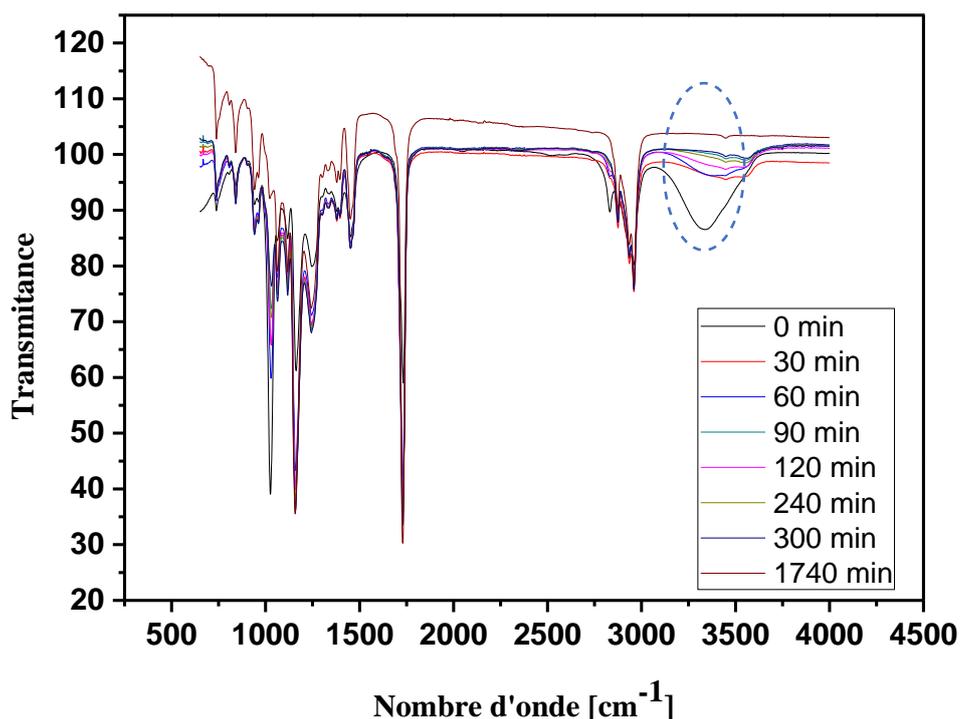


Figure IV-15: Spectre de la cinétique du dégonflement du RPABu dans le Méthanol.

La même étude a été réalisée pour des alcools à chaînes plus longues, la figure IV-16, montre le spectre de la cinétique du dégonflement du RPABu dans le 1-Heptanol, le spectre montre bien la présence du solvant à l'intérieur du RPABu.

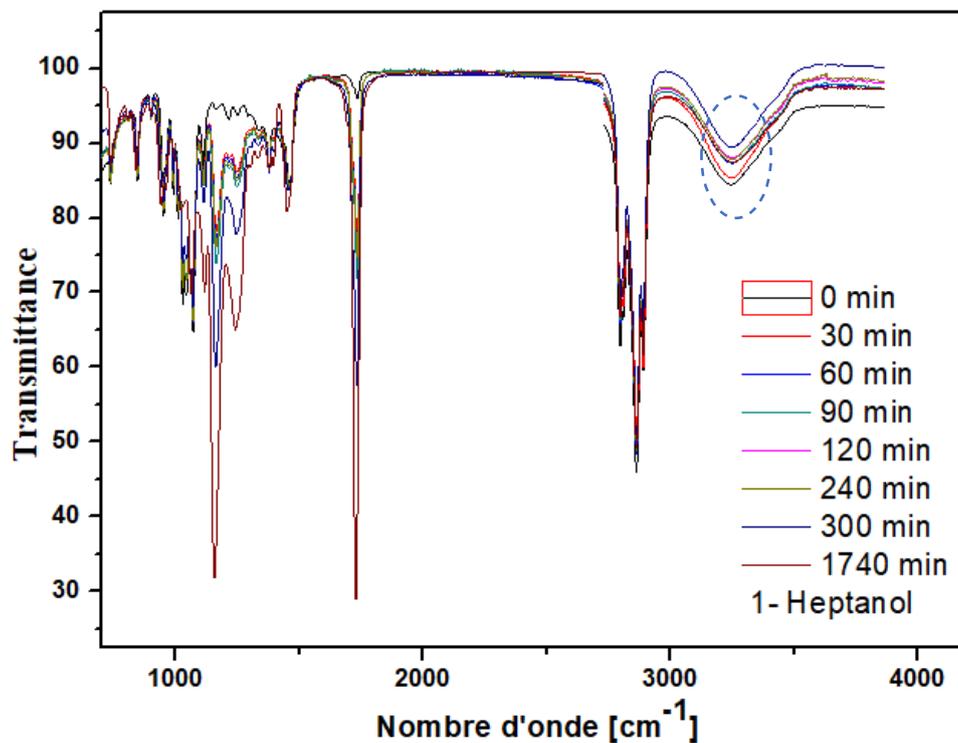


Figure IV-16: Spectre de la cinétique du dégonflement RPABu dans le 1-Heptanol,

En conclusion, La cinétique du dégonflement des réseaux RPABu sous ATG et FTIR devrait être étendue :

- Optimisation d'un mode opératoire spécifique pour le suivi de la cinétique du dégonflement des RPABu par ATG.
- Une cinétique de gonflement par ATG de nos réseaux RPABu est envisagée.

Références bibliographiques

- [1] A. M. El-Naggar, S. G. Abd Alla, H. M. Said, *Mater. Chem. Phys.* 95, 158-163, **2006**.
- [2] W. A Syed, S. A. R. Zaidi, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1927-1931, **2005**.
- [3] D. M. Garcia, et al. *Eur. Polym. J* 40, 1637, **2004**.
- [4] D. Ceylan, M. M. Ozmen, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 319-325, **2005**.
- [5] M. Quaglia, B Sellergren, and E. De Lorenzi, *J. Chromatogr.*, 1044 (1-2): p. 53-66, **2004**.
- [6] T.E. Misna et al., *Sensors and Actuators B*, 116, 192, **2006**.
- [7] N. Zeggai, B.D. Youcef, F. Dubois, T. Bouchaour, P. Supiot, L. Bedjaoui, U. Maschke, *Polym. Test.*, 72, pp. 432-438, **2018**.

CONCLUSION GENERALE

De façon générale, le travail présenté dans ce manuscrit tente de contribuer à une meilleure compréhension des propriétés du gonflement, et du dégonflement, des réseaux isotopes type RPABu, ainsi qu'à examiner d'une façon détaillée, la cinétique de gonflement et du dégonflement du RPABu dans différents types de solvants alcooliques primaire, en variant la chaîne alkylique, allant du méthanol à l'Heptanol, ce qui a permis de voir l'effet de cette série d'alcool sur le taux de gonflement, et le dégonflement, qui ont été déterminés par la méthode gravimétrique en considérant l'état gonflé et l'état sec.

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse et la caractérisation des produits précurseurs et synthétisés respectivement. Nous avons ensuite cité la méthodologie de la synthèse des réseaux de polymères réticulés à base de monomère n-ABu. La combinaison de plusieurs techniques d'analyse a permis de bien caractériser ces matériaux. Nous avons défini les taux de gonflement unidirectionnel du réseau isotrope RPABu dans des solvants isotropes de types alcools de différentes chaînes linaires, tels le méthanol, éthanol, 1-Propanol, ou aussi le 1'Heptanol.

L'analyse quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a amenés à déduire que l'Heptanol est un bon solvant, 1-Propanol et le 1-Butanol sont des solvants moyens, tandis que le méthanol est un mauvais solvant pour le RPABu.

Les résultats ont montré aussi que le taux de gonflement augmente du méthanol jusqu'au butanol où il atteint le maximum et par la suite il diminue légèrement. Ceci a permis la détermination du paramètre de solubilité du polymère en considérant les méthodes de Fedors et Hansen. Aussi la diffusion des alcools a été discutée à la base du modèle de relaxation des contraintes des chaînes polymères.

D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que le méthanol soit un mauvais solvant du RPABu peut s'expliquer par la forte cohésion des molécules de méthanol entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. En effet, il ne faut pas oublier que le méthanol est un solvant protique polaire qui présente un caractère acide au sens de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former des liaisons hydrogènes.

Par contre ce phénomène n'est pas observé pour les chaînes plus longues d'alcools qui se comportent comme un aprotique. Les chaînes du RPABu étant hydrophobes « préfèrent

» les solvants également hydrophobes ou qui ont un comportement hydrophobes comme le 1-Heptanol qui se comporte comme un solvant apolaire et aprotique, et par conséquent, chimiquement inerte.

Les résultats ont montré que le taux de gonflement augmente du méthanol jusqu'au butanol où il atteint le maximum et par la suite il diminue légèrement. Ceci a permis la détermination du paramètre de solubilité du polymère en considérant les méthodes de Fedors et Hansen.

L'augmentation des chaînes d'alcools favorise le gonflement pour ces dernières dans la matrice polymère RPABu, et rend l'alcool en bon solvant, cependant, les chaînes plus longues des alcools sont retenues à l'intérieur de la matrice polymère et favorise une approche non-covalente pour la synthèse d'une empreinte moléculaire formée par le réseau PABu/0.5 HDDA/0.5 Darocur 1173, afin de permettre la rétention des polluants organiques ou des substances chimiques qui ont une longue chaîne et qui contiennent des groupement OH.

L'étude théorique de la cinétique de gonflement du RPABu dans les solvants isotropes nous a permis de conclure qu'il y a un bon accord avec la cinétique du second ordre de Schott où A et B dépendent de l'équilibre hydrophobie/hydrophile, rigidité/flexibilité pour le degré de réticulation et la longueur de la chaîne du solvant.

Il est à noter aussi que la cinétique de gonflement et du dégonflement permet de déduire les paramètres de solubilité et d'établir les courbes théoriques basées sur le modèle Schott le plus approprié que celui de Fick qui a été étudié pour ces mêmes systèmes montrant plusieurs limites.

On peut dire aussi que l'augmentation des chaînes d'alcools favorise l'affinité entre les alcools et le réseau poly(Abu) qui peut donner naissance à des MIPs à faibles masses molaires qui peuvent servir à la rétention des alcools.

En résumé, dans cette étude, les propriétés de gonflement du polymère réticulé RPABu en présence de solvants alcooliques primaires ont été étudiées. Les courbes de gonflement de ces systèmes ont été utilisées pour le calcul de certaines valeurs caractéristiques de la diffusion. En effet, il a été remarqué que le degré de gonflement (SDW)

est fortement influencé par la longueur de la chaîne alkyle des alcools car il augmente du méthanol au butanol atteignant le maximum puis décroît légèrement. La détermination du maximum de gonflement dans les solvants a permis d'estimer la valeur du paramètre de solubilité de la matrice polyacrylique en adoptant la méthode Gee. Cette valeur était proche de celles calculées par les méthodes de Fedors et Hansen.

Le mécanisme de diffusion s'est avéré être pseudo-Fickian et une équation cinétique de second ordre a été utilisée pour obtenir plus d'informations sur les propriétés du polymère final.

On peut donc noter que lorsque la chaîne alkyle des alcools augmente, le coefficient de corrélation diminue (R^2), suggérant que l'Heptanol n'obéit pas à la cinétique du second ordre et qu'un autre modèle doit être proposé dans ce cas.

Enfin, les valeurs obtenues par l'utilisation de l'absorption de solvant à l'équilibre par le poids de l'échantillon séché (X_e) montrent qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Un effet inhabituel a été observé au cours du gonflement dans les solvants alcooliques, nous avons remarqué un passage par un maximum pour le butanol puis une légère diminution des valeurs du taux de gonflement vers les chaînes les plus longues. On a tenté d'expliquer cet «effet butane-1-ol» en calculant les paramètres de solubilité à l'aide de méthodes développées par Hansen, Fedors et Gee. Enfin, un logiciel commercial de dynamique moléculaire a été utilisé pour étudier les interactions de chaque alcool avec une structure de type polymère simulant le réseau RPABu chimiquement réticulé.

Cette perspective permet d'élaborer de nouvelles études qui sont en cours de réalisation au sein de l'équipe gels et réseaux. Elles ont pour objectif de montrer l'utilité de nos réseaux polymères dans l'élaboration des matériaux à empreinte moléculaire et le piégeage ou la diffusion contrôlée des molécules types d'alcools.

En guise de conclusion, il est à noter que ce modeste travail n'est qu'une ouverture vers d'autres horizons de recherche puisqu'il a fait l'objet d'une publication internationale, dont une autre qui est en cours de rédaction.

***PUBLICATION, COMMUNICATION ET
PROJETS DE RECHERCHE***

Publication :

- « *Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: experimental and modeling aspects* ».

Sofiane Bedjaoui, Lamia Bedjaoui, Mohammed El Amine Benbekeda, Frédéric Dubois, Dounya Merah, Philippe Supiot, Corinne Foissac, and Ulrich Maschke, **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

Communications :

1- Internationales :

- 1- Amina Bouriche, **Sofiane BEDJAOUI**, Lamia BEDJAOUI, Ulrich MASCHKE
« *Elaboration of PDLC Films by polymerization induced phase separation and their eletro-optical properties* ».

Communication par affiche : International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals, September 23rd - 26,h, 2012, Tlemcen, Algérie

- 2- **Sofiane BEDJAOUI**, BEDJAOUI ALACHAHER Lamia, Ulrich MASCHKE,
« *Synthèse et caractérisation d’empreinte moléculaire (MIP) à partir des molécules mésogènes de faible masse molaire* ».

Communication orale : journée des doctorants de l’UMET, Polytechnique de l’université de Lille1, 24 Janvier 2014. France

- 3- **Sofiane Bedjaoui**, Nouria Bouchikhi , Lamia Alachaher Bedjaoui , Ulrich Maschke,
« *Etude du gonflement et dégonflement des systèmes de Polyacrylate de butyle pour la synthèse de matériaux de polymères à cristaux liquides ayant des propriétés d’empreinte moléculaire* ».

Communication orale : Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d’Ascq, 23-24 juin 2014, Lille, France.

- 4- N. BOUCHICKI, **S. BEDJAOUI**, L. BEDJAOUI-ALACHAHER, U. MASCHKE
« *Experimental and theoretical investigation of elastomers swollen in alcohols and liquid crystal solvents*”.

Communication par affiche : 10th International IUPAC Conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates, SALERNO, ITALY, 22-25 SEPTEMBER 2014.

- 5- Malika ELOUALI, Frédéric DUBOIS, **Sofiane BEDJAOU**, Boucif ABBAR, Ulrich MASCHKE, “*Phase separation effect on polymer/liquid crystal systems including nano-sized diamond particles*”.

Communication par affiche : 41. German Liquid Crystal Conference”, Magdeburg en Allemagne, du 25 au 27 Mars 2014.

- 6- Z. Hadjou Belaid, L. Méchernène, A. Berrayah, **S. Bedjaoui**, U. Maschke, « *Optical transmission relaxation processes of polymer/liquid crystal blends* »,

Communication par affiche : 41. German Liquid Crystal Conference”, Magdeburg en Allemagne, du 25 au 27 Mars 2014.

- 7- **Sofiane Bedjaoui**, Nouria Bouchikhi , Lamia Alachaher Bedjaoui , Ulrich Maschke, « *Etude des nouveaux procédés d’élaboration des polymères à empreintes moléculaires, à base des cristaux liquides* ».

Communication par affiche : Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d’Ascq, 23-24 juin 2014, Lille, France.

- 8- **S. BEDJAOU**, N. BOUCHIKHI, L. A. BEDJAOU, ET U. MASCHKE, « *Etude des nouvelles propriétés du gonflement et dégonflement des polymères dans les alcools pour l’élaboration des polymères à empreintes moléculaires à base des cristaux liquides* ».

Communication par affiche : Journée des Jeunes Chercheurs, GEPROC-UGÉPE 2014, Faculté Polytechnique, Université de MONS, Belgique, 23 octobre 2014

- 9- **Sofiane BEDJAOU**, BEDJAOU ALACHAHER Lamia, Ulrich MASCHKE, «*Synthèse et caractérisation d’empreinte moléculaire (MIP) à partir des molécules mésogènes de faible masse molaire* ».

Communication orale : journée des doctorants de l’UMET, Polythèque de l’université de Lille1, 21 Janvier 2015. France

- 10- Nouria Bouchikhi, **Sofiane Bedjaoui**, Lamia Alachaher-Bedjaoui1, Ulrich Maschke, « *Thermotropic Behaviour of liquid crystalline elastomers* »

Communication par affiche : Journées Internationales de Cinétique, Catalyse et Calorimétrie, Alger, 2 - 4 Mai 2015. Algérie

Projets de recherche :

- *Membre du projet de recherche PNR (ANRDU, N° :43/44) :« Elaboration et Caractérisation des Matériaux Polymériques Fonctionnels » (2011-2013)*
- *Membre du projet de recherche PHC Tassili (Code CMEP 12 MDU858 ou Code Egede 27037NB) : « Elaboration et caractérisation des polymères fonctionnels destinés pour des capteurs chimiques. » (2012-2016)*



Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: Experimental and modeling aspects

Sofiane Bedjaoui^{a,b,c}, Lamia Bedjaoui^b, Mohammed El Amine Benbekeda^{a,b}, Frédéric Dubois^d, Dounya Merah^b, Philippe Supiot^a, Corinne Foissac^a, Ulrich Maschke^{a,*}

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

^b Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen (UABB), BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^c Département Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université Tahri Mohammed de Béchar (UTMB), BP 417, 08000 Béchar, Algeria

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 September 2019

Received in revised form 21 September 2020

Accepted 27 September 2020

Available online 02 October 2020

Keywords:

Polyacrylate network

Crosslinking

Swelling

Linear primary alcohols

Solubility parameters

Molecular simulation

ABSTRACT

The present investigation focuses on analysis of swelling behavior of systems composed of linear primary alcohols and photo-chemically crosslinked poly (butyl prop-2-enoate) (PABu). For this purpose, reactive blends composed of monofunctional (n-ABu) and difunctional (1-prop-2-enoyloxyhexyl prop-2-enoate) monomers as well as a standard photoinitiator were exposed to ultraviolet-visible (UV-vis) irradiation to induce free radical crosslinking polymerization. Experimental swelling studies of the obtained optically transparent PABu networks in methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol were performed by gravimetric sorption measurements. Among the various models available to rationalize the swelling kinetics of these PABu-alcohol systems, the second order approach was found to agree well with the experimental data. In particular it was observed that swelling properties strongly depend on the length of the linear alkyl chain of the primary alcohols. Swelling of PABu network at equilibrium increases from methanol to butan-1-ol where it reaches a maximum and subsequently decreases from butan-1-ol to heptan-1-ol. To understand this unusual behavior, polymer-solvent solubility parameters were considered, which could not account for the swelling maximum detected in the case of butan-1-ol. Molecular simulations performed on model systems composed of a linear primary alcohol molecule set and a reproduced PABu network revealed that their mutual interaction energy times the molar mass of the alcohol show a trend very similar to that of the observed swelling behavior.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer gels represent slightly three-dimensional crosslinked networks capable of absorbing and retaining large amounts of solvent while remaining insoluble in solutions [1–6]. The solvent content in a polymer gel may be very high, reaching 100 times or more the polymer weight depending on its affinity with the network. Such gels may be formed by various techniques; however one of the most common synthetic methods is the free radical crosslinking polymerization of reactive monomers in the presence of a crosslinking agent [7–10]. The polymer gel exhibits solid-like properties due to the network formed by the crosslinking reaction, or more like elastic solids in the sense that there exists a remembered reference configuration to which the gel returns after being deformed for a long time. The most characteristic property of polymeric gel is that it swells in the presence of a solvent and shrinks in its absence. The knowledge of swelling properties of polymer networks in solvents is of significant importance for various applications

such as thin polymer films [11,12], adsorption of chemical materials [13], biophotonics [14] and printing [15], superabsorbent polymers and hydrogels [16–19], actuators [20], memory shaped polymers [21,22], porous organic material [23] and gel-based drug delivery systems [24–28]. Predominantly, hydrophilicity/hydrophobicity as well as the nature of polymer chains and solvent, sample preparation, crosslinking density and temperature control the swelling extent.

In the framework of our research, T. Bouchaour et al. [29] established phase diagrams for chemically crosslinked polymer networks swollen in isotropic organic solvents like propan-2-one, cyclohexane, methanol, oxolane, and toluene. It was found that the uptake of methanol was very low, whereas the swelling degree for oxolane and toluene reached maximum values at room temperature and also, Flory–Huggins interaction parameters [30] were deduced from this analysis. Vendamme et al. [31] investigated swelling characteristics of polymer networks exhibiting different crosslinking degrees in nematic and smectic liquid crystalline solvents. More recently, comparison of the swelling effect with different organic solvents was reported by Ferrell et al. [32].

In this report, swelling properties of a photochemically crosslinked polymer network in linear primary alcohols were investigated. Because

* Corresponding author.

E-mail address: ulrich.maschke@univ-lille.fr (U. Maschke).

of its high optical transparency, toughness, light resistance, stability and chemical inertness, crosslinked Poly (butyl prop-2-enoate) (PABu) was chosen as model system to investigate the effect of alkyl chain length of low molar weight mono-alcohols on the swelling behavior of the network.

The first part of this research was dedicated to perform swelling measurements of photopolymerized crosslinked PABu networks in primary alcohols i.e. methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol. In the second part, the swelling kinetics of these polymer/solvent systems were analyzed. In particular, an attempt was made to rationalize equilibrium swelling data on the basis of solubility parameters evaluated from Hansen [33–35] and Fedors [36] models, and the corresponding results were discussed accordingly. Finally molecular simulations were carried out to investigate the role of intermolecular interactions of the examined polymer network/alcohol systems.

2. Experimental

2.1. Materials

The monofunctional butyl prop-2-enoate (ABu) monomer was obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). The crosslinking agent, 6-prop-2-enoxyloxyhexyl prop-2-enoate, called HDDA, was supplied by Cray Valley (France). To initiate the free radical photopolymerization/crosslinking reactions, 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-1-one, known as Darocur 1173, supplied by BASF, was used. Various organic solvents (see Table S1 (Supplementary material) for the list of the solvents) including linear primary alcohols were purchased from Sigma Aldrich (p.a. grade solvents). All these reagents were used as received (Fig. 1).

2.2. Sample preparation

A model system consisting of a photochemically crosslinked polymer network was prepared by UV-vis irradiation of an initial solution of the reactive monomers Abu and HDDA, and Darocur 1173 in the following weight percentages 99.0, 0.5, and 0.5 wt-%, respectively. The solution was stirred mechanically for 24 h before it was poured into Teflon moulds to obtain discs having a diameter of 3 cm. The irradiation process was carried out under nitrogen atmosphere using UV Philips TL08 lamps exhibiting a wavelength of $\lambda = 365$ nm and an intensity $I_0 =$

1.5 mW cm^{-2} . The exposure time was fixed at 15 min to achieve a complete conversion of monomers and the obtained crosslinked polymers were optically transparent.

2.3. Swelling investigation

The swelling degree of the obtained crosslinked PABu network samples in each organic solvent was measured gravimetrically at a constant temperature of 25 °C. The dried samples were immersed in an appropriate container filled with excess of solvent, and the swelling kinetics was followed every 5 min for a period of 1 h, then every 30 min for 2 h, and finally every hour for several days (except during night time), upon reaching equilibrium swelling states. The sample was then removed from the container and weighted after removal of excess solvent on the surface. The swelling degree by weight, denoted *SDW*, can thus be calculated by the following equation:

$$SDW(t) = \frac{w(t) - w_0}{w_0} \quad (1)$$

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 soaking time t .

3. Results and discussion

3.1. Swelling study

The swelling properties of photochemically crosslinked PABu networks were investigated by isothermal gravimetric sorption measurements. For example, Fig. 2 shows representative photographs of a disc shaped PABu sample in dry state and after immersion in excess heptan-1-ol for different soaking periods. Relatively slow solvent uptake was observed, and the equilibrium state was reached only after a period of several tenths of hours. The sample swollen in heptan-1-ol was optically transparent and quite larger than the network soaked in methanol.

Fig. 3 represents the solvent uptake in terms of *SDW* of chemically crosslinked PABu network samples, as function of soaking time in linear primary alcohols, by varying their alkyl chain lengths from methanol to heptan-1-ol. It should be mentioned that increasing the alkyl chain length of the alcohols promotes swelling considerably since at equilibrium methanol exhibits $SDW = 0.35$ and for heptan-1-ol $SDW = 2.26$. Interestingly SDW of butan-1-ol reached 3.25 at equilibrium and further increase of the alkyl chain length leads to a decrease of SDW which becomes then constant. This investigation could not be carried out for heavy alcohols beyond heptan-1-ol since they present a solid state at 25 °C.

3.2. Swelling data analysis

The experimental swelling data from Fig. 3 can be described applying a second-order swelling kinetics equation:

$$\frac{dSDW}{dt} = k(SDW_e - SDW)^2 \quad (2)$$

where SDW_e represents the swelling degree by weight at equilibrium and k stands for the swelling rate coefficient. Integration of Eq. (2) leads to:

$$\frac{1}{SDW_e - SDW} - \frac{1}{SDW_e} = k t \quad (3)$$

Further linearization gives Eq. (4):

$$\frac{t}{SDW} = A t + B \quad (4)$$

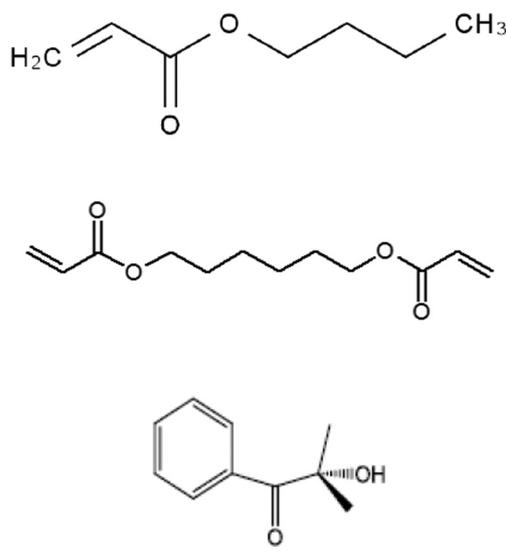


Fig. 1. Chemical structures of (a) butyl prop-2-enoate (ABu), (b) 6-prop-2-enoxyloxyhexyl prop-2-enoate (HDDA), (c) 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur 1173).

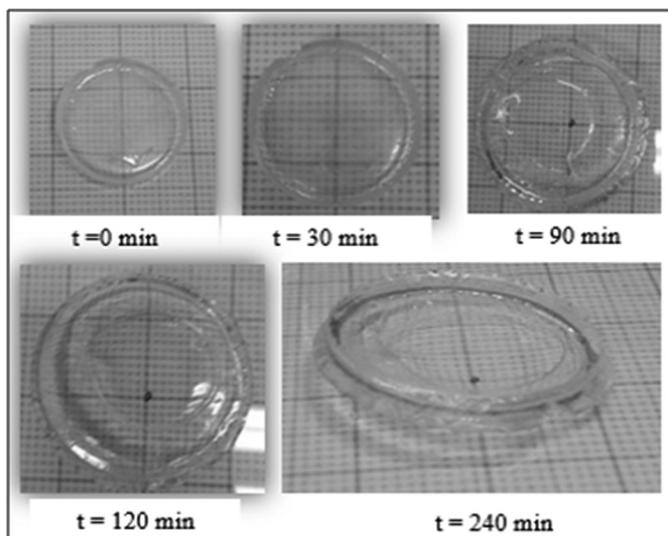


Fig. 2. Photographs of chemically crosslinked PABu network samples at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dried state and as function of soaking time in heptan-1-ol.

The constant $A = 1/SDW_e$ represents the normalized inverse equilibrium swelling degree of the sample for a given solvent and $B = 1/(dSDW/dt)_0 = 1/(kSDW_e^2)$ is the reciprocal of the initial swelling rate of the PABu network. Eq. (4) allows thus to determine k and SDW_e . Fig. 4a and b show the swelling data from Fig. 3 by applying Eq. (4) for methanol, ethanol, propan-1-ol, and butan-1-ol, pentan-1-ol, and hexan-1-ol, respectively. Fig. 4a and b reveal that the swelling curves could be fitted by linear regression analysis according to Eq. (4). Initial swelling rates and the values of maximum swelling were calculated from A and B coefficients. All corresponding data were gathered in Table S2. It should be mentioned that the correlation coefficient (R^2) regularly decreases from 1 for methanol to 0.980 for hexan-1-ol, by increasing the aliphatic chain length of the primary alcohol.

As a result, heptan-1-ol, which was evaluated as well, was not included here since its corresponding data could not be fitted by Eq. (4). Fig. 5 represents SDW_e and k values deduced from data of Fig. 4a and b.

As expected from Fig. 3, SDW_e presents an unusual maximum for butan-1-ol. Beyond this confirmation, Fig. 5 also indicates that the rate coefficient of swelling k decreases from methanol to butan-1-ol and remains then constant up to hexan-1-ol, revealing that swelling kinetics become slower for larger alcohols beyond butan-1-ol. One can hence

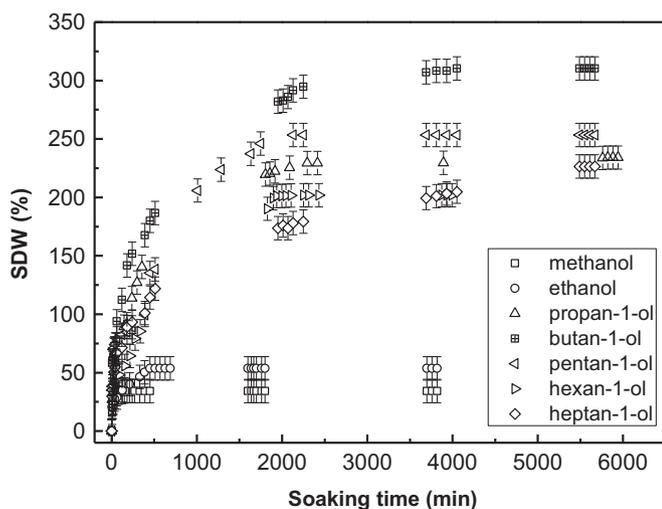


Fig. 3. Swelling behavior of chemically crosslinked PABu network samples as function of soaking time for different linear primary alcohols at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

conclude from both data types of Fig. 5 that both methanol and ethanol quickly enter the polymer network but poorly constrain the polymer once facing its internal surface. This scheme changes completely when considering propan-1-ol and other larger alcohol molecules.

3.3. Solubility parameters

An attempt was made to understand the unusual "butan-1-ol effect" through consideration of solvent and polymer solubility parameters. The solubility parameter established by Hildebrand [37–38] is defined as the square root of the vaporization energy per unit volume of the material under consideration and is given by the δ symbol. In a binary polymer/solvent system, mixing enthalpy will decrease if the difference between the corresponding solubility parameters becomes small, so that mutual miscibility will be favored. Hildebrand concluded that the quantity $(\delta_{\text{Polymer}} - \delta_{\text{Solvent}})^2$ governs solubility effects, and should be as small as possible to reach good solubility of a polymer in a solvent. Hansen [33–35] introduced splitting of this "global" parameter into three main components: London dispersion δ_D , Keesom polarity forces δ_P (between permanent dipoles), and hydrogen bonding forces δ_H . The cohesive energy is then divided into three parts, corresponding to the three types of interaction forces, and the solubility parameter represents the square root of the sum of the squares of δ_D , δ_P and δ_H . Table S3 gathers the calculated Hansen solubility parameters (HSP) and their components for the primary alcohols and linear PABu.

Fedors model [36] is known as an incremental group contribution method where each of these groups possesses their own properties (molar volume (V_i), molar cohesive energy (e_i), etc.). For the calculation of the solubility parameter, Fedors model assumes additivity of e_i and V_i , separately, and leads to the following relationship:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum e_i}{\sum V_i}} \quad (5)$$

Solubility parameters were calculated using Fedors method and the results are shown in Table S3. It should be pointed out that the calculated $(\delta_{\text{Polymer}} - \delta_{\text{Solvent}})^2$ parameter decreases regularly with the alkyl chain length of the primary alcohols, i.e. it goes from 116.6 J cm^{-3} for methanol to 2.9 J cm^{-3} for heptan-1-ol (HSP, [33–35]), and from 84.7 to 5.3 J cm^{-3} using Fedors method [36] applied to the solubility parameter of the linear polymer ($\delta_{\text{Polymer}} = \delta_{\text{PABu}}^*$). According to these calculations, heptan-1-ol would be the best solvent for the considered PABu polymer, but this is not what experiments are telling us, as it will be seen later.

Gee [39] made the assumption that the solubility parameters of polymer and solvent will not differ very much when polymer-solvent interactions and polymer swelling are maximal. The dependence of the swelling degree at equilibrium on the δ_{Solvent} value can thus be expressed by a curve with a maximum at $\delta_{\text{Solvent}} = \delta_{\text{Polymer}}$ coordinate. This approach is considered presently for the cross-linked PABu network. The Swelling Degree by Volume at equilibrium, denoted SDV_e , is related to SDW_e by:

$$SDV_e = 1 + SDW_e \frac{\rho_{\text{PABu}}}{\rho_{\text{solvent}}} \quad (6)$$

where the solvent density values, ρ_{solvent} , are given in Table S4 and that of the polymer was taken as $\rho_{\text{PABu}} = 1.087\text{ g cm}^{-3}$ [40]. Gee developed the following relationship for the polymer network assuming volume additivity

$$SDV_e = SDV_{e, \text{max}} \exp\left(-\alpha SDV_e (\delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{PABu}})^2\right) \quad (7a)$$

where $SDV_{e, \text{max}}$ stands for SDV_e at the maximum of the curve of Fig. 6a, α represents an empirical coefficient, and δ_{PABu} denotes the solubility parameter of the elaborated crosslinked PABu polymer. The experimental

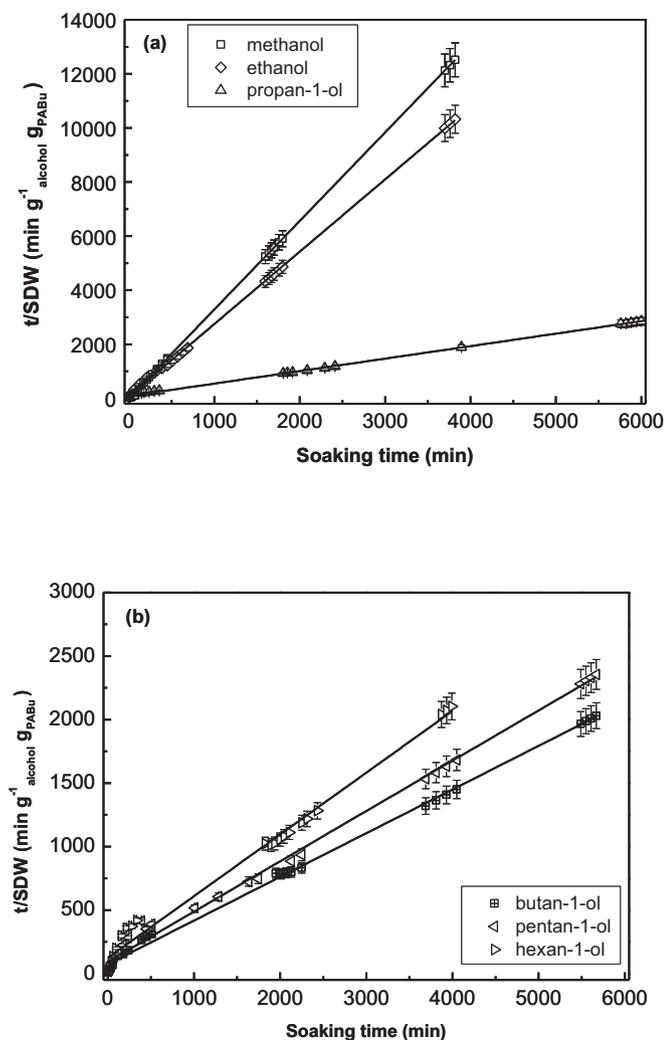


Fig. 4. Variation of t/SDW as a function of soaking time according to Eq. (4) for chemically crosslinked PABu networks in the case of a) methanol, ethanol, and propan-1-ol; b) butan-1-ol, pentan-1-ol, and hexan-1-ol.

SDW_e data can be rationalized applying Gee's model (Eq. (7a)), as well as by the approach of Tager and Kolmakova [41]. The latter can be described by Eq. (7b):

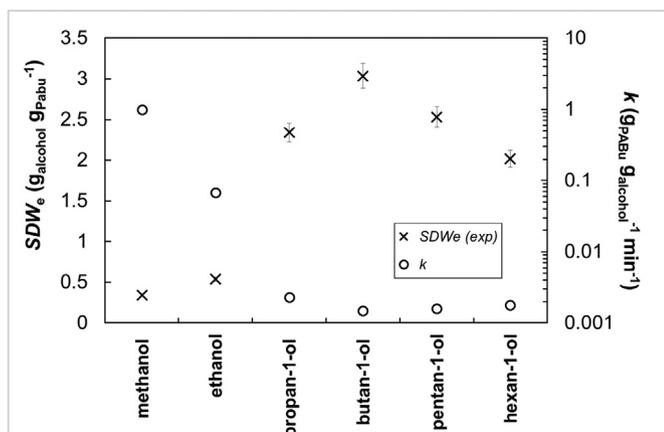


Fig. 5. Swelling parameters of chemically crosslinked PABu networks in linear primary alcohols, from data processing using Eq. (4).

$$SDV_e = SDV_{e, max} \exp\left(-\frac{V_m}{RT} (\delta_{solvent} - \delta_{PABu})^2\right) \quad (7b)$$

Fig. 6a shows the results of this comparison considering calculated averaged Hansen and Fedors solubility parameters of alcohols. The experimental data from propan-1-ol to hexan-1-ol are fairly well fitted by Gee's model whereas only a poor approximation between experimental results and the model of Tager and Kolmakova was observed. Linearization of Eq. (7a) yields:

$$\left[SDV_e^{-1} \ln\left(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e}\right)\right]^{1/2} = \alpha^{1/2} (\delta_{solvent} - \delta_{PABu}) \quad (8)$$

Plotting of $[SDV_e^{-1} \ln(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e})]^{1/2} = f(\delta_{solvent})$, according to Eq. (8) (Fig. 6b), allow to evaluate the linearity of the curve and the corresponding abscissa range. The value of δ_{PABu} , representing the total solubility parameter of the crosslinked PABu network, was determined as $23.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ at the intercept of the linear fit curve with the abscissa axis, as expected from analysis of Fig. 6a. A value of $0.18 \text{ cm}^3 \text{ J}^{-1}$ for the $\alpha^{1/2}$ coefficient was obtained from linear regression analysis. Graphical evaluation of the dependence of $[SDV_e^{-1} \ln(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e})]^{1/2}$ on $\delta_{solvent}$ was carried out for each individual component, i.e. $\delta_{D, solvent}$ (Fig. S1a), $\delta_{P, solvent}$ (Fig. S1b), and $\delta_{H, solvent}$ (Fig. S1c). A quasi-linear trend could be observed on each graph for primary alcohols in the range from propan-1-ol to hexan-1-ol. The corresponding x-intercepts allowed to deduce the individual components of the crosslinked polymer, i.e. $\delta_{D, PABu} = 16.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_{P, PABu} = 5.7 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ and $\delta_{H, PABu} = 15.8 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (see also Table S3). Using these data, the total solubility parameter of the crosslinked PABu was recalculated as $\delta_{PABu} = 23.2 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. The strong increase of δ_{PABu} compared to δ_{PABu}^* mainly comes from the increase of the H component of the crosslinked polymer.

The δ_{PABu} value deduced from Fig. 6b significantly deviates from the calculated values from Hansen and Fedors models. Indeed, considering a linear structure of PABu, calculation of HSP gives $\delta_{PABu}^* = 18.8 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (Table S3), whereas Fedors method yields $\delta_{PABu}^* = 19.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (Table S4).

Charles M. Hansen and coworkers published several papers on measuring the solubility parameters of swollen materials [34,42–43]. Following these reports, the HSP for the crosslinked PABu were experimentally determined from equilibrium swelling data of a set of 24 organic solvents (including the primary alcohols considered here), covering a wide range of known partial solubility parameters. A computer program (MATLAB software) allowed calculating partial solubility parameters of the crosslinked PABu in the three-dimensional space, applying an optimization procedure based on the Nelder-Mead algorithm [44–46]. The program results in the formation of a solubility sphere which contains a maximum of good swelling solvents i ($s(i) = 1$) ($s = \text{score}$) and a minimum of partially swelling solvents ($s(i) = 0$) (see Table S1 for details). The centre coordinates of this sphere represent three-dimensional HSP of the crosslinked PABu (dispersion (δ_{dp}), polar (δ_{pp}) and hydrogen-bond (δ_{hp}) forces); its radius R_0 was minimized using the "size factor" proposed by Vebber et al. [47]. These four parameters were the targets of the optimization procedure. For each solvent i , whose HSP parameters are $\delta_d(i)$, $\delta_p(i)$ and $\delta_h(i)$, the parameter $R_a(i) = \sqrt{(\delta_{dp} - \delta_d(i))^2 + (\delta_{pp} - \delta_p(i))^2 + (\delta_{hp} - \delta_h(i))^2}$ was compared to R_0 , and a parameter $A(i)$ was defined: if $R_a(i) < R_0$ and $s(i) = 1$ or if $R_a(i) > R_0$ and $s(i) = 0$, then $A(i) = 1$, else $A(i) = e^{-|R_a(i) - R_0|}$. The

objective of the optimization procedure was to minimize the error $r = 1$

$-\left(\prod_{R_0}^{A(i)}\right)^{1/n} = 1 - \frac{A}{R_0^{1/n}}$, where n represents the number of solvents. The following results were obtained from the optimization procedure: $\delta_{PABu} = 23.07 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_d = 20.12 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_p = 9.29$

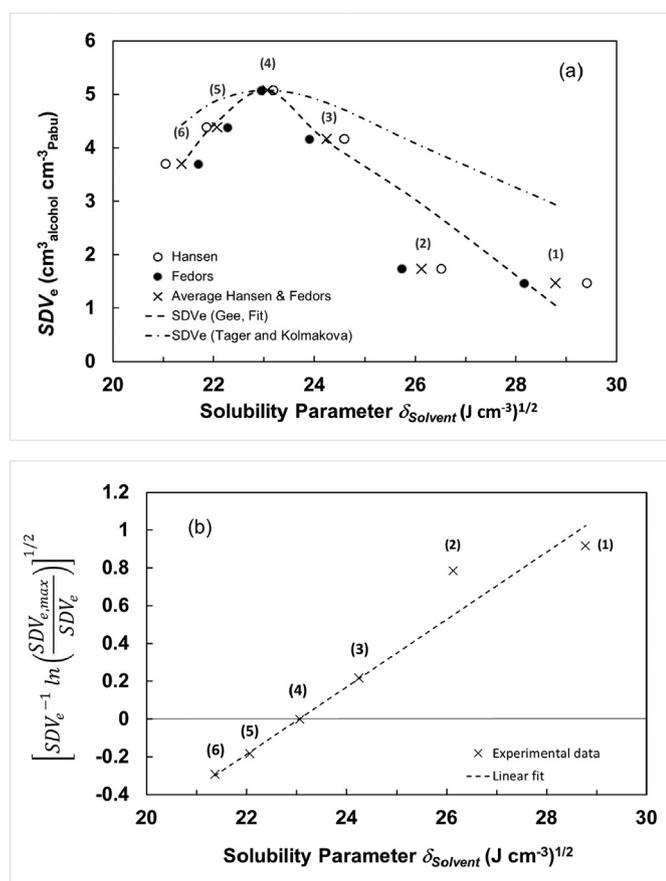


Fig. 6. a) SDV_e data of the chemically crosslinked PABu networks from fitting procedures applying models from Gee as well as from Tager and Kolmakova. b) Plot of $\left[SDV_e^{-1} \ln\left(\frac{SDV_{e,max}}{SDV_e}\right)\right]^{1/2}$ (Eq. (8)) as function of calculated solubility parameters of the primary alcohols according to Gee's model. 1: methanol, 2: ethanol, 3: propan-1-ol, 4: butan-1-ol, 5: pentan-1-ol, 6: hexan-1-ol, 7: heptan-1-ol. According to an estimation of 5% error of the SDV_e values, the size of error bars remained smaller than that of the symbols representing the experimental data points.

$(\text{J cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h = 6.41 (\text{J cm}^{-3})^{1/2}$, $R_0 = 13.0$, $A = 0.886$. Interestingly, the value of the total solubility parameter of the crosslinked PABu determined by using swelling data from 24 organic solvents was found to be close to that obtained for the primary alcohols applying Eq. (8).

An attempt was made to correlate the swelling data with the three individual component differences of solubility parameters. Fig. S2 presents the percent swelling results (SDW_e) as function of the Hansen RED (Relative Energy Difference) numbers, which are given by $RED = R_a(i)/R_0$ (see Table S1). In this approach, RED numbers were calculated for each pair of solvent and crosslinked PABu. A quite good correlation was found between swelling data and RED numbers. As expected, when R_a becomes smaller than the interaction radius R_0 , the swelling ratio increases. On the other hand, when R_a exceeds R_0 , the swelling ratio decreases. Fig. S2 shows that solvents exhibiting RED numbers roughly below 1.1 present high degrees of swelling (classified as good swelling solvents), whereas solvents with RED numbers roughly above 1.1 give low degrees of swelling (classified as partially swelling solvents).

Fig. S2 also reveals that the good correlation between swelling data and RED numbers remains also valid for the primary alcohols, which are presented in red colour in this figure. Especially 1-butan-ol fits well within the range of data points of the surrounding other organic solvents.

Clearly the above discussed relationships based on the polymer-solvent solubility parameters cannot explain the unexpected swelling of butan-1-ol. Gee pointed out that departures from conformity are

attributable to imperfection of the theory of regular solutions [39], which does not take into account specific interactions.

3.4. Alcohol-polymer interaction modeling

In this section, modeling of polymer-alcohol interactions was performed in an attempt to better understand the experimental results given in Fig. 3. With this aim, a commercial molecular modeling software (Spartan '16, Wavefunction Inc.) was implemented to illustrate the presence of interactions between linear primary alcohols (denoted, for modeling purpose, A_n , $n = 1 \dots 7$; starting from methanol ($n = 1$) to heptan-1-ol ($n = 7$)) and molecular arrangement simulating the crosslinked PABu network. To setup the solver, the equilibrium geometry option was considered with use of density function ($\omega\text{D97X-D/6-31G}^*$) which enable energy minimizing of large molecules. The molecules were assumed to be isolated from each other in order to focus on specific interactions between polymer and alcohols. No conformer distribution was used despite the fact that it may have improved the results, but it reveals to be too much time consuming. The energy minimization procedure was hence based on electrostatic repulsion/attraction forces, deformation of transient bonds, and return to equilibrium of the system. The crosslinked PABu-like structure was constructed on the basis of 2 linear chains of 8 Abu monomers crosslinked through 2 HDDA bridges at $\frac{1}{4}$ th and $\frac{3}{4}$ th of their respective lengths. A schematic illustration of the crosslinked PABu structure is given in Fig. 7. Two independent but similar polymer blocs like that shown in Fig. 7 were considered in order to account for their mutual influence resulting from the interaction with alcohols.

The shape shown in Fig. 7 was of course modified by the energy minimization due to the rearrangements. The result is not shown here since the 3D shape of the two optimized blocs does not provide useful information. Data related to the value of the minimized energy of the considered molecular arrangement ($E(\text{Polym}) = 446.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) were obtained as main output from this process. In a second step, the individual minimum energy was calculated for each alcohol molecule (denoted $\epsilon(A_i)$, $i = 1 \dots 7$), but also that of a set of ten identical alcohol molecules (denoted $E(10A_i)$, $i = 1 \dots 7$) in order to get the average energy per alcohol molecule related to their mutual interaction (mainly "hydrogen bond" (HB) interactions (H...HO-C-, water-like)) and dipole-dipole (van der Waals (vdW)) interactions, denoted $\epsilon_{\text{int}}(A_i-A_i)$, $i = 1 \dots 7$. The latter can be expressed by the following equation:

$$\epsilon_{\text{int}}(A_i-A_i) = (E(10A_i) - 10 \cdot \epsilon(A_i)) \cdot (10 - N(\text{isol.}A_i)) / 10 \quad i = 1 \dots 7 \quad (9)$$

where $N(\text{isol.}A_i)$ represents the number of isolated (HB interaction-free) alcohol molecules. The "HB interaction-free" state is related to the background energy of the alcohol outside the polymer region, and does not contribute to the interaction term. Eq. (9) takes into account the molecules effectively participating to HB interactions. The obtained energy values were gathered in Table S5. The number of $A_i - A_i$ interactions ($N(A_i - A_i)$) taking place in the pure alcohol system and deduced from resulting 3D image analysis were determined, as well as those of the interaction-free molecules ($N(\text{isol.}A_i)$). As a result, the interaction energy term of the pure solvent system $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s$ exhibits a maximum like $N(\text{isol.}A_i)$ while $N(A_i - A_i)$ shows a minimum for butan-1-ol case. This statement ascribes for the balance between the attractive forces due to HB interactions which are very strong for methanol and ethanol, and mutual attraction via vdW interactions playing a main role for hexan-1-ol and heptan-1-ol molecules. Compared to the other alcohols considered here, butan-1-ol seems to gather overlapping of both effects, leading to the smallest attraction and subsequently to the highest number of isolated molecules. Note that contributions from HB and vdW interactions in the $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s$ term were not discriminated. Thereafter, the crosslinked PABu structure was put together with the set of ten identical alcohol molecules (only one polymer bloc is in fact "mixed" with the alcohol molecules), and energy minimization

was achieved again. The resulting energy term was designated $E(\text{Polym} + 10A_i)$, $i = 1 \dots 7$, and the corresponding values are given in Table S6. It is then possible to provide the energy of the overall interactions (denoted $E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p}$ ($s-p$: solvent-polymer system), as the summation of the $A_i - A_i$ component but also that of $A_i - \text{Polym}$ by the following relation:

$$E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p} = E(\text{Polym} + 10A_i) - E(\text{Polym}) - 10 \cdot \varepsilon(A_i) \quad i = 1 \dots 7 \quad (10)$$

This set of calculated energy values must be completed by the information about nature and number of hydrogen bonds by making a difference between $\text{H} \dots \text{HO}-\text{C}$ contributions, related to $A_i - A_i$ interactions, ($N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$), and both $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ (ketone groups) and $\text{H} \dots \text{O} <$ (ether groups) contributions, which correspond to $A_i - \text{Polym}$ interactions ($N(A_i - \text{Polym})$). The corresponding data are given in Table S6. The values of $E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p}$ obtained from Eq. (10) and listed for each alcohol in Table S6 can then be exploited to share the $A_i - A_i$ from $A_i - \text{Polym}$ contributions. Despite both $A_i - \text{Polym}$ components could be evidenced by visual analysis of the 3D image, it was not possible to distinguish them numerically in the energy term. The analysis of nature and numbers of interactions shows different features:

- a) The overall number of HB interactions gradually decreases from 10 to 6 while increasing i . This implies that by increasing the alkyl chain length of the alcohols, their individual motion in the free volume will become easier. This confirms, to some extent, at least qualitatively the conclusions drawn from Tables S2 and S6, i.e. methanol and ethanol present the highest k values and show the largest rate of

interactions with the crosslinked PABu network with respect to the other alcohols, respectively.

- b) Once again, the $A_i - A_i$ HB interactions are low for butan-1-ol but the dependence of $N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$ on A_i seems to be more complex and their corresponding values are lower, as expected, than for the pure solvent system. There is of course competition with the $A_i - \text{Polym}$ interactions. Nevertheless, $A_i - A_i$ HB interactions remains dominant compared to those from $A_i - \text{Polym}$, and represent more than half of the overall interactions.
- c) Solvent-polymer interactions are dominated by $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ forces. The $\text{H} \dots \text{O} <$ component occurs only for small alcohols and vanishes beyond propan-1-ol. This trend may come from steric effects, due to increased mutual obstruction of the larger alcohols in the movement for reaching the ether groups with respect to the dangling ketone groups.
- d) No isolated alcohol molecule could be evidenced by visual analysis of the 3D images. This implies that the polymer network retains each molecule through these new interactions.

Fig. 8 presents the extreme cases for illustration of the overall behavior of alcohol molecules in presence of the polymer network: methanol (Fig. 8a), butan-1-ol (Fig. 8b) and heptan-1-ol (Fig. 8c). The images were obtained with the help of ACD/ChemSketch and ACD/3D Viewer softwares 2015 2.5 (freewares). For simplification purpose, only a small fraction of the polymer was sketched and faces the ten identical alcohol molecules. These illustrations should be seen as pictures of typical situations drawn from molecular simulation and as graphical interpretations of the three situations described by the values of $N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$ and of $N(A_i - \text{Polym})$ for ($\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$) and ($\text{H} \dots \text{O} <$) bonds from Table S6.

In the case of methanol, the small side of the molecule supports its penetration into the polymer to interact with it through both bond types ($3\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ and $2\text{H} \dots \text{O} <$ bonds) but strong mutual interactions are also favored thanks to the small carbonaceous chain length and their prominent polar sites. The intermediate size of butan-1-ol also favors penetration into the polymer bulk but only $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ bonds (four) are seen since dangling ketone groups remain still accessible to this molecule. For the largest considered alcohol, e.g. heptan-1-ol, the size effect, so the movement embarrassment, becomes prominent and HB bonding gets more difficult. Few molecules (two) succeed to reach the ketone groups inside the polymer and intermolecular interactions are dominating.

Knowledge of the weights of the different interaction contributions allows calculation of the energy terms $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$, namely. This can be achieved by considering the following equations:

$$E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p} = (10 - N(A_i - \text{Polym})) / 10 \cdot E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s \quad i = 1 \dots 7 \quad (11)$$

$$E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym}) = E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p} - E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p} \quad i = 1 \dots 7 \quad (12)$$

The calculated values of $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$ given in Table S6 are presented in Fig. 9. The data on the graphs were normalized to the butan-1-ol-related values for further analysis. The main features of the results can be summarized as:

- a) $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ values are quite stable up to propan-1-ol. The butan-1-ol ($i = 4$) situation depicts some change in the $A_i - A_i$ interactions configuration before roughly stabilizing at higher values. This could be explained by the influence of the vanishing of both $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ and $\text{H} \dots \text{O} <$ interaction types, which may contribute to diminish the $A_i - A_i$ interaction, beyond the butan-1-ol case.
- b) The evolution of $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$ with A_i makes evidence of a maximum of the interactions of alcohol with the simulated crosslinked PABu network, which is centered around butan-1-ol, where a balance was found between pure HB $A_i - A_i$ and $\text{O}=\text{C} <$ interactions.

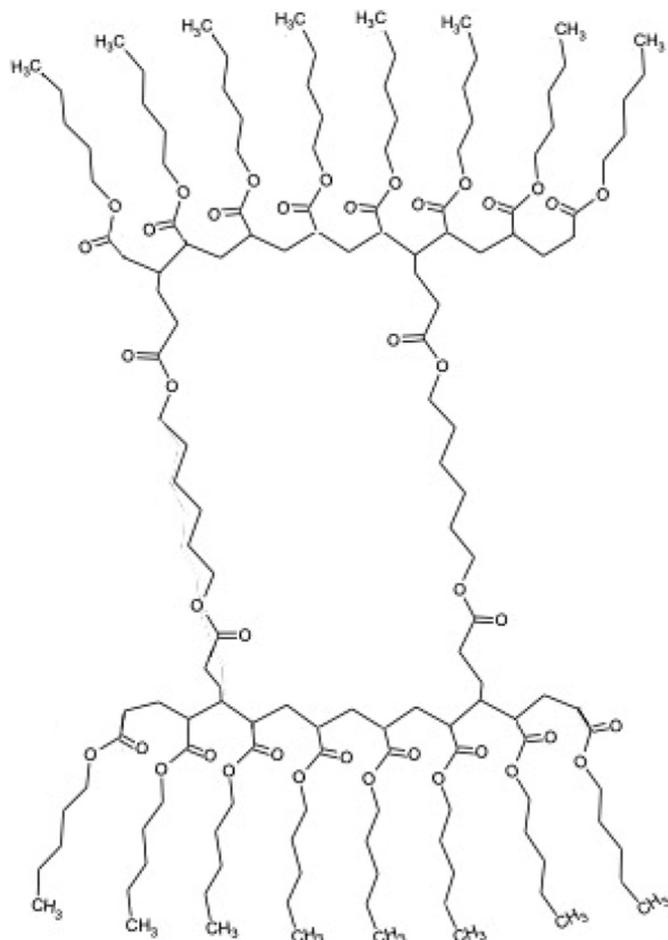


Fig. 7. Schematic illustration of the polymer-like structure used to simulate the chemically crosslinked PABu network, before performing energy optimization procedure.

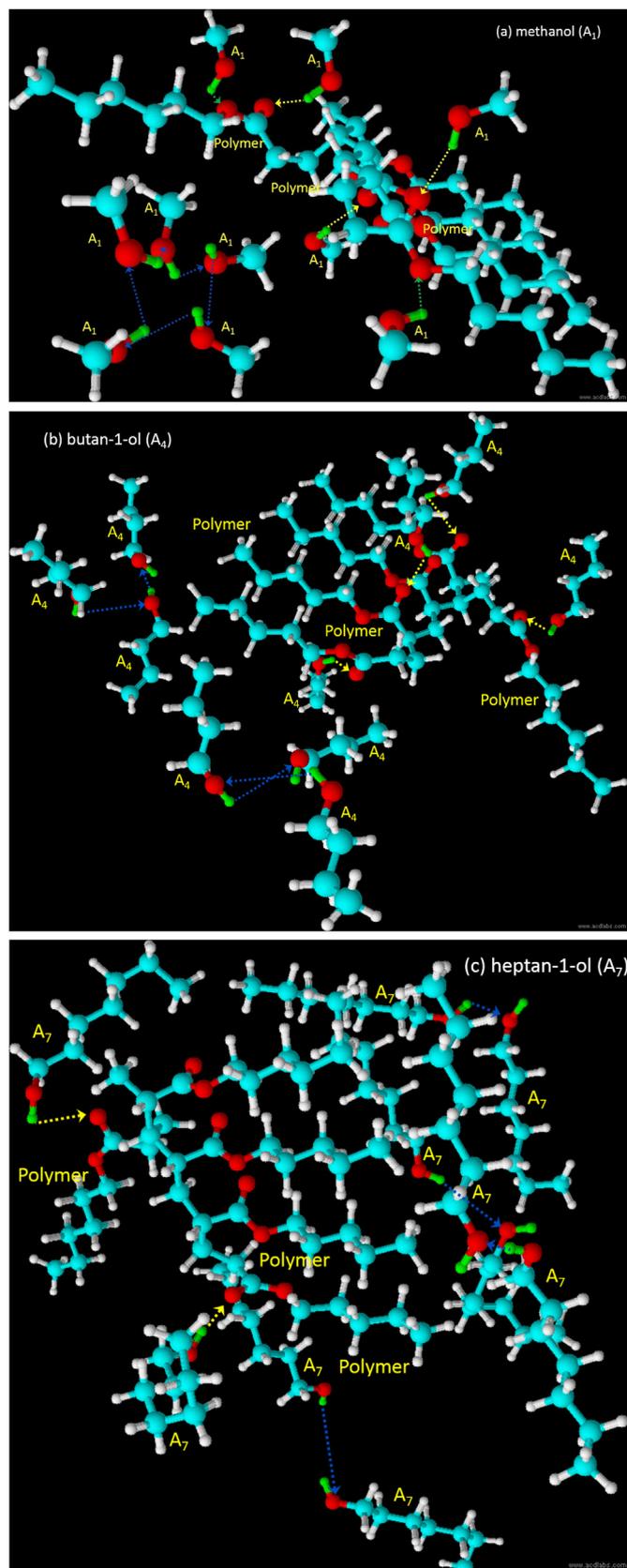


Fig. 8. Typical situations issued from molecular simulations and related to the values of $N(A_i - A_i HB)_{s-p}$ (intermolecular HB bonds, blue arrows) and of $N(A_i - Polym)$ for $(H \dots O = C <)$ (yellow arrows) and $(H \dots O <)$ (green arrows) bonds for: (a) methanol, (b) butan-1-ol and (c) heptan-1-ol (see Table S6).

This could come from some resonance of a size effect between the alkyl chains lengths of both ABu and butan-1-ol patterns. Note that the abscissa position of this maximum coincides with that shown of the experimental SDW data at equilibrium, e.g. SDW_e (Fig. 5).

Fig. 10 shows a graph of the variations of SDW_e vs i in A_i . SDW_e data were taken from Fig. 3 in order to include the heptan-1-ol case. These experimental data follow the same general tendency compared to the normalized interaction energy $E_{int}(A_i - Polym)$ shown in Fig. 9, i.e. the existence of some correlation between swelling data and $A_i - Polym$ interactions could be suggested and discussed. This statement concerning the $E_{int}(A_i - Polym)$ term could be interpreted as the result of the affinity of the internal surface of the polymer with respect to the considered solvent, mainly governed by HB interactions. The special affinity with butan-1-ol was already mentioned. But this calculated energy term does not ascribe completely for the two small alcohols, methanol and ethanol, since their energy values are larger than expected with regard to the normalized SD_e values. Of course, there is no immediate relation between swelling and the interaction energy $E_{int}(A_i - Polym)$. Some correction should be applied to account for contribution to repulsion forces between the polymer chains and the solvent. This can be achieved by considering the molar mass of the alcohol, M , which is related to the typical size, but mostly to that of the alkyl chain linked to the alcohol group of the solvent. Once the interaction of the solvent has taken place at the interface of the swollen polymer network through HB, the electron pairs of the alkyl groups present both in the polymer and the solvent contribute to short-distance mutual repulsion forces.

This effect gets larger and induces more polymer chain deformation as the alkyl chains has more carbons, so as M increases. The simultaneous but opposed contributions of $E_{int}(A_i - Polym)$ and M can be ascribed by considering their product through an effective function $F(i)$, normalized to a value related to the butan-1-ol case, defined as follows:

$$F(i) = E_{int}(A_i - Polym) / E_{int}(A_4 - Polym) \cdot M(A_i) / M(A_4) \quad i = 1 \dots 7 \quad (13)$$

The resulting values of $F(i)$ are given in Fig. 10 for the purpose of comparison with the data relative to mass uptake resulting from experiment. Interestingly a fairly good agreement was observed between the outcome of the theoretical but simple approach (effective function) and the experimental swelling data. Of course, this does not demonstrate formally an univocal relation of SDW_e and $F(i)$, but the agreement is sufficiently good to indicate a strong correlation between both quantities. Fig. 10 illustrates the transition from $E_{int}(A_i - Polym)(i)$ (Fig. 8) to $F(i)$ data. While the matching of experimental data and $F(i)$ shown by Fig. 10 is not perfect, it can be noticed that the $M(A_i)$ term weakens

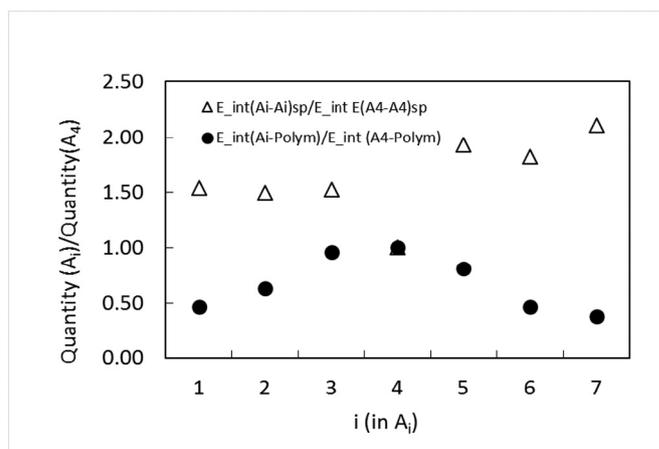


Fig. 9. Dependence of $E_{int}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{int}(A_i - Polym)$ energies vs i in A_i . All data were normalized to the values related to butan-1-ol.

significantly the influence of the $E_{int}(A_i - Polym)(i)$ term in $F(i)$ in the range methanol - propan-1-ol. The free volume filled by the alcohol induces less mechanical constraints on the polymer chains due to the small size of their alkyl part and the strong mutual interactions of these latter alcohols. Since their collective movement relative to the polymer is quite fluid, these small alcohol molecules permanently adapt their position to the available volume. Beyond butan-1-ol, the large size of the alcohols leads to less flexibility of fluid volume and improve the mechanical stress induced by repulsive force (electrostatic repulsion, typically) on the polymer chains. This effect, increasing with M , compensates the drop of the $E_{int}(A_i - Polym)(i > 4)$ term which is due to the decrease of the interfacial HB attractions. Many reports exist in literature dealing with polymer simulation but a few of them are related with their swelling behavior on the basis of molecular dynamics simulation [48–51]. Polymer mobility is generally described by Langevin dynamics simulation [48], in which the solvent is considered as a continuum with tunable solvent quality (partially or good swelling properties), governed by free energy parameter. Typical response of a polymer in swelling-collapse cycles is obtained through Flory–Huggins (FH) theory and its variants [49]. Most of these models apply on statistical physics to account for chain length-dependent behavior of a single polymer molecule.

Other researchers also worked on prediction of organic solvent permeability through polymer membranes and highlighted its strong dependence on solvent viscosity, pore size and polymer-solvent interaction [50–51]. A main feature of these reports is the strong effort made on polymer membrane construction. They hence computationally monitor swelling and the related pore size. Liu et al. [51] stressed the difficulty to reproduce the subsequent pore size change of the polymer exposed to the considered solvents (methanol, ethanol, acetonitrile and acetone), despite a good trend prediction. They also mentioned, as expected, the main role of solvent-polymer interactions.

4. Conclusions

In this study, the swelling properties of a chemically crosslinked PABu network were investigated at room temperature as function of soaking time. A series of seven linear primary alcohols, from methanol to heptan-1-ol, were considered as solvents. The swelling data of these systems were successfully described by second-order kinetics with exception of heptan-1-ol. In particular, it has been noticed that swelling degree at equilibrium was strongly influenced, but not linearly, by the length of the alkyl chain of the primary alcohols, since it increases from methanol to butan-1-ol reaching a maximum and then decreases slightly. An attempt was made to explain this unusual “butan-1-ol

effect” by discussing solubility parameters using methods developed by Hansen, Fedors, and Gee. Finally, a commercial molecular dynamics software was used to investigate the nature of the interactions of each alcohol with a polymer-like structure simulating the chemically crosslinked PABu network. The study enabled to describe theoretically the experimental swelling data through the definition of a function involving the product of the calculated energy of alcohol-polymer interaction and the molar volume.

Declaration of competing interest

We wish to confirm that there are no known conflicts of interest associated with this publication and there has been no significant financial support for this work that could have influenced its outcome.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the company Wavefunction, Inc. giving us the possibility to evaluate the potential of their software Spartan '16 within the context of this work.

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 Universities of Béchar and Tlemcen in Algeria, the CNRS, and the University of Lille – Sciences and Technologies/France.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114459>.

References

- [1] G.B. McKenna, Soft matter: rubber and networks, Reports on Progress in Physics, 81, IOP Publishing, Bristol, 2018, 2018. Number 6.
- [2] A.K. Nayak, B. Das, Characterization, properties and biomedical applications, in: Kunal Pal, Indranil Banerjee (Eds.), Polymeric Gels 1: Introduction to Polymeric Gels, Woodhead Publishing Series in Biomaterials (Elsevier), Cambridge 2018, pp. 3–27.
- [3] Yoshihito Osada, Alexei Khokhlov (Eds.), Polymer Gels and Networks, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [4] K. Te Nijenhuis, Thermoreversible networks, viscoelastic properties and structure of gels, Adv. Polym. Sci. 130 (1997) 1–252.
- [5] B. Erman, J.E. Mark, Structure and Properties of Rubber-like Networks, Oxford University Press, New York, 1997.
- [6] K. Dusek, Responsive gels: volume transitions I and II, Adv. Polym. Sci. (1993) 109–110.
- [7] G.M.E. Villegas, G.R. Morselli, G. González-Pérez, A.B. Lugão, Enhancement swelling properties of PVGA hydrogel by alternative radiation crosslinking route, Rad. Phys. Chem. 153 (2018) 44–50.
- [8] Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, H. Hongfei, The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers, Rad Phys Chem 58 (2000) 397–400.
- [9] S. Alessi, A. Toscano, G. Pitarresi, C. Dispenza, G. Spadaro, Water diffusion and swelling stresses in ionizing radiation cured epoxy matrices, Polym. Degrad. Stab. 144 (2017) 137–145.
- [10] A. Khoushabi, A. Schmockler, D.P. Pioletti, C. Moser, P.E. Bourban, Photo-polymerization, swelling and mechanical properties of cellulose fibre reinforced poly(ethylene glycol) hydrogels, Compos. Sci. Technol. 119 (2015) 93–99.
- [11] Y. Zhang, F. Zhan, W. Shi, Photopolymerization behavior and properties of highly branched poly(thioether-urethane) acrylates used for UV-curing coatings, Prog. Org. Coat. 71 (2011) 399–405.
- [12] K.T. Nguyen, J.L. West, Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, Biomaterials 23 (2002) 4307–4314.
- [13] P.A. Alaba, N.A. Oladoja, Y.M. Sani, O.B. Ayodele, W. Mohd, W. Daud, Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents, J Environ Chem Eng 6 (2018) 1651–1672.

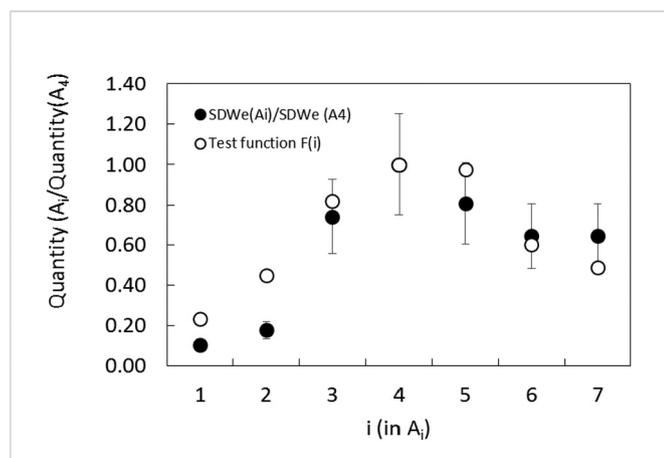


Fig. 10. Dependence of $SDW_e(A_i)$ and $F(i)$ (Eq. (13)) vs i in A_i . All data were normalized to the values related to butan-1-ol (A_4). Error bars are related to SDW_e .

- [14] D. Shan, E. Gerhard, C. Zhang, J.W. Tierney, J. Yang, Polymeric biomaterials for biophotonic applications, *Bioactive Materials* 3 (2018) 434–445.
- [15] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, Polymer-based smart materials by printing technologies: improving application and integration, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 269–283.
- [16] C. Wei, Y. Huang, Q. Liao, Q. Fu, Y. Sun, The kinetics of the polyacrylic superabsorbent polymers swelling in microalgae suspension to concentrate cells density, *Bioresour. Technol.* 249 (2018) 713–719.
- [17] S.X. Zhang, R. Jiang, X.S. Chai, Y. Dai, Determination of the swelling behavior of superabsorbent polymers by a tracer-assisted on-line spectroscopic measurement, *Polym. Test.* 62 (2017) 110–114.
- [18] Y. Liu, H. Zhang, J. Zhang, Y. Zheng, Constitutive modeling for polymer hydrogels: a new perspective and applications to anisotropic hydrogels in free swelling, *Eur J Mech A-Solid* 54 (2015) 171–186.
- [19] M.C. Koetting, J.T. Peters, S.D. Steichen, N.A. Peppas, Stimulus-responsive hydrogels: theory, modern advances, and applications, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 93 (2015) 1–49.
- [20] R.S. Kularatne, H. Kim, J.M. Boothby, T.H. Ware, Liquid crystal elastomer actuators: synthesis, alignment, and applications, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 55 (2017) 395–411.
- [21] S.A. DiPasquale, M.E. Byrne, Controlled architecture for improved macromolecular memory within polymer networks, *Curr. Opin. Biotechnol.* 40 (2016) 170–176.
- [22] L. Peponi, I. Navarro-Baena, J.M. Kenny, Chapter 7: shape memory polymers: properties, synthesis and applications, in: María Rosa Aguilar, Julio San Román (Eds.), *Smart Polymers and Their Applications*, Woodhead Publishing Limited (Elsevier), Cambridge 2014, pp. 204–236.
- [23] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Nanoporous organic polymer networks, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 530–563.
- [24] M. Upadhyay, S. Kumar, R. Adena, H. Vardhan, S.K. Yadav, B. Mishra, Development of biopolymers based interpenetrating polymeric network of capcitabine: a drug delivery vehicle to extend the release of the model drug, *Int. J. Biol. Macromol.* 115 (2018) 907–919.
- [25] I. Neamtu, A.G. Rusu, A. Diaconu, L.E. Nita, A.P. Chiriac, Basic concepts and recent advances in nanogels as carriers for medical applications, *Drug Deliv* 24 (2017) 539–557.
- [26] C. Pohontu, M. Popa, J. Desbrieres, L. Verestiuc, Acrylates and methylcellulose based hydrogels. Synthesis, swelling properties and applications to inclusion and controlled release of bioactive matters, *Cell Chem Technol* 50 (2016) 609–620.
- [27] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 18–23.
- [28] F. Ganji, E. Vashghani-Farahani, Hydrogels in controlled drug delivery systems theoretical description of hydrogel swelling, *Iran. Polym. J.* 18 (2009) 63–88.
- [29] a) T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Swelling behaviour of isotropic poly(*n*-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1–9;
b) B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, Phase behavior of poly(*n*-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate) in nematic liquid crystal E7, *Macromol. Symp.* 273 (2008) 66–72;
c) L. Bedjaoui, N. Berriah, K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, Phase behavior of mixtures of low molecular weight nematic liquid crystals and photochemically crosslinked polyacrylates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 526 (2010) 119–129;
d) T. Bouchaour, Z. Bouberka, B. Dali Youcef, U. Maschke, Kinetic analysis of the swelling behavior of poly(*n*-butylacrylate-1,6-hexanedioldiacrylate) networks in 4-cyano-4'-*n*-pentyl-biphenyl (5CB), *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017), 45452. .
- [30] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [31] a) R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Effect of nematic order coupling on the phase diagrams of side-chain polymer gels with liquid crystal solvent, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 153–157;
b) R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, Swelling equilibria in mixtures of isotropic gels and low molar weight smectic-a liquid crystals, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 295 (2007) 113–122.
- [32] W.H. Ferrell, D.J. Kushner, M.A. Hickner, Investigation of polymer-solvent interactions in poly(styrene sulfonate) thin films, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 55 (2017) 1365–1372.
- [33] C.M. Hansen, The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers and resins, *J. Paint Technol* 39 (1967) 104–117.
- [34] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second edition CRC press, Boca Raton, 2007.
- [35] C.M. Hansen, The universality of the solubility parameter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 2–11.
- [36] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym Engin Sci* 14 (1974) 147–154.
- [37] J.H. Hildebrand, R.L. Scott, Solutions of nonelectrolytes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1 (1950) 75–92.
- [38] J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *Regular Solutions*. Eaglewood Cliffs, Prentice Hall, New York, 1962.
- [39] a) G. Gee, Interaction between rubber and liquid. IV. Factors governing the absorption of oil by rubber, *Trans Inst Rubber Ind* 18 (1943) 266–281;
b) G. Gee, The interaction between rubber and liquids. II. The thermodynamical basis of the swelling and solution of rubber, *Trans. Faraday Soc.* 38 (1942) 276–282.
- [40] a) A.F.M. Barton, *CRC Handbook of Polymer-liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC press, Boca Raton, 1990;
b) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 99th edition, CRC press, Boca Raton, 2018.
- [41] A.A. Tager, L.K. Kolmakova, The solubility parameter, methods for its determination and its relationship with the solubility of polymers, *Polym Sci USSR* 22 (1981) 533–549.
- [42] J. Lara, F. Zimmermann, D. Drolet, C.M. Hansen, A. Chollot, N. Monta, The use of the Hansen solubility parameters in the selection of protective polymeric materials resistant to chemicals, *Int J Curr Res* 9 (2017) 47860–47867.
- [43] T. Brandt Nielsen, C.M. Hansen, Elastomer swelling and Hansen solubility parameters, *Polym. Test.* 24 (2005) 1054–1061.
- [44] J.A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313.
- [45] C.M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameters and Solvent Diffusion Coefficient*, PhD Thesis Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [46] F. Gharagheizi, New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 31–36.
- [47] G.C. Vebber, P. Pranke, C.N. Pereira, Calculating Hansen solubility parameters of polymers with genetic algorithms, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2013) 1–12.
- [48] S. Kwon, B.J. Sung, Effects of solvent quality and nonequilibrium conformations on polymer translocation, *J. Chem. Phys.* 149 (2018), 244907. .
- [49] D. Mukherji, C.M. Marques, T. Stuehn, K. Kremer, Depleted depletion drives polymer swelling in poor solvent mixtures, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1374.
- [50] Q. Shi, K. Zhang, R. Lu, J.W. Jiang, Water desalination and biofuel dehydration through a thin membrane of polymer of intrinsic microporosity: atomistic simulation study, *J Membrane Sci* 545 (2018) 49–56.
- [51] J. Liu, Q. Xu, J. Jiang, A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes, *J Membrane Sci* 573 (2019) 639–646.

Résumé : Le présent travail traite l'analyse du comportement du gonflement des systèmes composés d'alcools et le poly (prop-2-énoate de butyle) réticulé photo-chimiquement (RPABu). Pour cela, des mélanges réactifs composés de monomères monofonctionnel (n-ABu) et difonctionnel (1-prop-2-énoxyhexyl prop-2-énoate) ainsi qu'un standard le photo-initiateur Darocur 1173 ont été exposés à une irradiation ultra-violet visible (UV-vis) pour induire une polymérisation par réticulation radicalaire. Les études expérimentales de gonflement des réseaux RPABu optiquement transparents obtenus dans le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, le propan-2-ol, le butan-1-ol, le butan-2-ol, le pentan-1-ol, l'hexan-1-ol et l'heptan-1- ont été réalisées par la méthode gravimétrique et aussi sous microscope dans le cas des films. Parmi les différents modèles disponibles pour modéliser la cinétique de gonflement de ces systèmes RPABu-alcool, l'approche du second ordre s'est avérée bien en accord avec les données expérimentales. Par ailleurs il a été noté que le taux de gonflement augmente avec la chaîne des alcools primaires pour atteindre son maximum correspondant à celui du butan-1-ol et diminuer par la suite ce qui a permis la détermination du paramètre de solubilité de RPABu en utilisant la méthode de Gee. En revanche pour comprendre ce comportement inhabituel, des paramètres de solubilité polymère-solvant ont été considérés mais ils n'ont pas montré un maximum de gonflement détecté dans le cas du butan-1-ol. Pour cela une simulation moléculaire réalisée sur des systèmes modèles composés d'un ensemble linéaire de molécules d'alcools primaires et d'un réseau RPABu répliqué a révélé que leur énergie d'interaction mutuelle multipliée par la masse molaire de l'alcool montre une tendance très similaire à celle du gonflement observé. D'autres études complémentaires ont été menées pour la compréhension des interactions polymère-solvant telles l'exploitation des résultats de gonflement et de dégonflement par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Abstract : This work deals with the analysis of the swelling behavior of systems composed of alcohols and photochemically crosslinked poly (2-prop-butyleneoate) (RPABu). For this, reactive mixtures composed of monofunctional (n-ABu) and difunctional (1-prop-2-enoyloxyhexyl prop-2-enoate) monomers as well as a standard Darocur 1173 photo-initiators were exposed to visible ultraviolet irradiation. (UV-vis) to induce polymerization by radical crosslinking. Experimental swelling studies of optically transparent RPABu networks obtained in methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol were carried out by gravimetric method and under microscope for the films. Among the different models available to rationalize the swelling kinetics of these RPABu-alcohol systems, the second-order approach has been found to be in good agreement with the experimental data. Furthermore, it was noted that the swelling degree increases with the chain of primary alcohols reaching its maximum corresponding to butan-1-ol and subsequently decreases allowing the determination of the solubility parameter of RPABu by Gee's method. On the other hand, to understand this unusual behavior, polymer-solvent solubility parameters were considered but they did not show a maximum swelling detected in the case of butan-1-ol. For this, a molecular simulations performed on model systems composed of a linear set of primary alcohol molecules and a replicated RPABu network revealed that their mutual interaction energy multiplied by the molar mass of the alcohol shows a very trend similar to that of the swelling observed. Other complementary studies have been carried out to understand polymer-solvent interactions such as the exploitation of swelling and deswelling results by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and thermogravimetric analysis (ATG).

ملخص:

يتناول هذا العمل تحليل سلوك الانتفاخ الأنظمة المكونة من الكحوليات و بولي أبو (RPABu) المتشابك ضوئياً، لهذا تم تعريف المخاليط التفاعلية المكونة من منومرات أحادية الوظيفة (nABu) و منومرات ثنائية الوظيفة (1-prop-2-enoyloxyhexyl prop-2-enoate) بالإضافة إلى مصور ضوئي (Darocur1173) للحث على البلمرة عن طريق التشابك الجذري تحت غشعاع تحت البنفسجية (UV-Visible). ان دراسة الانتفاخ بولي أبو (RPABu) في الكحوليات الميثانول، والإيثانول، والبروبان-1-أول، والبروبان-2-أول، والبيوتان-1-أول، والبيوتان-2-أول، والبنتان، هكزان-1-أول، هبتان-1-أول، تمت عن طريقة الوزنها و تحت المجهر في حالة الأفلام. وجد أن نهج الدرجة الثانية يتوافق جيداً مع البيانات التجريبية. علاوة على ذلك، لوحظ أن معدل الانتفاخ يزداد مع زيادة سلسلة الكحوليات الأولية للوصول إلى الحد الأقصى الذي يقابل تلك الموجودة في البيوتان-1-أول، ثم ينخفض مما سمح بتحديد معامل الذوبان لـ (RPABu) باستخدام طريقة جي. من ناحية أخرى، لفهم هذا السلوك غير العادي، تم النظر في معلمات قابلية الذوبان في مذيب البوليمر لكنها لم تظهر أقصى انتفاخ تم اكتشافه في حالة البيوتان-1-أول. لهذا الغرض، كشفت محاكاة جزيئية أجريت على أنظمة نموذجية تتألف من مجموعة خطية من جزيئات الكحول الأولية وشبكة (RPABu) مكررة أن طاقة التفاعل المتبادل مضرورية في الكتلة المولية للكحول تظهر ميلاً تشبه إلى حد بعيد التورم الملحوظ. تم إجراء دراسات تكميلية أخرى لفهم تفاعلات مذيب البوليمر مثل استغلال نتائج التورم والانكماش بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR-ATR) الحراري الوزني (ATG).



Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: Experimental and modeling aspects

Sofiane Bedjaoui^{a,b,c}, Lamia Bedjaoui^b, Mohammed El Amine Benbekeda^{a,b}, Frédéric Dubois^d, Dounya Merah^b, Philippe Supiot^a, Corinne Foissac^a, Ulrich Maschke^{a,*}

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

^b Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen (UABB), BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^c Département Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université Tahri Mohammed de Béchar (UTMB), BP 417, 08000 Béchar, Algeria

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 September 2019

Received in revised form 21 September 2020

Accepted 27 September 2020

Available online 02 October 2020

Keywords:

Polyacrylate network

Crosslinking

Swelling

Linear primary alcohols

Solubility parameters

Molecular simulation

ABSTRACT

The present investigation focuses on analysis of swelling behavior of systems composed of linear primary alcohols and photo-chemically crosslinked poly (butyl prop-2-enoate) (PABu). For this purpose, reactive blends composed of monofunctional (n-ABu) and difunctional (1-prop-2-enoyloxyhexyl prop-2-enoate) monomers as well as a standard photoinitiator were exposed to ultraviolet-visible (UV-vis) irradiation to induce free radical crosslinking polymerization. Experimental swelling studies of the obtained optically transparent PABu networks in methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol were performed by gravimetric sorption measurements. Among the various models available to rationalize the swelling kinetics of these PABu-alcohol systems, the second order approach was found to agree well with the experimental data. In particular it was observed that swelling properties strongly depend on the length of the linear alkyl chain of the primary alcohols. Swelling of PABu network at equilibrium increases from methanol to butan-1-ol where it reaches a maximum and subsequently decreases from butan-1-ol to heptan-1-ol. To understand this unusual behavior, polymer-solvent solubility parameters were considered, which could not account for the swelling maximum detected in the case of butan-1-ol. Molecular simulations performed on model systems composed of a linear primary alcohol molecule set and a reproduced PABu network revealed that their mutual interaction energy times the molar mass of the alcohol show a trend very similar to that of the observed swelling behavior.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer gels represent slightly three-dimensional crosslinked networks capable of absorbing and retaining large amounts of solvent while remaining insoluble in solutions [1–6]. The solvent content in a polymer gel may be very high, reaching 100 times or more the polymer weight depending on its affinity with the network. Such gels may be formed by various techniques; however one of the most common synthetic methods is the free radical crosslinking polymerization of reactive monomers in the presence of a crosslinking agent [7–10]. The polymer gel exhibits solid-like properties due to the network formed by the crosslinking reaction, or more like elastic solids in the sense that there exists a remembered reference configuration to which the gel returns after being deformed for a long time. The most characteristic property of polymeric gel is that it swells in the presence of a solvent and shrinks in its absence. The knowledge of swelling properties of polymer networks in solvents is of significant importance for various applications

such as thin polymer films [11,12], adsorption of chemical materials [13], biophotonics [14] and printing [15], superabsorbent polymers and hydrogels [16–19], actuators [20], memory shaped polymers [21,22], porous organic material [23] and gel-based drug delivery systems [24–28]. Predominantly, hydrophilicity/hydrophobicity as well as the nature of polymer chains and solvent, sample preparation, crosslinking density and temperature control the swelling extent.

In the framework of our research, T. Bouchaour et al. [29] established phase diagrams for chemically crosslinked polymer networks swollen in isotropic organic solvents like propan-2-one, cyclohexane, methanol, oxolane, and toluene. It was found that the uptake of methanol was very low, whereas the swelling degree for oxolane and toluene reached maximum values at room temperature and also, Flory–Huggins interaction parameters [30] were deduced from this analysis. Vendamme et al. [31] investigated swelling characteristics of polymer networks exhibiting different crosslinking degrees in nematic and smectic liquid crystalline solvents. More recently, comparison of the swelling effect with different organic solvents was reported by Ferrell et al. [32].

In this report, swelling properties of a photochemically crosslinked polymer network in linear primary alcohols were investigated. Because

* Corresponding author.

E-mail address: ulrich.maschke@univ-lille.fr (U. Maschke).

of its high optical transparency, toughness, light resistance, stability and chemical inertness, crosslinked Poly (butyl prop-2-enoate) (PABu) was chosen as model system to investigate the effect of alkyl chain length of low molar weight mono-alcohols on the swelling behavior of the network.

The first part of this research was dedicated to perform swelling measurements of photopolymerized crosslinked PABu networks in primary alcohols i.e. methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol and heptan-1-ol. In the second part, the swelling kinetics of these polymer/solvent systems were analyzed. In particular, an attempt was made to rationalize equilibrium swelling data on the basis of solubility parameters evaluated from Hansen [33–35] and Fedors [36] models, and the corresponding results were discussed accordingly. Finally molecular simulations were carried out to investigate the role of intermolecular interactions of the examined polymer network/alcohol systems.

2. Experimental

2.1. Materials

The monofunctional butyl prop-2-enoate (ABu) monomer was obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). The crosslinking agent, 6-prop-2-enoxyloxyhexyl prop-2-enoate, called HDDA, was supplied by Cray Valley (France). To initiate the free radical photopolymerization/crosslinking reactions, 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-1-one, known as Darocur 1173, supplied by BASF, was used. Various organic solvents (see Table S1 (Supplementary material) for the list of the solvents) including linear primary alcohols were purchased from Sigma Aldrich (p.a. grade solvents). All these reagents were used as received (Fig. 1).

2.2. Sample preparation

A model system consisting of a photochemically crosslinked polymer network was prepared by UV-vis irradiation of an initial solution of the reactive monomers Abu and HDDA, and Darocur 1173 in the following weight percentages 99.0, 0.5, and 0.5 wt-%, respectively. The solution was stirred mechanically for 24 h before it was poured into Teflon moulds to obtain discs having a diameter of 3 cm. The irradiation process was carried out under nitrogen atmosphere using UV Philips TL08 lamps exhibiting a wavelength of $\lambda = 365$ nm and an intensity $I_0 =$

1.5 mW cm^{-2} . The exposure time was fixed at 15 min to achieve a complete conversion of monomers and the obtained crosslinked polymers were optically transparent.

2.3. Swelling investigation

The swelling degree of the obtained crosslinked PABu network samples in each organic solvent was measured gravimetrically at a constant temperature of 25 °C. The dried samples were immersed in an appropriate container filled with excess of solvent, and the swelling kinetics was followed every 5 min for a period of 1 h, then every 30 min for 2 h, and finally every hour for several days (except during night time), upon reaching equilibrium swelling states. The sample was then removed from the container and weighted after removal of excess solvent on the surface. The swelling degree by weight, denoted *SDW*, can thus be calculated by the following equation:

$$SDW(t) = \frac{w(t) - w_0}{w_0} \quad (1)$$

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 soaking time t .

3. Results and discussion

3.1. Swelling study

The swelling properties of photochemically crosslinked PABu networks were investigated by isothermal gravimetric sorption measurements. For example, Fig. 2 shows representative photographs of a disc shaped PABu sample in dry state and after immersion in excess heptan-1-ol for different soaking periods. Relatively slow solvent uptake was observed, and the equilibrium state was reached only after a period of several tenths of hours. The sample swollen in heptan-1-ol was optically transparent and quite larger than the network soaked in methanol.

Fig. 3 represents the solvent uptake in terms of *SDW* of chemically crosslinked PABu network samples, as function of soaking time in linear primary alcohols, by varying their alkyl chain lengths from methanol to heptan-1-ol. It should be mentioned that increasing the alkyl chain length of the alcohols promotes swelling considerably since at equilibrium methanol exhibits $SDW = 0.35$ and for heptan-1-ol $SDW = 2.26$. Interestingly SDW of butan-1-ol reached 3.25 at equilibrium and further increase of the alkyl chain length leads to a decrease of SDW which becomes then constant. This investigation could not be carried out for heavy alcohols beyond heptan-1-ol since they present a solid state at 25 °C.

3.2. Swelling data analysis

The experimental swelling data from Fig. 3 can be described applying a second-order swelling kinetics equation:

$$\frac{dSDW}{dt} = k(SDW_e - SDW)^2 \quad (2)$$

where SDW_e represents the swelling degree by weight at equilibrium and k stands for the swelling rate coefficient. Integration of Eq. (2) leads to:

$$\frac{1}{SDW_e - SDW} - \frac{1}{SDW_e} = k t \quad (3)$$

Further linearization gives Eq. (4):

$$\frac{t}{SDW} = A t + B \quad (4)$$

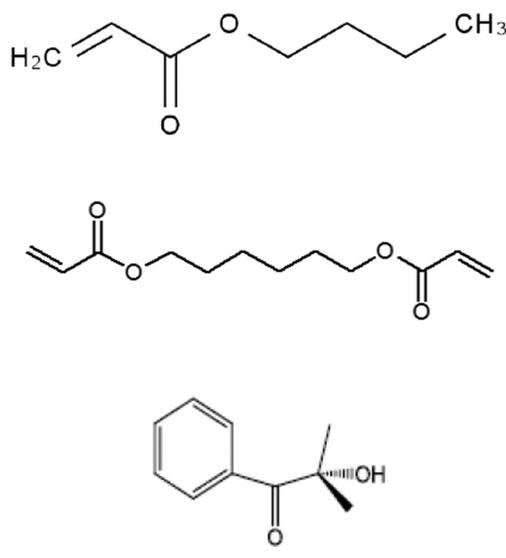


Fig. 1. Chemical structures of (a) butyl prop-2-enoate (ABu), (b) 6-prop-2-enoxyloxyhexyl prop-2-enoate (HDDA), (c) 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur 1173).

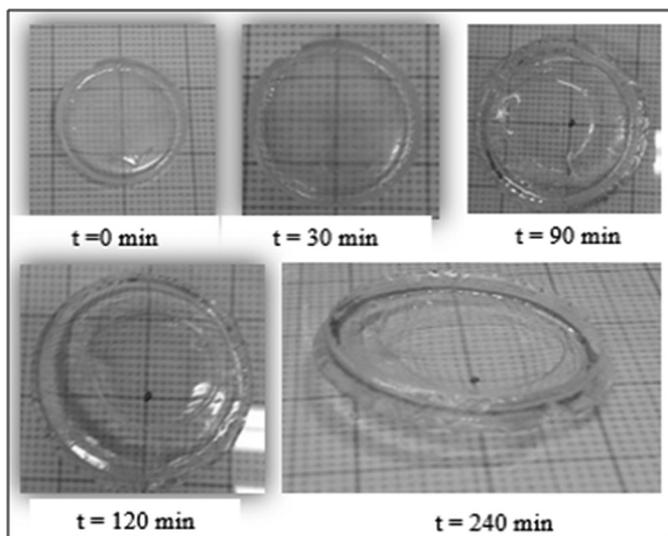


Fig. 2. Photographs of chemically crosslinked PABu network samples at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dried state and as function of soaking time in heptan-1-ol.

The constant $A = 1/SDW_e$ represents the normalized inverse equilibrium swelling degree of the sample for a given solvent and $B = 1/(dSDW/dt)_0 = 1/(kSDW_e^2)$ is the reciprocal of the initial swelling rate of the PABu network. Eq. (4) allows thus to determine k and SDW_e . Fig. 4a and b show the swelling data from Fig. 3 by applying Eq. (4) for methanol, ethanol, propan-1-ol, and butan-1-ol, pentan-1-ol, and hexan-1-ol, respectively. Fig. 4a and b reveal that the swelling curves could be fitted by linear regression analysis according to Eq. (4). Initial swelling rates and the values of maximum swelling were calculated from A and B coefficients. All corresponding data were gathered in Table S2. It should be mentioned that the correlation coefficient (R^2) regularly decreases from 1 for methanol to 0.980 for hexan-1-ol, by increasing the aliphatic chain length of the primary alcohol.

As a result, heptan-1-ol, which was evaluated as well, was not included here since its corresponding data could not be fitted by Eq. (4). Fig. 5 represents SDW_e and k values deduced from data of Fig. 4a and b.

As expected from Fig. 3, SDW_e presents an unusual maximum for butan-1-ol. Beyond this confirmation, Fig. 5 also indicates that the rate coefficient of swelling k decreases from methanol to butan-1-ol and remains then constant up to hexan-1-ol, revealing that swelling kinetics become slower for larger alcohols beyond butan-1-ol. One can hence

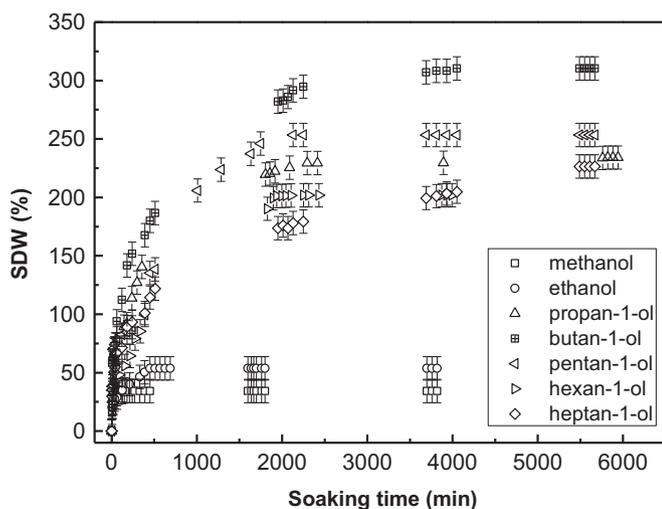


Fig. 3. Swelling behavior of chemically crosslinked PABu network samples as function of soaking time for different linear primary alcohols at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

conclude from both data types of Fig. 5 that both methanol and ethanol quickly enter the polymer network but poorly constrain the polymer once facing its internal surface. This scheme changes completely when considering propan-1-ol and other larger alcohol molecules.

3.3. Solubility parameters

An attempt was made to understand the unusual "butan-1-ol effect" through consideration of solvent and polymer solubility parameters. The solubility parameter established by Hildebrand [37–38] is defined as the square root of the vaporization energy per unit volume of the material under consideration and is given by the δ symbol. In a binary polymer/solvent system, mixing enthalpy will decrease if the difference between the corresponding solubility parameters becomes small, so that mutual miscibility will be favored. Hildebrand concluded that the quantity $(\delta_{\text{Polymer}} - \delta_{\text{Solvent}})^2$ governs solubility effects, and should be as small as possible to reach good solubility of a polymer in a solvent. Hansen [33–35] introduced splitting of this "global" parameter into three main components: London dispersion δ_D , Keesom polarity forces δ_P (between permanent dipoles), and hydrogen bonding forces δ_H . The cohesive energy is then divided into three parts, corresponding to the three types of interaction forces, and the solubility parameter represents the square root of the sum of the squares of δ_D , δ_P and δ_H . Table S3 gathers the calculated Hansen solubility parameters (HSP) and their components for the primary alcohols and linear PABu.

Fedors model [36] is known as an incremental group contribution method where each of these groups possesses their own properties (molar volume (V_i), molar cohesive energy (e_i), etc.). For the calculation of the solubility parameter, Fedors model assumes additivity of e_i and V_i , separately, and leads to the following relationship:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum e_i}{\sum V_i}} \quad (5)$$

Solubility parameters were calculated using Fedors method and the results are shown in Table S3. It should be pointed out that the calculated $(\delta_{\text{Polymer}} - \delta_{\text{Solvent}})^2$ parameter decreases regularly with the alkyl chain length of the primary alcohols, i.e. it goes from 116.6 J cm^{-3} for methanol to 2.9 J cm^{-3} for heptan-1-ol (HSP, [33–35]), and from 84.7 to 5.3 J cm^{-3} using Fedors method [36] applied to the solubility parameter of the linear polymer ($\delta_{\text{Polymer}} = \delta_{\text{PABu}}^*$). According to these calculations, heptan-1-ol would be the best solvent for the considered PABu polymer, but this is not what experiments are telling us, as it will be seen later.

Gee [39] made the assumption that the solubility parameters of polymer and solvent will not differ very much when polymer-solvent interactions and polymer swelling are maximal. The dependence of the swelling degree at equilibrium on the δ_{Solvent} value can thus be expressed by a curve with a maximum at $\delta_{\text{Solvent}} = \delta_{\text{Polymer}}$ coordinate. This approach is considered presently for the cross-linked PABu network. The Swelling Degree by Volume at equilibrium, denoted SDV_e , is related to SDW_e by:

$$SDV_e = 1 + SDW_e \frac{\rho_{\text{PABu}}}{\rho_{\text{solvent}}} \quad (6)$$

where the solvent density values, ρ_{solvent} , are given in Table S4 and that of the polymer was taken as $\rho_{\text{PABu}} = 1.087\text{ g cm}^{-3}$ [40]. Gee developed the following relationship for the polymer network assuming volume additivity

$$SDV_e = SDV_{e, \text{max}} \exp\left(-\alpha SDV_e (\delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{PABu}})^2\right) \quad (7a)$$

where $SDV_{e, \text{max}}$ stands for SDV_e at the maximum of the curve of Fig. 6a, α represents an empirical coefficient, and δ_{PABu} denotes the solubility parameter of the elaborated crosslinked PABu polymer. The experimental

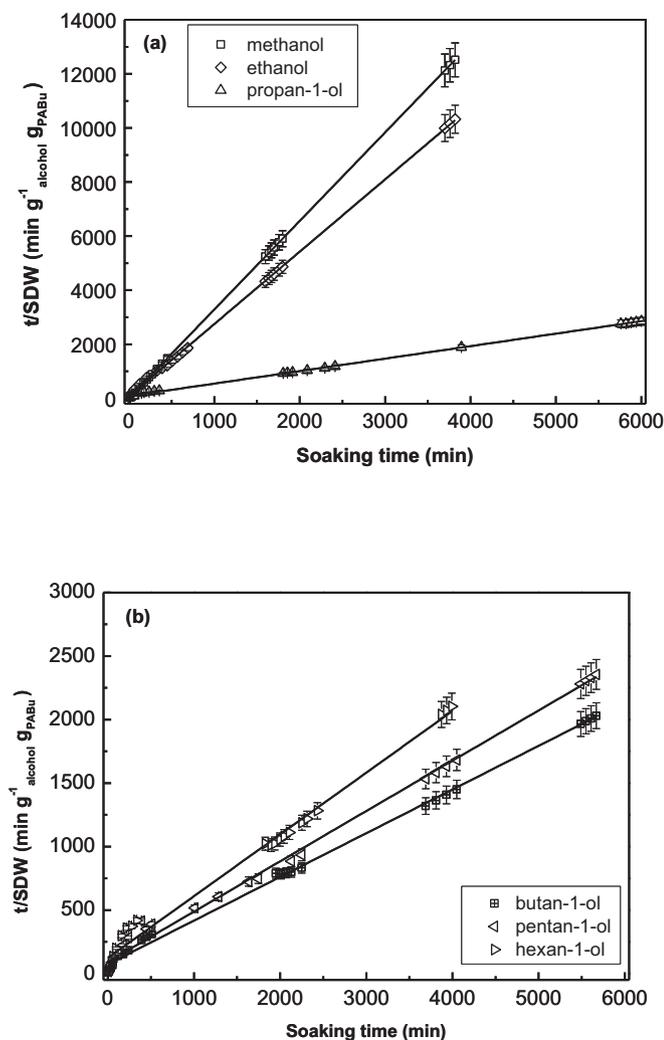


Fig. 4. Variation of t/SDW as a function of soaking time according to Eq. (4) for chemically crosslinked PABu networks in the case of a) methanol, ethanol, and propan-1-ol; b) butan-1-ol, pentan-1-ol, and hexan-1-ol.

SDW_e data can be rationalized applying Gee's model (Eq. (7a)), as well as by the approach of Tager and Kolmakova [41]. The latter can be described by Eq. (7b):

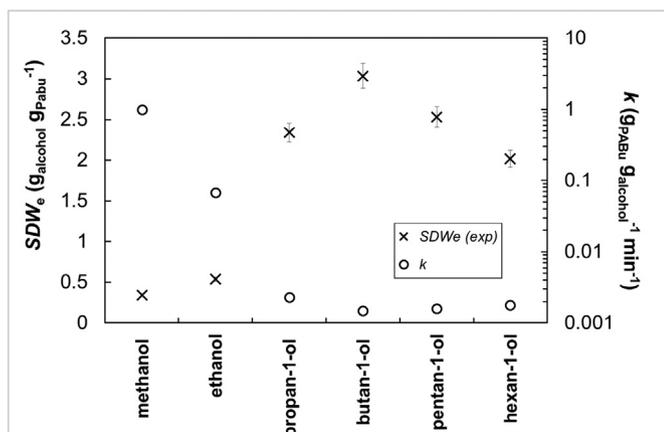


Fig. 5. Swelling parameters of chemically crosslinked PABu networks in linear primary alcohols, from data processing using Eq. (4).

$$SDV_e = SDV_{e, max} \exp\left(-\frac{V_m}{RT} (\delta_{solvent} - \delta_{PABu})^2\right) \quad (7b)$$

Fig. 6a shows the results of this comparison considering calculated averaged Hansen and Fedors solubility parameters of alcohols. The experimental data from propan-1-ol to hexan-1-ol are fairly well fitted by Gee's model whereas only a poor approximation between experimental results and the model of Tager and Kolmakova was observed. Linearization of Eq. (7a) yields:

$$\left[SDV_e^{-1} \ln\left(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e}\right)\right]^{1/2} = \alpha^{1/2} (\delta_{solvent} - \delta_{PABu}) \quad (8)$$

Plotting of $[SDV_e^{-1} \ln(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e})]^{1/2} = f(\delta_{solvent})$, according to Eq. (8) (Fig. 6b), allow to evaluate the linearity of the curve and the corresponding abscissa range. The value of δ_{PABu} , representing the total solubility parameter of the crosslinked PABu network, was determined as $23.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ at the intercept of the linear fit curve with the abscissa axis, as expected from analysis of Fig. 6a. A value of $0.18 \text{ cm}^3 \text{ J}^{-1}$ for the $\alpha^{1/2}$ coefficient was obtained from linear regression analysis. Graphical evaluation of the dependence of $[SDV_e^{-1} \ln(\frac{SDV_{e, max}}{SDV_e})]^{1/2}$ on $\delta_{solvent}$ was carried out for each individual component, i.e. $\delta_{D, solvent}$ (Fig. S1a), $\delta_{P, solvent}$ (Fig. S1b), and $\delta_{H, solvent}$ (Fig. S1c). A quasi-linear trend could be observed on each graph for primary alcohols in the range from propan-1-ol to hexan-1-ol. The corresponding x-intercepts allowed to deduce the individual components of the crosslinked polymer, i.e. $\delta_{D, PABu} = 16.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_{P, PABu} = 5.7 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ and $\delta_{H, PABu} = 15.8 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (see also Table S3). Using these data, the total solubility parameter of the crosslinked PABu was recalculated as $\delta_{PABu} = 23.2 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. The strong increase of δ_{PABu} compared to δ_{PABu}^* mainly comes from the increase of the H component of the crosslinked polymer.

The δ_{PABu} value deduced from Fig. 6b significantly deviates from the calculated values from Hansen and Fedors models. Indeed, considering a linear structure of PABu, calculation of HSP gives $\delta_{PABu}^* = 18.8 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (Table S3), whereas Fedors method yields $\delta_{PABu}^* = 19.0 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ (Table S4).

Charles M. Hansen and coworkers published several papers on measuring the solubility parameters of swollen materials [34,42–43]. Following these reports, the HSP for the crosslinked PABu were experimentally determined from equilibrium swelling data of a set of 24 organic solvents (including the primary alcohols considered here), covering a wide range of known partial solubility parameters. A computer program (MATLAB software) allowed calculating partial solubility parameters of the crosslinked PABu in the three-dimensional space, applying an optimization procedure based on the Nelder-Mead algorithm [44–46]. The program results in the formation of a solubility sphere which contains a maximum of good swelling solvents i ($s(i) = 1$) ($s = \text{score}$) and a minimum of partially swelling solvents ($s(i) = 0$) (see Table S1 for details). The centre coordinates of this sphere represent three-dimensional HSP of the crosslinked PABu (dispersion (δ_{dp}), polar (δ_{pp}) and hydrogen-bond (δ_{hp}) forces); its radius R_0 was minimized using the "size factor" proposed by Vebber et al. [47]. These four parameters were the targets of the optimization procedure. For each solvent i , whose HSP parameters are $\delta_d(i)$, $\delta_p(i)$ and $\delta_h(i)$, the parameter $R_a(i) = \sqrt{(\delta_{dp} - \delta_d(i))^2 + (\delta_{pp} - \delta_p(i))^2 + (\delta_{hp} - \delta_h(i))^2}$ was compared to R_0 , and a parameter $A(i)$ was defined: if $R_a(i) < R_0$ and $s(i) = 1$ or if $R_a(i) > R_0$ and $s(i) = 0$, then $A(i) = 1$, else $A(i) = e^{-|R_a(i) - R_0|}$. The

objective of the optimization procedure was to minimize the error $r = 1$

$-\left(\prod_{R_0}^{A(i)}\right)^{1/n} = 1 - \frac{A}{R_0^{1/n}}$, where n represents the number of solvents. The following results were obtained from the optimization procedure: $\delta_{PABu} = 23.07 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_d = 20.12 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, $\delta_p = 9.29$

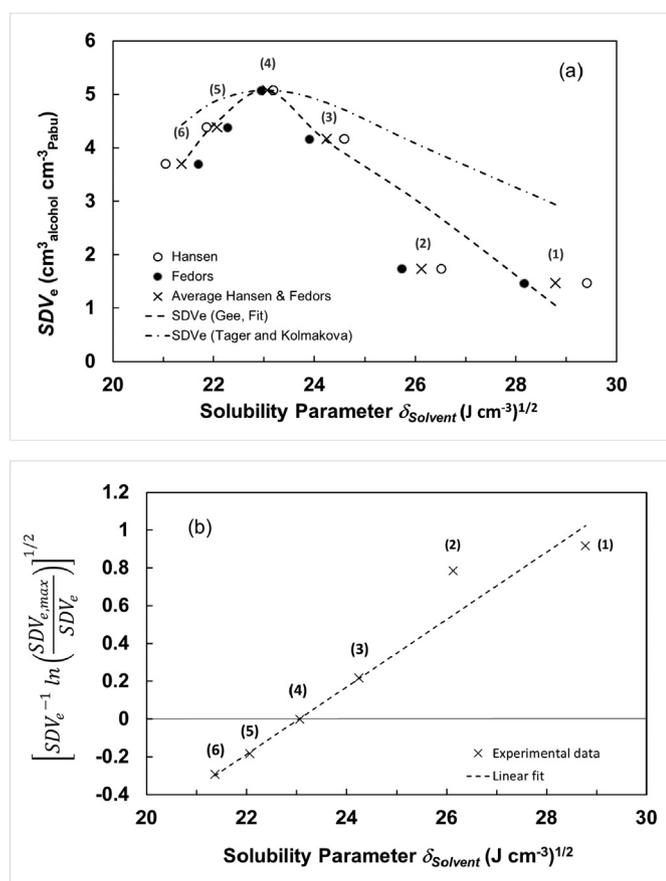


Fig. 6. a) SDV_e data of the chemically crosslinked PABu networks from fitting procedures applying models from Gee as well as from Tager and Kolmakova. b) Plot of $\left[SDV_e^{-1} \ln\left(\frac{SDV_{e,max}}{SDV_e}\right)\right]^{1/2}$ (Eq. (8)) as function of calculated solubility parameters of the primary alcohols according to Gee's model. 1: methanol, 2: ethanol, 3: propan-1-ol, 4: butan-1-ol, 5: pentan-1-ol, 6: hexan-1-ol, 7: heptan-1-ol. According to an estimation of 5% error of the SDV_e values, the size of error bars remained smaller than that of the symbols representing the experimental data points.

$(\text{J cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_h = 6.41 (\text{J cm}^{-3})^{1/2}$, $R_0 = 13.0$, $A = 0.886$. Interestingly, the value of the total solubility parameter of the crosslinked PABu determined by using swelling data from 24 organic solvents was found to be close to that obtained for the primary alcohols applying Eq. (8).

An attempt was made to correlate the swelling data with the three individual component differences of solubility parameters. Fig. S2 presents the percent swelling results (SDW_e) as function of the Hansen RED (Relative Energy Difference) numbers, which are given by $RED = R_a(i)/R_0$ (see Table S1). In this approach, RED numbers were calculated for each pair of solvent and crosslinked PABu. A quite good correlation was found between swelling data and RED numbers. As expected, when R_a becomes smaller than the interaction radius R_0 , the swelling ratio increases. On the other hand, when R_a exceeds R_0 , the swelling ratio decreases. Fig. S2 shows that solvents exhibiting RED numbers roughly below 1.1 present high degrees of swelling (classified as good swelling solvents), whereas solvents with RED numbers roughly above 1.1 give low degrees of swelling (classified as partially swelling solvents).

Fig. S2 also reveals that the good correlation between swelling data and RED numbers remains also valid for the primary alcohols, which are presented in red colour in this figure. Especially 1-butan-ol fits well within the range of data points of the surrounding other organic solvents.

Clearly the above discussed relationships based on the polymer-solvent solubility parameters cannot explain the unexpected swelling of butan-1-ol. Gee pointed out that departures from conformity are

attributable to imperfection of the theory of regular solutions [39], which does not take into account specific interactions.

3.4. Alcohol-polymer interaction modeling

In this section, modeling of polymer-alcohol interactions was performed in an attempt to better understand the experimental results given in Fig. 3. With this aim, a commercial molecular modeling software (Spartan '16, Wavefunction Inc.) was implemented to illustrate the presence of interactions between linear primary alcohols (denoted, for modeling purpose, A_n , $n = 1 \dots 7$; starting from methanol ($n = 1$) to heptan-1-ol ($n = 7$)) and molecular arrangement simulating the crosslinked PABu network. To setup the solver, the equilibrium geometry option was considered with use of density function (ω D97X-D/6-31G*) which enable energy minimizing of large molecules. The molecules were assumed to be isolated from each other in order to focus on specific interactions between polymer and alcohols. No conformer distribution was used despite the fact that it may have improved the results, but it reveals to be too much time consuming. The energy minimization procedure was hence based on electrostatic repulsion/attraction forces, deformation of transient bonds, and return to equilibrium of the system. The crosslinked PABu-like structure was constructed on the basis of 2 linear chains of 8 Abu monomers crosslinked through 2 HDDA bridges at $\frac{1}{4}$ th and $\frac{3}{4}$ th of their respective lengths. A schematic illustration of the crosslinked PABu structure is given in Fig. 7. Two independent but similar polymer blocs like that shown in Fig. 7 were considered in order to account for their mutual influence resulting from the interaction with alcohols.

The shape shown in Fig. 7 was of course modified by the energy minimization due to the rearrangements. The result is not shown here since the 3D shape of the two optimized blocs does not provide useful information. Data related to the value of the minimized energy of the considered molecular arrangement ($E(\text{Polym}) = 446.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) were obtained as main output from this process. In a second step, the individual minimum energy was calculated for each alcohol molecule (denoted $\epsilon(A_i)$, $i = 1 \dots 7$), but also that of a set of ten identical alcohol molecules (denoted $E(10A_i)$, $i = 1 \dots 7$) in order to get the average energy per alcohol molecule related to their mutual interaction (mainly "hydrogen bond" (HB) interactions (H...HO-C-, water-like)) and dipole-dipole (van der Waals (vdW)) interactions, denoted $\epsilon_{\text{int}}(A_i-A_i)$, $i = 1 \dots 7$. The latter can be expressed by the following equation:

$$\epsilon_{\text{int}}(A_i-A_i) = (E(10A_i) - 10 \cdot \epsilon(A_i)) \cdot (10 - N(\text{isol.}A_i)) / 10 \quad i = 1 \dots 7 \quad (9)$$

where $N(\text{isol.}A_i)$ represents the number of isolated (HB interaction-free) alcohol molecules. The "HB interaction-free" state is related to the background energy of the alcohol outside the polymer region, and does not contribute to the interaction term. Eq. (9) takes into account the molecules effectively participating to HB interactions. The obtained energy values were gathered in Table S5. The number of $A_i - A_i$ interactions ($N(A_i - A_i)$) taking place in the pure alcohol system and deduced from resulting 3D image analysis were determined, as well as those of the interaction-free molecules ($N(\text{isol.}A_i)$). As a result, the interaction energy term of the pure solvent system $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s$ exhibits a maximum like $N(\text{isol.}A_i)$ while $N(A_i - A_i)$ shows a minimum for butan-1-ol case. This statement ascribes for the balance between the attractive forces due to HB interactions which are very strong for methanol and ethanol, and mutual attraction via vdW interactions playing a main role for hexan-1-ol and heptan-1-ol molecules. Compared to the other alcohols considered here, butan-1-ol seems to gather overlapping of both effects, leading to the smallest attraction and subsequently to the highest number of isolated molecules. Note that contributions from HB and vdW interactions in the $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s$ term were not discriminated. Thereafter, the crosslinked PABu structure was put together with the set of ten identical alcohol molecules (only one polymer bloc is in fact "mixed" with the alcohol molecules), and energy minimization

was achieved again. The resulting energy term was designated $E(\text{Polym} + 10A_i)$, $i = 1 \dots 7$, and the corresponding values are given in Table S6. It is then possible to provide the energy of the overall interactions (denoted $E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p}$ ($s-p$: solvent-polymer system), as the summation of the $A_i - A_i$ component but also that of $A_i - \text{Polym}$ by the following relation:

$$E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p} = E(\text{Polym} + 10A_i) - E(\text{Polym}) - 10 \cdot \varepsilon(A_i) \quad i = 1 \dots 7 \quad (10)$$

This set of calculated energy values must be completed by the information about nature and number of hydrogen bonds by making a difference between $\text{H} \dots \text{HO}-\text{C}$ contributions, related to $A_i - A_i$ interactions, ($N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$), and both $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ (ketone groups) and $\text{H} \dots \text{O} <$ (ether groups) contributions, which correspond to $A_i - \text{Polym}$ interactions ($N(A_i - \text{Polym})$). The corresponding data are given in Table S6. The values of $E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p}$ obtained from Eq. (10) and listed for each alcohol in Table S6 can then be exploited to share the $A_i - A_i$ from $A_i - \text{Polym}$ contributions. Despite both $A_i - \text{Polym}$ components could be evidenced by visual analysis of the 3D image, it was not possible to distinguish them numerically in the energy term. The analysis of nature and numbers of interactions shows different features:

- a) The overall number of HB interactions gradually decreases from 10 to 6 while increasing i . This implies that by increasing the alkyl chain length of the alcohols, their individual motion in the free volume will become easier. This confirms, to some extent, at least qualitatively the conclusions drawn from Tables S2 and S6, i.e. methanol and ethanol present the highest k values and show the largest rate of

interactions with the crosslinked PABu network with respect to the other alcohols, respectively.

- b) Once again, the $A_i - A_i$ HB interactions are low for butan-1-ol but the dependence of $N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$ on A_i seems to be more complex and their corresponding values are lower, as expected, than for the pure solvent system. There is of course competition with the $A_i - \text{Polym}$ interactions. Nevertheless, $A_i - A_i$ HB interactions remains dominant compared to those from $A_i - \text{Polym}$, and represent more than half of the overall interactions.
- c) Solvent-polymer interactions are dominated by $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ forces. The $\text{H} \dots \text{O} <$ component occurs only for small alcohols and vanishes beyond propan-1-ol. This trend may come from steric effects, due to increased mutual obstruction of the larger alcohols in the movement for reaching the ether groups with respect to the dangling ketone groups.
- d) No isolated alcohol molecule could be evidenced by visual analysis of the 3D images. This implies that the polymer network retains each molecule through these new interactions.

Fig. 8 presents the extreme cases for illustration of the overall behavior of alcohol molecules in presence of the polymer network: methanol (Fig. 8a), butan-1-ol (Fig. 8b) and heptan-1-ol (Fig. 8c). The images were obtained with the help of ACD/ChemSketch and ACD/3D Viewer softwares 2015 2.5 (freewares). For simplification purpose, only a small fraction of the polymer was sketched and faces the ten identical alcohol molecules. These illustrations should be seen as pictures of typical situations drawn from molecular simulation and as graphical interpretations of the three situations described by the values of $N(A_i - A_i, \text{HB})_{s-p}$ and of $N(A_i - \text{Polym})$ for ($\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$) and ($\text{H} \dots \text{O} <$) bonds from Table S6.

In the case of methanol, the small side of the molecule supports its penetration into the polymer to interact with it through both bond types ($3\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ and $2\text{H} \dots \text{O} <$ bonds) but strong mutual interactions are also favored thanks to the small carbonaceous chain length and their prominent polar sites. The intermediate size of butan-1-ol also favors penetration into the polymer bulk but only $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ bonds (four) are seen since dangling ketone groups remain still accessible to this molecule. For the largest considered alcohol, e.g. heptan-1-ol, the size effect, so the movement embarrassment, becomes prominent and HB bonding gets more difficult. Few molecules (two) succeed to reach the ketone groups inside the polymer and intermolecular interactions are dominating.

Knowledge of the weights of the different interaction contributions allows calculation of the energy terms $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$, namely. This can be achieved by considering the following equations:

$$E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p} = (10 - N(A_i - \text{Polym})) / 10 \cdot E_{\text{int}}(A_i - A_i)_s \quad i = 1 \dots 7 \quad (11)$$

$$E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym}) = E_{\text{int}}(\text{Total})_{s-p} - E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p} \quad i = 1 \dots 7 \quad (12)$$

The calculated values of $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$ given in Table S6 are presented in Fig. 9. The data on the graphs were normalized to the butan-1-ol-related values for further analysis. The main features of the results can be summarized as:

- a) $E_{\text{int}}(A_i - A_i)_{s-p}$ values are quite stable up to propan-1-ol. The butan-1-ol ($i = 4$) situation depicts some change in the $A_i - A_i$ interactions configuration before roughly stabilizing at higher values. This could be explained by the influence of the vanishing of both $\text{H} \dots \text{O}=\text{C} <$ and $\text{H} \dots \text{O} <$ interaction types, which may contribute to diminish the $A_i - A_i$ interaction, beyond the butan-1-ol case.
- b) The evolution of $E_{\text{int}}(A_i - \text{Polym})$ with A_i makes evidence of a maximum of the interactions of alcohol with the simulated crosslinked PABu network, which is centered around butan-1-ol, where a balance was found between pure HB $A_i - A_i$ and $\text{O}=\text{C} <$ interactions.

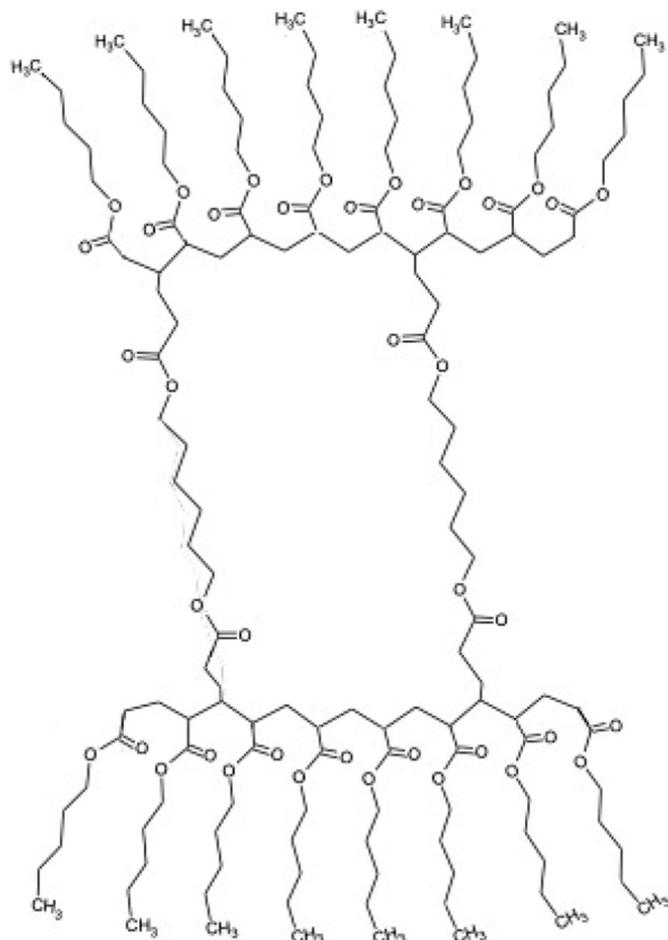


Fig. 7. Schematic illustration of the polymer-like structure used to simulate the chemically crosslinked PABu network, before performing energy optimization procedure.

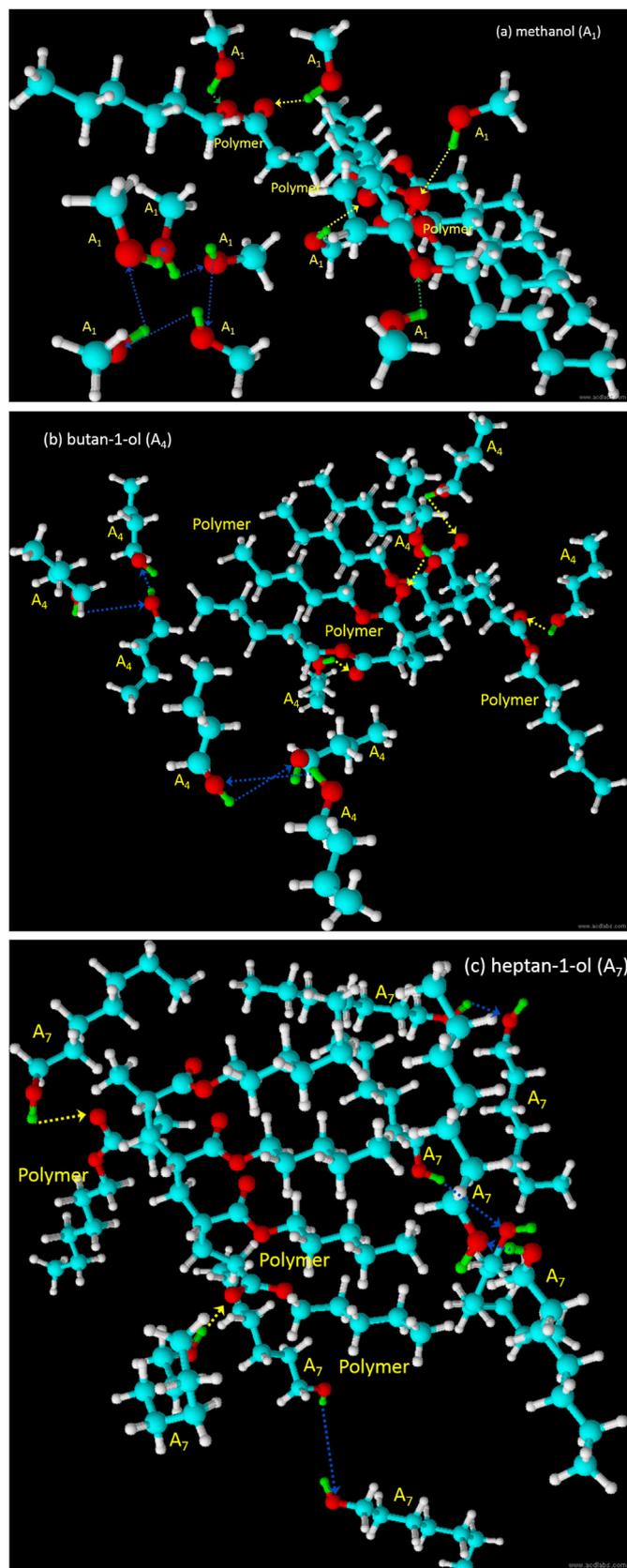


Fig. 8. Typical situations issued from molecular simulations and related to the values of $N(A_i - A_i HB)_{s-p}$ (intermolecular HB bonds, blue arrows) and of $N(A_i - Polym)$ for $(H \dots O = C <)$ (yellow arrows) and $(H \dots O <)$ (green arrows) bonds for: (a) methanol, (b) butan-1-ol and (c) heptan-1-ol (see Table S6).

This could come from some resonance of a size effect between the alkyl chains lengths of both ABu and butan-1-ol patterns. Note that the abscissa position of this maximum coincides with that shown of the experimental SDW data at equilibrium, e.g. SDW_e (Fig. 5).

Fig. 10 shows a graph of the variations of SDW_e vs i in A_i . SDW_e data were taken from Fig. 3 in order to include the heptan-1-ol case. These experimental data follow the same general tendency compared to the normalized interaction energy $E_{int}(A_i - Polym)$ shown in Fig. 9, i.e. the existence of some correlation between swelling data and $A_i - Polym$ interactions could be suggested and discussed. This statement concerning the $E_{int}(A_i - Polym)$ term could be interpreted as the result of the affinity of the internal surface of the polymer with respect to the considered solvent, mainly governed by HB interactions. The special affinity with butan-1-ol was already mentioned. But this calculated energy term does not ascribe completely for the two small alcohols, methanol and ethanol, since their energy values are larger than expected with regard to the normalized SD_e values. Of course, there is no immediate relation between swelling and the interaction energy $E_{int}(A_i - Polym)$. Some correction should be applied to account for contribution to repulsion forces between the polymer chains and the solvent. This can be achieved by considering the molar mass of the alcohol, M , which is related to the typical size, but mostly to that of the alkyl chain linked to the alcohol group of the solvent. Once the interaction of the solvent has taken place at the interface of the swollen polymer network through HB, the electron pairs of the alkyl groups present both in the polymer and the solvent contribute to short-distance mutual repulsion forces.

This effect gets larger and induces more polymer chain deformation as the alkyl chains has more carbons, so as M increases. The simultaneous but opposed contributions of $E_{int}(A_i - Polym)$ and M can be ascribed by considering their product through an effective function $F(i)$, normalized to a value related to the butan-1-ol case, defined as follows:

$$F(i) = E_{int}(A_i - Polym) / E_{int}(A_4 - Polym) \cdot M(A_i) / M(A_4) \quad i = 1 \dots 7 \quad (13)$$

The resulting values of $F(i)$ are given in Fig. 10 for the purpose of comparison with the data relative to mass uptake resulting from experiment. Interestingly a fairly good agreement was observed between the outcome of the theoretical but simple approach (effective function) and the experimental swelling data. Of course, this does not demonstrate formally an univocal relation of SDW_e and $F(i)$, but the agreement is sufficiently good to indicate a strong correlation between both quantities. Fig. 10 illustrates the transition from $E_{int}(A_i - Polym)(i)$ (Fig. 8) to $F(i)$ data. While the matching of experimental data and $F(i)$ shown by Fig. 10 is not perfect, it can be noticed that the $M(A_i)$ term weakens

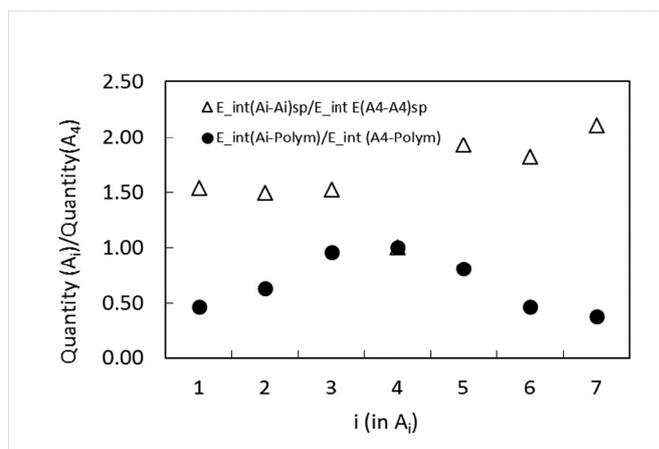


Fig. 9. Dependence of $E_{int}(A_i - A_i)_{s-p}$ and $E_{int}(A_i - Polym)$ energies vs i in A_i . All data were normalized to the values related to butan-1-ol.

significantly the influence of the $E_{int}(A_i - Polym)(i)$ term in $F(i)$ in the range methanol - propan-1-ol. The free volume filled by the alcohol induces less mechanical constraints on the polymer chains due to the small size of their alkyl part and the strong mutual interactions of these latter alcohols. Since their collective movement relative to the polymer is quite fluid, these small alcohol molecules permanently adapt their position to the available volume. Beyond butan-1-ol, the large size of the alcohols leads to less flexibility of fluid volume and improve the mechanical stress induced by repulsive force (electrostatic repulsion, typically) on the polymer chains. This effect, increasing with M , compensates the drop of the $E_{int}(A_i - Polym)(i > 4)$ term which is due to the decrease of the interfacial HB attractions. Many reports exist in literature dealing with polymer simulation but a few of them are related with their swelling behavior on the basis of molecular dynamics simulation [48–51]. Polymer mobility is generally described by Langevin dynamics simulation [48], in which the solvent is considered as a continuum with tunable solvent quality (partially or good swelling properties), governed by free energy parameter. Typical response of a polymer in swelling-collapse cycles is obtained through Flory–Huggins (FH) theory and its variants [49]. Most of these models apply on statistical physics to account for chain length-dependent behavior of a single polymer molecule.

Other researchers also worked on prediction of organic solvent permeability through polymer membranes and highlighted its strong dependence on solvent viscosity, pore size and polymer-solvent interaction [50–51]. A main feature of these reports is the strong effort made on polymer membrane construction. They hence computationally monitor swelling and the related pore size. Liu et al. [51] stressed the difficulty to reproduce the subsequent pore size change of the polymer exposed to the considered solvents (methanol, ethanol, acetonitrile and acetone), despite a good trend prediction. They also mentioned, as expected, the main role of solvent-polymer interactions.

4. Conclusions

In this study, the swelling properties of a chemically crosslinked PABu network were investigated at room temperature as function of soaking time. A series of seven linear primary alcohols, from methanol to heptan-1-ol, were considered as solvents. The swelling data of these systems were successfully described by second-order kinetics with exception of heptan-1-ol. In particular, it has been noticed that swelling degree at equilibrium was strongly influenced, but not linearly, by the length of the alkyl chain of the primary alcohols, since it increases from methanol to butan-1-ol reaching a maximum and then decreases slightly. An attempt was made to explain this unusual “butan-1-ol

effect” by discussing solubility parameters using methods developed by Hansen, Fedors, and Gee. Finally, a commercial molecular dynamics software was used to investigate the nature of the interactions of each alcohol with a polymer-like structure simulating the chemically crosslinked PABu network. The study enabled to describe theoretically the experimental swelling data through the definition of a function involving the product of the calculated energy of alcohol-polymer interaction and the molar volume.

Declaration of competing interest

We wish to confirm that there are no known conflicts of interest associated with this publication and there has been no significant financial support for this work that could have influenced its outcome.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the company Wavefunction, Inc. giving us the possibility to evaluate the potential of their software Spartan '16 within the context of this work.

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 Universities of Béchar and Tlemcen in Algeria, the CNRS, and the University of Lille – Sciences and Technologies/France.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114459>.

References

- [1] G.B. McKenna, Soft matter: rubber and networks, Reports on Progress in Physics, 81, IOP Publishing, Bristol, 2018, 2018. Number 6.
- [2] A.K. Nayak, B. Das, Characterization, properties and biomedical applications, in: Kunal Pal, Indranil Banerjee (Eds.), Polymeric Gels 1: Introduction to Polymeric Gels, Woodhead Publishing Series in Biomaterials (Elsevier), Cambridge 2018, pp. 3–27.
- [3] Yoshihito Osada, Alexei Khokhlov (Eds.), Polymer Gels and Networks, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [4] K. Te Nijenhuis, Thermoreversible networks, viscoelastic properties and structure of gels, Adv. Polym. Sci. 130 (1997) 1–252.
- [5] B. Erman, J.E. Mark, Structure and Properties of Rubber-like Networks, Oxford University Press, New York, 1997.
- [6] K. Dusek, Responsive gels: volume transitions I and II, Adv. Polym. Sci. (1993) 109–110.
- [7] G.M.E. Villegas, G.R. Morselli, G. González-Pérez, A.B. Lugão, Enhancement swelling properties of PVGA hydrogel by alternative radiation crosslinking route, Rad. Phys. Chem. 153 (2018) 44–50.
- [8] Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, H. Hongfei, The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers, Rad Phys Chem 58 (2000) 397–400.
- [9] S. Alessi, A. Toscano, G. Pitarresi, C. Dispenza, G. Spadaro, Water diffusion and swelling stresses in ionizing radiation cured epoxy matrices, Polym. Degrad. Stab. 144 (2017) 137–145.
- [10] A. Khoushabi, A. Schmockler, D.P. Pioletti, C. Moser, P.E. Bourban, Photo-polymerization, swelling and mechanical properties of cellulose fibre reinforced poly(ethylene glycol) hydrogels, Compos. Sci. Technol. 119 (2015) 93–99.
- [11] Y. Zhang, F. Zhan, W. Shi, Photopolymerization behavior and properties of highly branched poly(thioether-urethane) acrylates used for UV-curing coatings, Prog. Org. Coat. 71 (2011) 399–405.
- [12] K.T. Nguyen, J.L. West, Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, Biomaterials 23 (2002) 4307–4314.
- [13] P.A. Alaba, N.A. Oladoja, Y.M. Sani, O.B. Ayodele, W. Mohd, W. Daud, Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents, J Environ Chem Eng 6 (2018) 1651–1672.

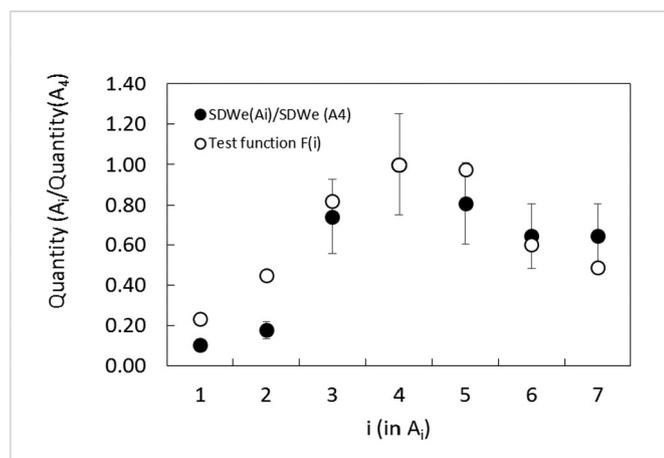


Fig. 10. Dependence of $SDW_e(A_i)$ and $F(i)$ (Eq. (13)) vs i in A_i . All data were normalized to the values related to butan-1-ol (A_4). Error bars are related to SDW_e .

- [14] D. Shan, E. Gerhard, C. Zhang, J.W. Tierney, J. Yang, Polymeric biomaterials for biophotonic applications, *Bioactive Materials* 3 (2018) 434–445.
- [15] J. Oliveira, V. Correia, H. Castro, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, Polymer-based smart materials by printing technologies: improving application and integration, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 269–283.
- [16] C. Wei, Y. Huang, Q. Liao, Q. Fu, Y. Sun, The kinetics of the polyacrylic superabsorbent polymers swelling in microalgae suspension to concentrate cells density, *Bioresour. Technol.* 249 (2018) 713–719.
- [17] S.X. Zhang, R. Jiang, X.S. Chai, Y. Dai, Determination of the swelling behavior of superabsorbent polymers by a tracer-assisted on-line spectroscopic measurement, *Polym. Test.* 62 (2017) 110–114.
- [18] Y. Liu, H. Zhang, J. Zhang, Y. Zheng, Constitutive modeling for polymer hydrogels: a new perspective and applications to anisotropic hydrogels in free swelling, *Eur J Mech A-Solid* 54 (2015) 171–186.
- [19] M.C. Koetting, J.T. Peters, S.D. Steichen, N.A. Peppas, Stimulus-responsive hydrogels: theory, modern advances, and applications, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 93 (2015) 1–49.
- [20] R.S. Kularatne, H. Kim, J.M. Boothby, T.H. Ware, Liquid crystal elastomer actuators: synthesis, alignment, and applications, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 55 (2017) 395–411.
- [21] S.A. DiPasquale, M.E. Byrne, Controlled architecture for improved macromolecular memory within polymer networks, *Curr. Opin. Biotechnol.* 40 (2016) 170–176.
- [22] L. Peponi, I. Navarro-Baena, J.M. Kenny, Chapter 7: shape memory polymers: properties, synthesis and applications, in: María Rosa Aguilar, Julio San Román (Eds.), *Smart Polymers and Their Applications*, Woodhead Publishing Limited (Elsevier), Cambridge 2014, pp. 204–236.
- [23] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Nanoporous organic polymer networks, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 530–563.
- [24] M. Upadhyay, S. Kumar, R. Adena, H. Vardhan, S.K. Yadav, B. Mishra, Development of biopolymers based interpenetrating polymeric network of capcatabine: a drug delivery vehicle to extend the release of the model drug, *Int. J. Biol. Macromol.* 115 (2018) 907–919.
- [25] I. Neamtu, A.G. Rusu, A. Diaconu, L.E. Nita, A.P. Chiriac, Basic concepts and recent advances in nanogels as carriers for medical applications, *Drug Deliv* 24 (2017) 539–557.
- [26] C. Pohontu, M. Popa, J. Desbrieres, L. Verestiuc, Acrylates and methylcellulose based hydrogels. Synthesis, swelling properties and applications to inclusion and controlled release of bioactive matters, *Cell Chem Technol* 50 (2016) 609–620.
- [27] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 18–23.
- [28] F. Ganji, E. Vashghani-Farahani, Hydrogels in controlled drug delivery systems theoretical description of hydrogel swelling, *Iran. Polym. J.* 18 (2009) 63–88.
- [29] a) T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Swelling behaviour of isotropic poly(*n*-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1–9;
 b) B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, Phase behavior of poly(*n*-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate) in nematic liquid crystal E7, *Macromol. Symp.* 273 (2008) 66–72;
 c) L. Bedjaoui, N. Berriah, K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, Phase behavior of mixtures of low molecular weight nematic liquid crystals and photochemically crosslinked polyacrylates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 526 (2010) 119–129;
 d) T. Bouchaour, Z. Bouberka, B. Dali Youcef, U. Maschke, Kinetic analysis of the swelling behavior of poly(*n*-butylacrylate-1,6-hexanedioldiacrylate) networks in 4-cyano-4'-*n*-pentyl-biphenyl (5CB), *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017), 45452. .
- [30] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [31] a) R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Effect of nematic order coupling on the phase diagrams of side-chain polymer gels with liquid crystal solvent, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 153–157;
 b) R. Vendamme, T. Bouchaour, T. Pakula, U. Maschke, Swelling equilibria in mixtures of isotropic gels and low molar weight smectic-a liquid crystals, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 295 (2007) 113–122.
- [32] W.H. Ferrell, D.J. Kushner, M.A. Hickner, Investigation of polymer-solvent interactions in poly(styrene sulfonate) thin films, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 55 (2017) 1365–1372.
- [33] C.M. Hansen, The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers and resins, *J. Paint Technol* 39 (1967) 104–117.
- [34] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second edition CRC press, Boca Raton, 2007.
- [35] C.M. Hansen, The universality of the solubility parameter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 2–11.
- [36] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym Engin Sci* 14 (1974) 147–154.
- [37] J.H. Hildebrand, R.L. Scott, Solutions of nonelectrolytes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1 (1950) 75–92.
- [38] J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *Regular Solutions*. Eaglewood Cliffs, Prentice Hall, New York, 1962.
- [39] a) G. Gee, Interaction between rubber and liquid. IV. Factors governing the absorption of oil by rubber, *Trans Inst Rubber Ind* 18 (1943) 266–281;
 b) G. Gee, The interaction between rubber and liquids. II. The thermodynamical basis of the swelling and solution of rubber, *Trans. Faraday Soc.* 38 (1942) 276–282.
- [40] a) A.F.M. Barton, *CRC Handbook of Polymer-liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC press, Boca Raton, 1990;
 b) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 99th edition, CRC press, Boca Raton, 2018.
- [41] A.A. Tager, L.K. Kolmakova, The solubility parameter, methods for its determination and its relationship with the solubility of polymers, *Polym Sci USSR* 22 (1981) 533–549.
- [42] J. Lara, F. Zimmermann, D. Drolet, C.M. Hansen, A. Chollot, N. Monta, The use of the Hansen solubility parameters in the selection of protective polymeric materials resistant to chemicals, *Int J Curr Res* 9 (2017) 47860–47867.
- [43] T. Brandt Nielsen, C.M. Hansen, Elastomer swelling and Hansen solubility parameters, *Polym. Test.* 24 (2005) 1054–1061.
- [44] J.A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313.
- [45] C.M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameters and Solvent Diffusion Coefficient*, PhD Thesis Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [46] F. Gharagheizi, New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 31–36.
- [47] G.C. Vebber, P. Pranke, C.N. Pereira, Calculating Hansen solubility parameters of polymers with genetic algorithms, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2013) 1–12.
- [48] S. Kwon, B.J. Sung, Effects of solvent quality and nonequilibrium conformations on polymer translocation, *J. Chem. Phys.* 149 (2018), 244907. .
- [49] D. Mukherji, C.M. Marques, T. Stuehn, K. Kremer, Depleted depletion drives polymer swelling in poor solvent mixtures, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1374.
- [50] Q. Shi, K. Zhang, R. Lu, J.W. Jiang, Water desalination and biofuel dehydration through a thin membrane of polymer of intrinsic microporosity: atomistic simulation study, *J Membrane Sci* 545 (2018) 49–56.
- [51] J. Liu, Q. Xu, J. Jiang, A molecular simulation protocol for swelling and organic solvent nanofiltration of polymer membranes, *J Membrane Sci* 573 (2019) 639–646.