

N° D'ordre : 13/2005-M/CH

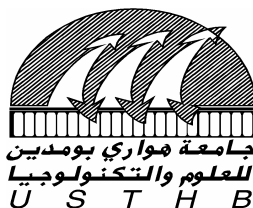
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

“ HOUARI BOUMEDIENE ”

FACULTE DE CHIMIE



**MEMOIRE**

***Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER***

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

par : ***BENMOUHOUB Chabha***

**Sujet :**

**ETUDE DES INTERACTIONS AU SEIN DES MELANGES POLYMERIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) ET PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).**

**Soutenu publiquement le 29 /06/ 2005, devant le jury composé de :**

<b>Mr : A. BENABOURA</b>	<b>Professeur à l' USTHB</b>	<b>Président</b>
<b>Mr : S. DJADOUN</b>	<b>Professeur à l' USTHB</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr : A. BAALIOUAMEUR</b>	<b>Professeur à l' USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr : DAHMANI</b>	<b>Professeur à l' USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr : M. MOUZALI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examineur</b>

*Dédicaces:*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents que Dieu me les garde,*

*Mes très chers frères,*

*Mes très chères sœurs,*

*Tous mes neveux et toutes mes nièces,*

*A toute la famille BENMOUHOU,*

*A tous mes ami(e)s.*

## Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Polymères de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB), sous la direction scientifique de Monsieur le professeur **Said DJADOUN**.*

*Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, ma profonde gratitude pour son aide précieuse, ses conseils et encouragements tout au long de ce travail.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **A. BENABOURA** qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de soutenance .*

*Je remercie chaleureusement Messieurs les professeurs : **A.BAALIOUAMEUR** **A.DAHMANI**, **M.MOUZALI** pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse et d'examiner par la même occasion ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à mes collègues du laboratoire:*

*Mr M.BENYGZER (CRD-SAIDAL) pour les analyses FTIR, à Mrs : Z.BENABDELGHANI, K.ELMILOUDI et Mme F.BOUZOUIA pour les analyses DSC.*

*Je ne remercierai jamais assez mon ami M.SAHAL (Université de la Rochelle) et Mr BENMOHAMMED (E.M.P) qui ont fait un grand effort pour effectuer la suite des analyses DSC, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et respect.*

*J'oublie pas de remercier toute ma famille, mes ami(e)s et tout ceux de près ou de loin ont contribué à l'achèvement de ce travail .*

*Encore un grand merci à Mr **A. BENABOURA** pour son aide personnelle qui m'était très précieuse.*

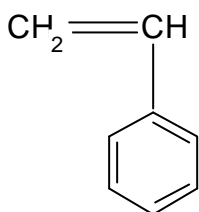
*Je remercie amicalement tous les membres de notre laboratoire pour leur aide et leur assistance.*

*Je remercie également Mr M.LAMRI ; technicien au sein de notre laboratoire pour son aide.*

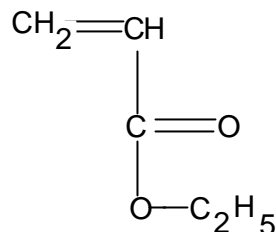
*Je remercie toutes mes amies de la CU d'El Alia.*

*Un remerciement très spécial à ma très chère amie : **ABBAD Nabila** qui m'a aidé dans les moments les plus difficiles.*

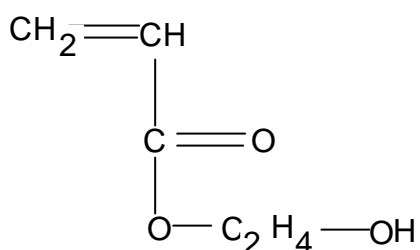
## NOTA



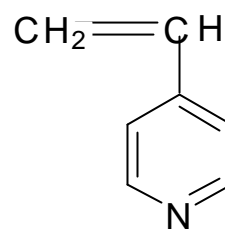
**Styrène : (S)**



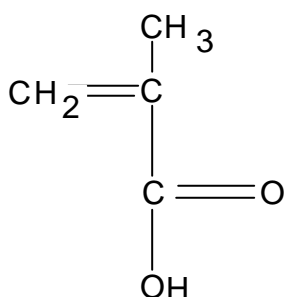
**Acrylate d'éthyle: (EA)**



**Acrylate du 2-Hydroxyéthyle: (HEA)**



**4-Vinyl Pyridine: (4-VP)**



**Acide Méthacrylique: (AM)**

**PEA** : poly acrylate d'éthyle

**SEA** : poly(styrène- co-acrylate d'éthyle)

**SHEA** : poly(styrène- co-acrylate du 2-hydroxyéthyle)

**4VPEA** : poly(4vinylpyridine-co-acrylate d'éthyle)

**SAM** : poly(styrène-co acide méthacrylique).

---

# *SOMMAIRE*

---

**SOMMAIRE:**

	PAGE
<b>INTRODUCTION</b> .....	01
<b>CHAPITRE I : Aperçu bibliographique</b> .....	04
<b>CHAPITRE II : Partie Expérimentale</b> .....	13
I- Synthèse des polymères.....	13
II- Caractérisations :	
1- Par spectroscopie UV.....	14
2- Par Chromatographie sur Gel Perméable (GPC).....	20
3- Par analyse enthalpique différentielle (DSC).....	21
4- Par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	22
III- Tests de compatibilité.....	23
<b>CHAPITRE III : Résultats et Discussions</b>	
<b>III-1 : Etude des interaction par analyse enthalpique différentielle (DSC)</b>	
1- Variation de la température de transition vitreuse du polystyrène en fonction de la composition en HEA et en EA.....	27
2- Etude des systèmes SHEA- x/PEA.....	30
3- Etude des systèmes SHEA- x/SEA- y :	
a-SHEA-15/SEA-6.....	35
b-SHEA-29/SEA-6.....	39
c-SHEA-15/SEA-17.....	42
d-SHEA-29/SEA-17.....	45
4- Etude des systèmes SHEA- x/4VPEA-34.....	50
5- Etude du système SAM-22/PEA.....	59
6- Etude du système SAM-22/4VPEA-34.....	62
<b>III-2- Etude des interactions par spectroscopie Infra Rouge à transformée             de Fourier (FTIR) :</b>	
1- Caractérisation des différents copolymères.....	71
2- Etude des systèmes SHEA- x/PEA.....	79
3- Etude des systèmes SHEA- x/SEA-17.....	83
4- Etude des systèmes SHEA- x/4VPEA-34.....	87
5- Etude du système SAM-22/PEA.....	96
6- Etude du système SAM-22/4VPEA-34.....	100

**CONCLUSION.....112**

**BIBIOGRAPHIE**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**ANNEXE.**



---

# ***INTRODUCTION***

---

### INTRODUCTION :

L'étude des polymères, ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques continue d'occuper un grand axe de recherches académiques et appliquées ces dernières décennies.

Vu leurs propriétés variées telles que leurs faible densité, excellentes propriétés d'isolation thermique, électrique et phonique, stabilité chimique et surtout leur coût de revient relativement bas par rapport aux autres matériaux qu'ils substituent, les polymères sont utilisés dans plusieurs industries telles que vêtements, appareils électroménagers, matériaux de construction, revêtement et peinture, emballage, pneus, fibres et textiles, produits médicaux et prothèses, produits d'hygiène, pièces de structure des véhicules, équipements électriques et circuits électroniques, matelas-mousses, colles et s'infiltrant dans l'alimentation, les produits cosmétiques, les ciments, etc

Motivés par le besoin et l'espoir de la conception de nouveaux matériaux polymères possédant les propriétés optimales et satisfaisantes pour l'usage industriel, les chercheurs se sont trouvés dans l'obligation de combiner les polymères usuels, d'où provient le concept « mélange polymérique »[1-7]

Cependant, vu leur haut degré de polymérisation et pour des considérations thermodynamiques qui prévoient une faible variation entropique, les mélanges polymériques sont généralement non miscibles[8-10] et conduisent à un matériau hétérogène et souvent inutilisable.

Dans le but de surmonter cet obstacle et d'améliorer la miscibilité des polymères, les premières recherches se sont basées sur l'introduction d'un troisième composé appelé « compatibilisant »[11-17] qui réagit favorablement en modifiant la fenêtre de miscibilité et ce en agissant sur la cinétique de la séparation de phase[18]. On obtient ainsi un mélange ternaire miscible.

Par la suite, ce domaine a connu un éminent progrès, et beaucoup de travaux ont été menés. Les résultats de ces travaux ont conclu que l'incorporation de groupements fonctionnels capables de développer des interactions spécifiques de type liaison hydrogène au sein des

chaînes polymériques améliore potentiellement la miscibilité des polymères[6,19-24] formant ainsi des matériaux compacts semblables aux polymères naturels tels que l'ADN et la cellulose.

L'augmentation progressive de la densité et de la force de ces interactions peut induire des matériaux hautement associés appelés « complexes interpolymères »[25-26].

Les interactions susceptibles de se développer au sein des mélanges polymériques peuvent être explorées par différentes techniques notamment la viscosimétrie [27-28], la Chromatographie en Phase Gazeuse Inverse (CPGI) [29.30], l'Analyse Enthalpique, Différentielle (DSC) [31-32], la Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)[33-34] la Résonance Magnétique Nucléaire (du H<sub>1</sub> et de C<sub>13</sub>) (RMN) [35-36] et la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)[37-40].

Le présent travail se veut une contribution à l'étude des mélanges polymériques à base de Styrène et d'Acrylate d'Ethyle.

En effet, la paire polystyrène / polyacrylate d'éthyle (PS/PEA) est connue pour être non miscible [41-42] ; et dans le but d'améliorer sa miscibilité, nous avons joué, d'une part, sur l'introduction au sein des chaînes du PEA deux co-monomères : l'un est le styrène qui est inerte et joue le rôle de diluant, l'autre est la 4-vinylpyridine qui présente un caractère basique accepteur de protons.

D'autre part, nous avons introduit au sein des chaînes du polystyrène (PS) des co-monomères donneurs de protons ; l'un est le 2-hydroxy ethylacrylate légèrement acide, l'autre est l'acide méthacrylique qui présente un caractère acide plus fort. Ces deux types de copolymères ont des constantes d'autoassociations différentes.

Nous avons en un premier lieu, synthétisé le Poly acrylate d'éthyle (PEA), le poly (styrène-co- acrylate d'éthyle) (SEA-y /y=6,17), le poly ( 4-vinyl pyridine -co- acrylate d'éthyle) contenant 34 % d'acrylate d'éthyle) (4VPEA-34) comme polymères basiques et le poly (styrène-co- 2-hydroxyethyle acrylate) (SHEA-x / x=15 et 29) et le poly( styrène-co acide méthacrylique contenant 22% d 'acide méthacrylique) (SAM-22) comme polymères acides.

Par la suite, les mélanges (PEA/SHEA-x), (SEA-y/SHEA-x), (4VPEA-34/SHEA-x), (PEA/SAM-22) et (4VPEA/SAM-22) ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC) pour déterminer les températures de transition vitreuses ( $T_g$ ) qui témoignent l'existence d'une phase (système miscible) ou de deux phases (système immiscible ou partiellement miscible).

La spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR) nous a permis également d'étudier qualitativement et quantitativement les interactions au sein des mélanges polymériques dans différents domaines relatifs aux vibrations des groupements carbonyles, hydroxyles, carboxyles et le noyau pyridine existant dans nos polymères.

---

**CHAPITRE I**  
***APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE***

---

### Aperçu bibliographique :

L'évaluation de l'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_M$ ) donnée par l'expression (1), constitue une base pour prédire le comportement thermodynamique des solutions polymériques.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

Où :

$\Delta S_M$  est la variation de l'entropie de mélange, elle est de faible contribution dans le cas des polymères à hauts poids moléculaires.

$\Delta H_M$  est la variation de l'enthalpie du mélange, elle traduit l'énergie d'inter échange [43].

En effet la mise en solution de deux polymères s'accompagne d'un des trois sortes de comportements suivants:

a- une séparation de phases, où chaque phase contient un constituant, ceci résulte des répulsions entre les segments de chaînes différentes et de l'affinité polymère-solvant, un tel mélange est qualifié d'immiscible, il est accompagné d'une variation positive d'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_M > 0$ ).

b- une phase homogène où les deux polymères coexistent en équilibre stable, résultant de la compatibilité des chaînes, ce mélange est miscible, il est accompagné d'une variation négative d'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_M < 0$ ).

La miscibilité de ces systèmes peut être induite par des forces répulsives entre les chaînes d'un même copolymère [44-46], ou par la présence d'interactions spécifiques .

c- dans le cas limite où l'affinité entre les chaînes est grande, les interactions sont fortes, et par conséquence le mélange se sépare en deux phases où les polymères hautement interassociés sous forme d'un gel ou précipité appelé « complexe interpolymères » [25-26] se trouvent dans la même phase. La deuxième phase contient majoritairement le solvant.

La théorie de Flory-Huggins est une excellente approche de la représentation des solutions macromoléculaires, elle constitue du reste la base de toutes les théories élaborées ultérieurement.

Le calcul de l'enthalpie libre du mélange ( $\Delta G_M$ ) est la loi thermodynamique qui régit le comportement des solutions constituées de polymères.

Thermodynamiquement basée sur le calcul de l'enthalpie libre du mélange ( $\Delta G_M$ ), ( $\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$ ), l'équation de Flory-Huggins [47] est donnée par l'expression :

$$\frac{G_M}{RT} = \frac{\phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (2)$$

où:

$G_M$  : Variation de l'enthalpie libre de mélange.

$\phi_A, \phi_B$  : Fraction volumique des polymères A et B respectivement.

$M_A, M_B$  : Degrés de polymérisations de A et B respectivement.

$\chi$  : Paramètre d'interaction de Flory, il définit la force physique des interactions.

Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité ( $\delta$ )

$$\chi = \frac{V_B}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2, \quad V_B \text{ est le volume du solvant.}$$

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température (Kelvin).

Toutefois, certaines hypothèses de cette théorie basées sur le réseau cristallin liquide sont critiquables car elles ne tiennent pas compte particulièrement de la polarité du polymère ou du solvant ainsi que de l'existence des interactions spécifiques entre eux.

Ainsi l'utilisation de cette théorie était restreinte et limitée pour quelques mélanges vu les lacunes qu'elle présentait.

Par la suite, beaucoup de théories ont été établies, telles la théorie d'équation d'état développée par Flory [48-49], et essentiellement la théorie de Coleman, qui tiennent compte d'autres contributions tels le volume libre et les interactions spécifiques favorables.

En effet, **COLEMAN et ses collaborateurs** ont élaboré un modèle appelé « modèle d'association de Coleman et Painter » [50-51] qui tient compte des interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées au sein des chaînes polymériques dans un mélange. Ce modèle a fait un grand progrès dans l'étude de ce type de mélanges, par ailleurs peut prédire avec succès la miscibilité de certains systèmes polymériques [50].

Ainsi l'expression de la variation de l'enthalpie libre de mélange s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{G_M / RT} = \underbrace{[\bar{v}_A / M_A \cdot \ln \bar{v}_A + \bar{v}_B / M_B \cdot \ln \bar{v}_B]}_{\text{I}} + \underbrace{\div \bar{v}_A \bar{v}_B}_{\text{II}} + \underbrace{(\mathbf{G_H / RT})}_{\text{III}} \\
 & (3)
 \end{aligned}$$

où :

$\mathbf{G_M}$  : variation de l'enthalpie libre de mélange.

$\mathbf{G_H}$  : variation de l'enthalpie libre provenant des liaisons hydrogène.

$\bar{v}_A, \bar{v}_B$  : Fraction volumique des polymères A et B respectivement.

$\mathbf{M_A, M_B}$  : Degrés de polymérisations de A et B respectivement.

$\div$  : Paramètre d'interaction de Flory.

$\mathbf{R}$  : Constante des gaz parfaits.



**T** : Température (Kelvin)

Pour les polymères de haut poids moléculaire ( $M_A$  et  $M_B$  grands), le terme (I) tend vers zéro Ce qui réduit le terme de l'entropie de combinaison.

L'énergie libre du mélange sera donc une balance entre deux termes opposés :

Le terme (II) représente une contribution physique « faible », qui dépend du paramètre d'interactions de Flory «  $\chi$  ». ce terme est défavorable pour la miscibilité d'un mélange.

Le terme (III) représente une contribution chimique forte (  $G_H / RT$  ), il tient compte des interactions spécifiques de type liaison hydrogène. Il peut être calculé à partir des constantes d'équilibre révélées par FTIR et les enthalpies de formation des liaisons hydrogène.

Ce terme est en général favorable à la miscibilité et augmente à partir du changement de la distribution des liaisons hydrogène[52].

En effet, la contribution favorable de ce terme a été la base de plusieurs travaux menés sur la miscibilité induite par l'introduction des groupements fonctionnels qui développent des interactions spécifiques de type liaison hydrogène[6,19-24].

Quoique l'immiscibilité des polymères est quelquefois recherchée et désirable en industrie, la miscibilité donne lieu à des composés thermodynamiquement stables [5, 9, 53], elle constitue un axe de recherche très important. Pour cela, plusieurs travaux ont porté sur l'étude de la miscibilité des mélanges polymériques et les différents facteurs qui y sont à l'origine. Notre laboratoire de sa part, a contribué par un certain nombre de travaux portant sur la miscibilité des paires de polymères [29,54-56].

La miscibilité des polymères peut être atteinte de différentes manières :

Les premiers travaux sont basés sur l'adjonction d'un troisième composé « compatibilisant », miscible avec les deux constituants pris séparément [11-14], cependant, la complexité de la réalisation et de l'étude de ce type de ternaires a limité leurs utilisations.

En absence de toutes interactions, un mélange homopolymère/copolymère ou copolymère /copolymère peut être miscible par effet répulsif dû à la copolymérisation [44-46].

Ces dernières décennies, l'attention est accordée à l'incorporation au sein des chaînes polymériques des motifs contenant des groupements fonctionnels capables de développer des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène est la plus importante liaison non covalente en biologie et en chimie. Par son énergie qui est de l'ordre de (2-10) kcal/mol, elle joue un rôle important dans l'assemblage des molécules pour générer des composés compacts.

Afin d'assurer la miscibilité d'un mélange de polymères par des interactions spécifiques de type liaison hydrogène, il faut que l'un des polymères possède un site donneur de protons (D) et l'autre polymère un site accepteur de protons (A).[57-59]

L'incorporation de 23 % en (3- carboxy propyl méthylsiloxane) dans le poly ( diméthyle siloxane PDMS ) conduit à une miscibilité avec les polymères basiques P4VP et P2VP [60].

Ainsi, la présence des liaisons hydrogène peut induire non seulement la miscibilité mais encore la complexation interpolymères.

En effet, M.JIANG et ses collaborateurs[61] ont montré que le polystyrène est immiscible avec le poly (méthacrylate de n butyle co-4-vinyl pyridine) (BMV4P) contenant 50 % en mole en 4VP. L'introduction de 1.8 % de groupement carboxylique dans la chaîne du polystyrène le rend miscible. Ce même système BMV4P-50 / CPS (mono-carboxy polystyrène) forme des complexes interpolymères pour des taux en groupement acide supérieurs à 7 % en moles.

Le passage d'un taux de 8 % à 18 % en moles d'acide méthacrylique dans le méthacrylate de butyle a induit la complexation du système (poly méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique (BMAM-18))/poly (N,N diméthyl acrylamide (PAD)) [62].

Le système : poly (styrène-co-méthacrylate du [N,N-diméthylamino] éthyle/ styrène-co-acide méthacrylique)(SMAD-21/SAM-5) est miscible, l'augmentation du taux en acide méthacrylique de 5 à 15 % donne la complexation du système SMAD-21/SAM-15.[63]

Plusieurs facteurs influent sur la miscibilité des mélanges polymériques.

- ❖ Le solvant joue un rôle important sur le comportement des mélanges polymériques[64-66].

L'étude menée par Muniz et al [67] sur la miscibilité du système poly méthacrylate de méthyle/poly acétate de vinyle (PMMA/PVAc) a révélé que ce système est miscible dans le chloroforme à 30 et à 50 °C , cependant qu'il est non miscible dans le N,N-Diméthyl formamide (DMF) dans les mêmes conditions.

Dans le toluène, ce mélange est miscible à 30 °C, mais non miscible à 50 °C.

- ❖ La tacticité des chaînes contribue aussi sur la miscibilité. En effet, plusieurs travaux sont menés sur l'étude des systèmes basés essentiellement sur le PMMA, vu sa disponibilité sous plusieurs formes stéréorégulières (isotactique, syndiotactique et atactique).

Les travaux de Ten Brinke[68] ont montré que le PVC est miscible avec le PMMA syndiotactique, tandis qu'il est non miscible avec le PMMA isotactique. Hsu reporte que les systèmes poly vinyl phénol/poly méthacrylate de méthyle isotactique (PVPh/iPMMA) et PVPh/aPMMA( atactique) sont miscibles dans la butan-2-one, alors qu'une miscibilité partielle est observée pour le système PVPh/sPMMA (syndiotactique) [69].

- ❖ L'effet de la composition de la chaîne a occupé un important nombre de recherche.[70-71]

Chang et al [72] ont étudié l'effet de l'introduction d'un monomère acide sur la miscibilité du mélange Polystyrène/Résine Phénolique. Ils ont déduit que le mélange poly(styrène-co-acétoxystyrène/Résine phénolique) est miscible pour des compositions supérieures à 45 % en acétoxystyrène, et non miscible pour les compositions inférieures à celle-ci.

Coleman et ses collaborateurs ont montré l'effet des autoassociations existant au sein des polymères sur le comportement des systèmes binaires. La constante  $K_2$  d'autoassociation du poly (vinyl alcool)(PVA) est égale à 26.6. Elle est légèrement supérieure à celle du poly (p-vinyl phénol)(PVPH) qui est de 21, indiquant que le PVA a tendance à s'autoassocier plutôt qu'à s'interassocier avec un autre polymère accepteur de proton [73-74]. Le polyvinyl alcool (PVA) est miscible avec trois polymères contenant des amides tertiaires tel le poly vinyl pyrrolidone [75], il n'est pas miscible avec un autre amide tertiaire tel le poly 2-ethyl-2-oxazoline [76], en plus le PVA est miscible avec le PAA et le PMAA qui s'autoassocient [77], mais il est non miscible avec la P2VP et P4VP[78]. Ceci est dû au fait que les autoassociations des groupements hydroxyles engendrés au sein du PVA, l'emportent sur les interassociations avec les polymères accepteurs de protons.

- ❖ L'accessibilité des groupements fonctionnels est également un concept important dans l'étude des mélanges polymériques[79-80]. Des facteurs, tels l'encombrement stérique, l'effet d'écran des polymères donneurs de protons peuvent limiter le nombre d'interactions interpolymères dans les mélanges[81-82].

Le poly 2-vinyl pyridine (P2VP) réagit moins avec les polymères acides comparativement au poly 4-vinyl pyridine (P4VP), car l'azote de la pyridine est moins accessible dans le P2VP.[83-84]

Cowie et Reilly [85] ont comparé la miscibilité des mélanges de poly (alkyl méthacrylate)/polymères donneurs de protons. Une phase est obtenue pour les dérivées du méthyle, éthyle et t-butyle, alors que deux phases ont été observées pour les dérivées du n-propyle et n-butyle. Les liaisons hydrogène sont d'autant plus stables que la distance moyenne entre les polymères accepteurs et les polymères donneurs de protons est faible. Le n-propyle et le n-butyle ont des chaînes longues, ce qui diminue l'accessibilité du groupement carbonyle. Les dérivées du t-butyles sont assimilées au groupement éthyle du point de vue distance entre le méthyle terminal et le carbonyle.

En définitive, la présence d'un donneur et d'un accepteur de proton pour former des liaisons hydrogène est nécessaire pour induire la miscibilité d'une paire de polymères. Parmi les polymères utilisés comme donneurs de protons nous citons les polyacides tels le poly acide acrylique (PAA) le polyacide méthacrylique (PAAM), polyacide itaconique (PAI), les polymères contenant le groupement OH tel le poly vinyl phénol (PVPh), le poly vinyl alcool (PVA) et les résines phénoliques.

Parmi les polymères basiques, la poly 4 et 2-vinylpyridine (P2VP et P4VP), polyvinyl pyrrolidone, polyacrylates et poly méthacrylates, les polyamides sont les plus utilisés.

Les polymères contenant le groupement OH sont capables de former des mélanges miscibles avec les polymères accepteurs de protons par le biais des interactions spécifiques de type liaison hydrogène [73,86]. Cependant, ces polymères forment des autoassociations qui rentrent en compétition et rend les interactions interpolymères difficiles.

Le poly vinyl phénol (PVPh) a fait l'objet de plusieurs travaux sur la miscibilité et complexation. Ces études montrent qu'il est miscible avec les poly alkyl méthacrylates et le poly 4-vinylpyridine [ 26].

Il a été démontré que le polyvinyl pyrrolidone (PVP)[87] est capable de développer de fortes interactions avec une large variété de polymères donneurs de protons , tel le PVPh, le PVC, le PVA, les phenoxy et le PVF .

Quand les polymères développent de très fortes interactions spécifiques, il se produit une séparation associative de deux phases dont l'analyse montre une phase concentrée contenant la majorité des deux polymères , en équilibre avec une phase très diluée. Cette association est appelée «complexation interpolymères».

Contrairement à la miscibilité qui est un état aléatoire, la complexation est décrite comme étant un état compact [88].

En dehors des forces Coulombiennes qui sont fortes, il existe des forces moins fortes telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes, qui peuvent être à l'origine de la formations des complexes. Pour cela, plusieurs types de complexes sont connus : les poly électrolytes [89-90], les complexes à liaison hydrogène[91-92], les stéréocomplexes [93] et les complexes à transfert de charges [94]

La complexation interpolymère a reçu un intérêt accru ces dernières décennies. En témoignent les nombreux travaux qui sont publiés[91-93].

L'augmentation de la densité des sites interactionnels permet de passer de la non miscibilité à la miscibilité voire à la complexation[95-97]

La paire PS/PEA, sur laquelle nous revenons dans ce travail a fait l'objet de travaux antérieurs. Comme cette paire est non miscible[41-42], l'introduction de groupements

fonctionnels capables de développer des interactions aux sein de ces chaînes s'est avérée nécessaire pour sa miscibilité ou encore sa complexation.

En effet, MacKnight dans ses travaux[98] a démontré par la technique de fluorescence et par viscosimétrie que l'incorporation d'acide sulfonique dans le PS et de la 4-vinyl pyridine dans le PEA induit la complexation ionique du système SPS/EA4VP.

Dans le même contexte, Eisenberg et al de leur part ont montré que les polymères contenant l'acide sulfonique dans leurs structures développent des interactions résultantes des transferts de protons avec les polymères contenant un taux de 5 % en 4-vinyl pyridine, ce qui induit la miscibilité des paires non miscibles telles PS/PEA[99-100]

Parmi les complexes les plus étudiés, les complexes formés de l'interaction polyacide méthacrylique/poly 4-vinyl pyridine occupent une grande partie des travaux [101-103].

En outre, les complexes interpolymères trouvent une grande application, non seulement en chimie, mais en biochimie, biologie et dans le domaine du médicament vu l'existence de complexes naturels qui jouent un rôle important dans l'organisme. Ces complexes peuvent être utilisés comme modèles simplifiés qui donnent des renseignements sur les processus biologiques [104-108].

Peppas et ses collaborateurs [108-109] ont étudié les complexes formés à partir du PMAA et du poly éthylène glycol (PEG) et leurs applications dans le domaine du médicament.

En effet, ces complexes jouent un rôle important dans l'inhibition de la dégradation protéolytique des peptides. La formation réversible (complexation-décomplexation) qui dépend du PH des complexes par liaison hydrogène entre le groupement carboxylique et l'oxygène de l'éther indique que ce complexe peut être exploité pour améliorer l'apport de l'insuline par voie orale en évitant sa dégradation dans l'estomac.

D'autre part, le polyacide méthacrylique est utilisé avec l'amidon (avec qui il forme un complexe) comme excipient pour la compression directe des comprimés.[110].

---

***CHAPITRE II***

***PARTIE EXPERIMENTALE***

---

## **Partie expérimentale :**

### **I-Synthèse des polymères :**

#### **1)-Monomères et solvants :**

L'acrylate d'éthyle (EA), le styrène (S), l'acrylate du 2-hydroxyéthyle (HEA), le 4-vinyl pyridine (4-VP) ont été purifiés par distillation à pression réduite.

L'Azo-Bis-Isobutyronitrile (AIBN) utilisé comme agent initiateur a été purifié par recristallisation dans le méthanol.

Les solvants et les précipitants : le tétrahydrofurane (THF) (Fluka), le dioxanne (Fluka), le chloroforme (Fluka), le méthanol (Prolabo), l'éther de pétrole (Prolabo), l'heptane (Prolabo) de pureté supérieure à 99.5 % ont été utilisés sans purification préalable.

#### **2)-Synthèse des polymères :**

Le polyacrylate d'éthyle « PEA », le poly (4-vinyl pyridine -co-acrylate d'éthyle « 4VP-EA »), les poly (styrène -co-2-hydroxyacrylate d'éthyle « SHEA ») ont été synthétisés d'une manière usuelle par voie radicalaire en solution à une température de 60°C, utilisant l'AIBN comme agent initiateur et de manière à ne pas dépasser un taux de conversion de 16 % en poids.

Les poly (styrène -co-acrylate d'éthyle « SEA ») ont été synthétisés par voie radicalaire en masse à 60°C, utilisant l'AIBN comme agent initiateur.

Pour une deuxième précipitation, ces copolymères ont été dissous dans le THF.

Les solutions obtenues sont ensuite ramenées à la température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante.

Les polymères ainsi obtenus sont récupérés par deux cycles de dissolution dans un solvant et précipitation sous agitation dans un excès de non solvant afin d'assurer leur purification.



Le copolymère styrène-co-acide méthacrylique (SAM) a été synthétisé dans notre laboratoire [56], nous l'avons tout de même caractérisé afin de s'assurer qu'il a préservé toutes ses propriétés.

Ces polymères, une fois séchés à l'air libre, sont portés à l'étuve à vide à 40°C pendant au moins 72 heures pour l'élimination de toutes traces de solvant.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (II-1).

## **II- Caractérisations :**

### **1) – Par spectroscopie Ultra Violette UV :**

Le pourcentage en comonomère styrène dans les copolymères SEA et SHEA a été déterminé par spectroscopie UV à partir de la courbe d'étalonnage du polystyrène dans le dioxanne spectroscopique (figure II-1), et des maxima d'absorption de ces copolymères à 262 nm (figure II-(2-3)), sachant que les motifs HEA et EA n'absorbent pas dans ce domaine.

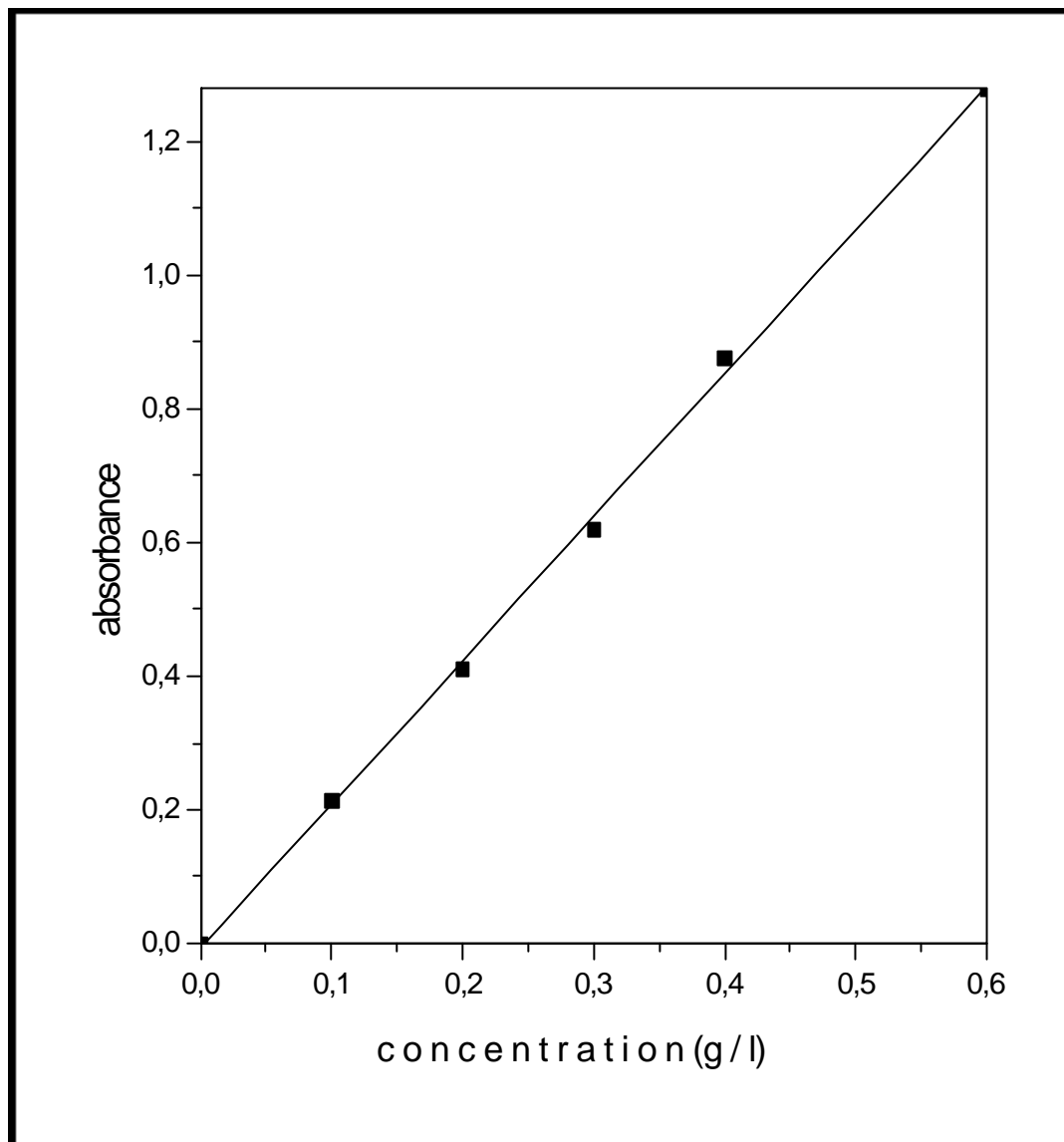
Le pourcentage en 4-vinyl pyridine dans le copolymère 4-VPEA a été déterminé à partir de la courbe d'étalonnage du poly 4-vinyl pyridine (figure II-4) dans le chloroforme à 257 nm et du maximum d'absorption du poly (4-VPEA) (figure II-5), sachant que le motif EA n'absorbe pas dans ce domaine.

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV de type VARIAN (Cary 50), muni d'une cellule de quartz de 1 cm de parcours.

Le tableau (II-2) regroupe les compositions des copolymères synthétisés.

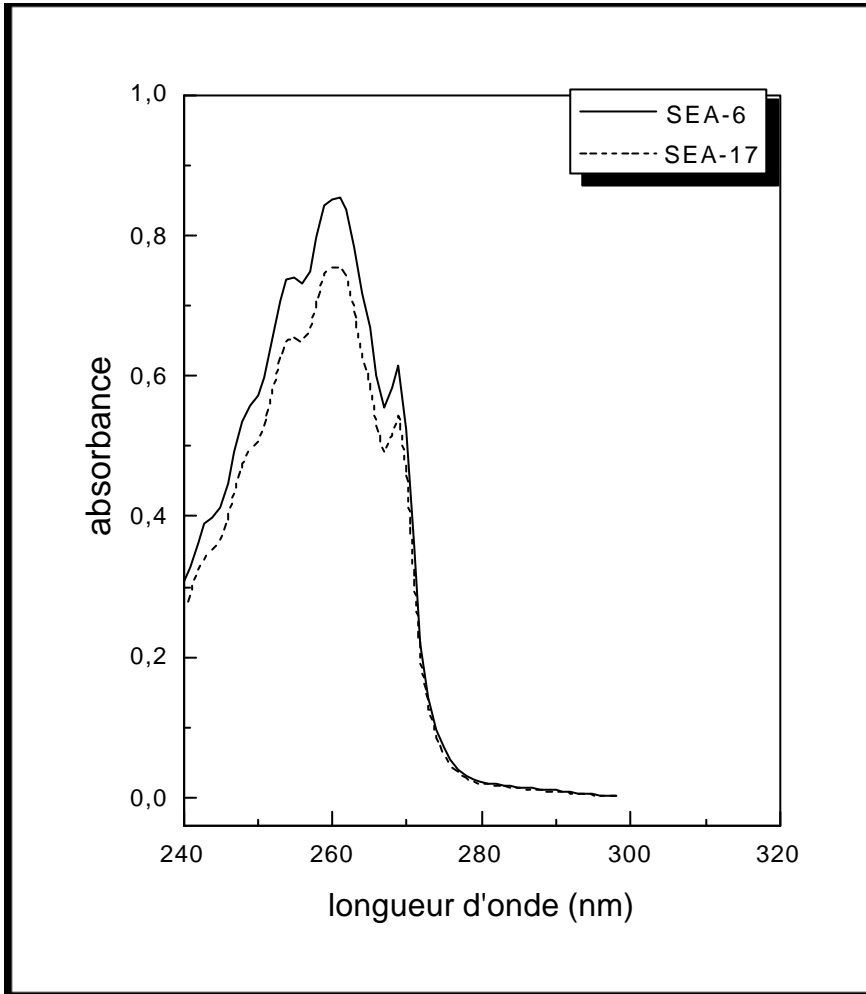
**Tableau(II-1) : Conditions de synthèses des différents polymères.**

	<b>S (g)</b>	<b>EA (g)</b>	<b>HEA (g)</b>	<b>4VP (g)</b>	<b>AIBN (g)</b>	<b>Temps (mn)</b>	<b>Solvant</b>	<b>Précipitant</b>	<b>R (%)</b>
<b>PEA</b>	-	80	-	-	0.08	50	Butanone	Ether de petrole	14
<b>SEA-6</b>	108	12	-	-	0.12	390	THF	Méthanol	16
<b>SEA-17</b>	80	20	-	-	0.1	340	THF	Ether de petrole	12
<b>4VPEA-34</b>	-	56	-	24	0.08	70	Butanone	Heptane	11
<b>SHEA-15</b>	90	-	10	-	0.1	420	THF	Heptane	12
<b>SHEA-29</b>	80	-	20	-	0.1	180	Dioxanne	Ether de petrole	13

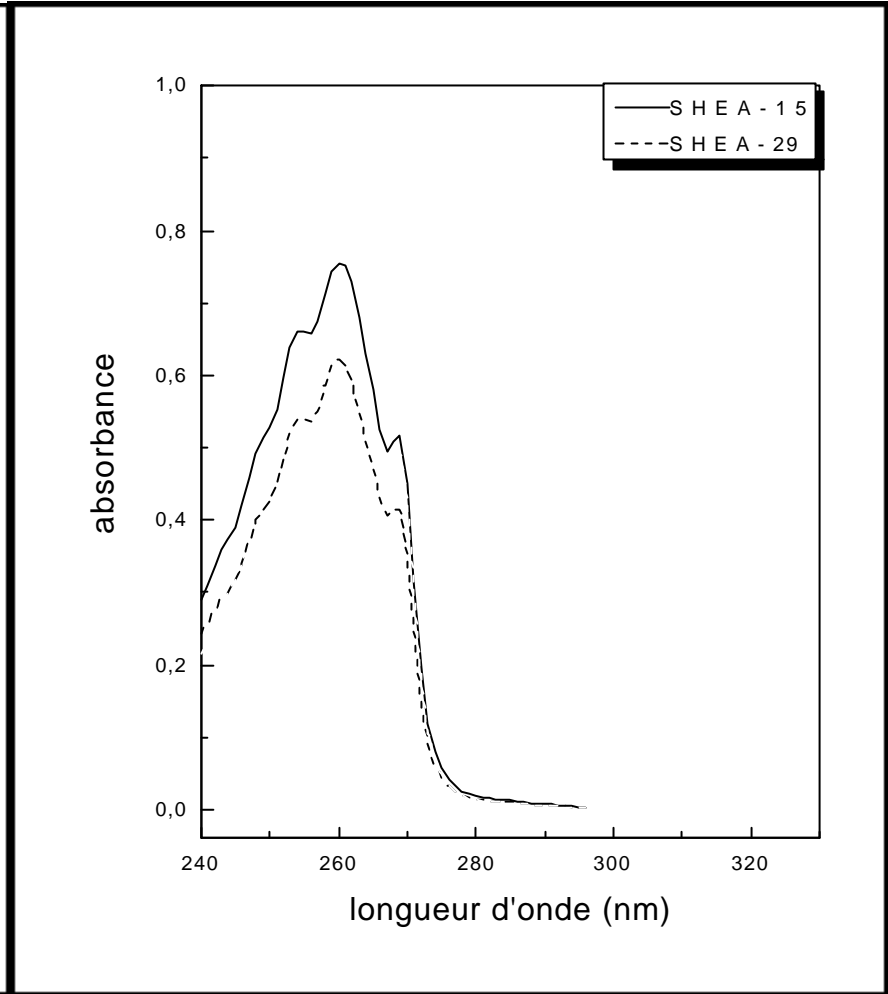


**Figure (II-1):**

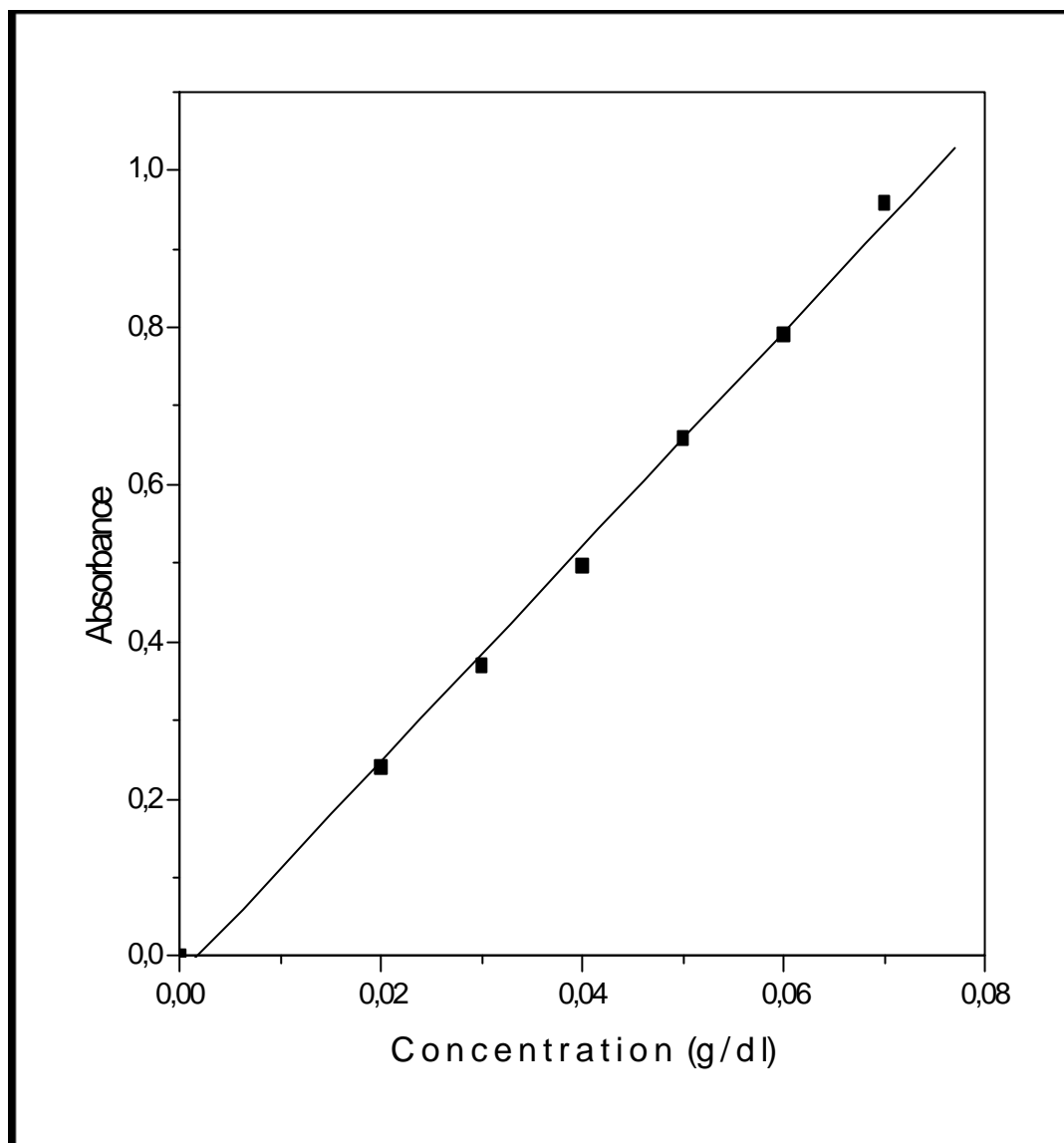
*Courbe d'étalonnage du polystyrène à 262 nm dans le dioxane spectroscopique.*



**Figure II-2** : Spectres d'absorption UV du SEA-6 et SEA-17 de concentration 0.4 g/l dans le dioxanne

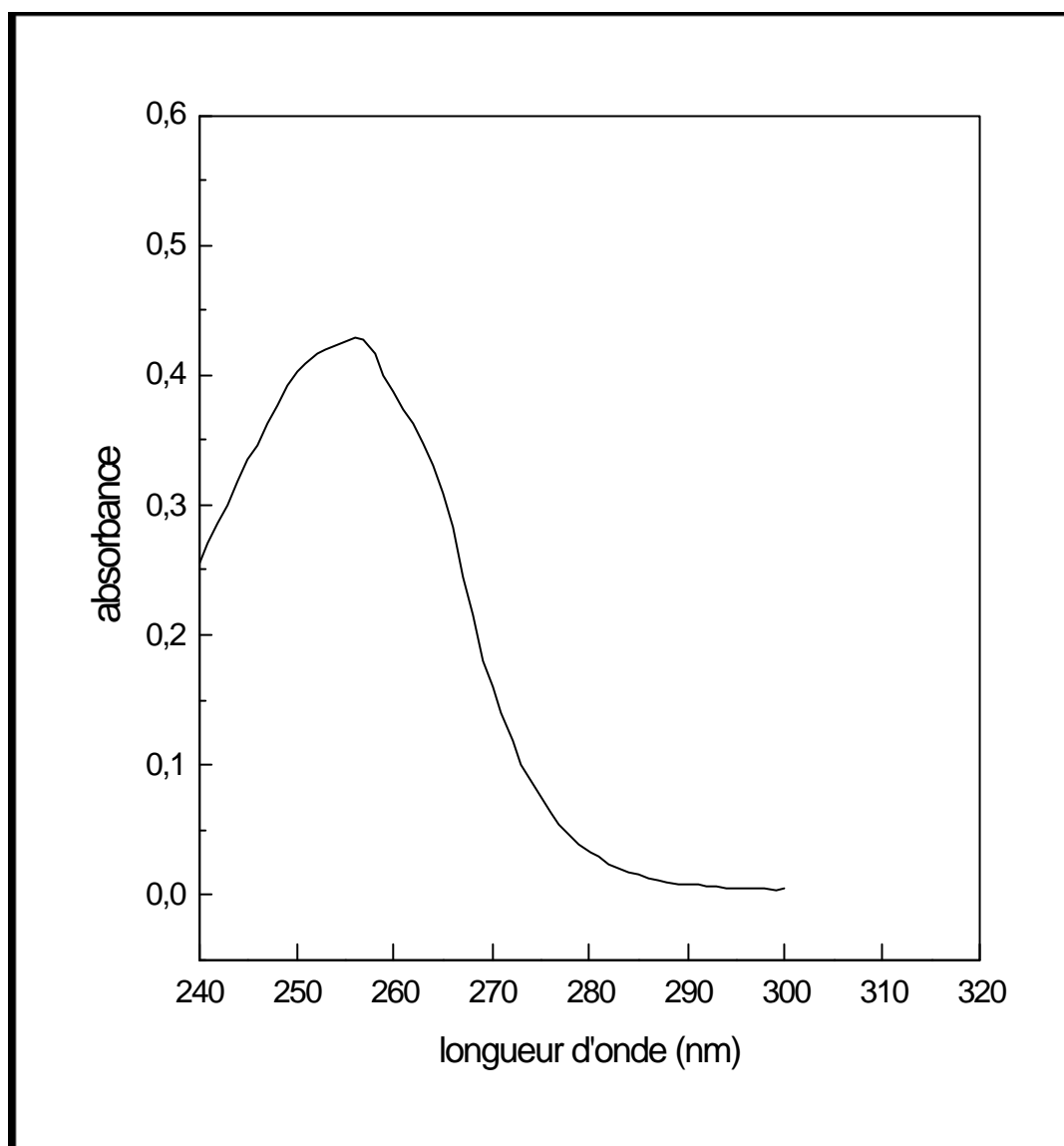


**Figure II-3** : Spectres d'absorption UV du SHEA-15 et SHEA-29 de concentration 0.4 g/l dans le dioxanne



**(Figure II-4):**

*Courbe d'étalonnage du poly-4-vinyl pyridine à 257 nm dans le chloroforme spectroscopique.*



**Figure (II-5) :**

*Spectre d'absorption UV du 4VPEA-34 de concentration 0.05 g/dl dans le chloroforme spectroscopique*

**Tableau (II-2) :** Compositions en moles des différents copolymères déterminées par Spectroscopie UV

<b>copolymères</b>	<b>S</b>	<b>EA</b>	<b>HEA</b>	<b>4VP</b>
<b>SEA-6</b>	93.8	6.2	-	-
<b>SEA-17</b>	82.9	17.1	-	-
<b>SHEA-15</b>	84.7	-	15.3	-
<b>SHEA-29</b>	71.4	-	28.6	-
<b>4VPEA-34</b>	-	34	-	66

## 2) – Par chromatographie sur gel Perméable (GPC) :

Les masses moyennes en nombre, en poids ainsi que l'indice de polydispersité ( $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  et  $\overline{I}_p$ ) des différents polymères ont été déterminées par chromatographie sur gel perméable (GPC) à l'aide d'un appareil GPC-HP.

Tous les échantillons ont été préparés à une concentration de 4 mg /ml utilisant le THF comme solvant.

La vitesse d'élution a été fixée à 1.5 ml / minute. Les mesures ont été effectuées en utilisant une série de colonnes de Styragel.

Le tableau (II-3) donne les valeurs du  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  et de  $\overline{I}_p$ .

**Tableau (II-3) :** Valeurs de  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  et de  $\overline{I}_p$  des copolymères.

<b>copolymères</b>	$\overline{M}_n * 10^{-5}$	$\overline{M}_w * 10^{-5}$	$\overline{I}_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$
<b>SEA-6</b>	2.01	5.57	2.77
<b>SEA-17</b>	1.90	5.18	2.72
<b>SHEA-15</b>	1.52	4.48	2.94
<b>SHEA-29</b>	2.68	10.7	4.00

**3)- Etude par analyse enthalpique différentielle :**

Des solutions de polymères : PEA, SEA-6, SEA-17, 4VPEA-34, SHEA-15, SHEA-29, SAM-22 et de leurs mélanges binaires : PEA-SHEA-15, PEA/SHEA-29, SEA-x/SHEA-y (x=6, 17 et y= 15 et 29) ont été préparées dans le chloroforme, tandis que les solutions des mélanges binaires PEA/SAM-22 et 4VPEA-34/SAM-22 ont été préparés dans la butan-2-one. La concentration totale a été fixée à 10 % en poids par volume (0.1 g/cm<sup>3</sup>).

Les films et les complexes obtenus ont été séchés à l'air libre puis dans une étuve à vide à 40°C pendant plusieurs jours.

Les températures de transition vitreuses (Tg) des différents polymères ainsi que celles de leurs mélanges binaires ont été obtenues à partir des thermogrammes de DSC effectués à une vitesse de chauffe de 20 K/mn sous courant d'azote à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer DSC 7.

Les Tg des différents polymères sont reportées dans le tableau (II-4) :

**Tableau (II-4) :** valeurs des températures de transition vitreuses (Tg) des différents polymères.

<b>Polymère</b>	<b>Tg (°C)</b>
PEA	-15.5
SEA-6	95
SEA-17	81
SHEA-15	91
SHEA-29	76
4VPEA-34	47
SAM-22	136



#### **4)- Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR :**

L'analyse de ces polymères et de leurs mélanges binaires à différents rapports a été effectuée par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de type NICOLET 550, moyennant un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Des quantités appropriées des polymères PEA, SEA-6, SEA-17, 4VPEA-34, SHEA-15, SHEA-29 et de leurs mélanges binaires PEA/SHEA-x, SEA-y/SHEA-x et 4VPEA-34/SHEA-x de différents rapports ont été dissoutes dans le chloroforme,

Les mélanges PEA/SAM-22 et 4VPEA-34/SAM-22 de différents rapports ont été effectués dans le THF.

Toutes ces solutions ont été préparées à une concentration de 3 % (poids/volume), puis étalées sous forme de films sur des pastilles de KBr.

Après avoir été séchées à température ambiante, ces pastilles sont introduites dans l'étuve sous vide à  $45^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs jours pour éliminer toutes traces de solvant et d'humidité.

Les spectres globaux des différents polymères sont portés en annexe.

### **III- Tests de compatibilité :**

Avant d'entamer toute étude qualitative ou quantitative du comportement des mélanges binaires, nous avons effectué les tests préliminaires de compatibilité.

L'obtention à l'œil nu d'une séparation de phases ou une turbidité en solution et un film opaque à l'état solide est d'ores et déjà indicateur de l'incompatibilité du mélange binaire.

Cependant, l'homogénéité de phase en solution et la transparence du film à l'état solide pourrait indiquer une miscibilité ou encore un rapprochement des indices de réfraction de la lumière malgré que le système soit non miscible.

Par ailleurs, la complexation interpolymères est caractérisée par une séparation en deux phases : une phase diluée ; contenant majoritairement le solvant, et une autre phase contenant un matériau hautement interassocié sous forme d'un précipité ou d'un gel.

Pour cela, des solutions de concentration de 10 % (poids/volume) contenant des quantités appropriées des polymères sont introduites dans des tubes à essai et maintenues pendant 24 heures à température ambiante.

Notons que les tests de compatibilité des mélanges SHEA-x/PEA et SHEA-x/4VPEA-34 de différents rapports ont été effectués dans le chloroforme et ont donné lieu à une séparation de phase et des films opaques ; traduisant la non miscibilité de ces systèmes.

Les mélanges SHEA-x/SEA-y ont donné des solutions et des films transparents, ceci serait dû au rapprochement des indices de réfraction de la lumière.

Tandis que les mélanges SAM-22/PEA ont été effectués dans la butan-2-one et ont donné lieu à des films opaques, traduisant l'immiscibilité de cette paire.

Le mélange SAM-22/4VPEA-34 a été effectué dans la butan-2-one, celui-ci a mis en évidence l'existence de deux phases en équilibre :

Une phase diluée ne contenant pratiquement que le solvant et une phase concentrée sous forme de précipité, mettant ainsi en évidence la formation d'un complexe interpolymères issu des fortes interactions spécifiques entre le groupement carboxylique de l'acide méthacrylique et la pyridine.

Tous les résultats obtenus des tests qualitatifs sont portés dans les tableaux suivants :

**Tableau (II-5) :** Résultats des tests qualitatifs des systèmes binaires

<i>Système</i>	<i>Observation en solution</i>	<i>Observation à l'état solide</i>
<b>SHEA-15/PEA</b> 70/30 50/50 30/70	Deux phases Deux phases Deux phases	Opaque Opaque opaque
<b>SHEA-29/PEA</b> 70/30 50/50 30/70	Deux phases Deux phases Deux phases	Opaque Opaque Opaque
<b>SHEA-15/SEA-17</b> 70/30 50/50 30/70	Une phase Une phase Une phase	Transparent Transparent Transparent
<b>SHEA-29/SEA-17</b> 70/30 50/50 30/70	Une phase Une phase Une phase	Transparent Transparent Transparent

**Tableau (II-5)** (suite)

<i>Systeme</i>	<i>Observation en solution</i>	<i>Observation à l'état solide</i>
<b>SHEA-15/4VPEA-34</b> 70/30 50/50 30/70	Deux phases Deux phases Deux phases	Opaque Opaque opaque
<b>SHEA-29/4VPEA-34</b> 70/30 50/50 30/70	Deux phases Deux phases Deux phases	Opaque Opaque Opaque
<b>SAM-22/PEA</b> 70/30 50/50 30/70	Turbide Turbide Turbide	Opaque Opaque Opaque
<b>SAM-22/4VPEA-34</b> 85/15 70/30 50/50 30/70	Phase diluée + Phase concentrée (précipité) Phase diluée + Phase concentrée (précipité) Phase diluée + Phase concentrée (précipité) Phase diluée + Phase concentrée (précipité)	

---

## ***CHAPITRE III***

### ***RESULTATS ET DISCUSSION***

---

---

*PARTIE III-1*  
*ETUDE PAR DSC*

---

### **III-1 :Etude des interactions par analyse enthalpique différentielle**

#### **(DSC) :**

La transition vitreuse est une transition du second ordre qui implique un changement dans la capacité de chaleur, mais s'effectue sans chaleur latente.

La température de transition vitreuse notée «Tg» est la température à laquelle un polymère passe d'un état cassant et vitreux à un état caoutchouteux. Elle constitue par ailleurs une importante propriété intrinsèque des polymères amorphes, elle influe sur les caractéristiques des polymères et leurs applications potentielles.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est l'une des meilleures techniques qui nous permet la détermination des Tg, elle demeure par ailleurs la méthode la plus répandue dans l'étude de la miscibilité des mélanges polymériques[31-32]

En effet, un mélange de deux polymères miscibles est caractérisé par une seule phase homogène en solution et un film transparent à l'état solide[111-113], celui ci présente une seule température de transition vitreuse (Tg) intermédiaire entre celles des deux polymères. Généralement, ce mélange a des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs du mélange.

Un mélange de polymères non miscibles, cas plutôt prépondérant, est caractérisé par une séparation de phases où chaque phase contient principalement l'un des deux constituants, et un film opaque à l'état solide[9,112,114] ce mélange présente deux températures de transition vitreuses.

Les complexes interpolymères forment également une seule phase à l'état solide. Leurs températures de transition vitreuses (Tg) sont généralement supérieures à celles des mélanges miscibles pour le même système et les mêmes compositions [113, 115].

Ceci révèle la présence des fortes interactions de type liaisons hydrogène qui diminuent la flexibilité et le volume libre des chaînes polymériques, et par conséquent augmentent leurs températures de transition vitreuses ( $T_g$ ).

Dans ce qui suit, nous allons étudier par DSC les mélanges SHEA-x/PEA, SHEA-x/SEA-17, SHEA-x/SEA-6 et 4VPEA-34/SHEA-x ( $x=15$  ou  $29$ ), SAM-22 / PEA et SAM-22/ 4VPEA-34 de différentes compositions.

### **1-Variation de $T_g$ en fonction de la composition en comonomères EA et HEA dans le PS:**

Les différents copolymères SEA-y ( $y=6$  ou  $17$ ) et SHEA-x ( $x= 15, 21$  ou  $29$ ) présentent des températures de transitions vitreuses « $T_g$ » qui dépendent de la composition en comonomères EA et HEA respectivement dans la matrice du polystyrène. Ces  $T_g$  diminuent au fur et à mesure que la composition en ces comonomères augmente. Cette diminution est due à la présence du groupement acrylate qui possède des  $T_g$  très bas.

Le tracé (figure III-1-1) montre la variation des températures de transition vitreuses « $T_g$ » en fonction de la composition en comonomère 2-hydroxyacrylate d'éthyle (HEA) et en acrylate d'éthyle (EA) .

Dans le tableau (III-1-1) sont regroupées les  $T_g$  des différents copolymères.

Nous constatons que les valeurs de  $T_g$  des copolymères SEA-y sont inférieures à celles des copolymères SHEA-x correspondants.

En effet, le monomère HEA dont l'hydrogène du EA est substitué par un groupement OH est capable de développer des autoassociations de type liaison hydrogène intra et inter moléculaires, ce qui confère à ces copolymères (SHEA) une certaine rigidité et par conséquent des  $T_g$  relativement élevées par rapport aux copolymères SEA, qui, eux présentent des chaînes plus flexibles dans les quelles le mouvement est plus libre, ce qui implique des  $T_g$  relativement bas.



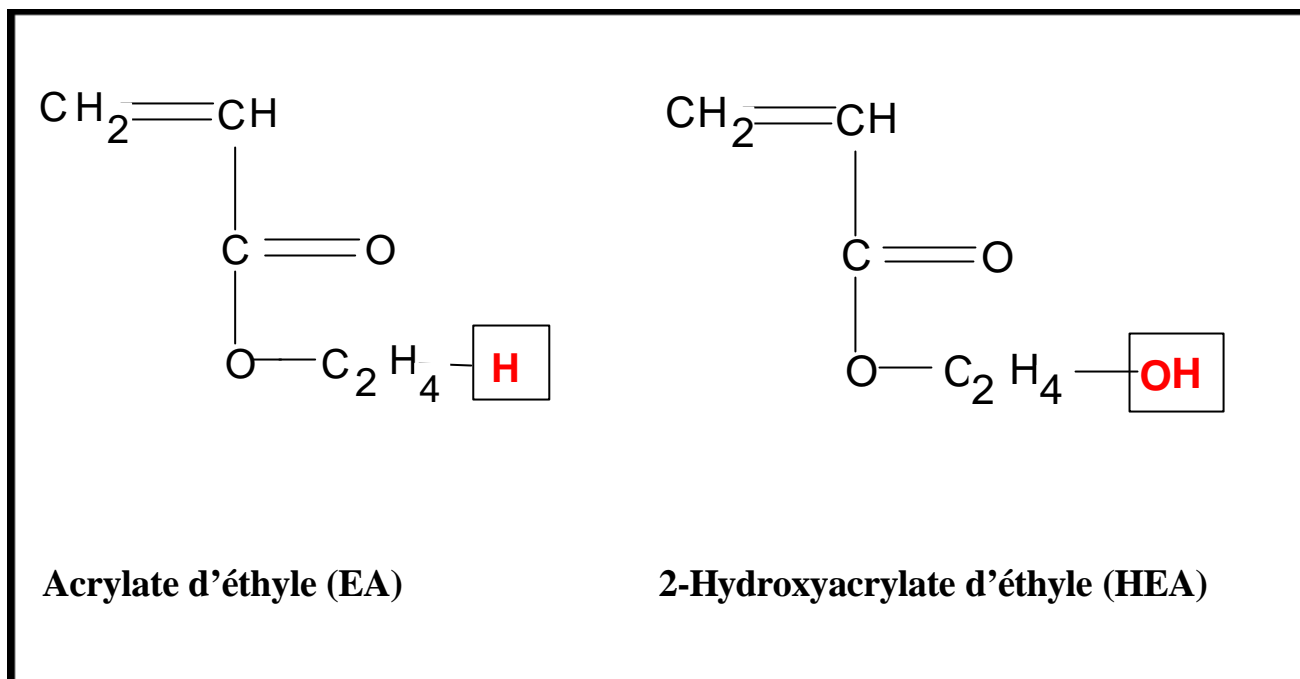
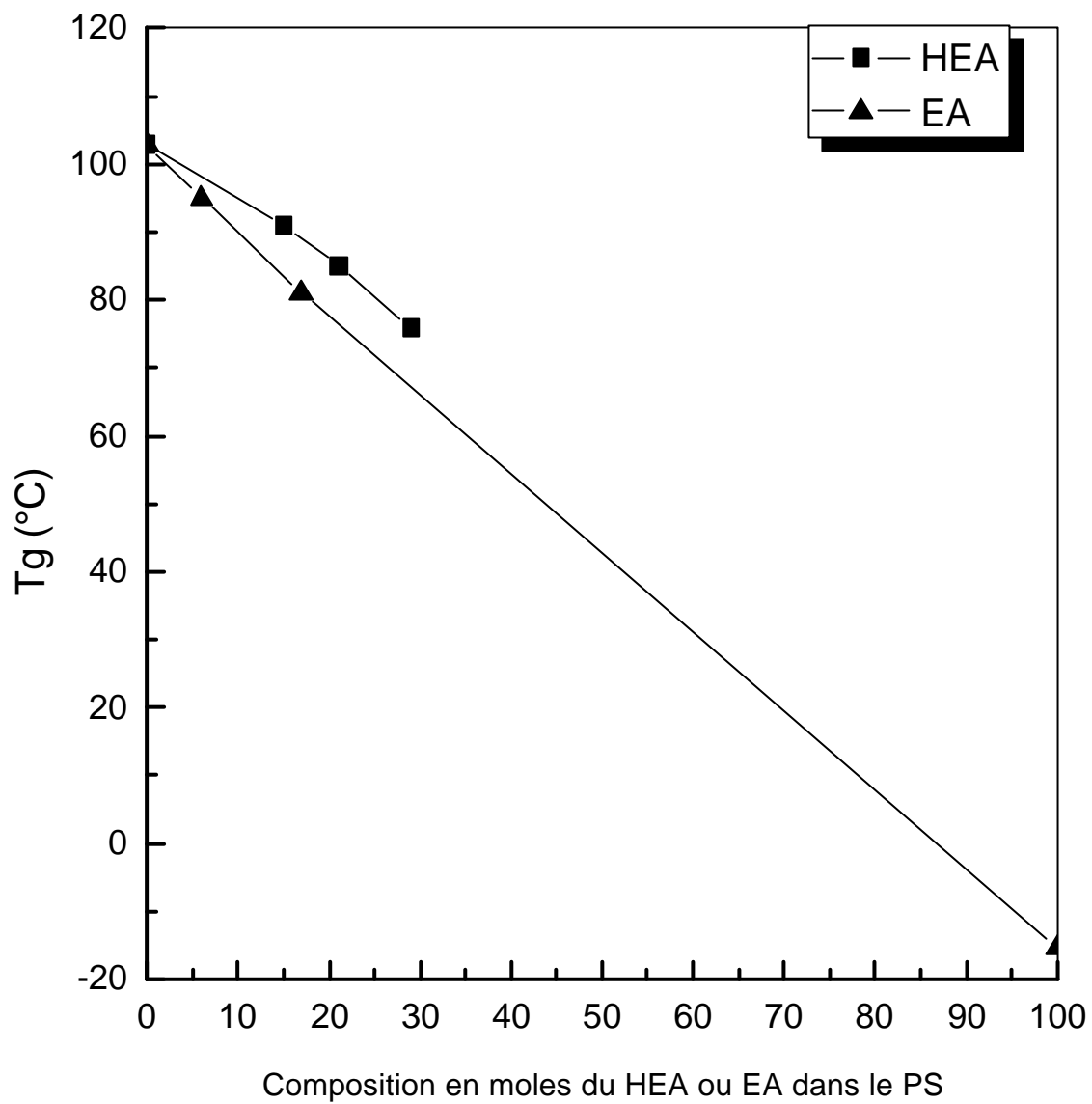


Schéma (III-1-1) : structure chimique du EA et du HEA

Tableau (III-1-1) : Valeurs de  $T_g$  (°C) des différents copolymères

<i>copolymère</i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)</i>
SEA-6	95
SEA-17	81
SHEA-15	91
SHEA-29	76
PEA	-15.5



**Figure (III-1-1) :**

*Variation de la  $T_g$  du PS en fonction de la composition en comonomères HEA ou EA.*

**2-Systèmes SHEA-x/PEA :**

Les figure (III-1-2 et III-1-3) représentent les thermogrammes de DSC du PEA, SHEA-15, SHEA-29 et de leurs mélanges (SHEA-15/PEA) et (SHEA-29/PEA) de différentes compositions.

Deux températures de transition vitreuses sont constatées pour les deux systèmes et pour chaque composition, que ce soit dans le chloroforme ou dans le THF. Ceci confirme les tests qualitatifs qui ont montré l'existence de deux phases séparées.

**Tableau (III-1-2):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/PEA de différentes compositions.

SYSTEME	Tg <sup>a</sup> (°C)	Tg <sup>b</sup> (°C)
<b>SHEA-15/PEA</b>		
100/0	91	91
70/30	-10.15   89	-13.5   86
50/50	-13.45   90.5	-13.5   91.5
30/70	-13.95   91.9	-13   92
0/100	-15.5	-15.5

a : dans le chloroforme

b : dans le THF

**Tableau (III-1-3):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/PEA de différentes compositions.

SYSTEME	Tg <sup>a</sup> (°C)	Tg <sup>b</sup>
<b>SHEA-29/PEA</b>		
100/0	76	76
70/30	-12   74	-11.5   70.5
50/50	-15.6   76.9	-11.9   67.5
30/70	-15   82.6	-12.5   67
0/100	-15.5	-15.5

Les tableaux (III-1-2 et III-1-3) regroupent les valeurs de Tg des phases des systèmes SHEA-15/PEA et SHEA-29/PEA respectivement dans le chloroforme et dans le THF.

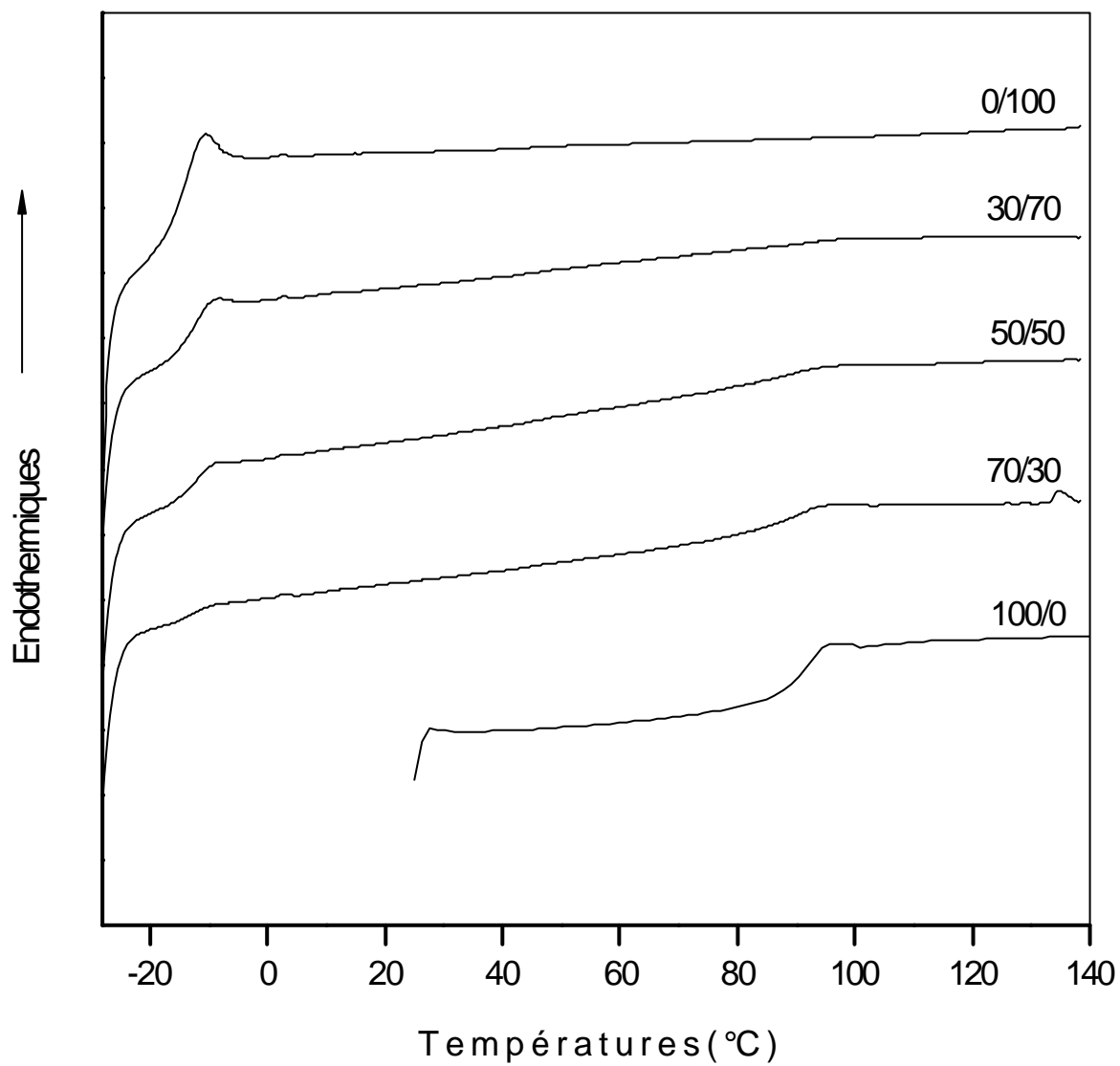
La variation de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction de la fraction en poids en copolymère SHEA-x (x=15 ou 29) est représentée dans les figures (III-1-4 et III-1-5).

Nous constatons pour les deux systèmes deux Tg pour chaque composition, ces deux températures de transition vitreuses (Tg) sont très proches de celles des deux constituant purs, ce qui met en évidence la non miscibilité de ces systèmes.

Nous constatons une très faible différence entre les Tg de ces deux systèmes dans le chloroforme et dans le THF.

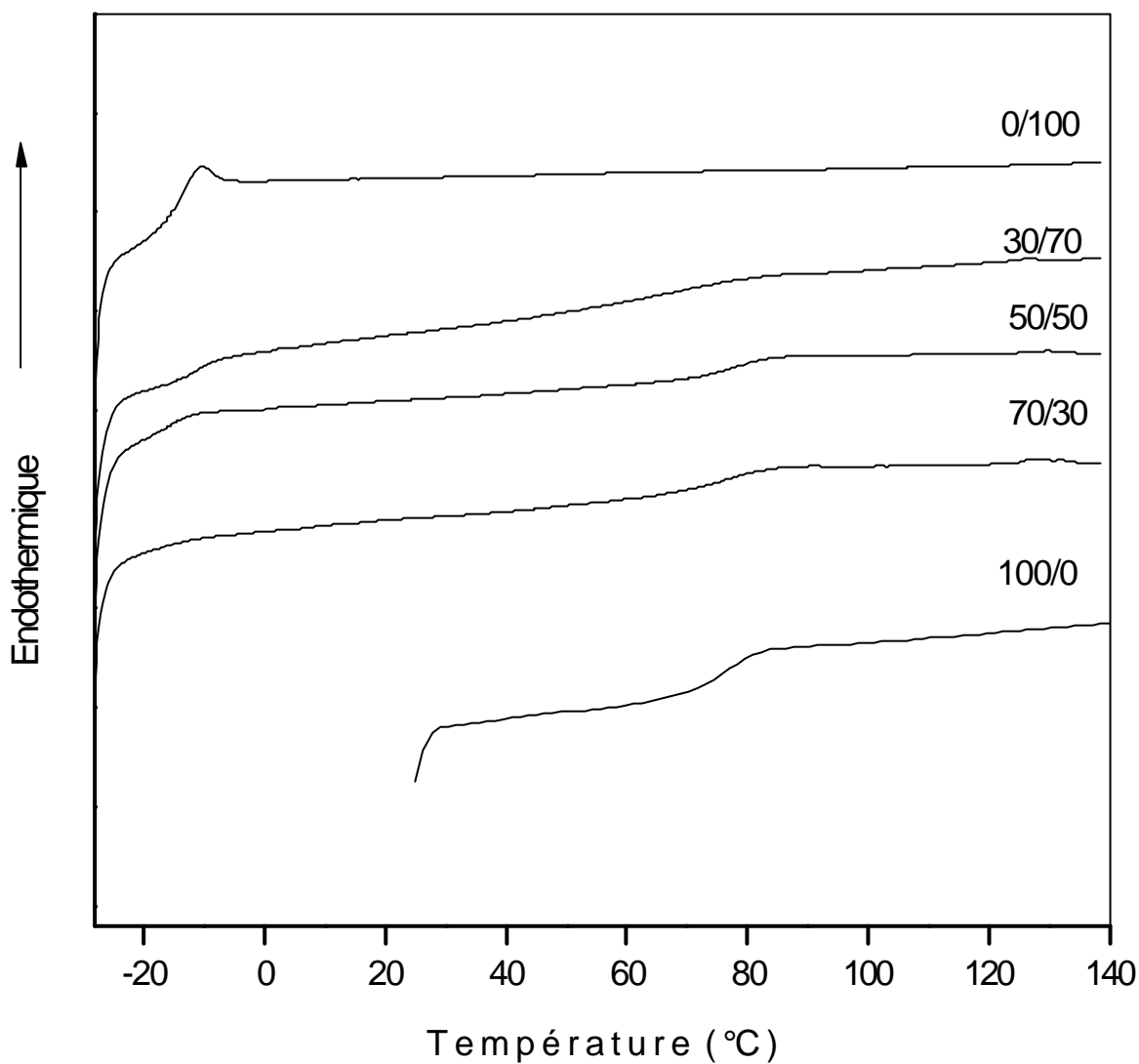
Nous déduisons que le solvant a un faible effet pour ce système non miscible.

La non miscibilité de ces deux systèmes serait essentiellement due aux autoassociations développées au sein des SHEA-x, ainsi qu'au caractère légèrement acide du PEA



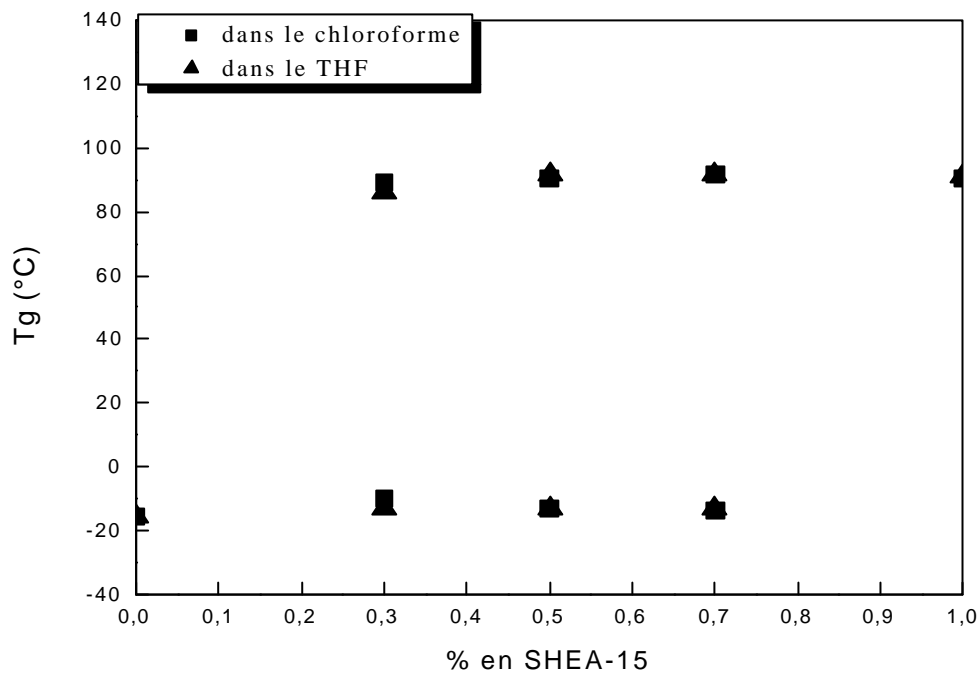
**Figure (III-1-2)**

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-15/PEA de différents rapports dans le chloroforme*

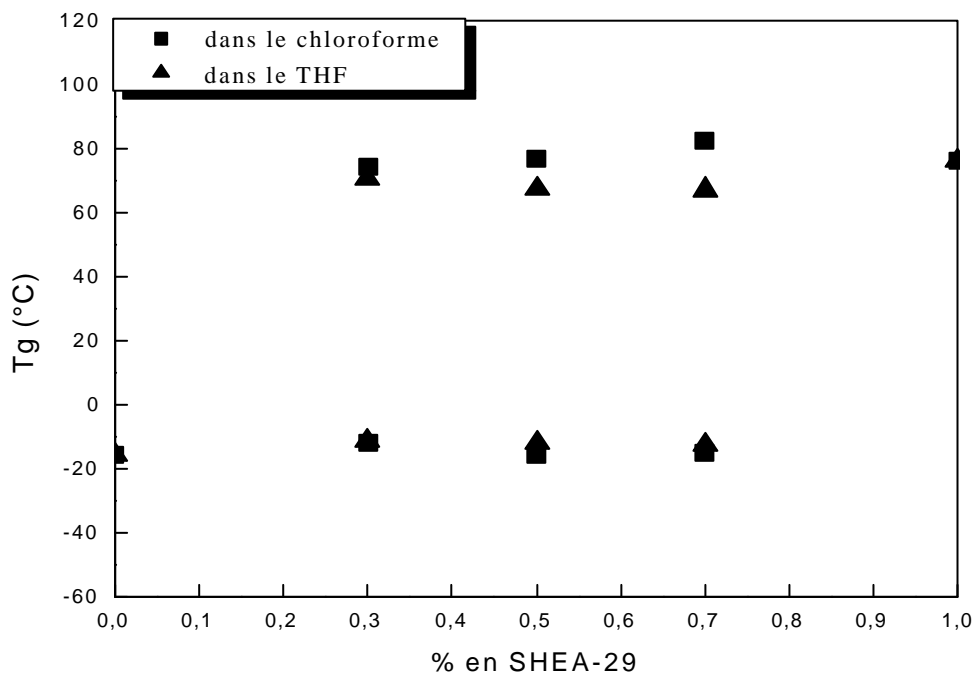


***Figure (III-1-3)***

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-29/PEA de différents rapports dans le chloroforme.*



**figure (III-1-4) :** Variation du Tg du mélange SHEA-15/PEA en fonction de la fraction en poids du SHEA-15 dans le chloroforme et dans le THF.



**figure (III-1-5) :** Variation du Tg du mélange SHEA-29/PEA en fonction de la fraction en poids du SHEA-29 dans le chloroforme et dans le THF.

### **3-Systèmes SHEA-x/SEA-y :**

#### **3-a -Système SHEA-15/SEA-6 :**

La dilution des chaînes du PEA dans un excès de styrène qui est inerte nous permet d'étudier le système SHEA-15/SEA-6.

La figure (III-1-7) représente les thermogrammes de DSC du SHEA-15, du SEA-6 et de leurs mélanges de différentes compositions.

Nous constatons une seule température de transition vitreuse pour toutes les compositions. Cependant, ceci ne nous permet pas de trancher quant à la miscibilité de ce système car la différence entre les Tg des deux constituants SHEA-15 et SEA-6 n'est que de 4 °C, et peut dissimuler deux transitions.

Pour surmonter ce problème, nous avons effectué la méthode de la première dérivée [79].

En effet, cette méthode détecte avec succès les points d'inflexions et par conséquent les Tg, par ailleurs, elle donne accès directement aux valeurs des Tg.

Le calcul des premières dérivées pour le système SHEA-15/SEA-6 (figures III-1-(8-10)) a révélé l'apparition d'un seul point d'inflexion et par conséquent une seule Tg intermédiaire entre les Tg des constituants purs, ceci traduit la miscibilité de ce système.

Le tableau (III-1-4) donne les valeurs des Tg du SHEA-15, SEA-6 et de leurs mélanges de différents rapports.

La figure (III-1-6) représente le tracé de la variation de Tg du système SHEA-15/SEA-6 en fonction de la composition en poids du SEA-6.

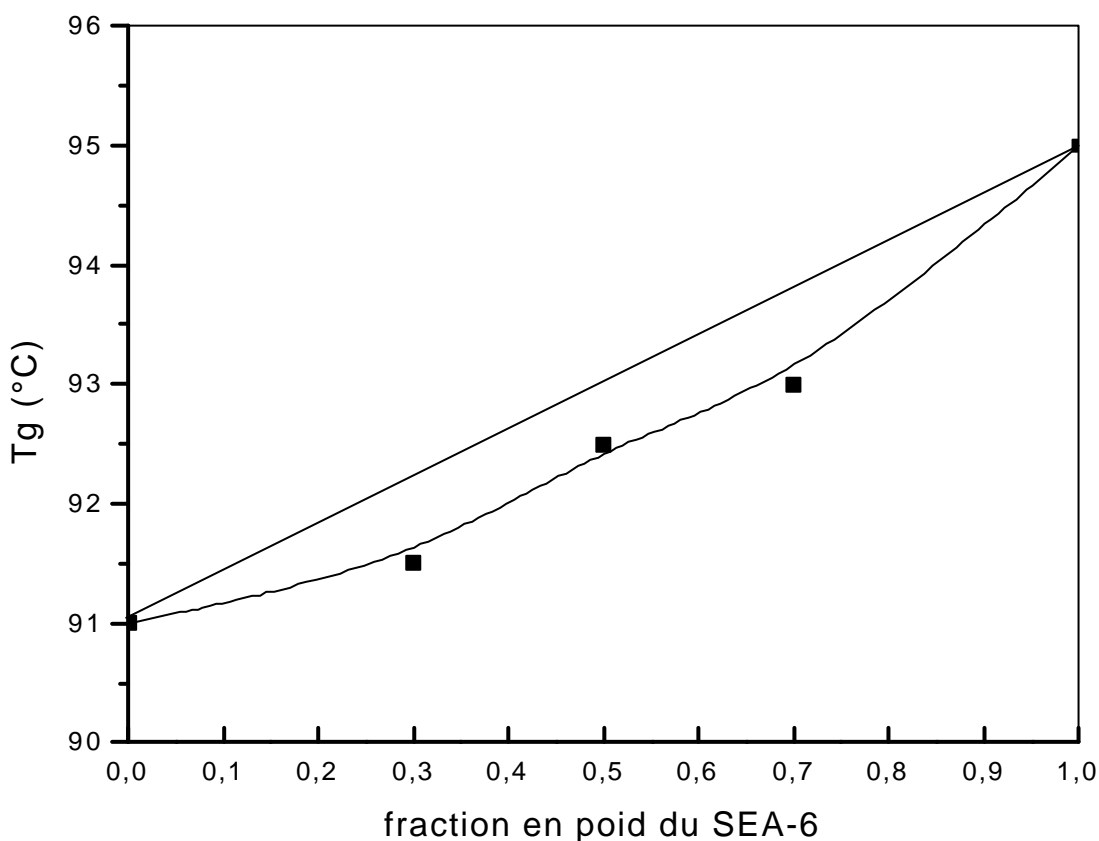
Ce tracé montre une déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique des Tg des constituants purs. Ceci traduit des interactions attractives de type Van Der Waals développées entre les groupements phényles. La miscibilité de ce système est due au rapprochement de structure des deux constituants SEA-6 et SHEA-15, puisque les taux en comonomères EA et HEA sont faibles dans la matrice styrène.



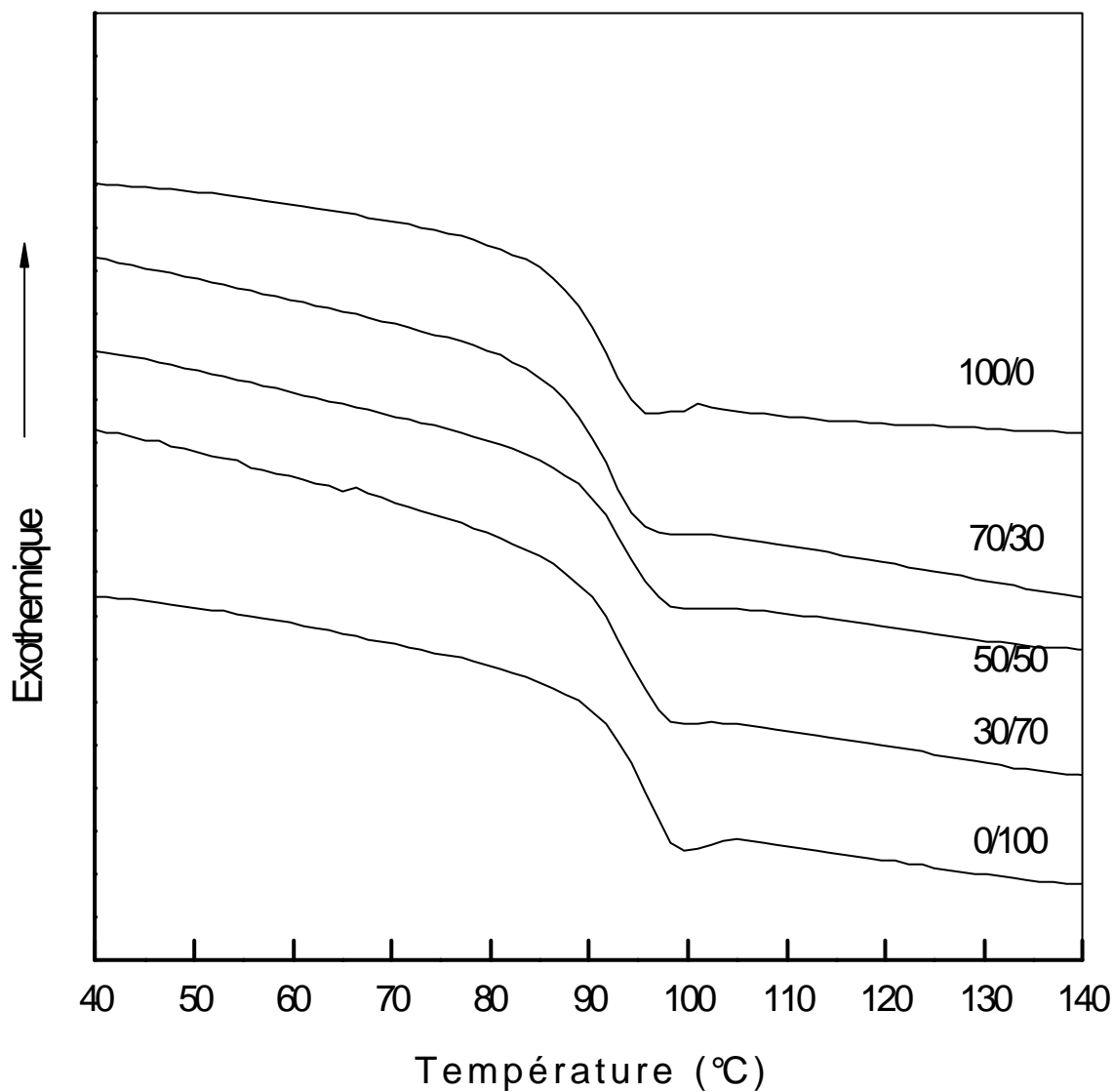
Le même comportement a été observé pour le système poly (2,6-diméthyl-1,4-oxyde de phénylène/poly(styrène-co-2-hydroxyacrylate d'éthyle) (PPO/SHEA-x (x=3, 9 ou 12 % en moles de 2-hydroxyacrylate d'éthyle) [116].

**Tableau (III-1-4):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/SEA-6 de différentes compositions.

SYSTEME	Tg (°C)
<b>SHEA-15/SEA-6</b>	
100/0	91
70/30	91.5
50/50	92.5
30/70	93
0/100	95

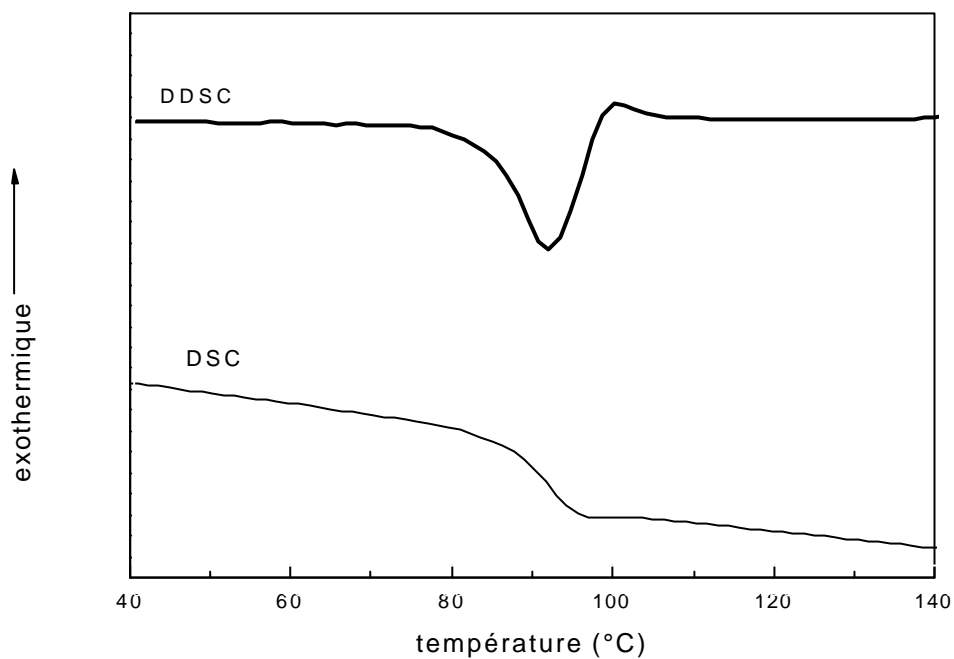


**figure (III-1-6) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-15/SEA-6 en fonction de la fraction en poids du SEA-6 dans le chloroforme.

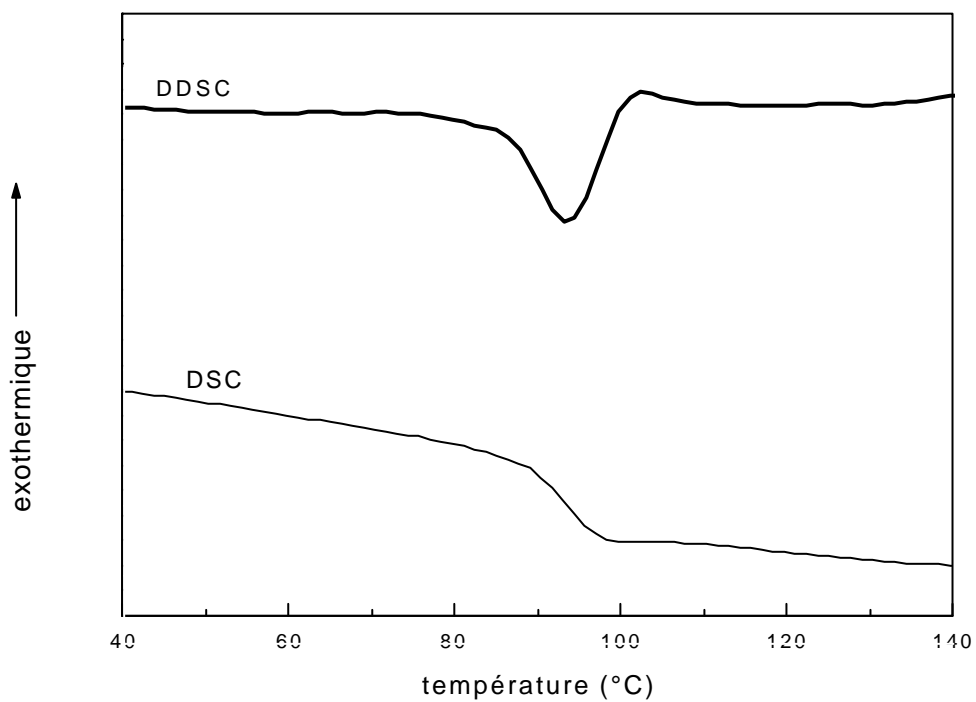


**Figure (III-1-7)**

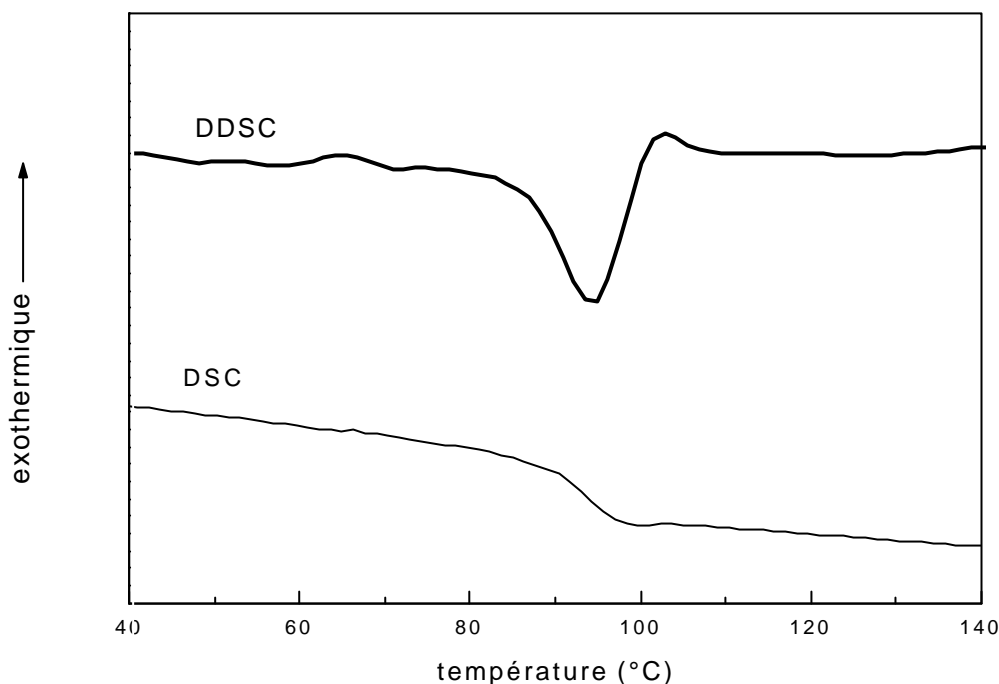
*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-15/SEA-6 de différents rapports dans le chloroforme.*



**Figure (III-1-8)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (70/30)



**Figure (III-1-9)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (50/50).



**Figure (III-1-10)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (30/70).

### **3-b -Système SHEA-29/SEA-6 :**

La figure (III-1-11) représente les thermogrammes de DSC du SHEA-29, SEA-6 et de leurs mélanges à différents rapports. Deux températures de transition vitreuses différentes de celles des constituants purs ont été observées pour chaque composition.

Le tableau (III-1-5) regroupe les valeurs de  $T_g$  des phases du système SHEA-29/SEA-6.

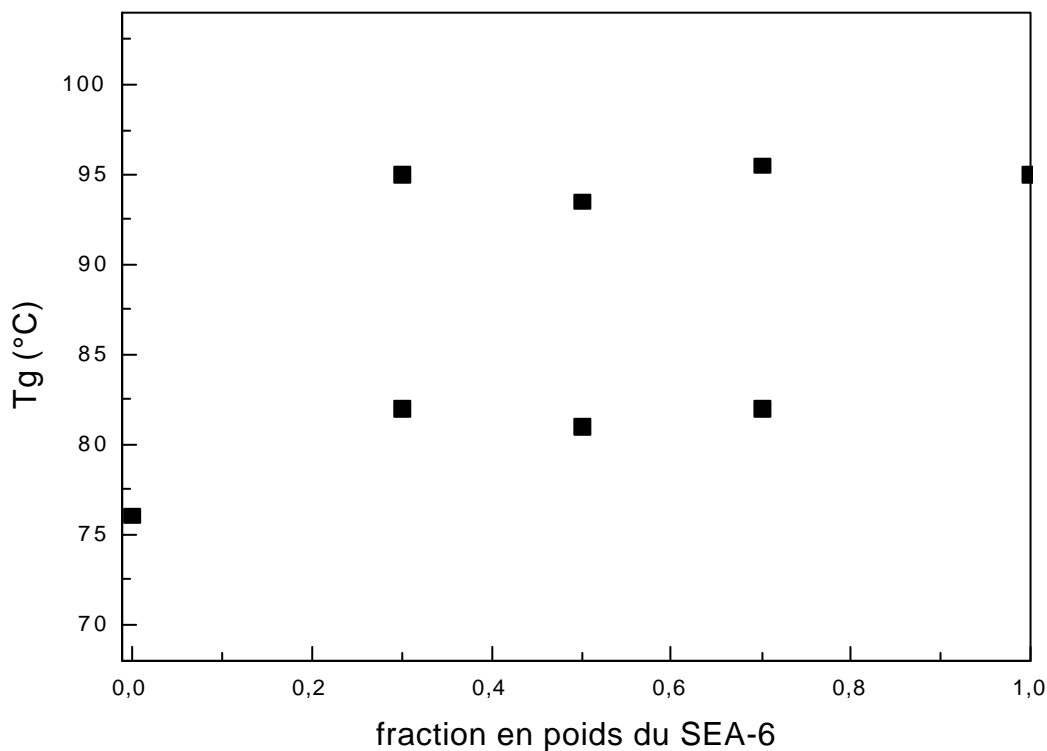
La variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la fraction en poids en copolymère SEA-6 est représentée dans la figure (III-1-12). Nous constatons deux  $T_g$  pour chaque composition:

La première  $T_g$  est supérieure à la  $T_g$  du SHEA-29, tandis que la deuxième est proche de la  $T_g$  du SEA-6. Ce comportement traduit la présence d'une fraction de SEA-6 dans la phase riche en SHEA-29, indiquant ainsi une miscibilité partielle de ce système.

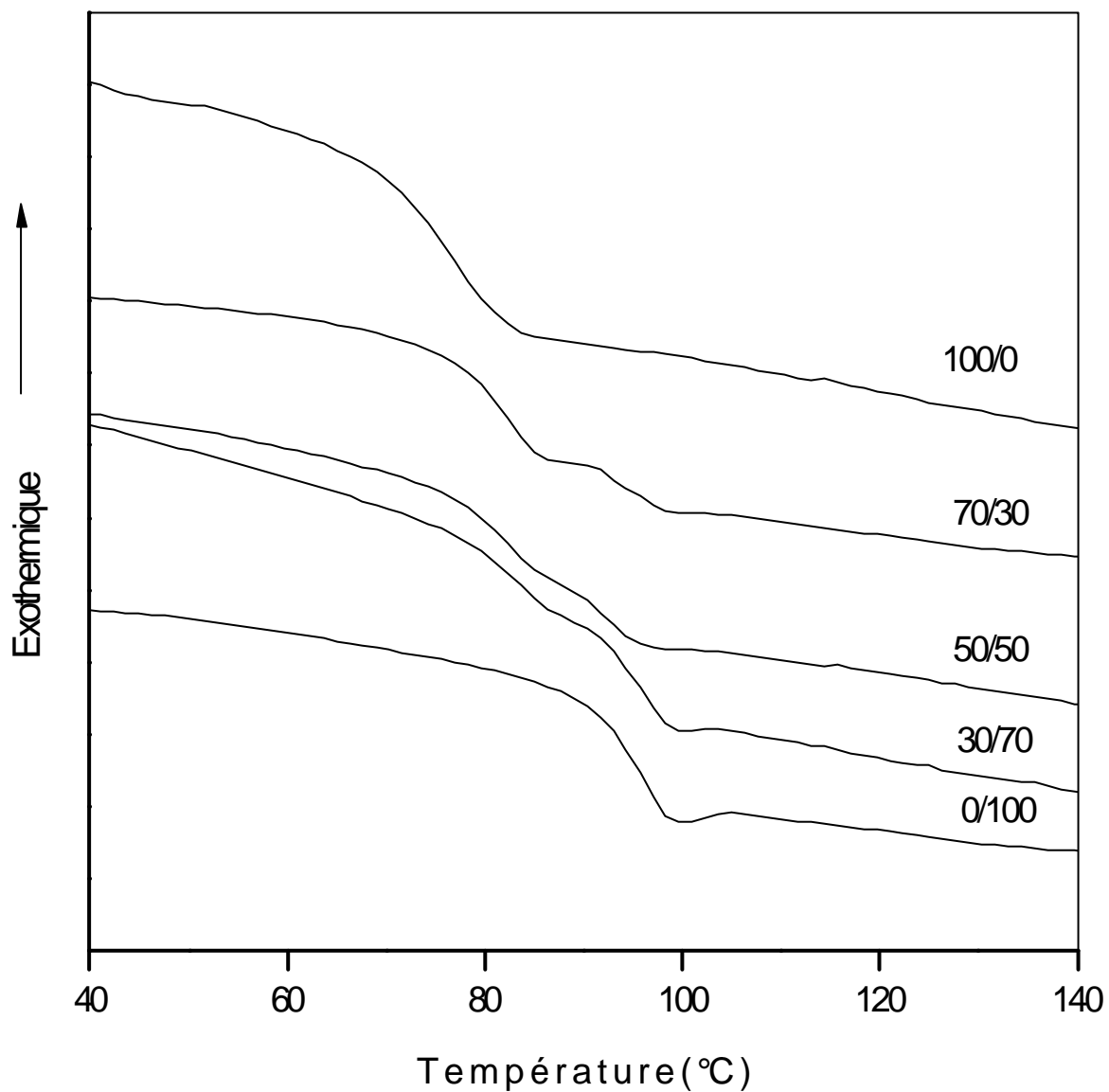
Un résultat similaire est observé par Goh et al [117] pour le système poly (3-carboxypropylmethylsiloxane-*co*-dimethylsiloxane) contenant 19 % en moles de diméthylsiloxane (PSI-19)/ poly 2-vinylpyridine et poly 4-vinylpyridine (P2VP et P4VP) dont la phase riche en P2VP ou P4VP contient une fraction de PS-19.

**Tableau (III-1-5):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/SEA-6 de différentes compositions.

SYSTEME	Tg (°C)	
<b>SHEA-29/SEA-6</b>		
100/0	76	
70/30	82	95
50/50	81	93.5
30/70	82	95.5
0/100	95	



**figure (III-1-12) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-29/SEA-6 en fonction de la fraction en poids du SEA-6 dans le chloroforme.



***Figure (III-1-11)***

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-29/SEA-6 de différents rapports dans le chloroforme.*

**3-c-Système SHEA-15/SEA-17 :**

L'introduction de 83 % en mole de styrène comme monomère inerte au sein des chaînes du PEA nous a permis d'étudier les systèmes SHEA-15/SEA-17.

La figure (III-1-13) représente les thermogrammes de DSC du SHEA-15, du SEA-17 et de leurs mélanges de différentes compositions.

Notons que la différence entre la Tg du SHEA-15 et celle du SEA-17 n'est que de 10 °C, cependant, les thermogrammes nous ont permis de constater deux températures de transition vitreuses pour ce système et pour chaque composition.

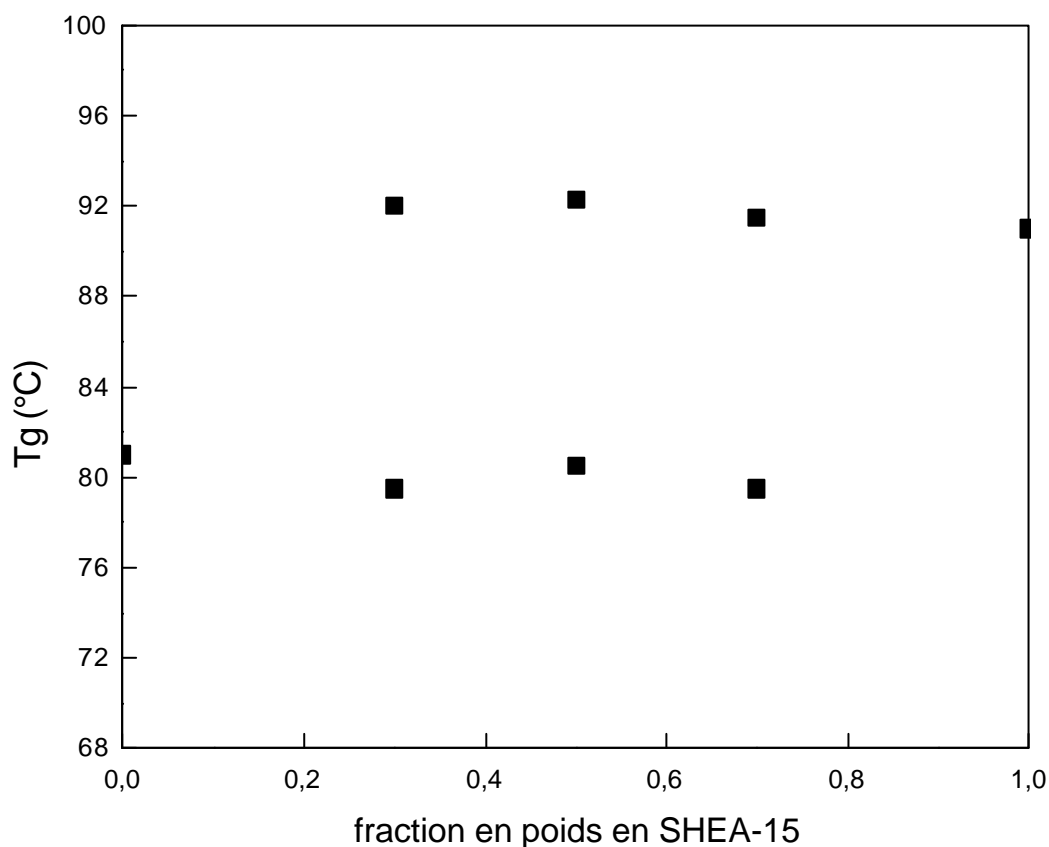
L'observation d'une phase unie dans les tests qualitatifs serait probablement due au rapprochement des indices de réfraction de la lumière.

**Tableau (III-1-6):** *Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/SEA-17 de différentes compositions*

SYSTEME	Tg (°C)
<b>SHEA-15/SEA-17</b>	
100/0	91
70/30	79.5   91.5
50/50	80.5   92.3
30/70	79.5   92
0/100	81

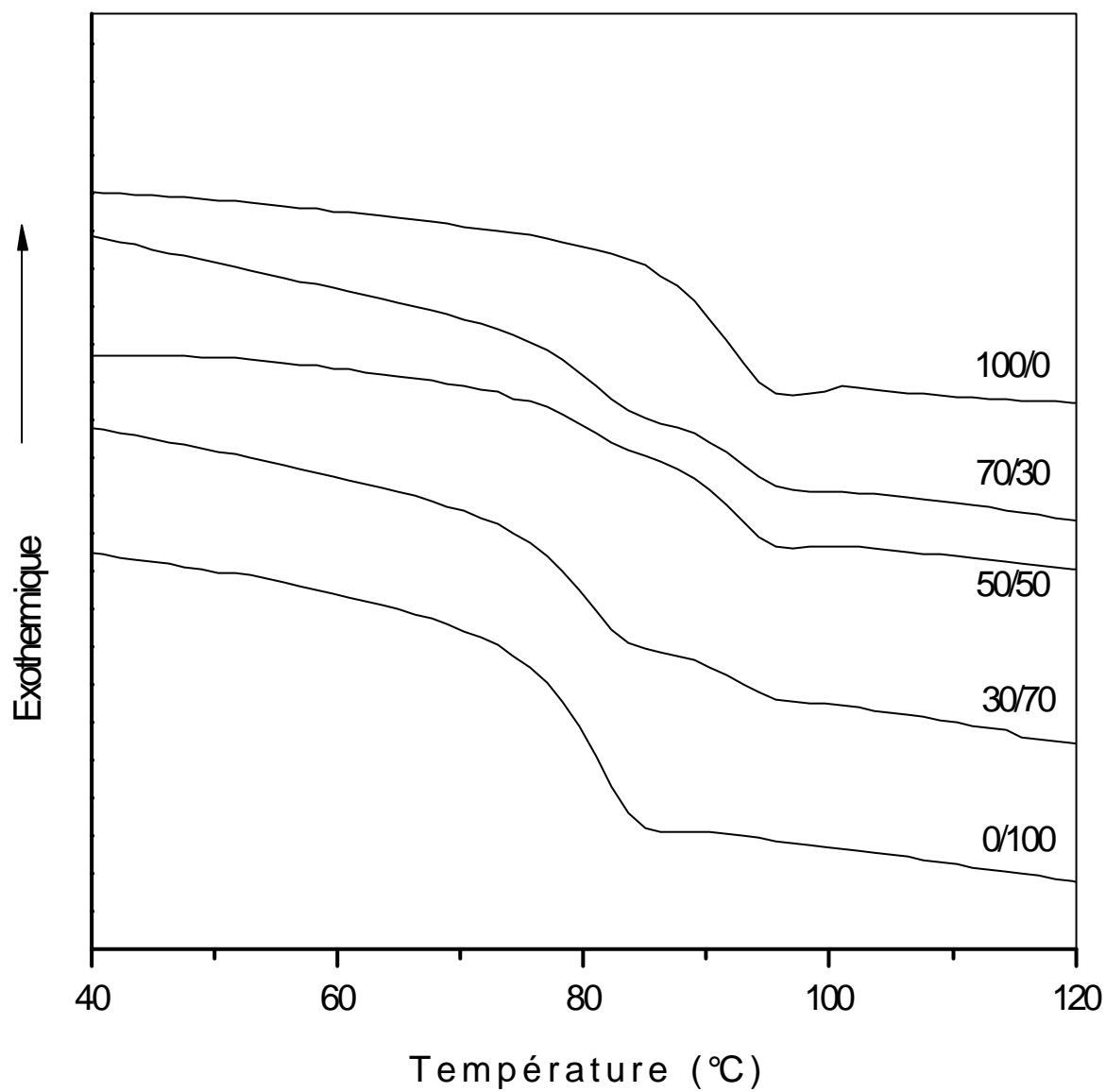
Dans le tableau (III-1-6), les valeurs de  $T_g$  du SEA-17, SHEA-15 et de leurs mélanges de différentes compositions sont résumées.

La figure (III-1-14) représente la variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la fraction en poids du SHEA-15. Nous constatons l'apparition de deux températures de transition vitreuses très proches des  $T_g$  des constituants purs pour chaque composition, ceci met en évidence que l'introduction du styrène au sein des chaînes du PEA s'est avérée insuffisante pour induire des interactions entre les chaînes du SHEA et celles du SEA.



**figure (III-1-14)** : Variation de la  $T_g$  du mélange SHEA-15/SEA-17 en fonction de la fraction en poids du SHEA-15 dans le chloroforme.





***Figure (III-1-13)***

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-15/SEA-17 de différents rapports dans le chloroforme.*

**3-d-SHEA29-/SEA-17:**

En passant du SHEA-15 au SHEA-29 contenant 29 % en comonomère HEA, nous constatons qualitativement sur les thermogrammes (figure III-1-15) l'apparition d'une seule température transition vitreuse.

Néanmoins, la faible différence entre les deux températures de transition vitreuses ( $T_g$ ) des deux constituants purs estimée à ( $\Delta T_g = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ne nous permet pas de conclure quant à la miscibilité de ce système, car elle peut dissimuler un recouvrement de deux transitions vitreuses dans ce domaine.

De la même manière que pour le système SHEA-15/SEA-6, nous avons effectué la méthode de la première dérivée.

Le calcul des premières dérivées pour le système SHEA-29/SEA-17 (figure III-1-(16-18)) a révélé l'apparition d'un seul point d'inflexion et par conséquent une seule  $T_g$  intermédiaire entre la  $T_g$  du SEA-17 et celle du SHEA-29 pour les compositions 70/30 et 50/50, Cependant, deux  $T_g$ ; chacune caractéristique d'une phase ont été observées pour la composition 30/70 qui présente un excès en SEA-17. Ceci traduit une miscibilité partielle de ce système.

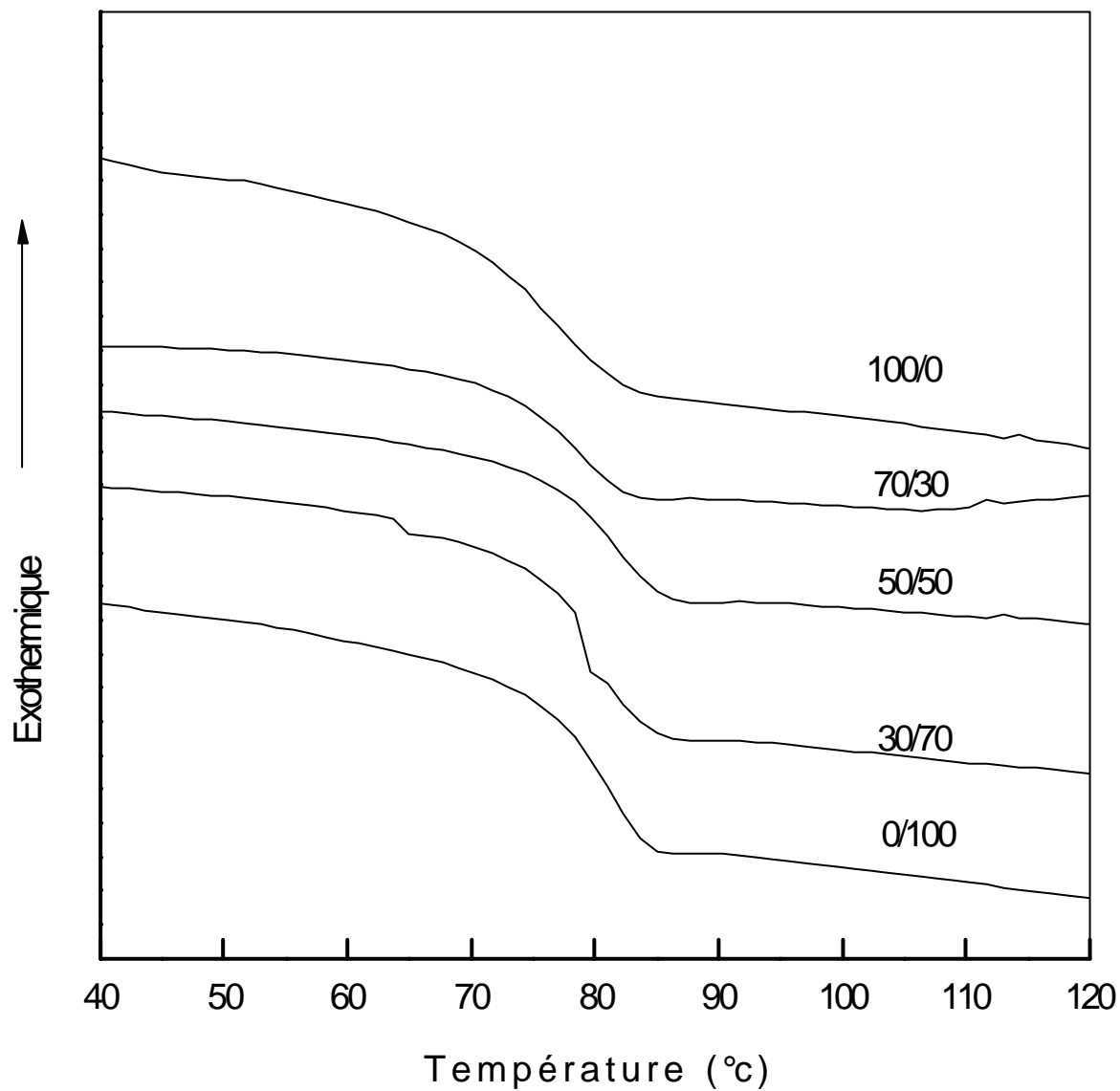
Le tableau (III-1-7) donne les valeurs de  $T_g$  du SHEA-29, SEA-17 et de leurs mélanges de différentes compositions.

La figure (III-1-19) représente la variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la fraction en poids du SEA-17.

En conclusion; nous remarquons que :

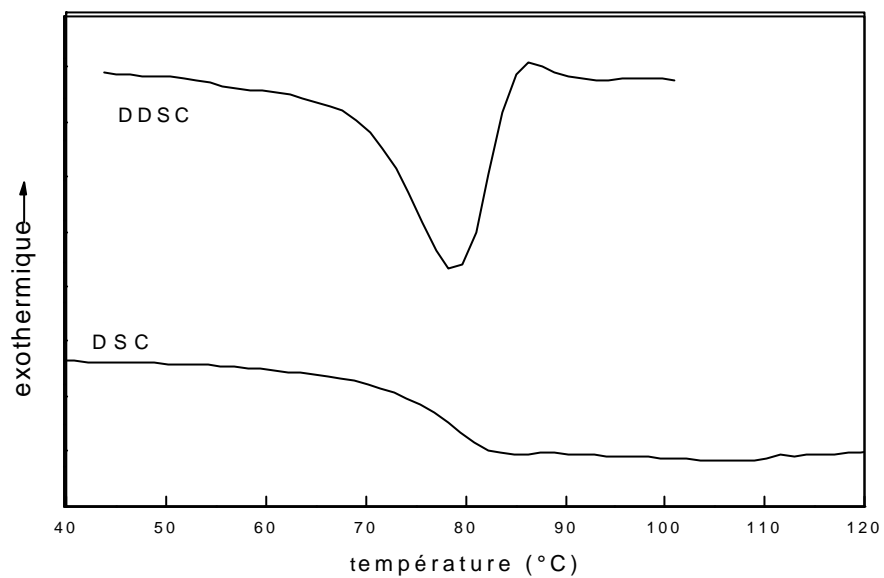
L'introduction du styrène au sein des chaînes du Polyacrylate d'éthyle PEA s'est avérée insuffisante pour induire de fortes interactions interpolymères.

Un taux relativement élevé en HEA a induit des interactions et une miscibilité partielle en présence d'un excès en SHEA-29.

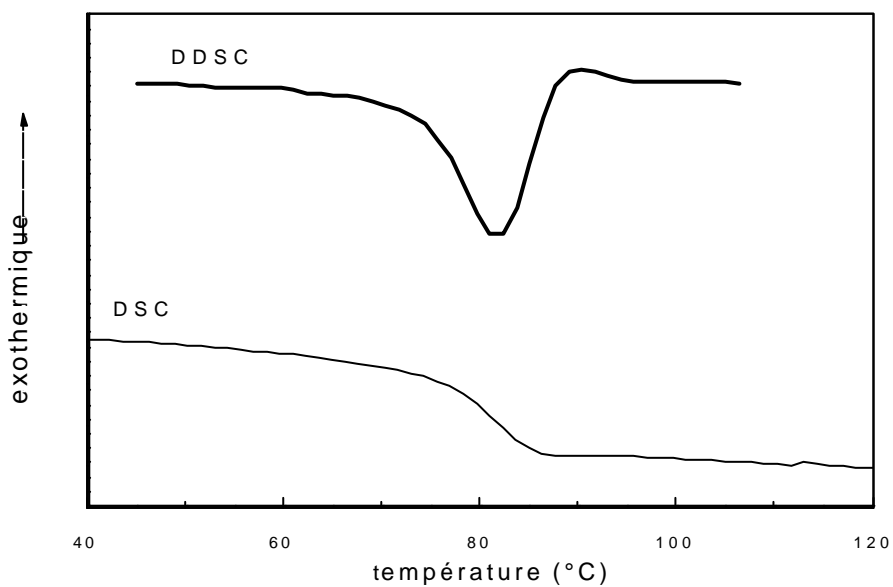


**Figure (III-1-15) :**

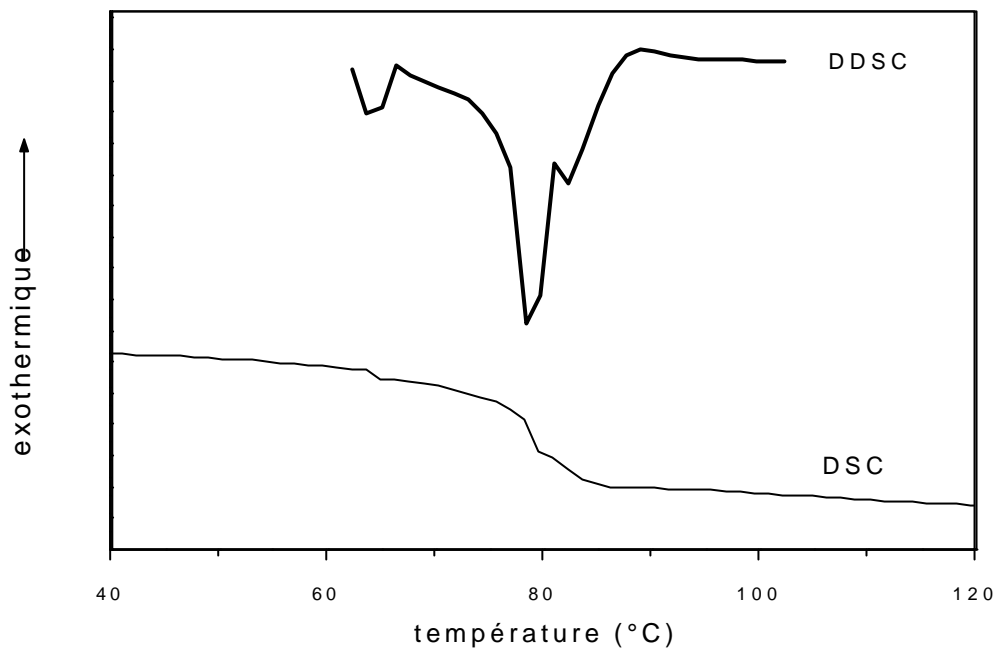
*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-29/SEA-17 de différents rapports dans le chloroforme.*



**Figure (III-1-16)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17 (70/30)



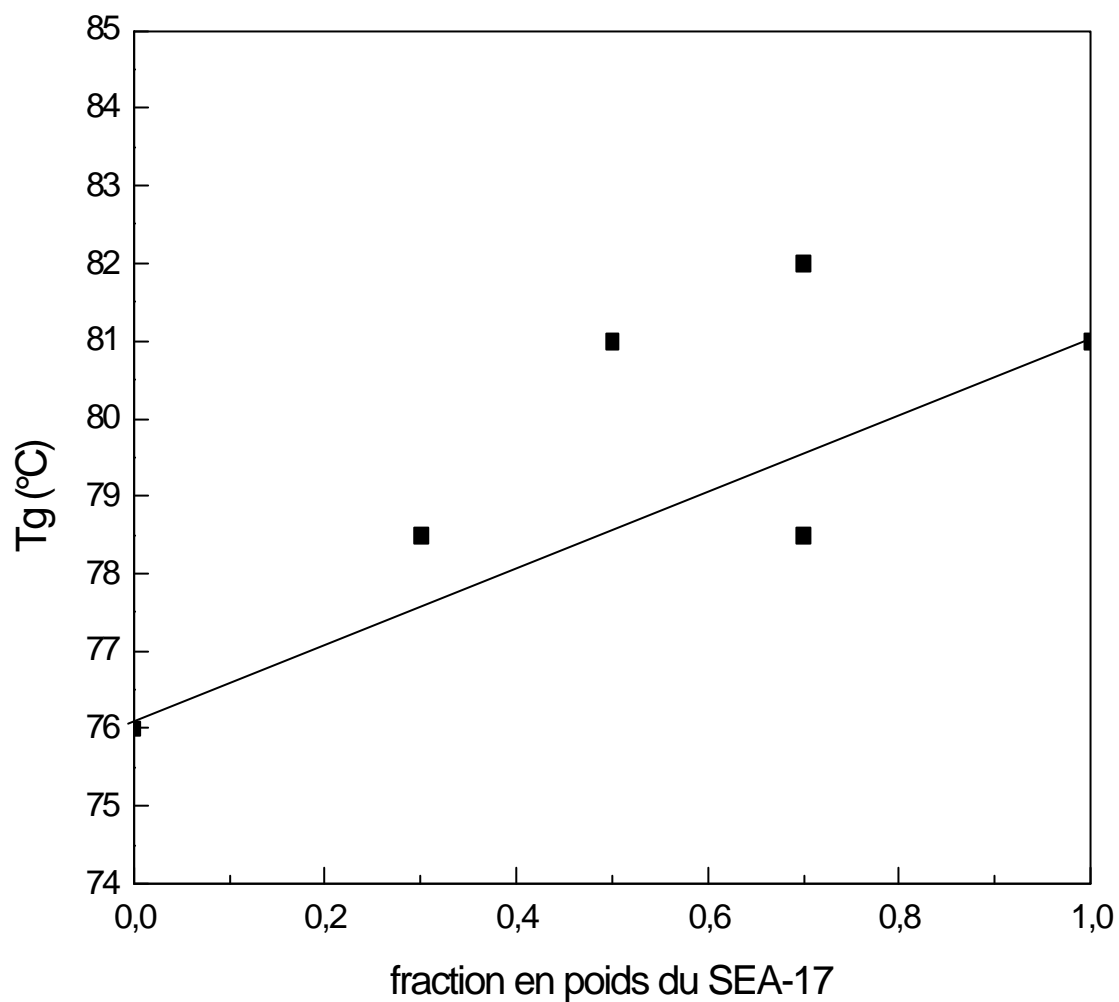
**Figure (III-1-17)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17(50/50).



**Figure (III-1-18)** : thermogramme DSC et sa première dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17(30/70).

**Tableau (III-1-7)**: Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/SEA-17 de différentes composition

SYSTEME	Tg (°C)
<b>SHEA-29/SEA-17</b>	
100/0	76
70/30	78.5
50/50	81
30/70	78.5   82
0/100	81



**Figure (III-1-19) :**

*Variation du T<sub>g</sub> du mélange SHEA-29/SEA-17 en fonction de la fraction en poids du SEA-17 dans le chloroforme.*

**4- système SHEA-x/4VPEA-34 :**

Nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier les mélanges SHEA-15/4VPEA-34 et SHEA-29/4VPEA-34.

Nous avons synthétisé le poly (4 vinyl pyridine -co-acrylate d'éthyle 4VPEA-34) contenant 34 % en moles d'acrylate d'éthyle. Ce copolymère à caractère basique possédant un noyau pyridine est susceptible de développer des interactions en présence des groupements hydroxyles des SHEA-x.

En effet, l'introduction du 4-vinyl pyridine a pour rôle d'accentuer le caractère basique du copolymère 4VPEA et de diminuer les autoassociations développées au sein des SHEA.

Les figures (III-1-(20-21)) représentent les thermogrammes DSC des deux systèmes SHEA-15/4VPEA-34 et SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions.

Deux températures de transition vitreuses sont constatées pour les deux systèmes et pour chaque composition, ceci confirme les tests qualitatifs qui ont montré l'existence de deux phases séparées.

Les tableaux (III-1-(8 -9)) représentent les valeurs de Tg du SHEA-29, SHEA-15, 4VPEA-34 et de leurs mélanges de différentes compositions.

Les figures (III-1-(22 -23)) représentent la variation de la Tg des systèmes SHEA-15/4VPEA-34 et SHEA-29/4VPEA-34 de différents rapports respectivement.

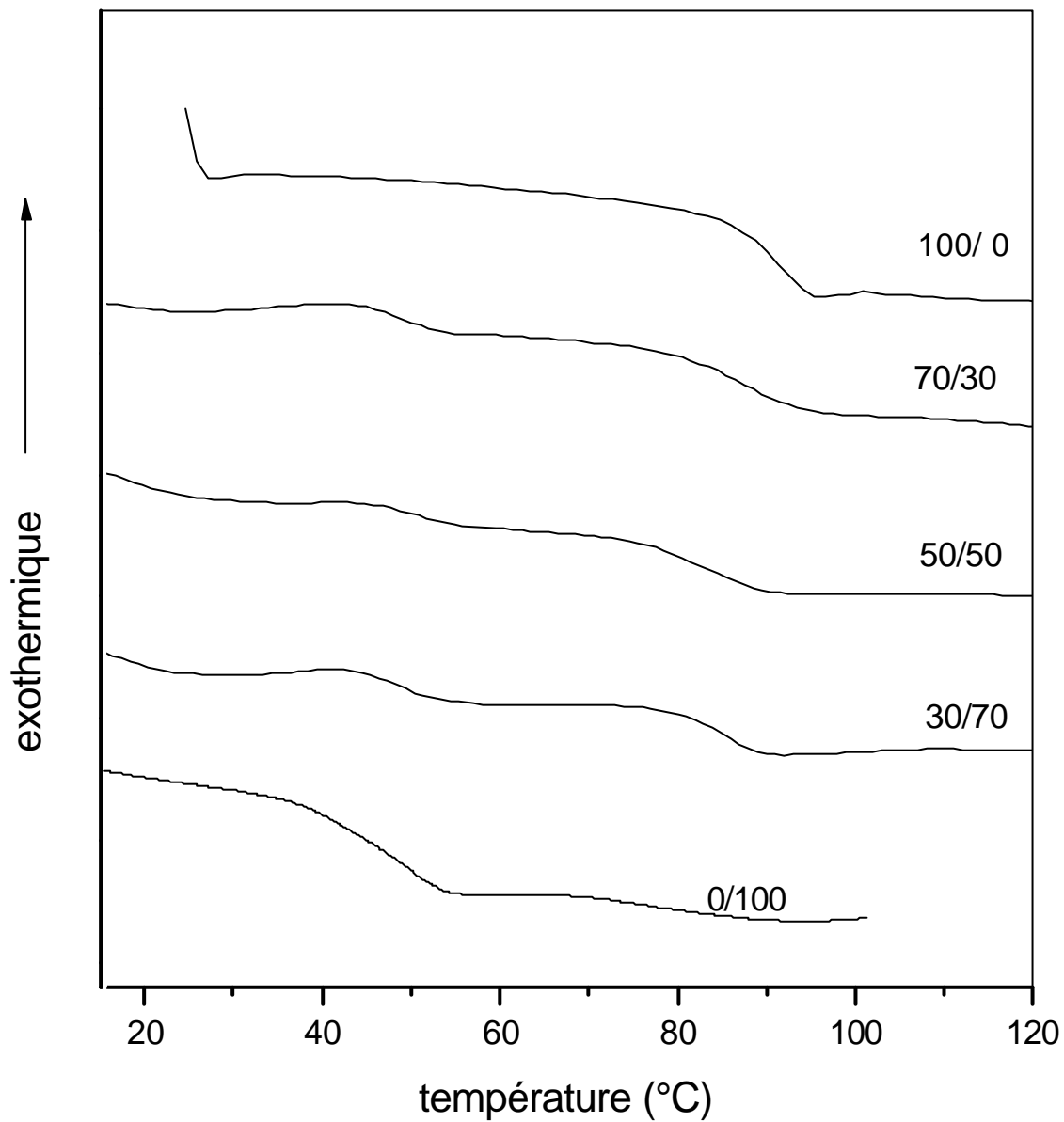
**Tableau (III-1-8):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions.

SYSTEME	Tg (°C)
<b>SHEA-15/4VPEA-34</b>	
100/0	91
70/30	87   48
50/50	83.5   48.5
30/70	84.5   47.7
0/100	46

**Tableau (III-1-9):** Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions.

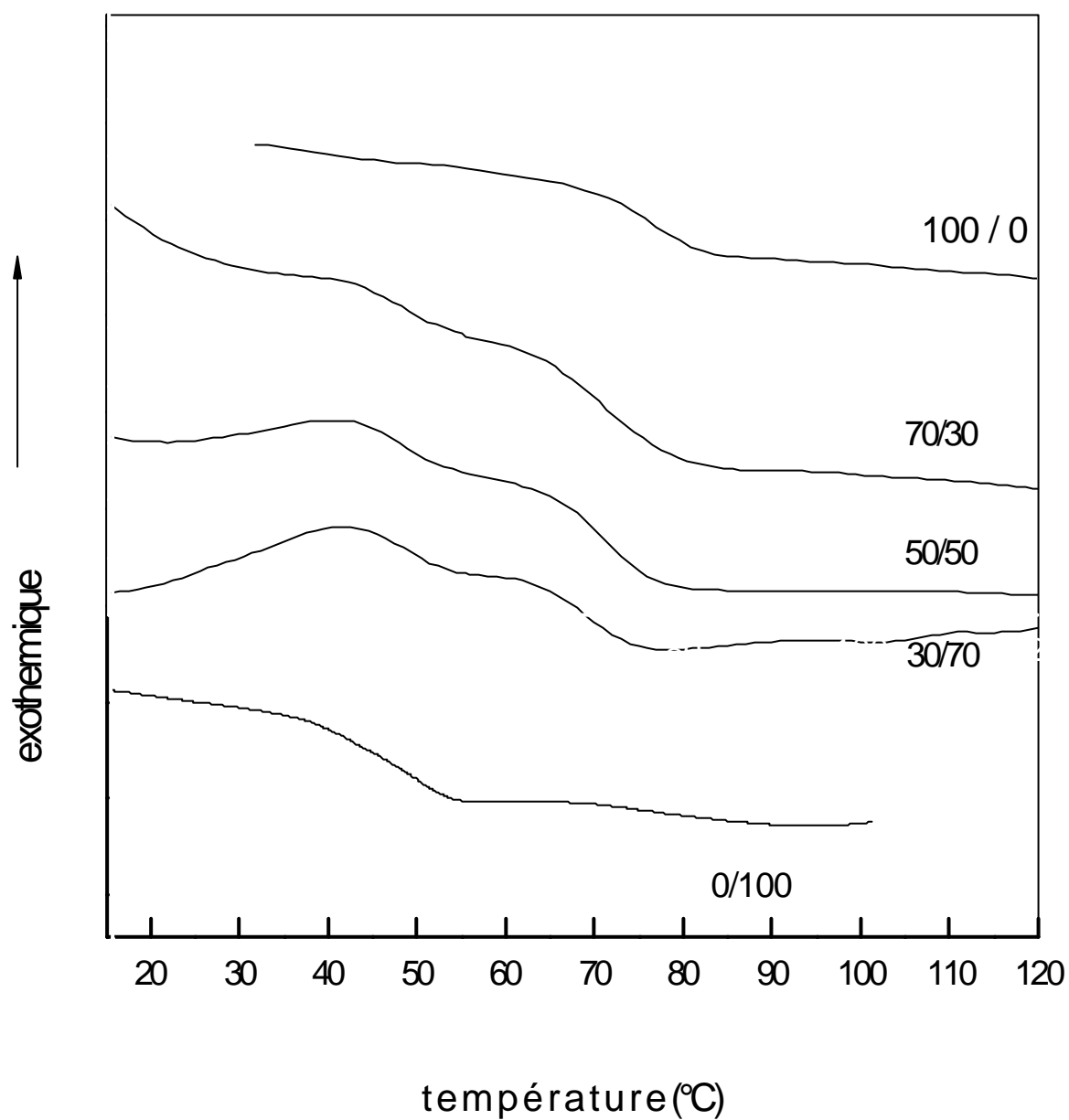
SYSTEME	Tg (°C)
<b>SHEA-29/4VPEA-34</b>	
100/0	76
70/30	71.7   47.8
50/50	70.9   48
30/70	69   48.2
0/100	46





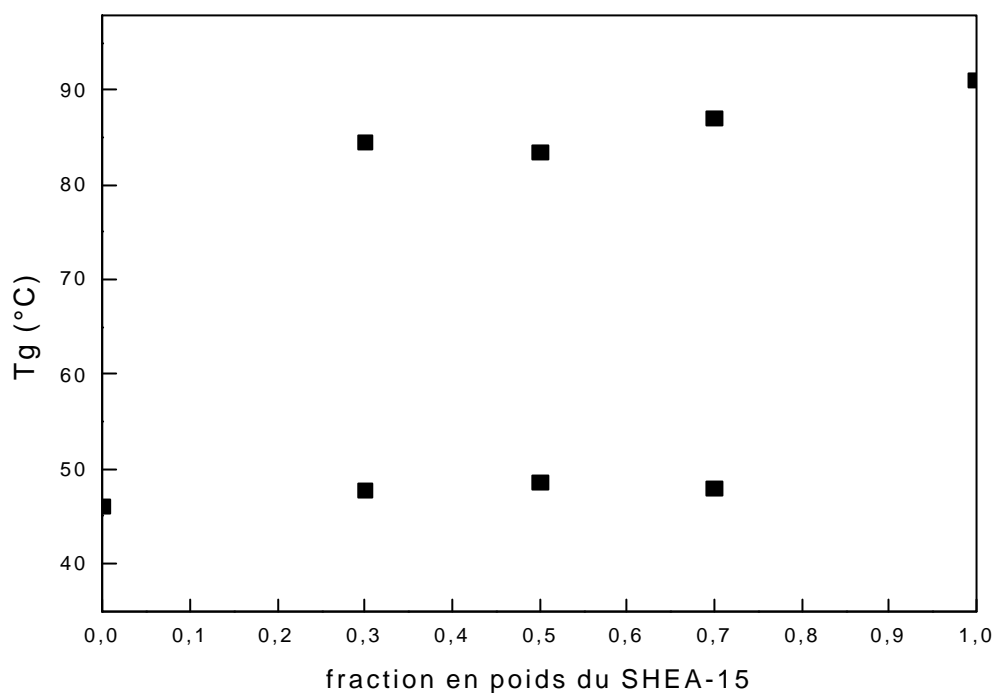
**Figure (III-1-20)**

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différents rapports.*

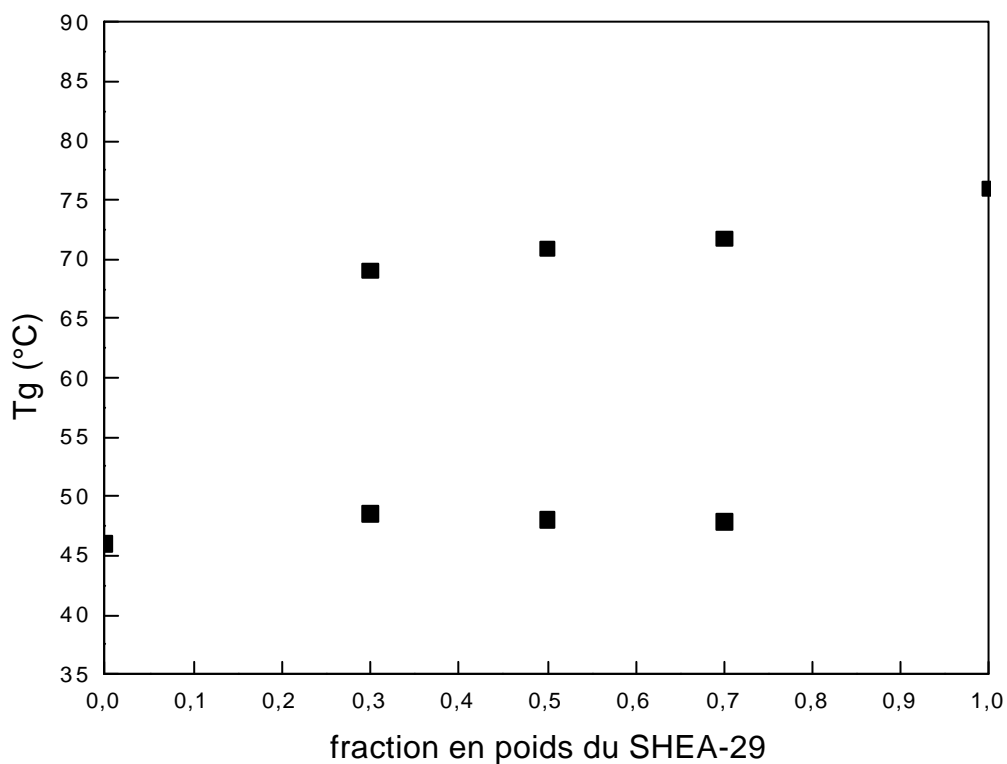


**Figure (III-1-21)**

*Thermogrammes de DSC du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différents rapports.*



**Figure (III-1-22) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-15/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SHEA-15



**Figure (III-1-23) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-29/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SHEA-29.

L'analyse de ces résultats (figures III-1-(22-23)) montre que les mélanges SHEA-15/4VPEA-34 et SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions présentent deux températures de transition vitreuses qui se rapprochent au fur et à mesure que la composition en constituant basique augmente.

La  $T_g$  de la phase riche en SHEA est inférieure à la  $T_g$  du SHEA pur, et la  $T_g$  de la phase riche en 4VPEA-34 est supérieure à la  $T_g$  du 4VPEA-34,

Ces constatations traduisent la présence mutuelle de ces deux copolymères dans chacune des deux phases et confirme ainsi une miscibilité partielle dans les deux phases.

La composition des constituants dans un mélange miscible peut être calculée à partir de l'équation de Fox [118] qui s'écrit de la manière suivante :

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \dots \dots \dots (1)$$

avec :

$T_g$ ,  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  : les températures de transition vitreuses du mélange, du constituant 1 et du constituant 2 respectivement.

$w_1$ ,  $w_2$  : les fractions en poids des constituants 1 et 2 respectivement.

Cependant, le calcul de la composition des constituants dans les deux phases d'un mélange partiellement miscible peut être effectué à partir de l'équation réarrangée [119] de l'équation de Fox qui s'écrit de la manière suivante :

$$w'_1 = T_{g1} (T_{g1,b} - T_{g2}) / T_{g1,b} (T_{g1} - T_{g2}) \dots \dots \dots (2)$$

où

$w'_1$  est la fraction apparente en poids du constituant 1 dans la phase riche en constituant 1.

$T_{g1}$  ,  $T_{g2}$  : température de transition vitreuse des constituants 1 et 2 respectivement.

$T_{g_{1,b}}$  température de transition vitreuse observée de la phase riche en constituant 1.

De la même manière la composition en constituant 1 ( $w_1''$ ) dans la phase riche en constituant 2 est déduite de l'équation dérivée de l'équation de Fox suivante :

$$w_1'' = T_{g1} (T_{g_{2,b}} - T_{g2}) / T_{g_{2,b}} (T_{g1} - T_{g2}) \quad (3)$$

Où

$w_1''$  est la fraction apparente en poids du constituant 1 dans la phase riche en constituant 2.

$T_{g_{2,b}}$  température de transition vitreuse observée de la phase riche en constituant 2.

Ainsi, les fractions totales en constituant 1 et en constituant 2 sont données par les équations de masse suivantes :

$$W_{1T} = w_1' W' + w_1'' W'' \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$W_{2T} = w_2' W' + w_2'' W'' \quad \dots\dots\dots (5)$$

où:

$W_{1T}$  et  $W_{2T}$  sont les fractions initiales des constituants 1 et 2 respectivement.

$W'$  et  $W''$  sont les fractions réelles dans le mélange des constituants 1 et 2 respectivement

Utilisant les équations (2-5) les fractions apparentes en SHEA-x dans la phase riche en SHEA-x et dans la phase riche en 4VPEA-34 sont calculées et illustrées dans les tableaux (III-1-(10, 11)) suivants.

**Tableau (III-1-10) :** fractions apparentes en SHEA-15 et en 4VPEA-34 dans les deux phases.

	Phase riche en SHEA-15		Phase riche en 4VPEA-34		W'	W''
	W' <sub>1</sub> (SHEA-15)	W' <sub>2</sub> (4VPEA-34)	W <sub>1</sub> '' (SHEA-15)	W <sub>2</sub> ''(4VPEA-34)		
<b>70/30</b>	95.3	4.7	8.4	91.6	70.9	29.1
<b>50/50</b>	90.8	9.2	10.4	89.6	50.7	49.3
<b>30/70</b>	92.15	7.85	7.2	92.8	27	73

**Tableau (III-1-11) :** fractions apparentes en SHEA-29 et en 4VPEA-34 dans les deux phases

	Phase riche en SHEA-29		Phase riche en 4VPEA-34		W'	W''
	W' <sub>1</sub> (SHEA-29)	W' <sub>2</sub> (4VPEA-34)	W <sub>1</sub> '' (SHEA-29)	W <sub>2</sub> '' (4VPEA-34)		
<b>70/30</b>	90.8	9.2	9.54	90.46	74.25	25.75
<b>50/50</b>	88.9	11.1	10.5	89.5	50.4	49.6
<b>30/70</b>	84	16	11	89	26	74

Les tableaux (III-1-(10-11)) montrent la présence d'une fraction du 4VPEA-34 dans la phase riche en SHEA-x, et de même, la présence d'une fraction de SHEA-x dans la phase riche en 4VPEA-34.

Nous remarquons que ces fractions augmentent au fur et à mesure que la composition en constituant basique 4VPEA-34 dans le mélange augmente.

Notons par ailleurs qu'en passant du SHEA-15 contenant 15 % en HEA au SHEA-29 contenant 29 % en HEA la fraction en 4VPEA-34 dans la phase riche en SHEA-x augmente, elle atteint les 16 % (fraction non négligeable) pour le mélange SHEA-29/4VPEA-34 (30/70), De même, la fraction en SHEA-x dans la phase riche en 4VPEA-34 augmente avec l'introduction du 4VPEA-34 dans le mélange.

Nous remarquons, en outre, que la compatibilité des chaînes des SHEA-x et 4VPEA-34 est plus importante pour le système SHEA-29/4VPEA-34 que pour le système SHEA-15/4VPEA-34.

La coexistence des deux copolymères simultanément dans les deux phases traduit une miscibilité partielle des systèmes SHEA-29/4VPEA-34 et SHEA-15/4VPEA-34, celle-ci est induite par les interactions spécifiques entre les groupements hydroxyles des SHEA et la pyridine.

En conclusion ; l'introduction de la 4-vinyl pyridine de caractère plus basique au sein des chaînes du polyacrylate d'éthyle a amélioré par le biais des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène la compatibilité entre les chaînes des SHEA-x et celles du 4VPEA-34. Néanmoins, ces interactions sont insuffisantes pour induire la miscibilité totale de ces systèmes.

L'introduction du comonomère 2-hydroxyacrylate d'éthyle (HEA) au sein des chaînes du PS s'est avérée insuffisante pour induire la miscibilité de la paire PS/PEA, ceci serait dû aux autoassociations développées au sein des SHEA-x et à leur caractère faiblement acide.

Dans ce contexte, nous avons introduit au sein des chaînes du polystyrène l'acide méthacrylique qui est un monomère présentant un caractère plus acide et donneur de protons pouvant développer de fortes interactions en présence d'un constituant accepteur de protons.

Nous allons étudier les systèmes SAM-22/PEA et SAM-22/4VPEA-34.

### 5-Système SAM-22/PEA :

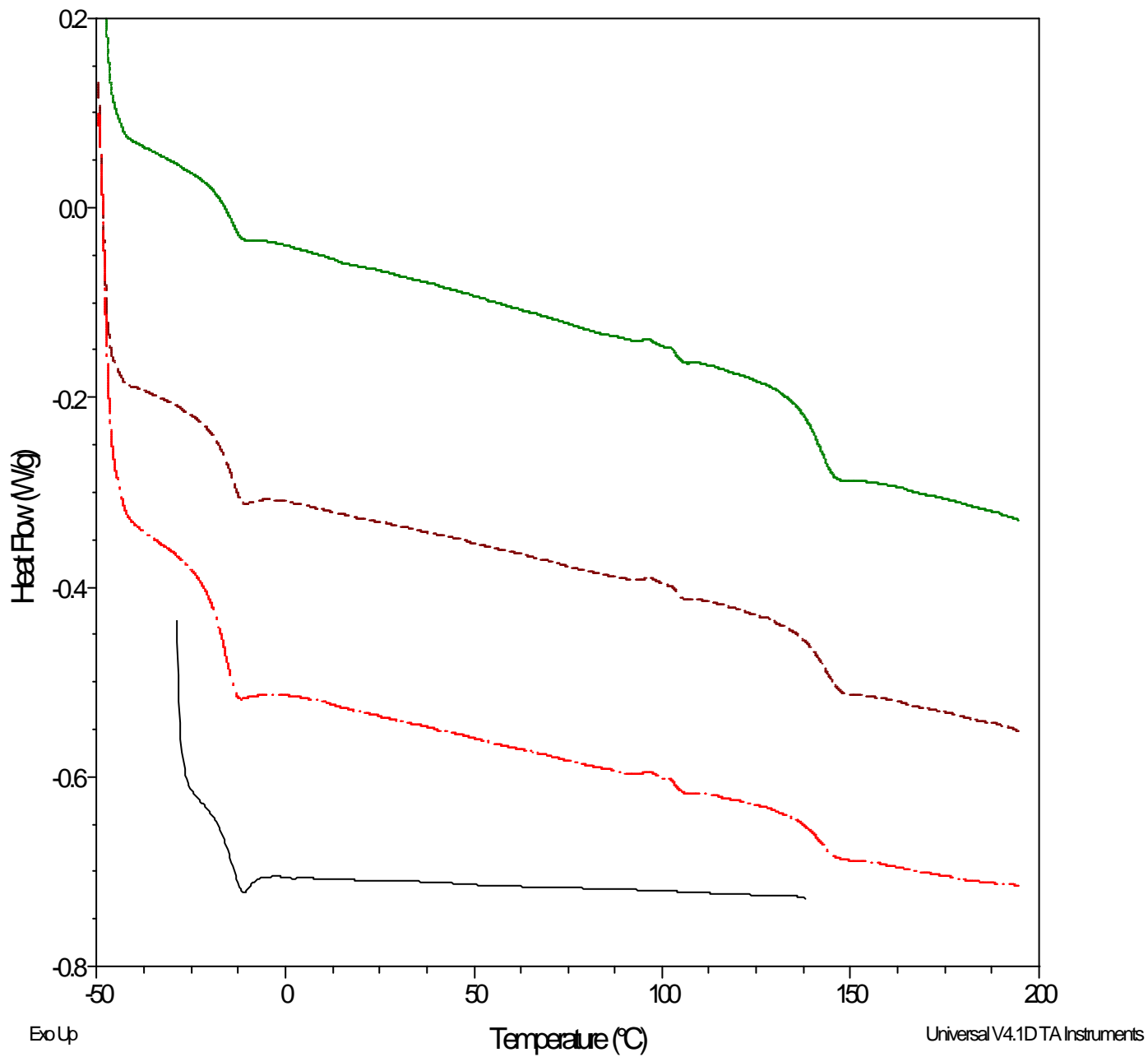
Le tableau (III-1-12) représente les valeurs de la Tg du SAM-22, PEA et de leurs mélanges de différents rapports. Les thermogrammes correspondants sont représentés par la figure (II-1-24).

Nous constatons deux températures de transition vitreuses pour toutes les compositions.

**Tableau (III-1-12) :** *Températures de transition vitreuses du mélange SAM-22/PEA de différentes compositions*

SYSTEME	Tg (°C)
<b>SAM-22/PEA</b>	
100/0	136
70/30	-16.25   140
50/50	-15   142.5
30/70	-16   141.5
0/100	-15.5



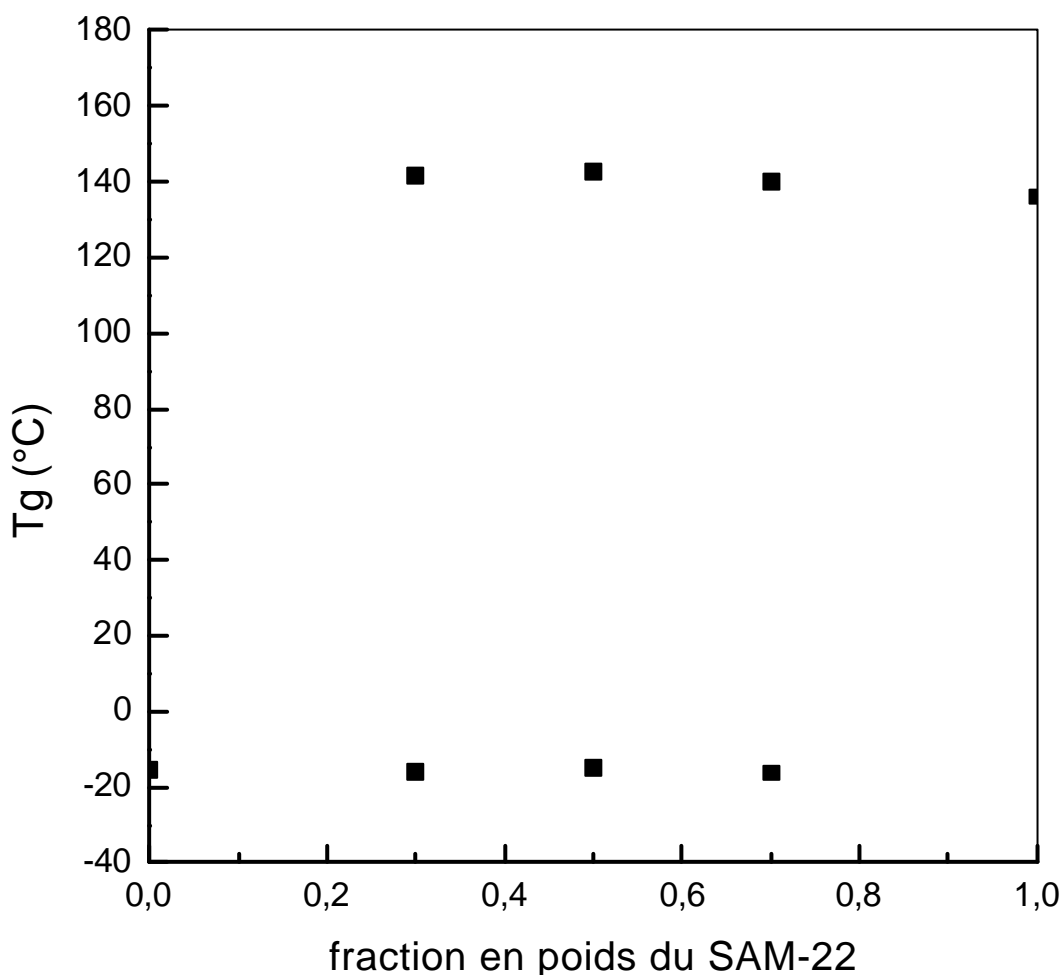


**Figure(III-1-24)**

Thermogrammes de DSC du mélanges SAM-22/PEA de différents rapports

Le tracé de la variation de  $T_g$  en fonction de la composition en poids du SAM-22 (figure III-1-25) révèle l'apparition de deux températures de transitions vitreuses. Les  $T_g$  de la phase riche en PEA sont très proches de celle du PEA, cependant, les  $T_g$  de la phase riche en SAM-22 sont légèrement supérieures à celle du SAM-22, ceci serait dû aux éventuelles interactions entre le groupement carboxyle du SAM-22 et le groupement ester du PEA.

Ces interactions se sont avérées très faibles pour induire la miscibilité totale de ce système.



**Figure (III-1-25) :** Variation de la  $T_g$  du mélange SAM-22/PEA en fonction de la fraction en poids du SAM-22.

**6- système SAM-22/4VPEA-34 :**

L'introduction de la 4-Vinyl pyridine dans les chaînes du polyacrylate d'éthyle nous a permis d'effectuer l'étude du système SAM-22/4VPEA-34 qui forme des complexes dans la butan-2-one.

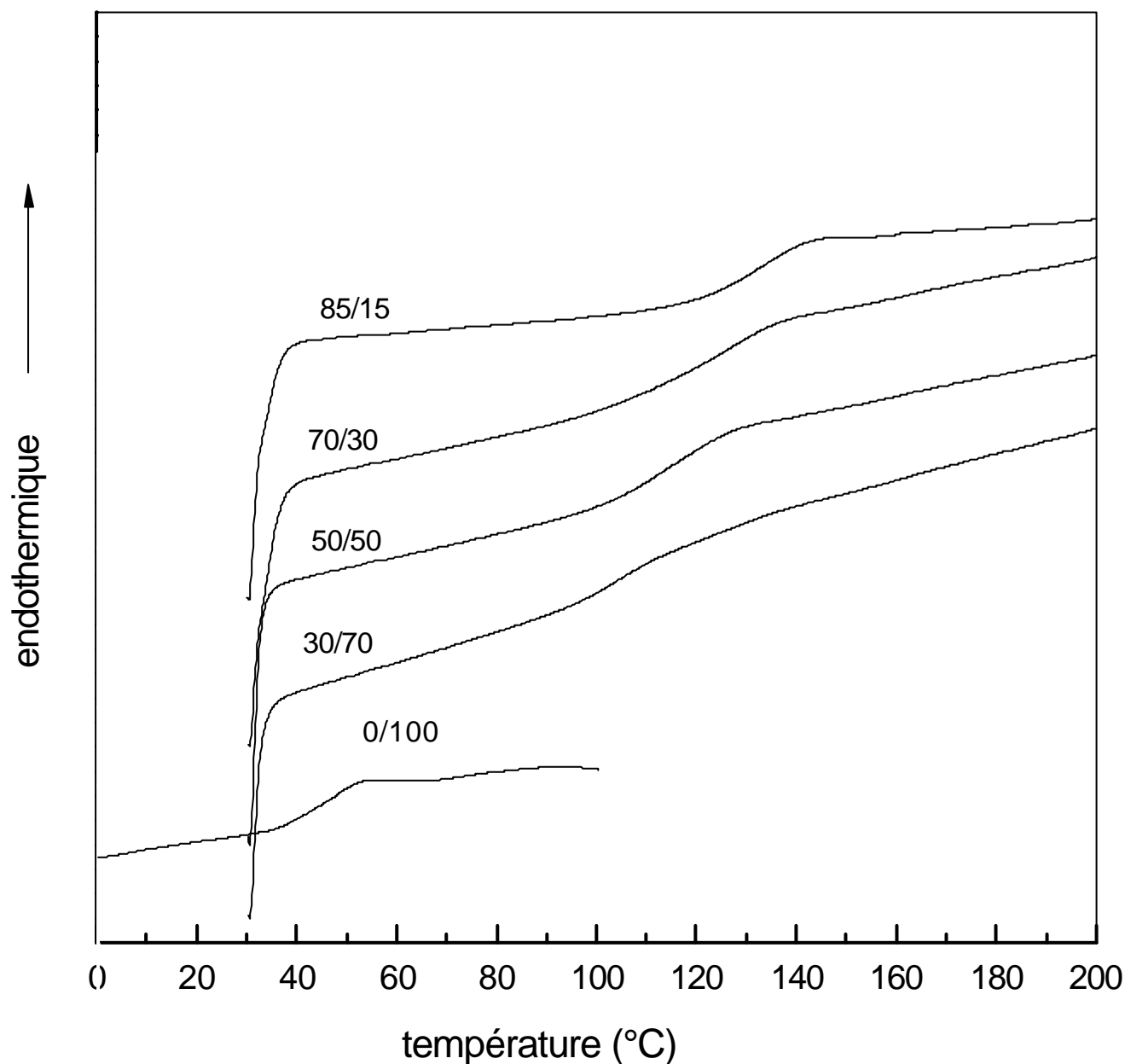
Ce système manifeste une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ) intermédiaire entre celles des deux copolymères SAM-22 et 4VPEA-34 comme le montrent les thermogrammes (figure III-1-26).

Le tableau (III-1-13) résume les valeurs de  $T_g$  de ce système à différentes compositions.

**Tableau (III-1-13) :** *Températures de transition vitreuses du mélange SAM-22/4VPE-34 de différentes compositions.*

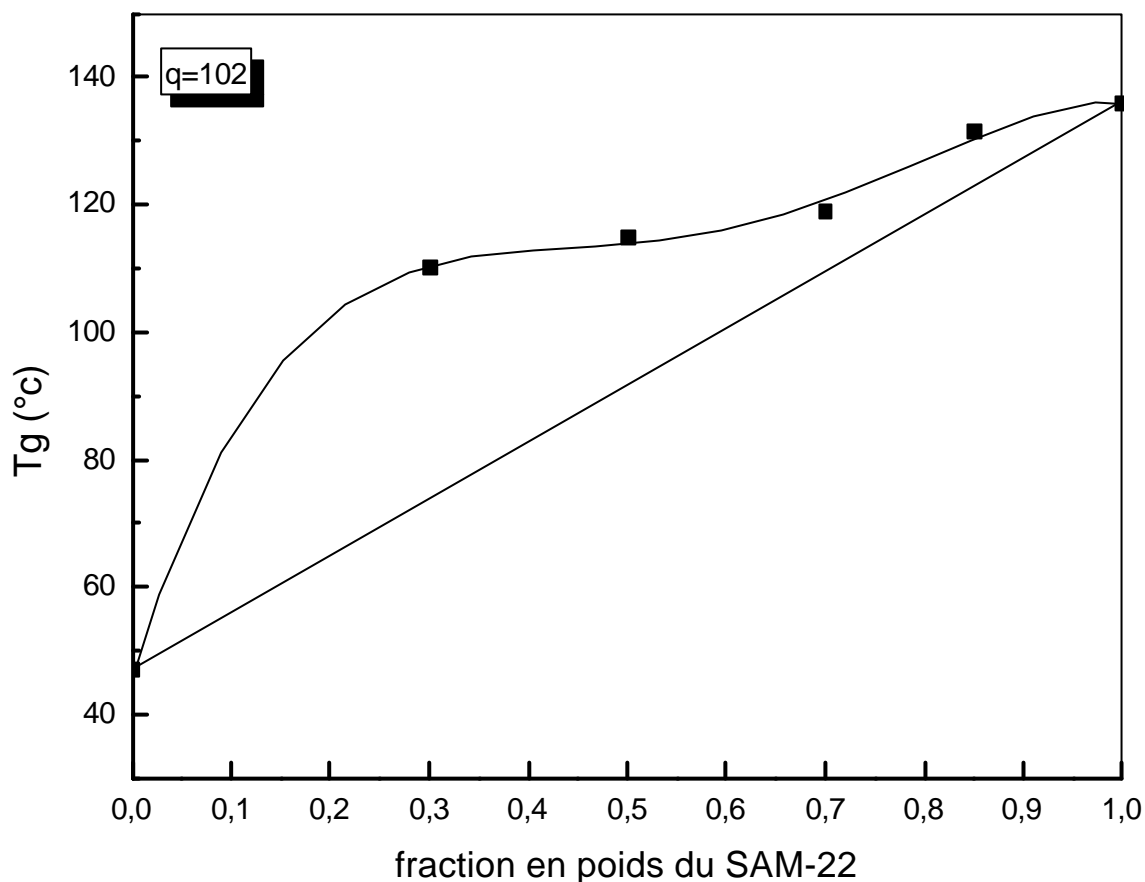
<b>SYSTEME</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>SAM-22/4VPEA-34</b>	
100/0	136
85/15	131.5
70/30	119
50/50	115
30/70	110
0/100	46

Le tracé de la variation des températures de transition vitreuses en fonction de la fraction en poids du SAM-22 (figure III-1-27) se présente sous forme convexe : une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des  $T_g$  des constituants purs pour toutes les compositions est observée.



**Figure (III-1-26)**

*Thermogrammes de DSC du mélange SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports.*



**Figure (III-1-27) :** Variation de la  $T_g$  du mélange SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SAM-22.

En effet, en augmentant la fraction en poids du copolymère 4VPEA dans le mélange, les autoassociations dimériques au sein du SAM-22 se rompent au profit d'interactions plus fortes de type carboxylique-pyridine.

Ceci traduit de fortes interactions spécifiques attractives entre les chaînes polymériques du groupement acide du SAM-22 et la pyridine du 4VPEA-34.

Ces fortes interactions sont à l'origine de la formation d'un complexe dans la butan-2-one.

L'intensité des interactions spécifiques qui sont à l'origine de la formation des complexes est quantifiée par la constante « q » de l'équation simplifiée de Kwei [120] qui s'écrit :

$$T_{g_m} = (w_1 T_{g_1} + K w_2 T_{g_2}) / (w_1 + K w_2) + q w_1 w_2 \quad (6)$$

Où :

$T_{g_1}$ ,  $T_{g_2}$ ,  $T_g$  sont les températures de transition vitreuses des constituants purs (1) et (2) et de leur mélange respectivement.

$K, q$ : Paramètres ajustables, proportionnels à l'intensité des interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les deux constituants du mélange.

$w_1, w_2$ : Fractions en poids des polymères (1) et (2) dans le mélange.

Dans le cas des systèmes à fortes interactions spécifiques, on assimile  $K$  à 1 ( $K = 1$ ) et l'équation simplifiée devient :

$$T_{g_m} = w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2} + q w_1 w_2 \quad (7)$$

Plus la valeur de  $q$  est grande, plus grande est l'interaction inter polymères.

La valeur de «q» obtenu par lissage pour le SAM-22/4VPEA-34 est «  $q = 102$  ».

- ♦ L'approche de Schneider [121-123] permet également de mettre en évidence l'existence des interactions spécifiques. Cette approche est décrite par l'équation :

$$(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{2c} = (1 + k_1) - (k_1 + k_2) w_{2c} + k_2 w_{2c}^2 \quad (8)$$

avec :

$$w_{2c} = k w_2 / w_1 + k w_2 \quad \text{et} \quad k = \tilde{n}_1 T_{g_1} / \tilde{n}_2 T_{g_2}$$

$w_{2c}$  : fraction en poids corrigée du constituant (2) ayant la température de transition vitreuse la plus élevée.

$w_1, w_2$  : fractions en poids des polymères (1) et (2)

$T_{g1}, T_{g2}$  : températures de transition vitreuses des constituants (1) et (2).

$\tilde{n}_1, \tilde{n}_2$  : densités des polymères 1 et 2, en général  $\tilde{n}_1 \approx \tilde{n}_2$  pour la majorité des polymères.

$k_1, k_2$  : constantes proportionnelles à l'intensité des interactions homo et hétéro moléculaires.

Dans le cas d'un système ne développant pas d'interactions spécifiques les valeurs de  $k_1$  et de  $k_2$  seront nulles et l'équation ci-dessus devient :

$$(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{2c} = 1 \quad (9)$$

ainsi, nous considérons toute déviation positive par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1 comme une indication de la présence d'interactions spécifiques au sein du mélange étudié.

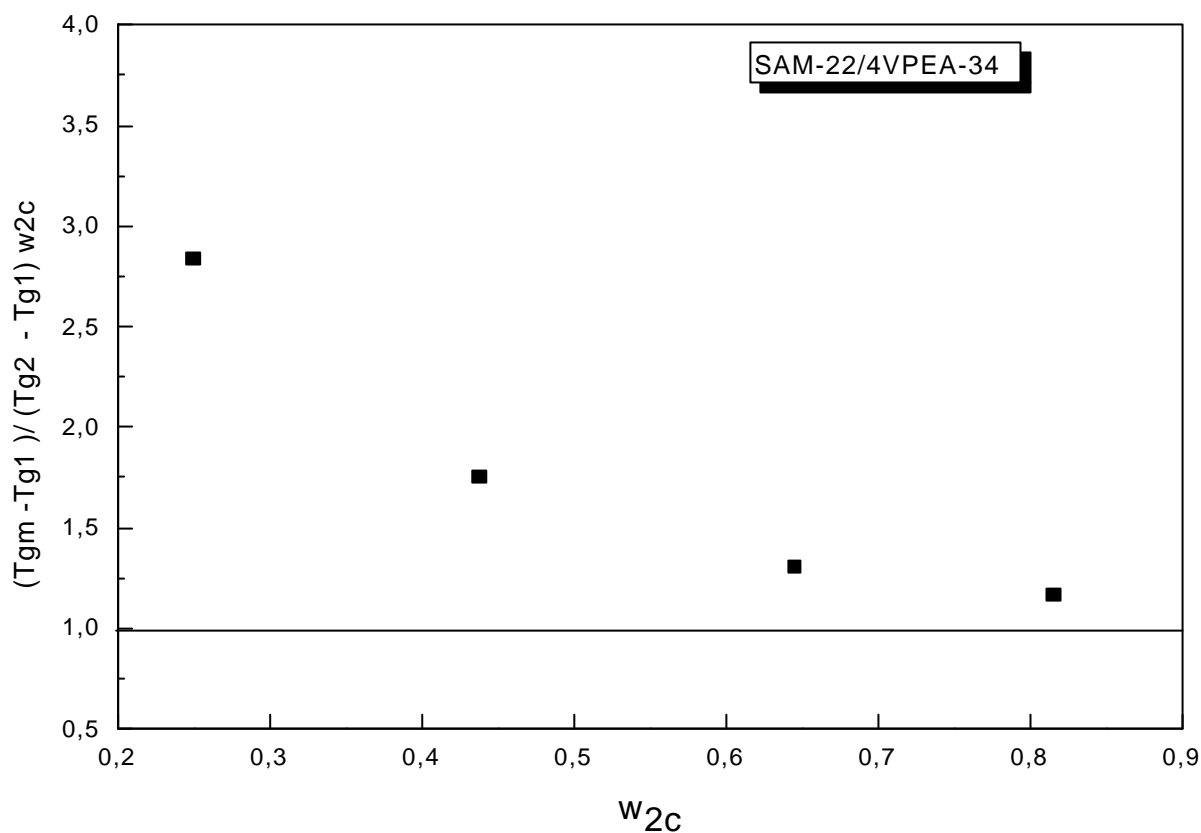
Le tableau (III-1-14) représente les valeurs calculées du rapport :  $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{2c}$  pour le système SAM-22/4VPEA-34 pour toutes les compositions.

Nous constatons une déviation positive par rapport à la droite d'ordonnée à l'origine égale à 1, ceci confirme l'existence de fortes interactions spécifiques au fur et à mesure que la fraction en 4VPEA-34 augmente.

**Tableau (III-1-14) : valeurs de  $(T_{g_M} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) \cdot W_{2C}$  pour le système SAM-22/4VPEA-34.**

SAM-22/4VPEA-34	$W_1$	$W_2$	$W_{2C}$	$(T_{g_M} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) \cdot W_{2C}$
85/15	0.15	0.85	0.815	1.165
70/30	0.3	0.7	0.645	1.309
50/50	0.5	0.5	0.438	1.751
30/70	0.7	0.3	0.25	2.840

La figure (III-1-28) représente la variation du rapport  $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{2c}$  en fonction de la fraction en poids corrigée du SAM-22.



**Figure (III-1-87) :** variation de  $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{2c}$  en fonction de la fraction en poids corrigée  $w_{2c}$  du système SAM-22/4VPEA-34

Schneider [121-123] a défini aussi la différence de température de transition vitreuse ( $\Delta T_g$ ) exprimée par l'équation :

$$\Delta T_g = T_{g_m} - T_{g(Fox)} \quad (10)$$

tel que :

$T_{g_m}$  : température de transition vitreuse du mélange.



et 
$$Tg_{(Fox)} = Tg_1 Tg_2 / (w_1 Tg_1 + w_2 Tg_2) \quad (11)$$

il a montré que toute déviation positive du tracé de ( $\Delta Tg$ ) en fonction de la fraction en poids corrigée du constituant possédant  $Tg$  le plus élevé est indicative de la présence d'interactions spécifiques.

Le tableau (III-1-15) donne les valeurs de  $Tg_m$  expérimentales, celles calculées à partir de l'équation de Fox ainsi que celles de leurs différences ( $\Delta Tg$ ) pour le système SAM-22/4VPEA-34.

**Tableau (III-1-15) :** Valeurs de  $Tg_m$  expérimentales, théoriques et de leur différence du système SAM-22/4VPEA-34.

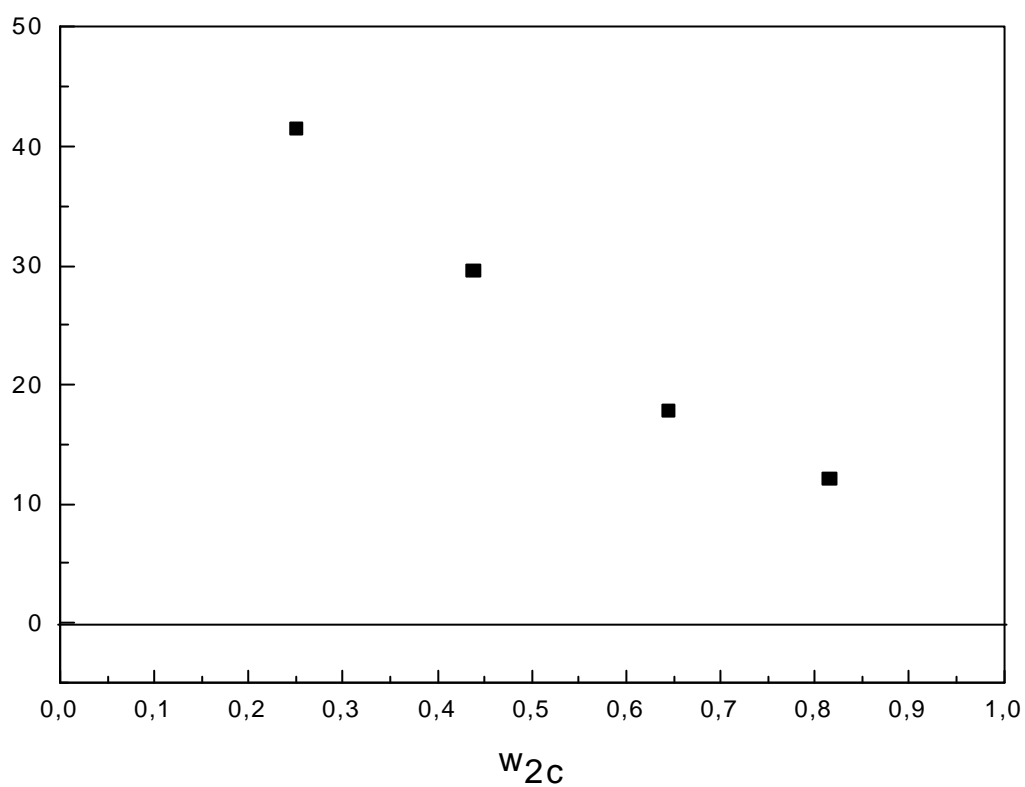
SAM-22/4VPEA-34	$Tg_m$ (K)	$Tg_{Fox}$	$\Delta Tg$	$W_{2c}$
85/15	404.5	392.39	12.11	0.815
70/30	395	377.08	17.92	0.645
50/50	388	358.43	29.57	0.438
30/70	383	341.54	41.46	0.25

Nous remarquons que la valeur de ( $\Delta Tg$ ) augmente au fur et à mesure que la fraction en 4VPEA-34 dans le mélange augmente.

La figure (III-1-29) représente le tracé de ( $\Delta Tg$ ) en fonction de la fraction en poids corrigée du SAM-22.

Ce tracé révèle une forte déviation positive, confirmant ainsi l'existence de fortes interactions spécifiques entre les chaînes polymériques.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les approches de Kwei et de Schneider qui prévoient de fortes interactions.



**Figure (III-1-29)** : variation de  $T_g$  du système SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids corrigée  $w_{2c}$  du SAM-22.

---

**PARTIE III-2**  
***ETUDE PAR FT-IR***

---

## III-2 : Etude des interactions par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier s'avère une méthode par excellence dans l'étude des interactions qui peuvent se développer au sein d'un mélange de polymères [124-125].

En effet, la présence d'interactions dans ce type de mélanges se manifeste par les perturbations que subissent les spectres initiaux des constituants purs (élargissement ou rétrécissement, déplacement ou apparitions de nouvelles bandes caractéristiques).

La force de ces interactions dépend de plusieurs paramètres tels que : la force des groupements antagonistes susceptibles de les créer, de la densité de ces groupements, ainsi que de la géométrie des chaînes macromoléculaires...

C'est ainsi que l'existence de différentes interactions peut induire la miscibilité d'un binaire sans être pour autant la condition suffisante et nécessaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats d'une étude qualitative et semi quantitative des interactions présentes dans les mélanges binaires : PEA/SHEA-x, SEA-y/SHEA-x, 4VPEA-34/ SHEA-x, PEA/SAM-22 et 4VPEA-34/SAM-22.

D'après les structures chimiques de nos polymères, l'étude se basera essentiellement sur quatre domaines importants :

- ❖ Domaine des hydroxyles ( $3600-3100$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; caractéristique des vibrations d'élongations  $\bar{\nu}_e$  (OH) des hydroxyles du SHEA et du SAM-22.
- ❖ Domaine ( $2800-2500$ )  $\text{cm}^{-1}$ , relative aux vibrations du groupement hydroxyle du groupement -COOH du SAM-22.
- ❖ Domaine des carbonyles et carboxyliques ( $1780-1650$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; caractéristique des vibrations d'élongation des carbonyles  $\bar{\nu}_e$  (C=O).
- ❖ Domaine de la pyridine ( $1630-1570$ )  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongations  $\bar{\nu}_e$  (C=N) pour les mélanges contenant la 4-Vinyl Pyridine.

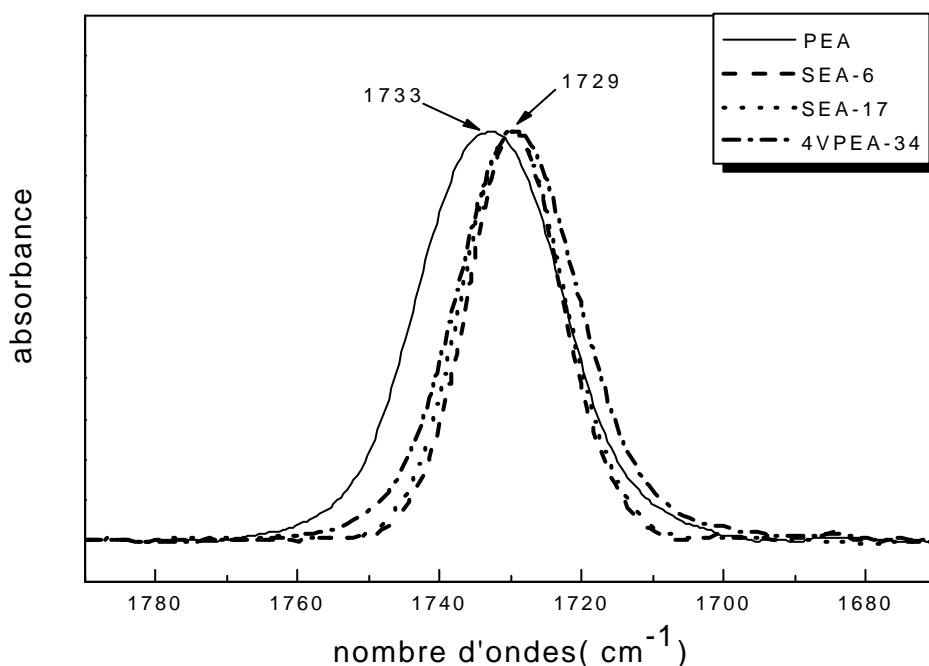
### 1) Caractérisation des différents copolymères :

Avant d'entamer l'étude des mélanges polymériques, nous allons identifier nos copolymères dans les différents domaines :

#### A) : Copolymères basiques (PEA, SEA-y et 4VPEA-34) :

##### A-1) : Domaine (1780-1680) $\text{cm}^{-1}$ :

Le Polyacrylate d'éthyle (PEA), le poly (styrène-co acrylate d'éthyle)( SEA-y) et le poly(4-Vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle)(4VPEA) présentent dans le domaine (1780-1650)  $\text{cm}^{-1}$  une bande relative au groupement carbonyle (C=O) libre de l'ester; cette dernière est située aux environs de 1733  $\text{cm}^{-1}$  pour le PEA, et par effet de copolymérisation, celle-ci se déplace vers 1729.2  $\text{cm}^{-1}$  pour le SEA et le 4VPEA. (Figure III-2-1)



**Figure (III-2-1) :**

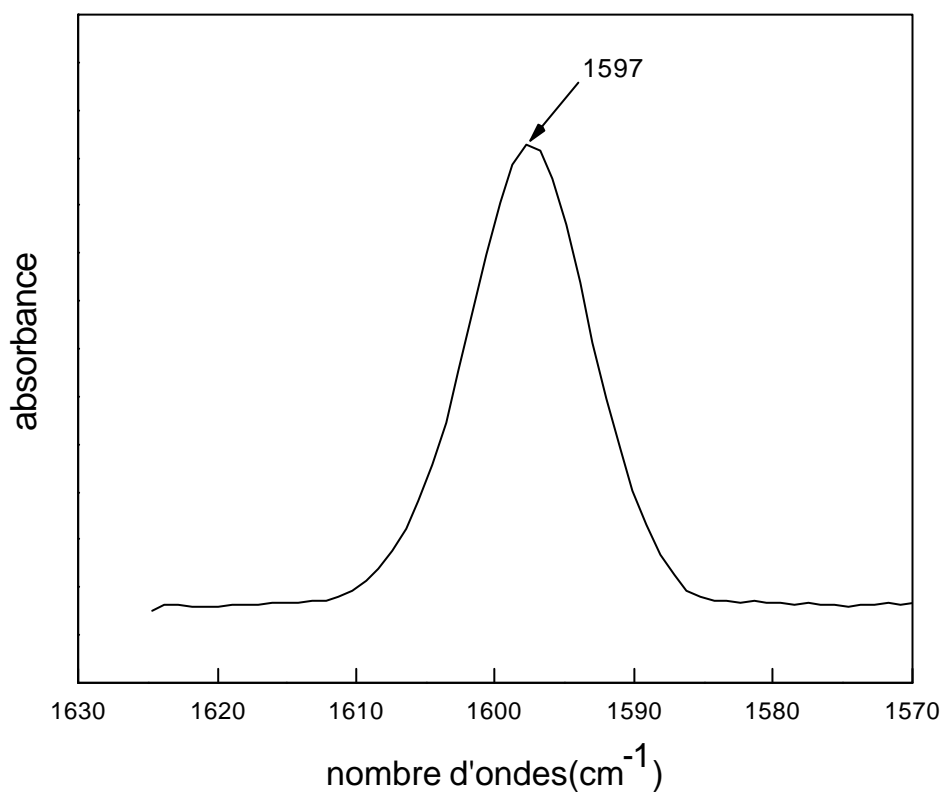
*Spectres FTIR du PEA, SEA-6, SEA-17 et 4VPEA-34 dans le domaine 1780-1680  $\text{cm}^{-1}$*

**A-2) : Domaine (3100-3600)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Les copolymères PEA, SEA-y, 4VPEA-34 présentent dans le domaine des hydroxyles (3100-3600)  $\text{cm}^{-1}$  une bande de faible intensité attribuée à la bande satellite de l'ester, elle est située autour de 3440  $\text{cm}^{-1}$ .

**A-3) : Domaine (1570-1630)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Le copolymère 4VPEA-34 révèle dans le domaine (1570-1630)  $\text{cm}^{-1}$  une bande centrée à 1597  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la pyridine libre. (Figure III-2-2)



**Figure (III-2-2) :**

*Spectre FTIR du 4-VPEA-34 dans le domaine (1630-1570)  $\text{cm}^{-1}$ .*

**B) : Copolymères acides (SHEA-x, SAM-22) :****B-1 : SHEA-x :**

Les copolymères du styrène-co acrylate du 2- hydroxyéthyle (SHEA-x) contiennent dans leur structure chimique des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles capables de former des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

**B-1-1 : Domaine (3600-3100)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Dans le domaine des hydroxyles (3600-3100); les SHEA présentent deux bandes : la première ; large centrée aux environs de  $3480 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux auto-associations de type hydroxyle- hydroxyle et hydroxyle-carbonyle inter et intrachaines. La seconde ; sous forme d'un épaulement situé autour de  $3582 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements hydroxyles non-associés (libres).

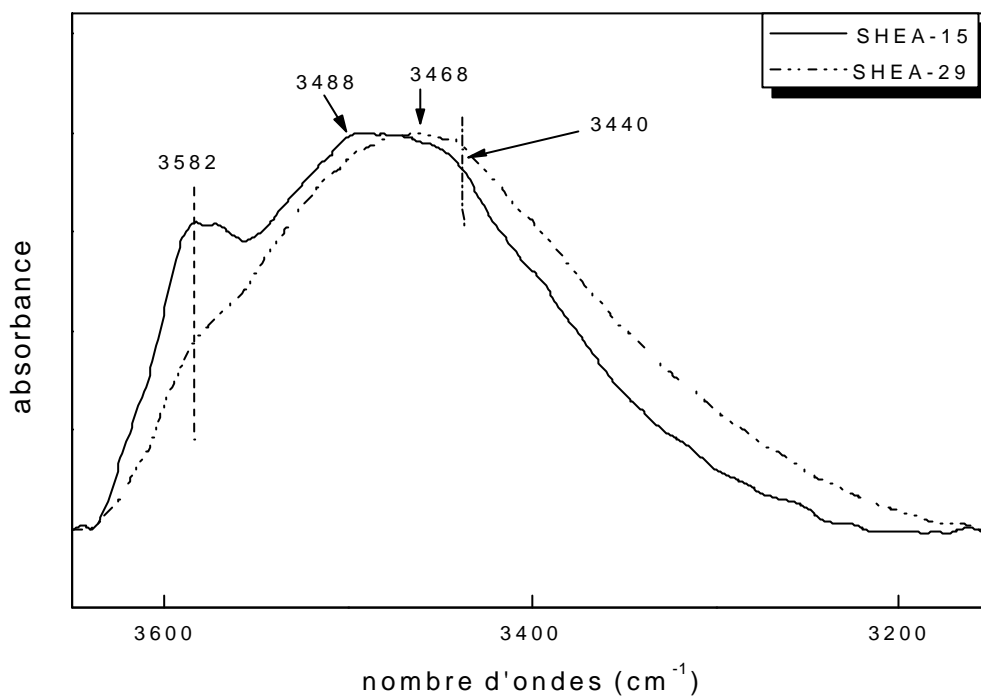
Une bande satellite des carbonyles libres (overtone) est observée autour de  $3440 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure (III-2-3) représente les spectres FTIR des différents SHEA dans le domaine (3600-3100)  $\text{cm}^{-1}$ . Nous constatons qu'au fur et à mesure que la composition en motif HEA augmente, la bande des hydroxyles liés subit un élargissement et un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles, cette bande passe de  $3488 \text{ cm}^{-1}$  pour le SHEA-15 à  $3468 \text{ cm}^{-1}$  pour le SHEA-29. Ceci est dû aux interactions hydroxyles libres-carbonyles et hydroxyles libres-hydroxyles inter et intramoléculaires qui se développent au sein du SHEA, de ce fait la bande des hydroxyles libres tend à disparaître en passant du SHEA-15 au SHEA-29.

**B-1-2 : Domaine (1760-1680)  $\text{cm}^{-1}$  :**

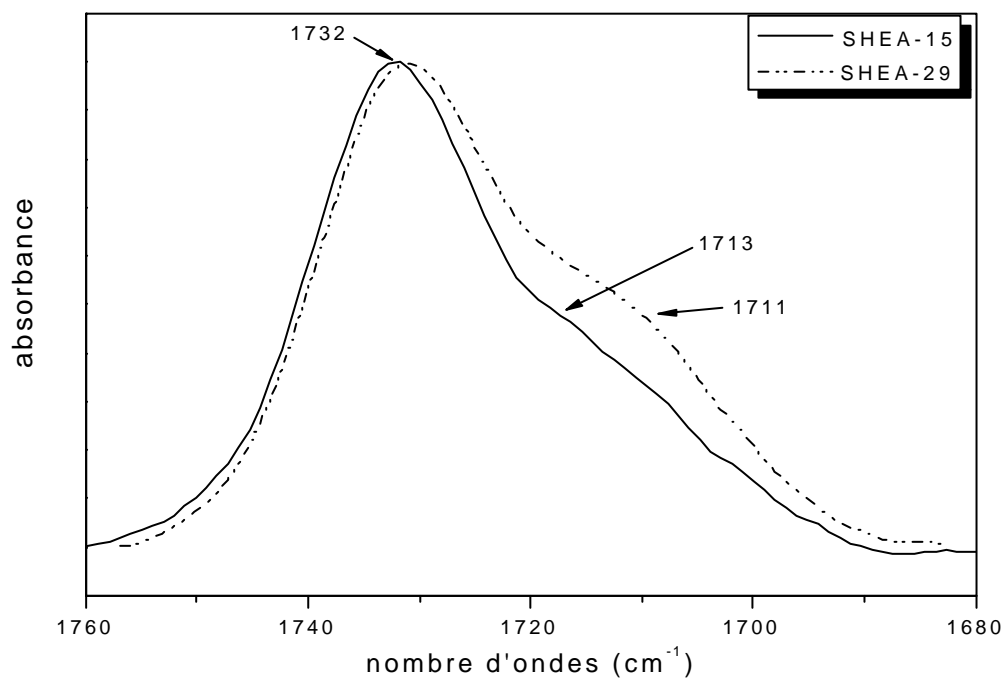
La figure (III-2-4) représente les spectres FTIR des différents SHEA dans le domaine (1760-1680)  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse de ce domaine met en évidence l'existence de deux bandes :

La première située autour de  $1732 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des carbonyles libres, et la seconde située à  $1713 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux interactions hydroxyles ester inter et intrachaines au sein des copolymères, cette dernière tend à des nombres d'ondes plus bas en augmentant la teneur en motif HEA dans les copolymères, elle passe de  $1713 \text{ cm}^{-1}$  pour le SHEA-15 à  $1711 \text{ cm}^{-1}$  pour le SHEA-29.



**Figure (III-2-3) :**

*Spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29 dans le domaine 3600-3150 cm<sup>-1</sup>.*



**Figure (III-2-4) :**

*Spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29 dans le domaine 1760-1680 cm<sup>-1</sup>.*

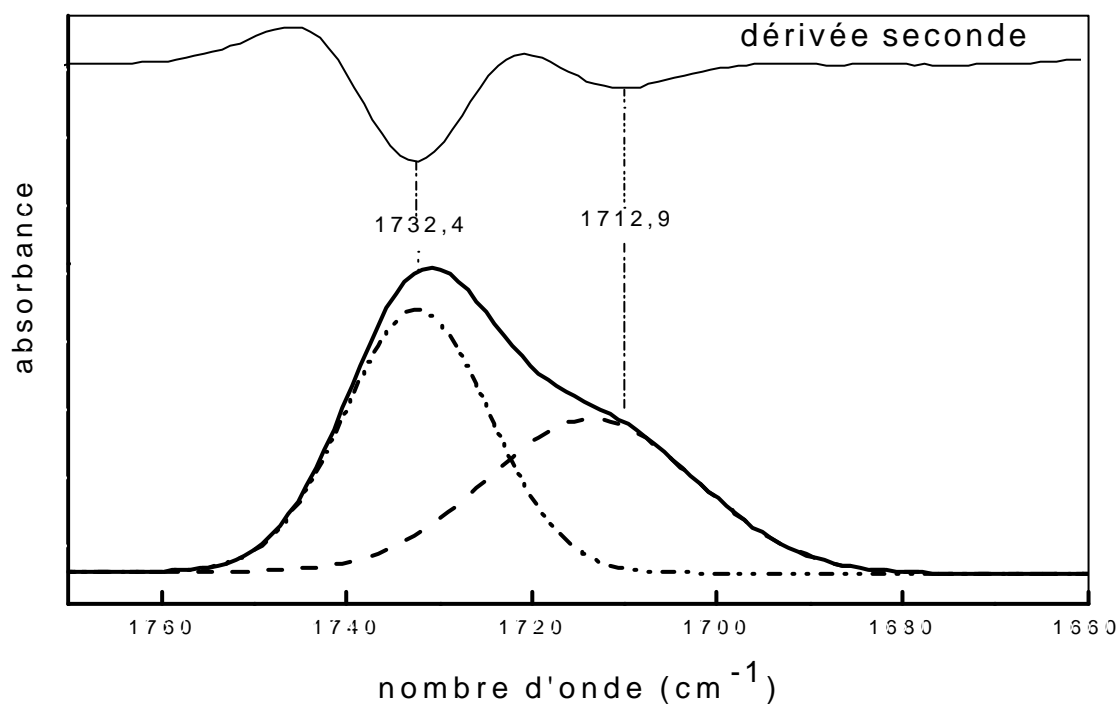


Une tentative de déconvolution en utilisant la fonction Gaussienne dans ce domaine nous a permis d'identifier les deux bandes caractéristiques des carbonyles libres et associés.

Nous constatons d'après le tableau (III-2-1) que la fraction des carbonyles associés augmente en augmentant le taux en monomère HEA dans le copolymère SHEA, ceci indique que les autoassociations hydroxyles-ester développées au sein du copolymère SHEA-29 sont relativement plus nombreuses que celles existantes au sein du SHEA-15.

**Tableau (III-2-1) :** Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29.

	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à la mi hauteur	Surface relative (%)
SHEA-15	1714.4	25.7	38
	1733.0	18.0	62
SHEA-29	1712.9	24.9	42.6
	1732.4	18.4	57.4



**Figure (III-2-5) :** Déconvolution du spectre FTIR du SHEA-29 dans le domaine (1770-1660) cm<sup>-1</sup>.

**B-2 : SAM-22 :**

Le spectre FTIR du poly (styrène-co acide méthacrylique) (SAM-22) contenant 22 % en moles d'acide méthacrylique SAM-22 révèle l'existence de plusieurs bandes caractéristiques, propres aux vibrations du groupement carboxyle –COOH.

**B-2-1 : Domaine (1600-1800)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Dans ce domaine (figure III-2-6), nous observons deux bandes principales :

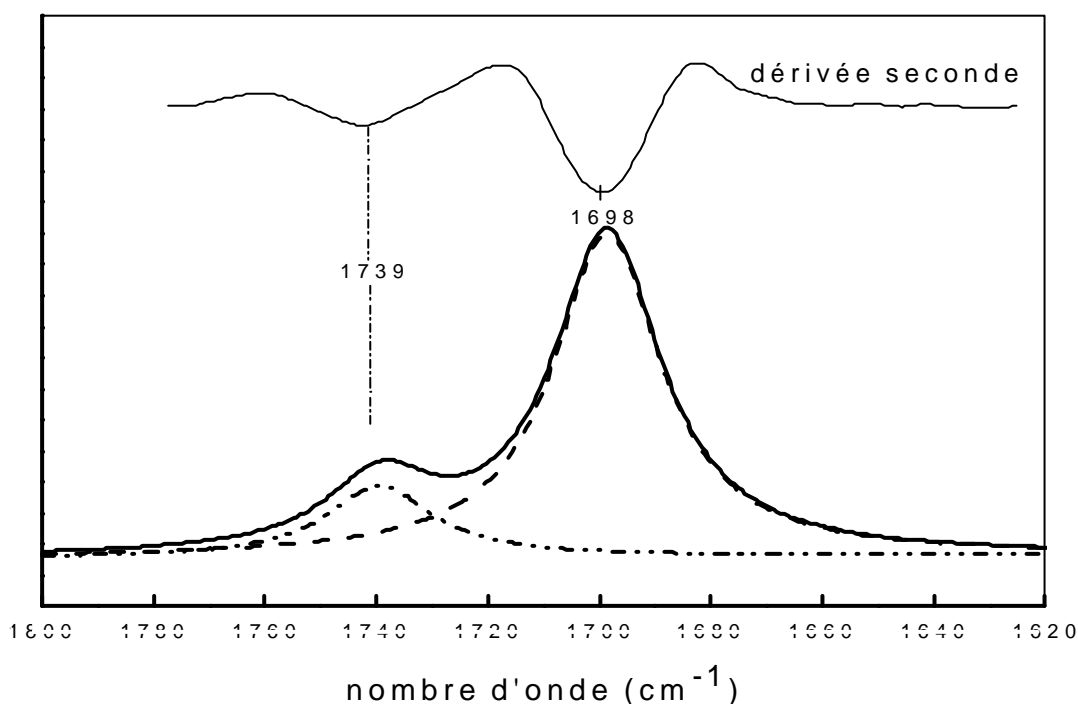
Une bande localisée à  $1698 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation du groupement carbonyle (C=O) des acides carboxyliques associés sous formes de dimériques.

Cette association dimérique est une caractéristique des acides carboxyliques. [128]

Une seconde bande de vibration de moindre amplitude que celle des dimériques est localisée aux environs de  $1739 \text{ cm}^{-1}$ , celle-ci est caractéristique des groupements carbonyles (C=O) des acides carboxyliques libres (monomériques).[101,126-127]

Généralement, cette bande apparaît à des nombres d'ondes plus élevés [50].

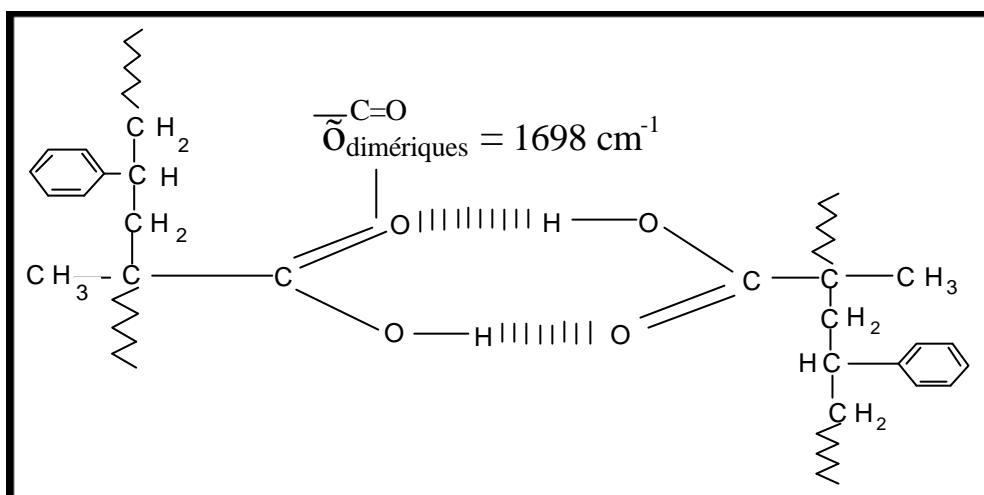
L'auto déconvolution en utilisant la fonction Lorentzienne dans ce domaine montre que la fraction des carboxyles dans leur forme dimérique est plus importante que celle de la forme monomérique.



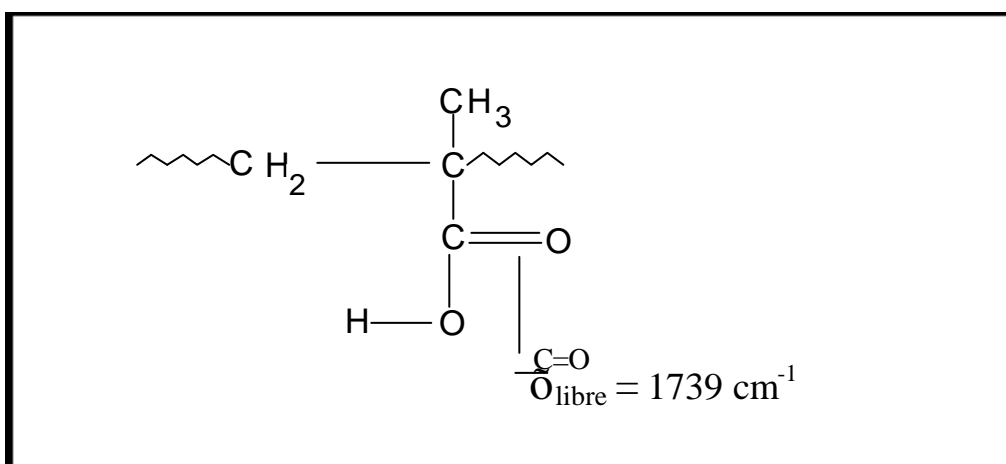
**Figure (III-2-6):** Déconvolution du spectre FTIR du SAM-22 dans le domaine (1800-1620  $\text{cm}^{-1}$ )

**Tableau (III-2-2) :** Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaires au sein de spectre FTIR du SAM-22.

	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à la mi hauteur	Surface relative (%)
SAM-22	1739.3	23	82.5
	1698.6	23.7	17.5



**Schéma (III-2-1) :** acide méthacrylique dans sa forme dimérique (associé)



**Schéma (III-2-2) :** acide méthacrylique dans sa forme monomérique (libre)

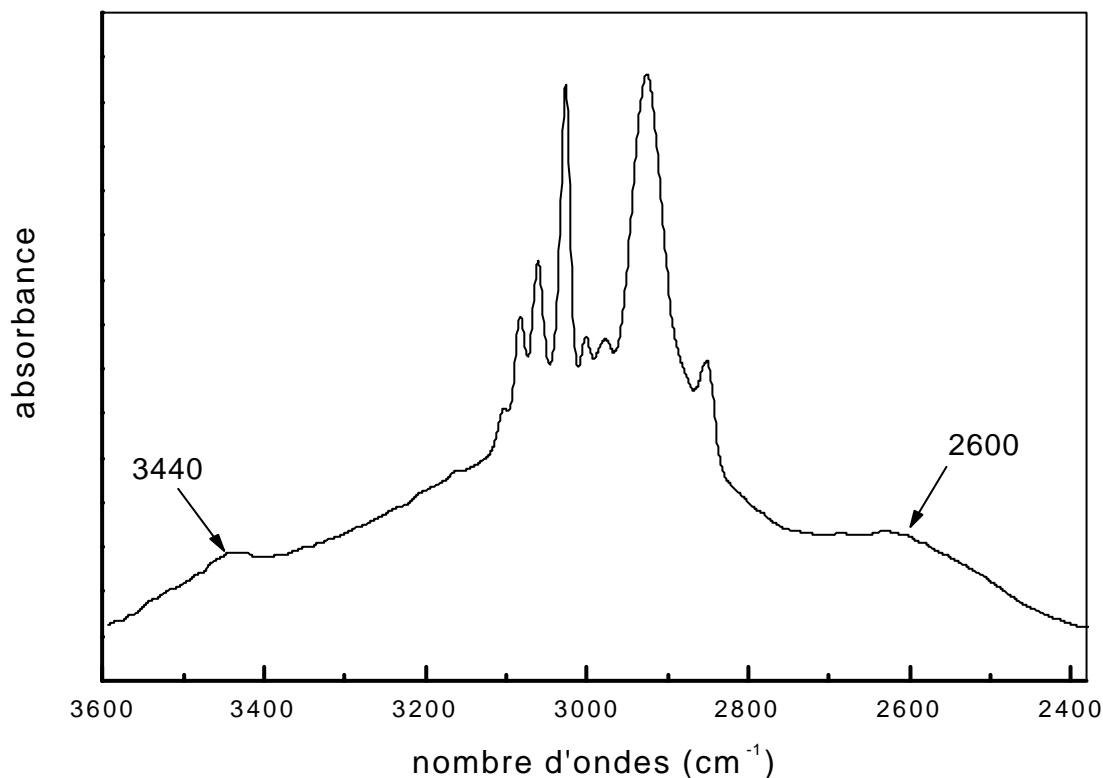
**B-2-2 : Domaine (3600-2400)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Le SAM-22 présente une bande satellite située aux environs de  $2600 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des acides dimériques (associés) résultante des combinaisons des modes de vibrations du groupement O-H et O...H amplifiée par la résonance de Fermi [127]. Cette bande, une fois les associations inter acides rompues se déplace vers les nombres d'ondes les plus faibles [51].

Le SAM-22 présente aussi dans ce domaine, une bande aux alentours de  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , celle-ci caractérise les interactions acide dimériques-cycles aromatiques styréniques.[128]

La bande située aux environs de  $3100 \text{ cm}^{-1}$  propres aux carboxyles dimériques est enfouie sous la bande de vibration des C-H aromatiques.

Une autre bande de faible intensité est observée à  $3530 \text{ cm}^{-1}$ , celle-ci caractérise les groupements hydroxyles libres [127].



**Figure (III-2-7) :**

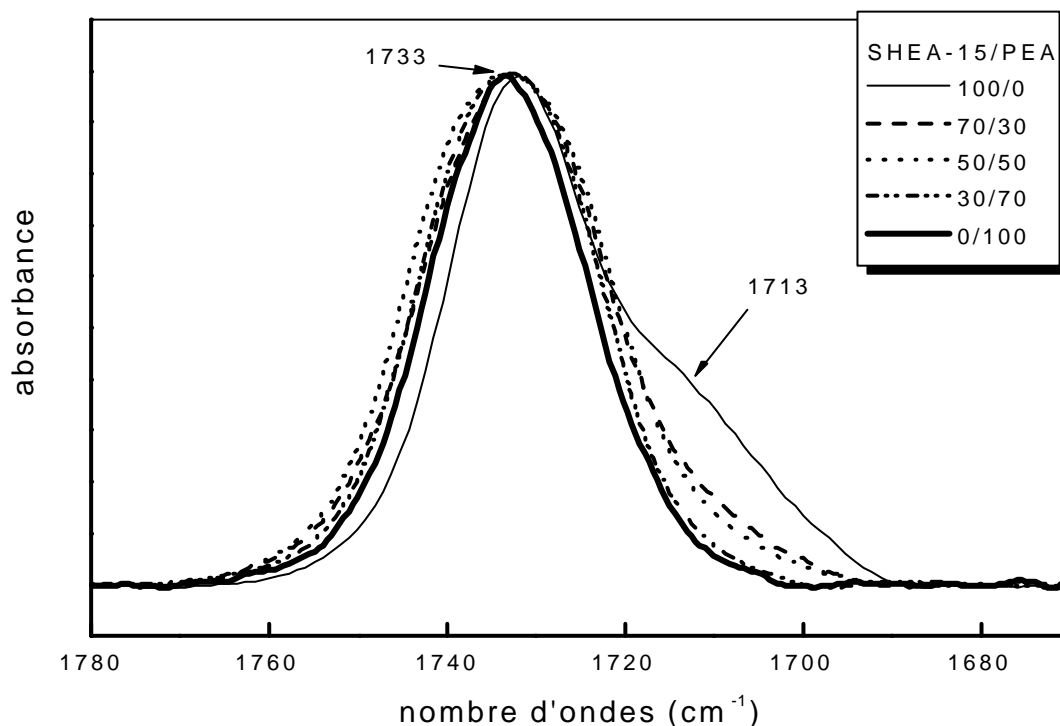
*Spectres FTIR du SAM-22 dans le domaine 3600-2400*

## 2) Étude des systèmes binaires SHEA-x/PEA :

### 2-A) dans le domaine (1780-1650) $\text{cm}^{-1}$ :

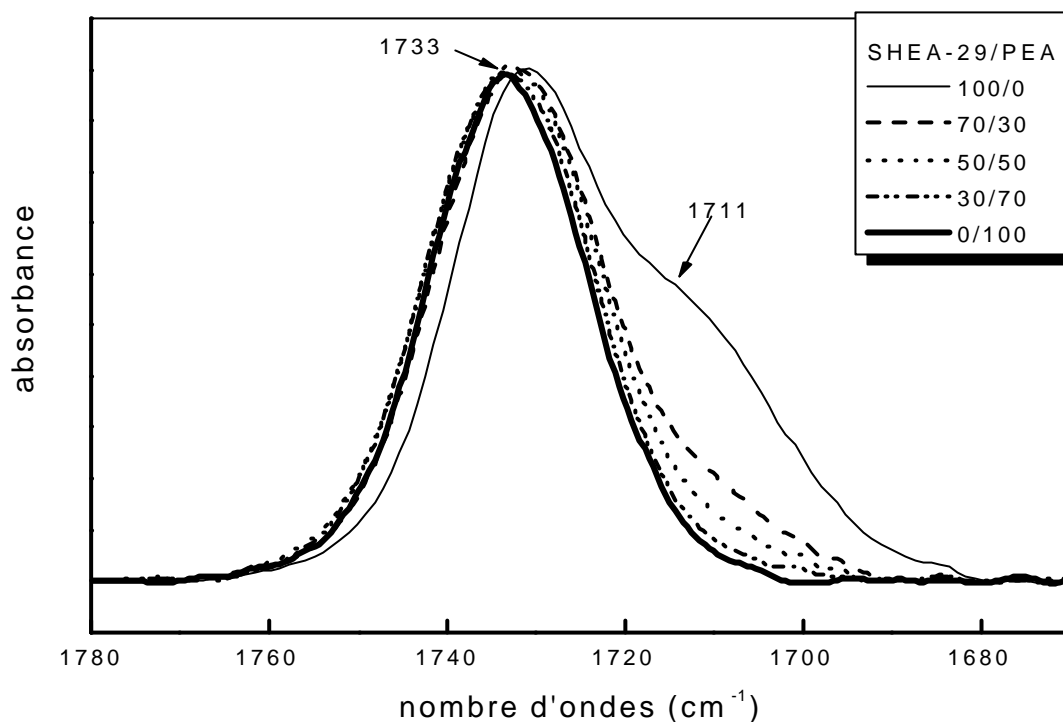
Les figures (III-2-8, III-2-9) représentent les spectres FTIR des mélanges SHEA-15/PEA et SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine des carbonyles (1780-1650)  $\text{cm}^{-1}$ .

On constate que la bande des carbonyles libres du SHEA-x ( $x=15$  ou  $29$ ) est peu affectée par l'ajout du constituant basique (PEA), celle-ci reste centrée aux environs de 1733  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, l'intensité bande des carbonyles associés diminue au fur et à mesure que la composition en PEA augmente.



**Figure (III-2-8) :**

*Spectres FTIR du mélange SHEA-15/PEA de différents rapports dans le domaine (1780-1670)  $\text{cm}^{-1}$ .*



**Figure (III-2-9) :**

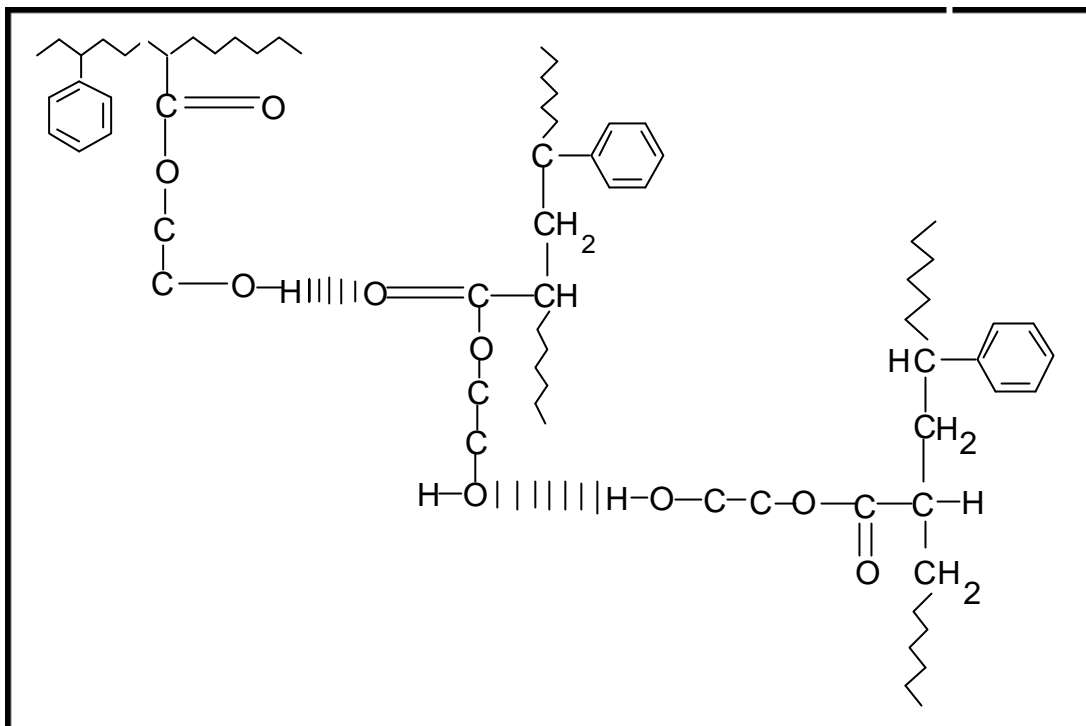
*Spectres FTIR du mélange SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine (1780-1670)  $\text{cm}^{-1}$*

### **2-B) dans le domaine (3600-3100) $\text{cm}^{-1}$ :**

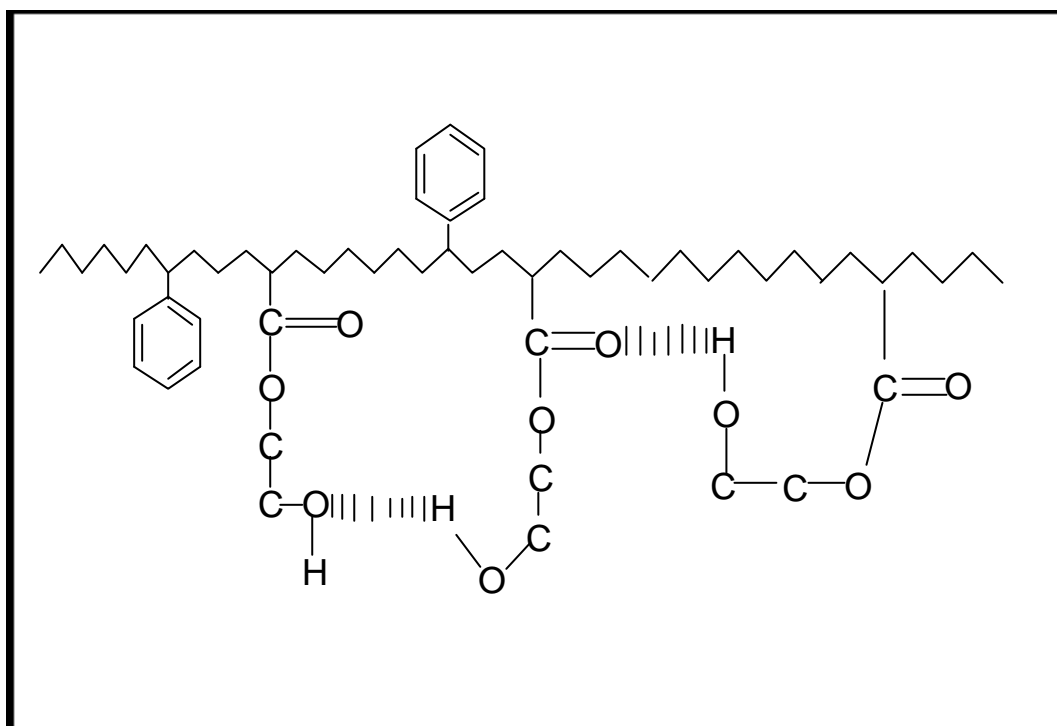
Les figures (III-2-10, III-2-11) représentent les spectres FTIR des mélanges SHEA-15/PEA et SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine des hydroxyles (3700-3100)  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces spectres illustrent que la bande des hydroxyles associés a subi un très léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés traduisant de très faibles interactions. L'intensité de la bande des hydroxyles libres diminue faiblement. Ces interactions sont faibles pour induire la miscibilité de ces systèmes.

Les autoassociations hydroxyles-hydroxyles et hydroxyles-ester interchaines et intrachaines (schémas III-2-3, III-2-4) développées au sein des SHEA, empêchent les interactions entre les chaînes du PEA et les chaînes du SHEA-x, ceci induit l'immiscibilité des paires SHEA-15/PEA et SHEA-29/PEA.



**Schéma (III-2-3) :** liaisons interchaînes au sein des SHEA.



**Schéma (III-2-4) :** liaisons intrachaines au sein des SHEA

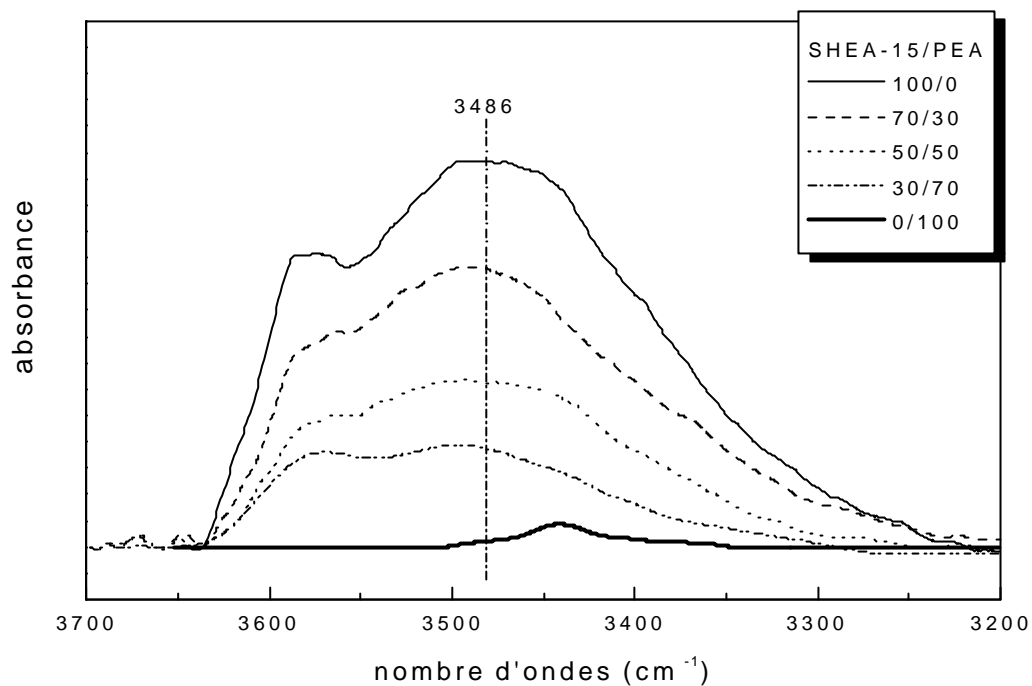


Figure (III-2-10) : Spectres FTIR de soustraction du PEA des mélanges SHEA-15/PEA de différents rapports dans le domaine (3700-3200)  $cm^{-1}$ .

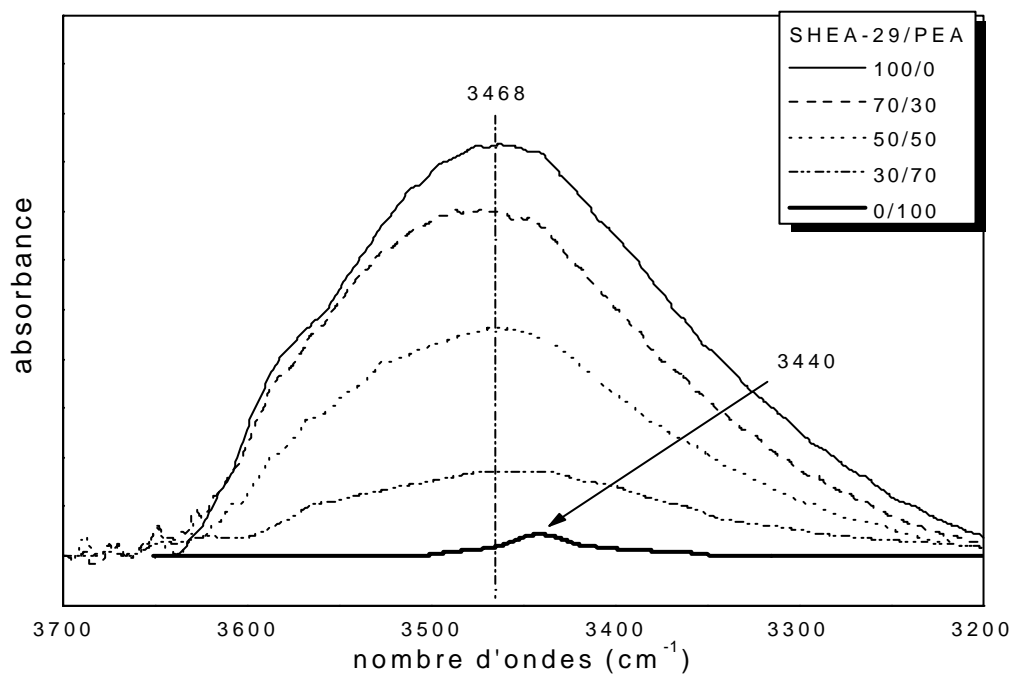


Figure (III-2-11) : Spectres FTIR de soustraction du PEA des mélanges SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine (3700-3200)  $cm^{-1}$ .



### 3)- Etude des systèmes binaires SHEA-x/SEA-17 :

L'introduction du HEA au sein des chaînes du styrène s'est avérée insuffisante pour induire la miscibilité du mélange PS/PEA et ce vu les autoassociations développées au sein des SHEA-x, et dans le but de vaincre ces autoassociations, nous avons tenté de diluer les chaînes du PEA par du Styrène.

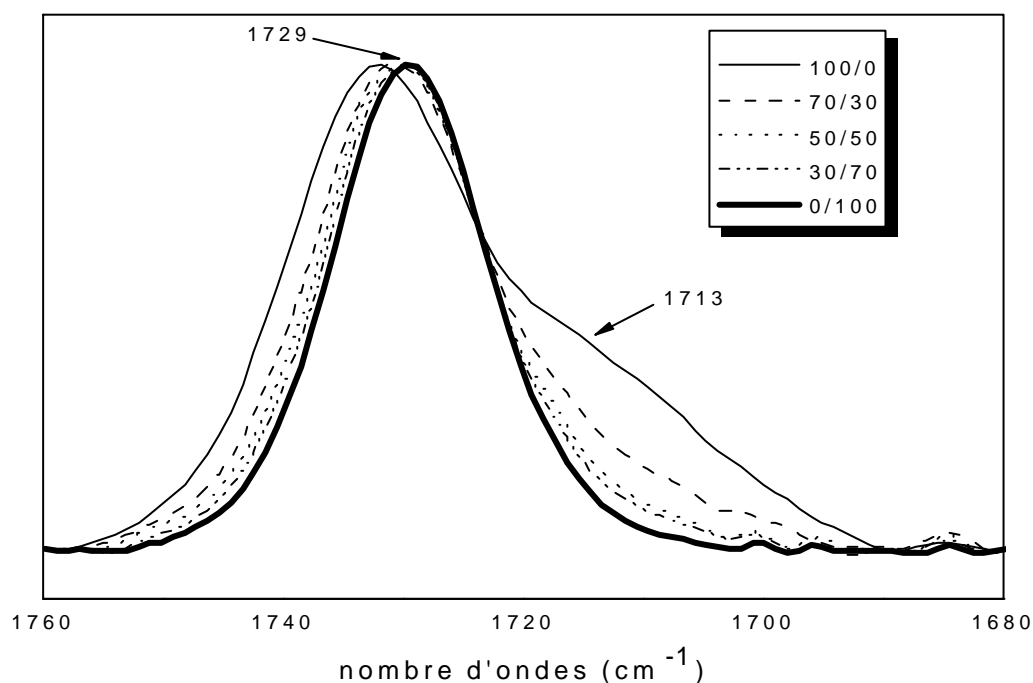
Nous avons synthétisé le poly (styrène-co- acrylate d'éthyle à 17 % en moles en EA (SEA-17)), et nous avons étudié les mélanges SHEA-15/SEA-17 et SHEA-29/SEA-17 dans le domaine des carbonyles et le domaine des hydroxyles.

#### A)-dans le domaine (1780-1650) $\text{cm}^{-1}$ :

##### A-1) : Système SHEA-15/SEA-17 :

La figure (III-2-12) ci-après représente les spectres FTIR du SHEA-15, SEA-17 et leurs mélanges de différents rapports.

Nous constatons que la bande des carbonyles libres n'est pas affectée par l'ajout du SEA-17, l'intensité de la bande des carbonyles associés diminue.



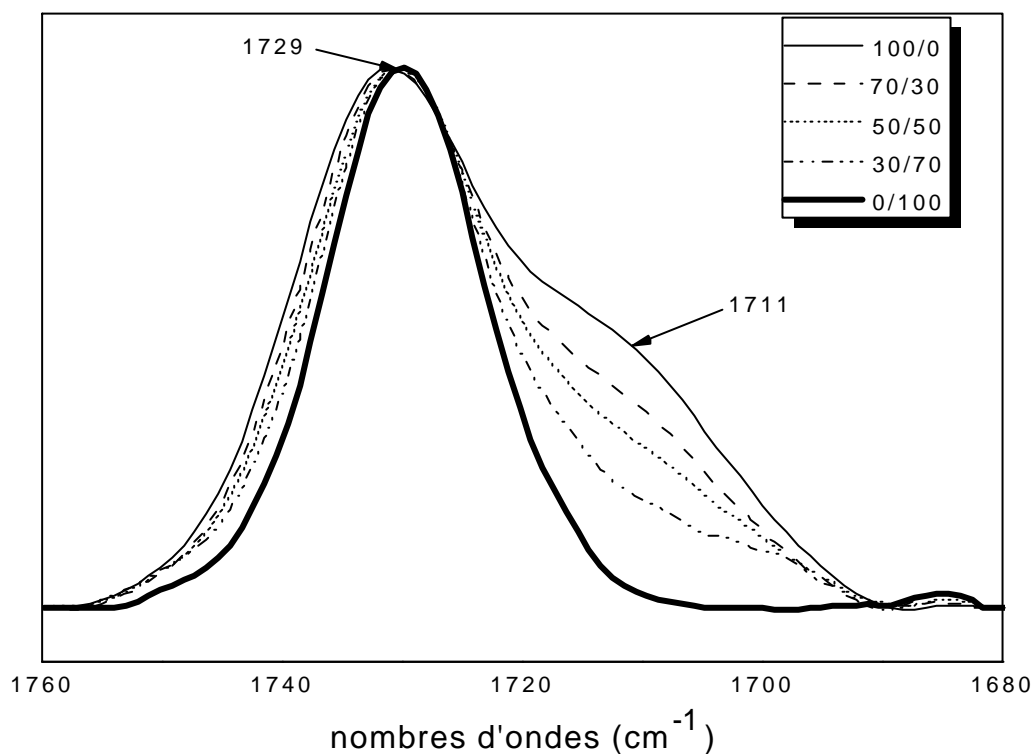
**Figure (III-2-12) :** Spectres FTIR du mélange SHEA-15/ SEA-17 de différents rapports dans le domaine (1680-1760)  $\text{cm}^{-1}$

**A-2) : système SHEA-29/SEA-17 :**

En augmentant le taux en HEA dans le copolymère SHEA, nous constatons que dans le domaine des carbonyles :

La bande des carbonyles associés tend à s'annihiler progressivement au fur et à mesure qu'on introduit le SEA-17, ceci est dû à la rupture des autoassociations hydroxyle-ester au sein des SHEA.

La bande des carbonyles libres subit de ce fait un élargissement et un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles.



**Figure (III-2-13) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-29/SEA-17 dans le domaine (1760-1680) cm<sup>-1</sup>

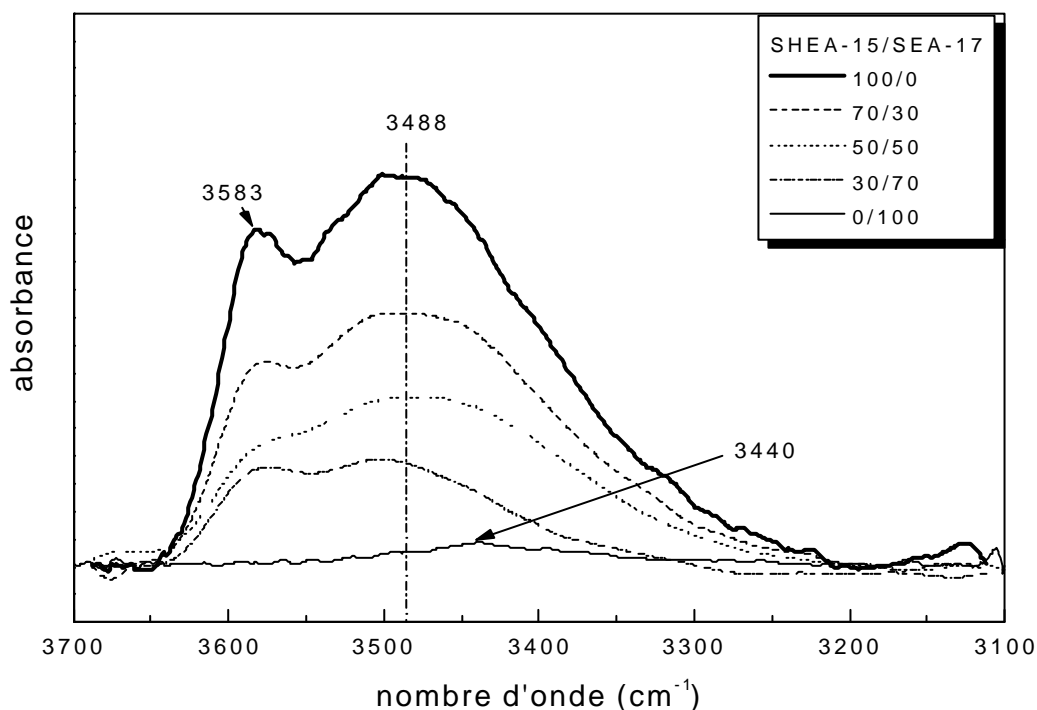
**B) dans le domaine (3700-3100)  $\text{cm}^{-1}$  :****B-1) : système SHEA-15/SEA-17 :**

La figure (III-2-14) représente les spectres FTIR du SHEA-15, SEA-17 et de leurs mélanges à différentes compositions.

L'analyse qualitative de ces spectres montre que la bande relative aux hydroxyles auto associés située aux alentours de  $3488 \text{ cm}^{-1}$  a subi un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés après l'introduction progressive du SEA-17, ceci reflète de très faibles interactions.

D'autre part, l'intensité de la bande des hydroxyles associés subit une très légère diminution comparée à celle des hydroxyles libres.

Ces observations montrent l'absence d'interactions fortes pouvant induire la miscibilité de ce système, ceci serait dû au faible taux en HEA dans le copolymère ainsi qu'au caractère légèrement acide du SEA-17.



**Figure (III-2-14) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-15/SEA-17 dans le domaine (3700-3100)  $\text{cm}^{-1}$ .

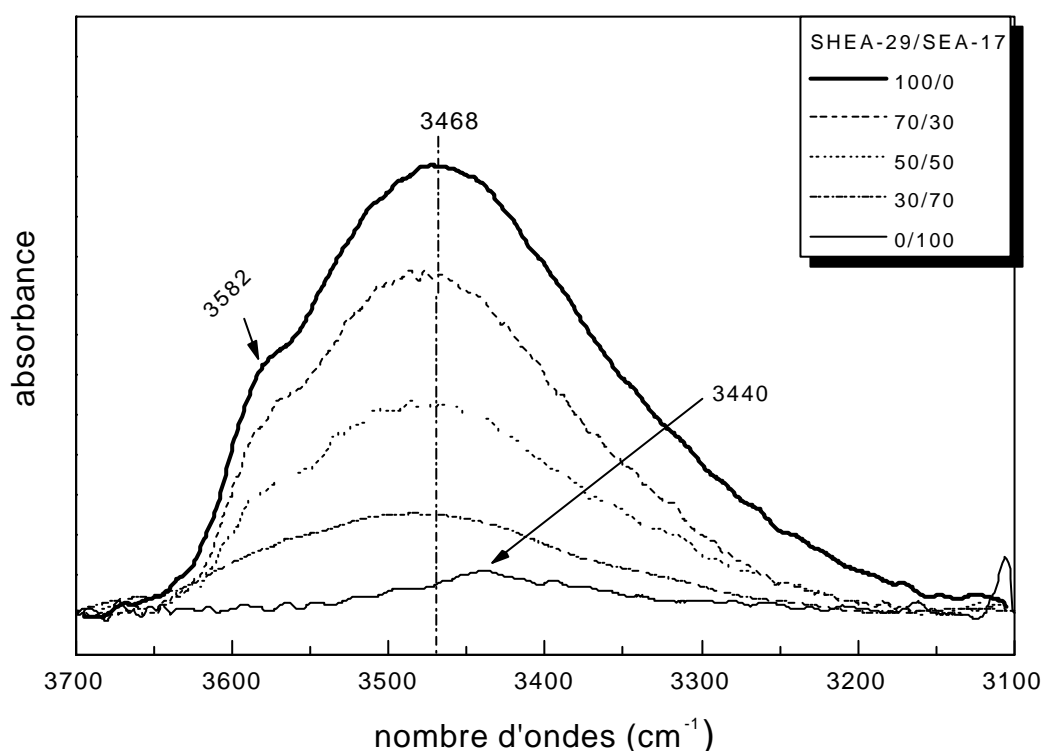
**B-2) : système SHEA-29/SEA-17 :**

La figure (III-2-15) représente les spectres FTIR du SHEA-29, SEA-17 et leurs mélanges de différents rapports.

Dans ce domaine, nous relevons que la bande des hydroxyles liés a subit un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés traduisant les faibles interactions hydroxy-ester qui résultent des perturbations des auto-associations hydroxy-hydroxy inter et intra chaînes au sein des SHEA au profit des interactions avec les carbonyles du SEA.

De même, la bande des hydroxyles libres ( $3582\text{ cm}^{-1}$ ) tend à disparaître au fur et à mesure que la composition en SEA augmente, ces derniers rentrent en jeu dans les interactions hydroxyles-hydroxyles et hydroxyle-carbonyles inter et intra moléculaires.

Un comportement analogue a été observé par Brisson et al pour le système PMMA/PVPh.[129]



**Figure (III-2-15) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-29/SEA-17 dans le domaine ( $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4)- Etude des systèmes SHEA-x / 4VP-EA :

Dans le but de mettre en évidence la force des interactions que peut développer le groupement hydroxyle du SHEA, nous avons synthétisé un copolymère à base d'acrylate d'éthyle et de 4-Vinylpyridine qui présente un caractère plus basique.

En effet, le poly (4-vinylpyridine-co-acrylate d'éthyle (4VPEA-34)) qui contient 34 % en moles d'acrylate d'éthyle possède deux sites basiques caractérisés par deux bandes principales : une bande relative au groupement carbonyle d'acrylate centrée à  $1729\text{ cm}^{-1}$  et une autre bande à  $1597\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la pyridine libre. (schéma III-2-5)

Ces deux sites sont susceptibles de former des liaisons hydrogène de type hydroxyle-ester ou hydroxyle- pyridine (schéma III-2-6)

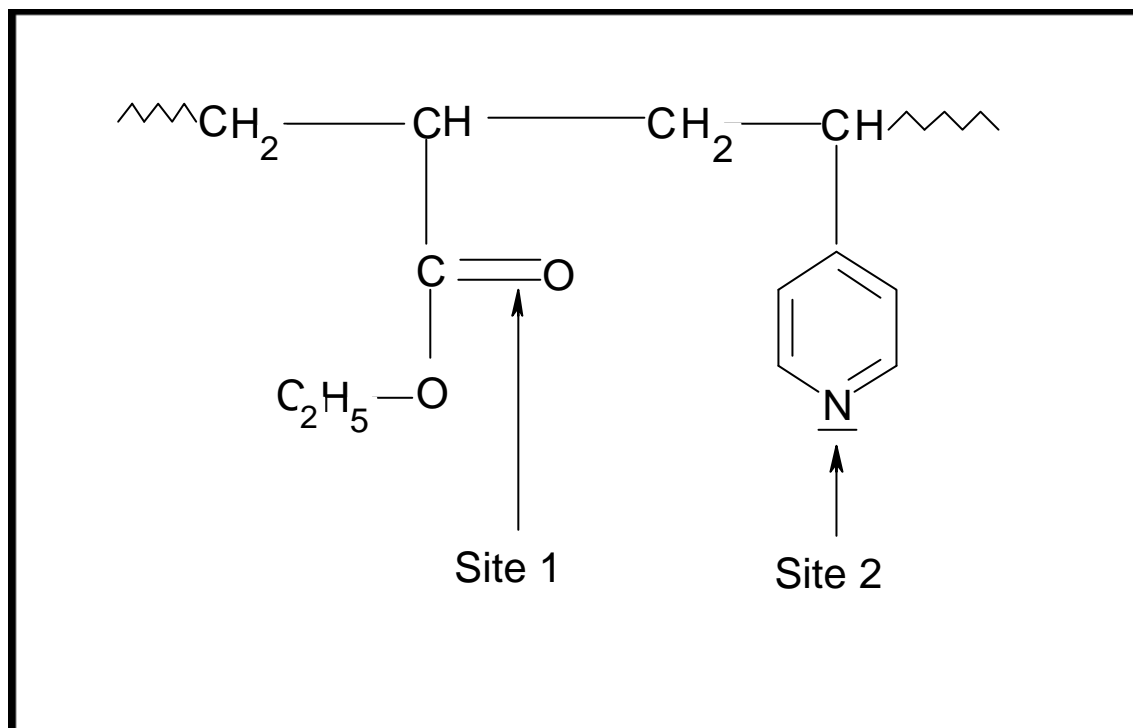
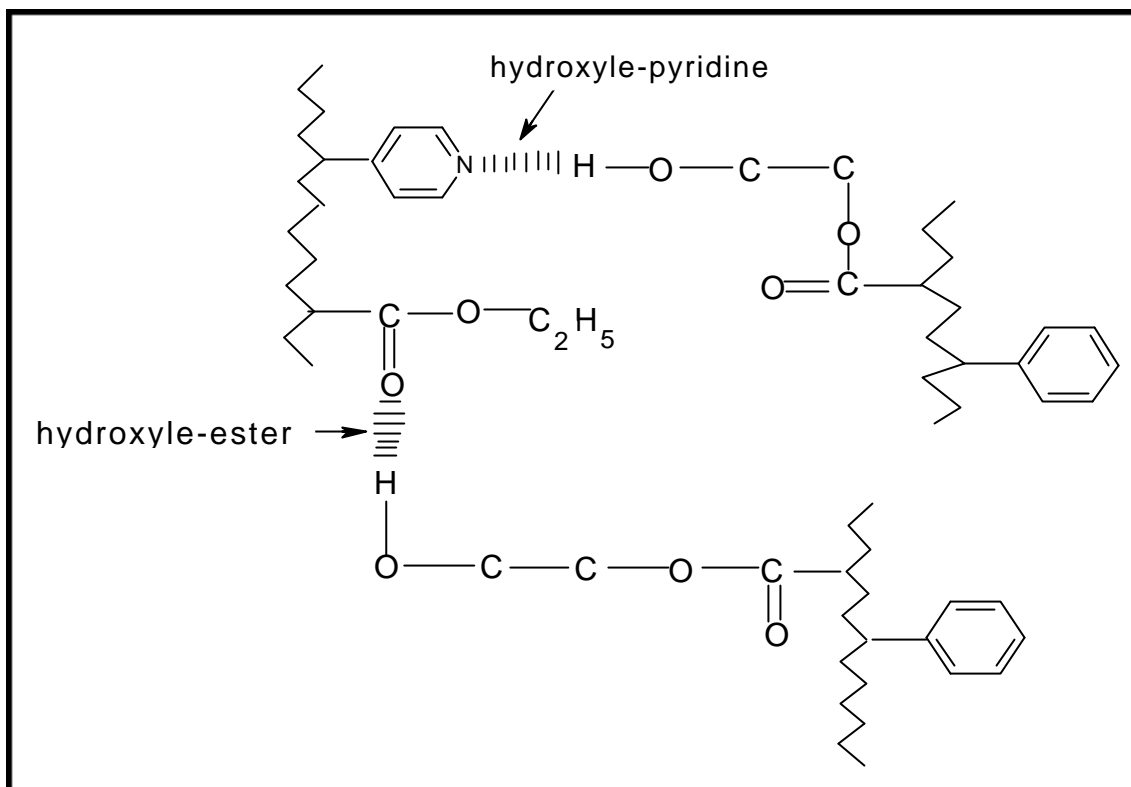


Schéma (III-2-5) : structure chimique du 4VPEA.



**Schéma (III-2-6)** : différents types d'interactions entre SHEA et 4VPEA

#### **4-A) Dans le domaine (1780-1650) $\text{cm}^{-1}$**

Les figures (III-2-16, III-2-17) représentent les spectres FTIR des mélanges SHEA-15/4VPEA et SHEA-29/4VPEA dans le domaine des carbonyles (1780-1650)  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous constatons un très léger déplacement de la bande des carbonyles libres et une atténuation de la bande des carbonyles liés au fur et à mesure que la fraction en poids du 4VPEA-34 augmente, ces observations sont plus prononcées pour le SHEA-29.

Par ailleurs, les spectres de soustraction du 4VPEA-34 des mélanges de différents rapports ont mis en évidence l'apparition d'un épaulement aux alentours de 1737  $\text{cm}^{-1}$ , celui-ci est attribué aux carbonyles libérés suite à l'introduction du 4VPEA comme le montrent les figures (III-2-18, III-2-19).

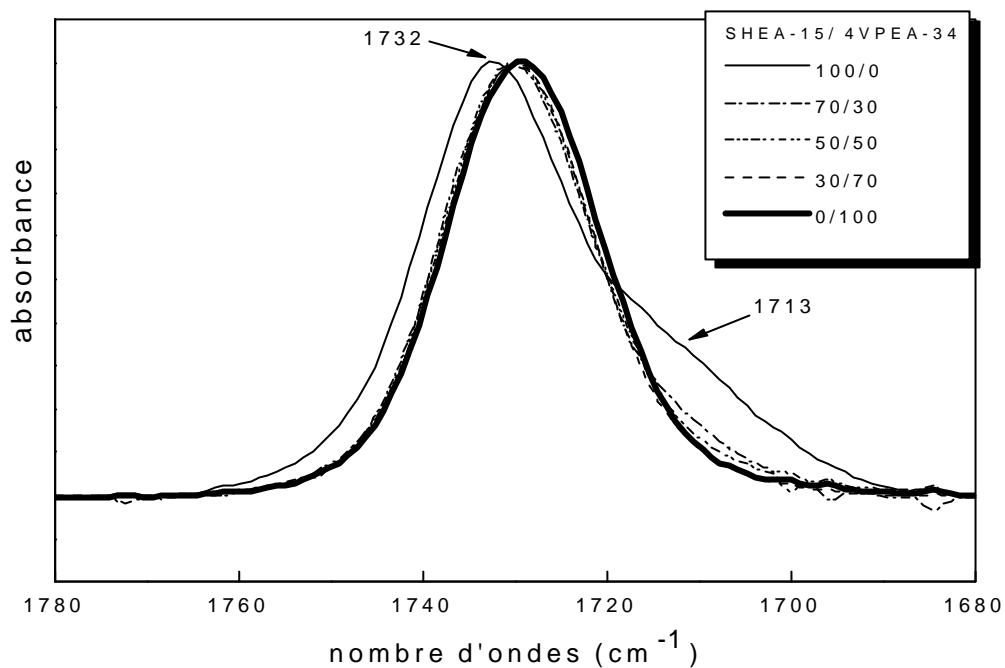


Figure (III-2-16)

Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (1780-1680)  $\text{cm}^{-1}$ .

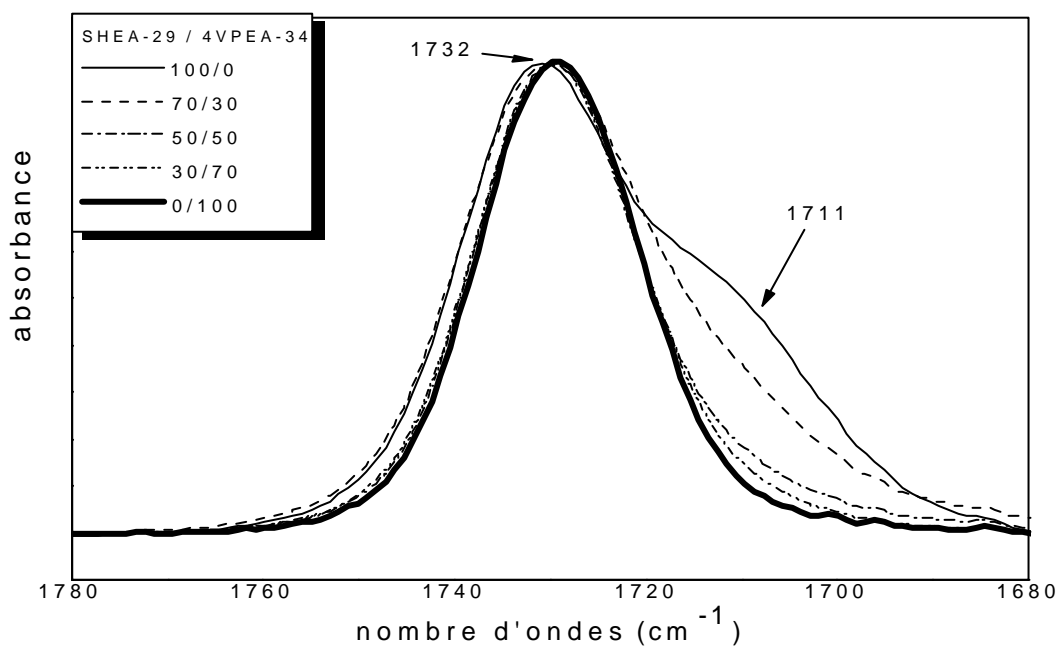
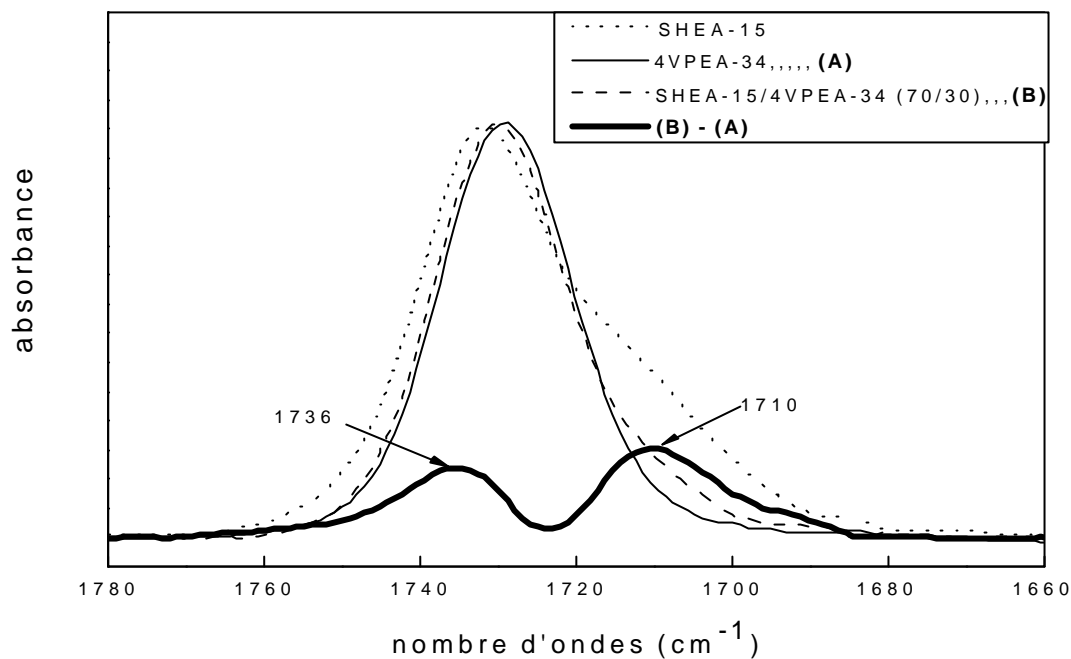


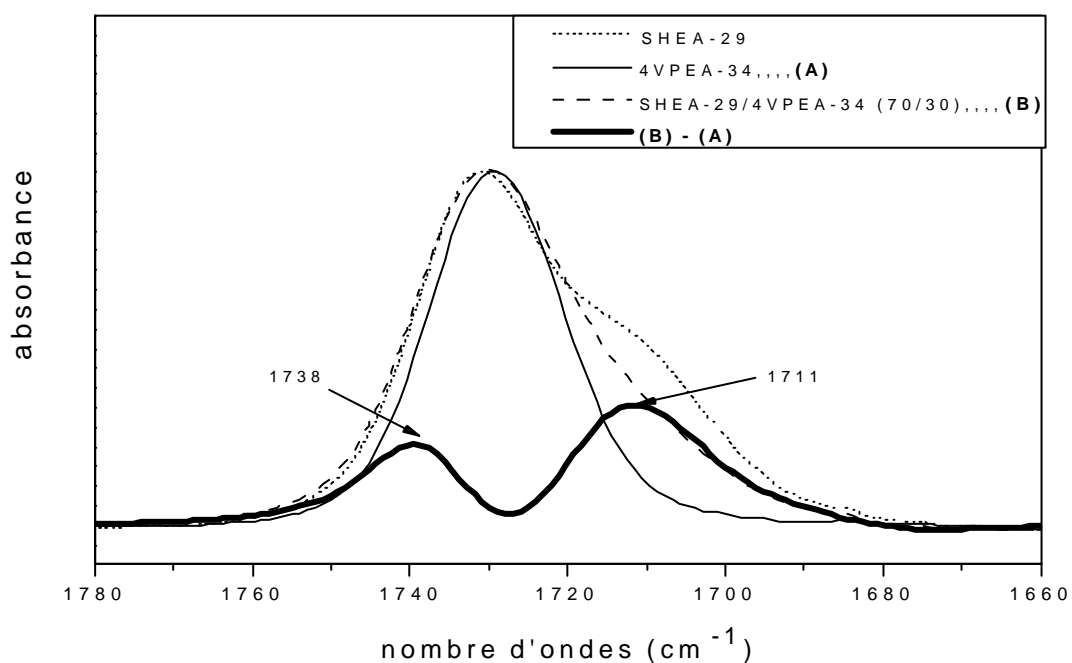
Figure (III-2-17)

Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (1780-1680)  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure (III-2-18)**

*Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 (70/30), de 4VPEA-34 et de leur soustraction dans le domaine (1780-1660) cm<sup>-1</sup>.*



**Figure (III-2-19)**

*Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 (70/30), de 4VPEA-34 et de leur soustraction dans le domaine (1780-1660) cm<sup>-1</sup>.*



**4-B) Dans le domaine (1630-1570)  $\text{cm}^{-1}$  :**

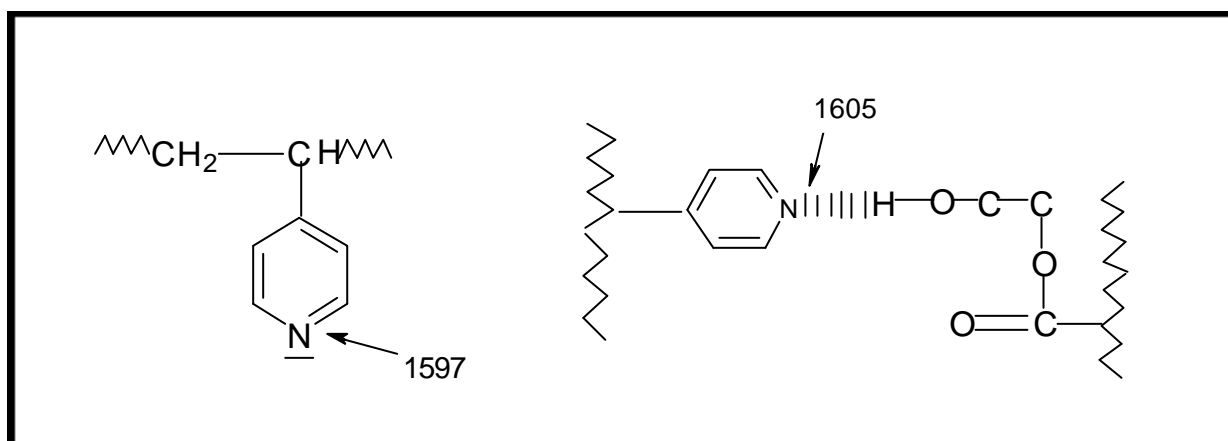
Les figures (III-2-20, III-2-21) représentent les spectres FTIR des mélanges SHEA-x/4VP-EA (x=15 et 29) dans le domaine de la pyridine (1620-1570)  $\text{cm}^{-1}$

L'analyse de ces spectres montre l'élargissement et le déplacement vers les nombres d'ondes les plus grands de la bande relative à la pyridine libre à 1597  $\text{cm}^{-1}$ , et ce en passant du SHEA-15 au SHEA-29 qui présente le déplacement le plus important, ceci est dû au changement de la distribution des  $e^-$  suite à l'engagement dans les liens hydrogène-azote de la pyridine.

Afin de mettre en évidence cette interaction, nous avons procédé à la soustraction dans ce domaine du spectre du SHEA-x des mélanges de différents rapports. Ces spectres (figure III-2-22, III-2-23) montrent l'apparition d'un épaulement qui devient de plus en plus intense au fur et à mesure que la fraction en poids du SHEA-x augmente. Cet épaulement est situé aux alentours de 1604  $\text{cm}^{-1}$  pour le SHEA-15, celui-ci se trouve à 1605 pour le SHEA-29 qui présente de plus fortes interactions.

Cette bande caractérise la pyridine associée qui résulte de la rupture d'une fraction des autoassociations hydroxyle-ester et hydroxyle-hydroxyle au sein des SHEA, et leur remplacement par des interactions hydroxyles-pyridine relativement plus fortes.

Katime et al [130] ont observé la bande caractéristique de l'interaction hydroxyle-Pyridine pour le système poly hydroxy méthacrylate/polyvinyle pyridine à 1604  $\text{cm}^{-1}$ . (PHMA/PVP)



*Schéma (III-2-7) : interaction hydroxyle-pyridine entre le SHEA et le 4VPEA.*

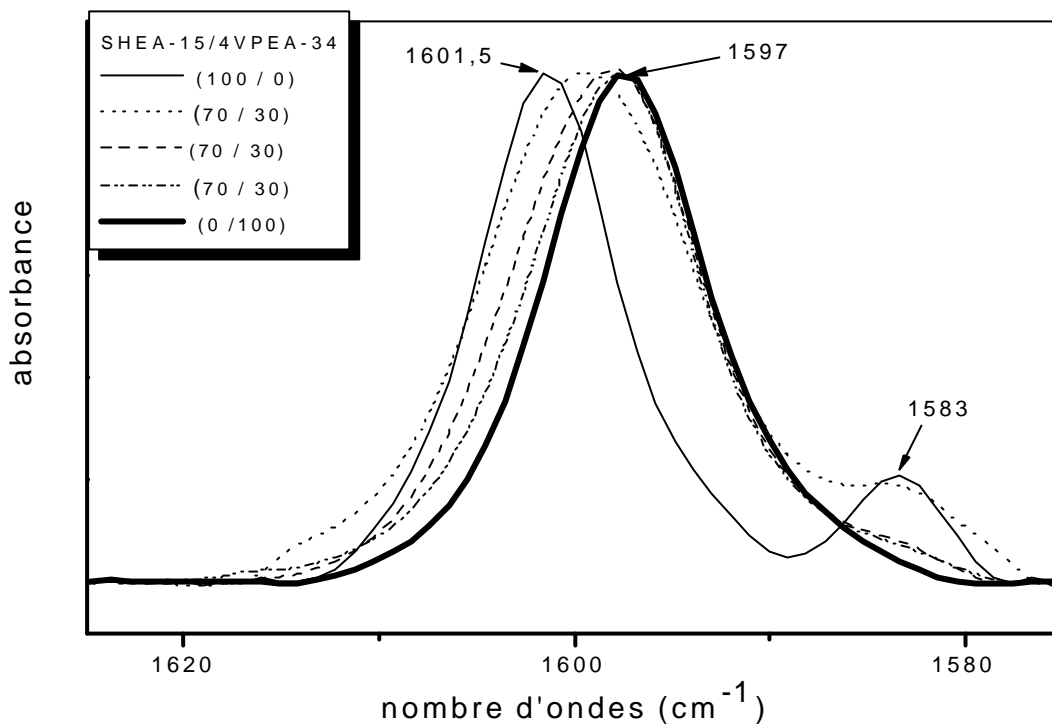


Figure (III-2-20)

Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans le domaine (1570-1630) cm<sup>-1</sup>

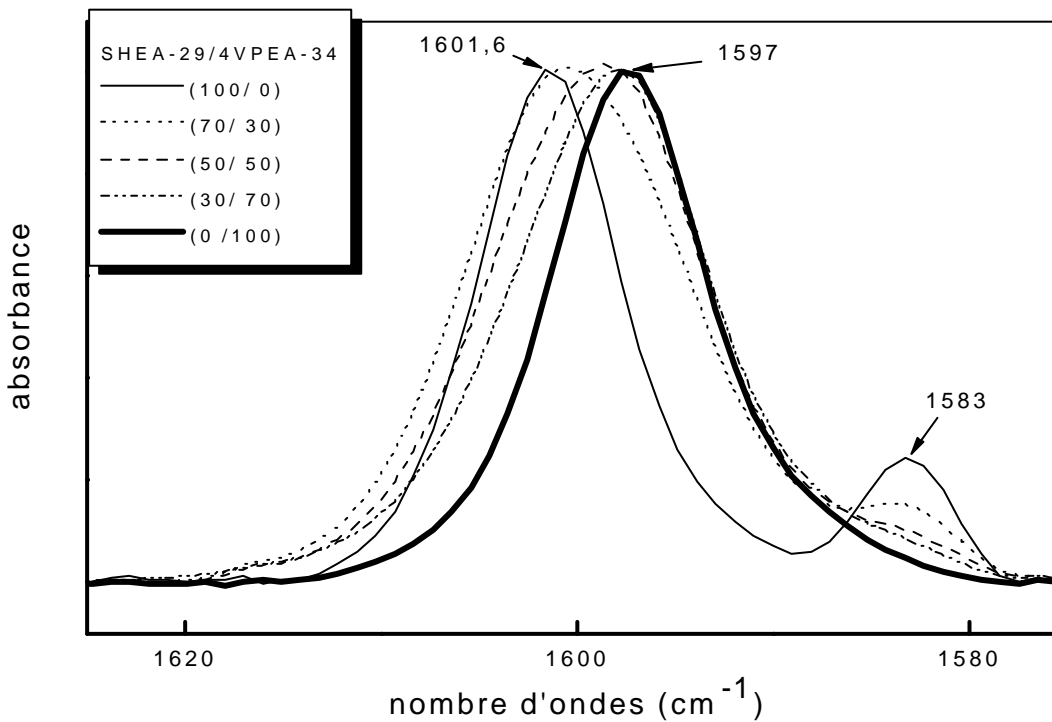


Figure (III-2-21)

Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans le domaine (1570-1630) cm<sup>-1</sup>

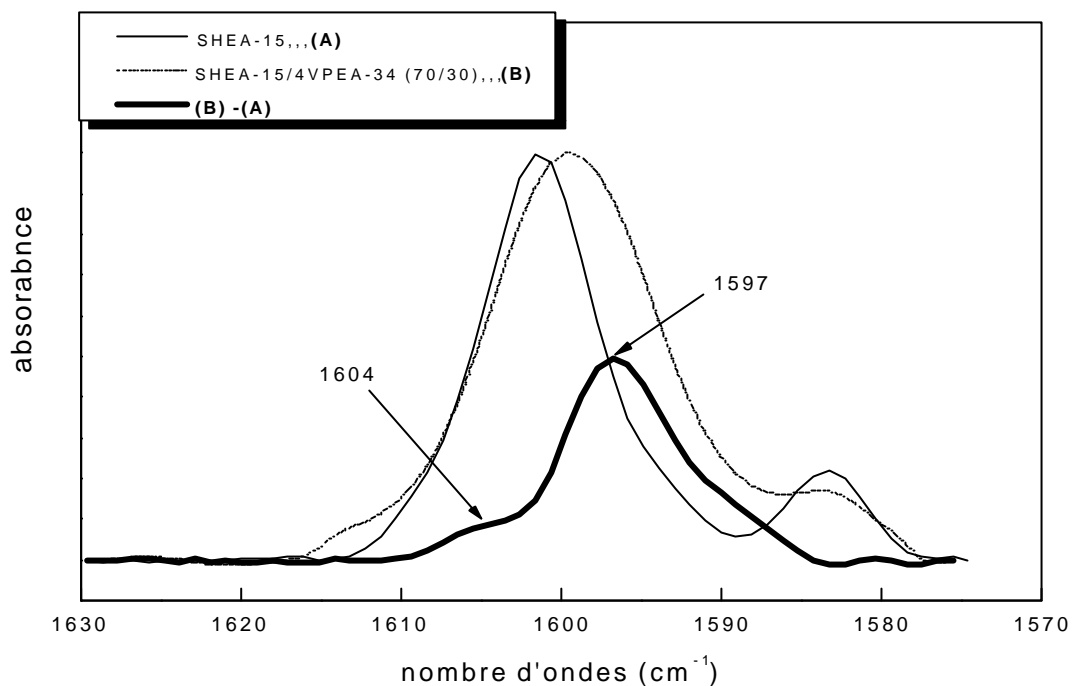


Figure (III-2-22)

Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 (70/30), de SHEA-15 et de leur soustraction dans le domaine (1630-1570) cm<sup>-1</sup>.

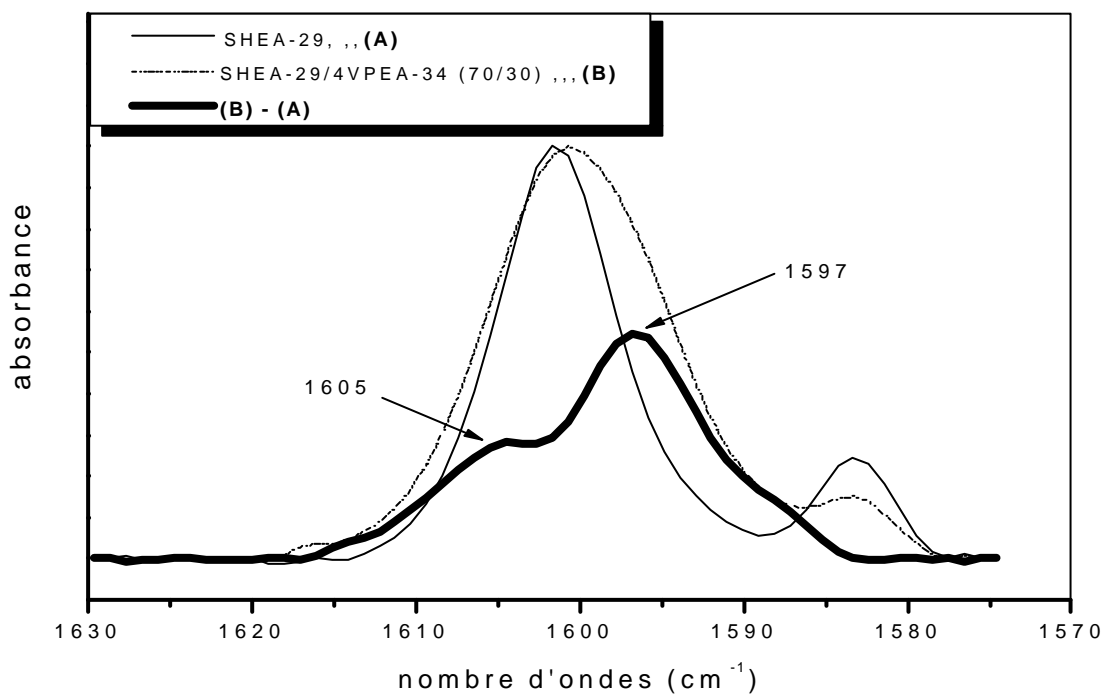


Figure (III-2-23)

Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 (70/30), de SHEA-29 et de leur soustraction dans le domaine (1630-1570) cm<sup>-1</sup>.

**4-C) Dans le domaine (3700-3100) cm<sup>-1</sup> :**

Afin de confirmer nos observations dans le domaine de la pyridine, nous avons étudié ces mêmes mélanges dans le domaine des hydroxyles (3700-3100) cm<sup>-1</sup>.

En effet, les spectres FTIR des mélanges (SHEA-15/4VP-EA) et (SHEA-29/4VP-EA) (figure III-2-24, III-2-25) dans le domaine des hydroxyles montrent qu'au fur et à mesure qu'on introduit le copolymère 4VP-EA, une bande de plus en plus intense apparaît à des nombres d'ondes plus faibles traduisant la rupture des auto-associations hydroxyle-acrylate et hydroxyle-hydroxyle au profit de plus fortes interactions hydroxyle-pyridine. Cette bande est située à 3286 cm<sup>-1</sup>, se déplace vers 3272 cm<sup>-1</sup> et devient de plus en plus intense pour le SHEA-29 qui contient 29 % en HEA.

Cette bande caractéristique de l'interaction hydroxyle-pyridine, est apparue à 3278 cm<sup>-1</sup> pour le système PHMA/P4VP[130].

La bande située à 3480 cm<sup>-1</sup> qui caractérise les autoassociations hydroxyles-hydroxyles et hydroxyles-ester dans les SHEA se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés aux alentours de 3510 cm<sup>-1</sup>, celle-ci caractérise des interactions plus faible hydroxy-ester.

Cette interaction faible entre en compétition avec les interactions hydroxy-pyridine.

La bande des hydroxyles libres à 3583 cm<sup>-1</sup> s'anéantit jusqu'à disparaître pour un excès du 4VP-EA suite à l'engagement de ces derniers dans les liaisons hydrogène hydroxyle-pyridine.

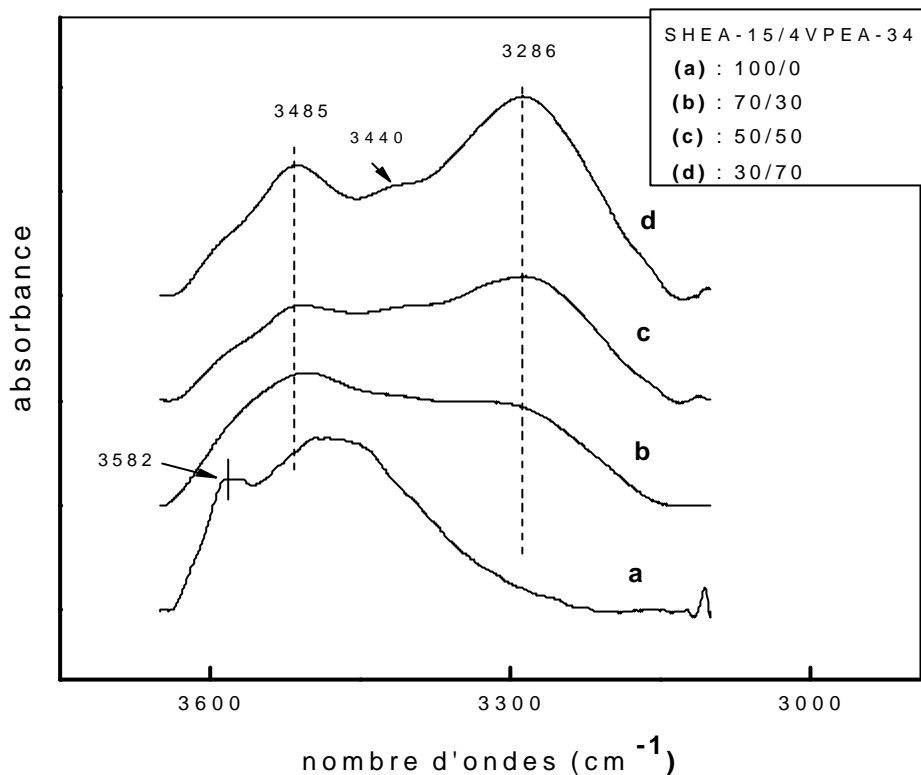


Figure (III-2-24) : Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région  $(3650-3100) \text{ cm}^{-1}$

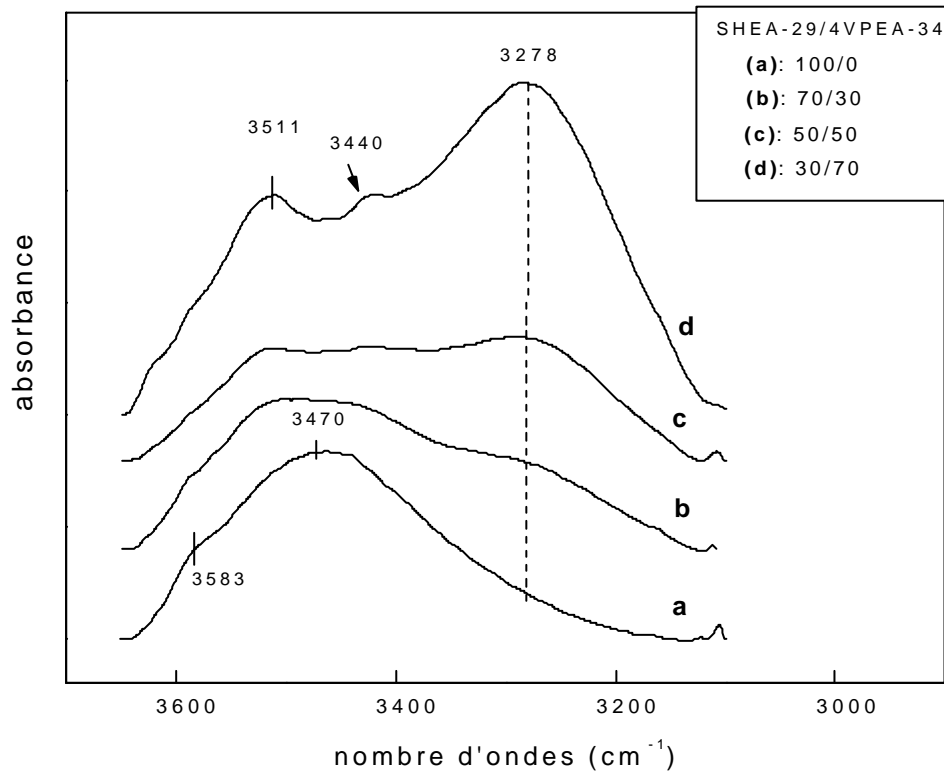


Figure (III-2-25) : Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région  $(3650-3100) \text{ cm}^{-1}$

### **5)-Etude du système SAM-22/PEA:**

L'étude précédente nous a permis de déduire que l'introduction de 15 % ou de 29 % en moles du 2-hydroxyacrylate d'éthyle (HEA) au sein des chaînes de styrène s'avère insuffisante pour induire la miscibilité, ceci serait dû au faible caractère donneur de proton du HEA.

Pour cela nous avons introduit l'acide méthacrylique dans les chaînes de styrène, qui, par le biais de son groupement carboxylique, peut développer de fortes interactions avec les polymères possédant un site accepteur de proton.

Dans ce qui suit, nous allons étudier les différents types d'inter associations que peut développer le groupement -COOH du SAM-22.

#### **A) Dans le domaine (1780-1650) $\text{cm}^{-1}$ :**

Les spectres FTIR des mélanges SAM-22/PEA de différents rapports dans ce domaine (figure III-2-26) montrent que :

L'intensité de la bande des dimériques subit une faible diminution au fur et à mesure qu'on introduit le PEA, ceci serait dû à la rupture (libération) d'une faible fraction des carboxyles mis en jeu dans les autoassociations dimériques. De ce fait, l'intensité de la bande de carboxyles libres augmente.

En raison du recouvrement de la bande des carboxyles libres du SAM-22 et celle des carbonyles libres du PEA, nous avons effectué la soustraction de la cette dernière (bande des carbonyles libres du PEA) de tous les mélanges SAM-22/PEA afin de mettre en évidence la bande caractéristique des C=O (libérés).

En effet, les spectres de soustraction (figure III-2-27) décèlent l'apparition d'une bande située aux alentours de  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , celle-ci caractérise les carbonyles libérés.

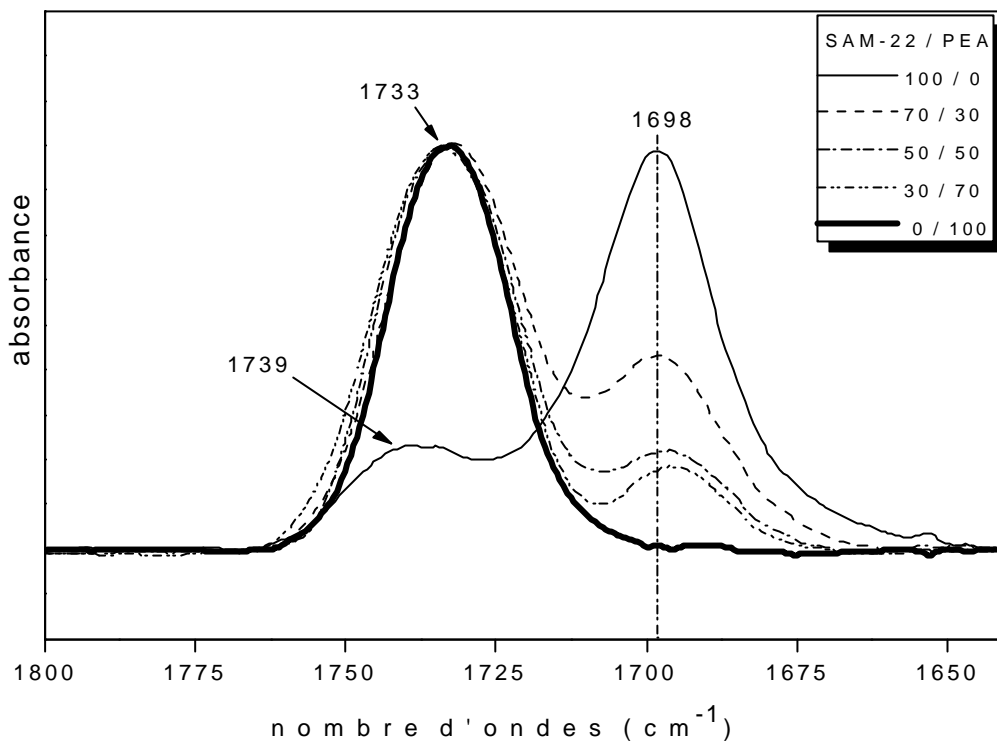


Figure (III-2-26) :

Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$

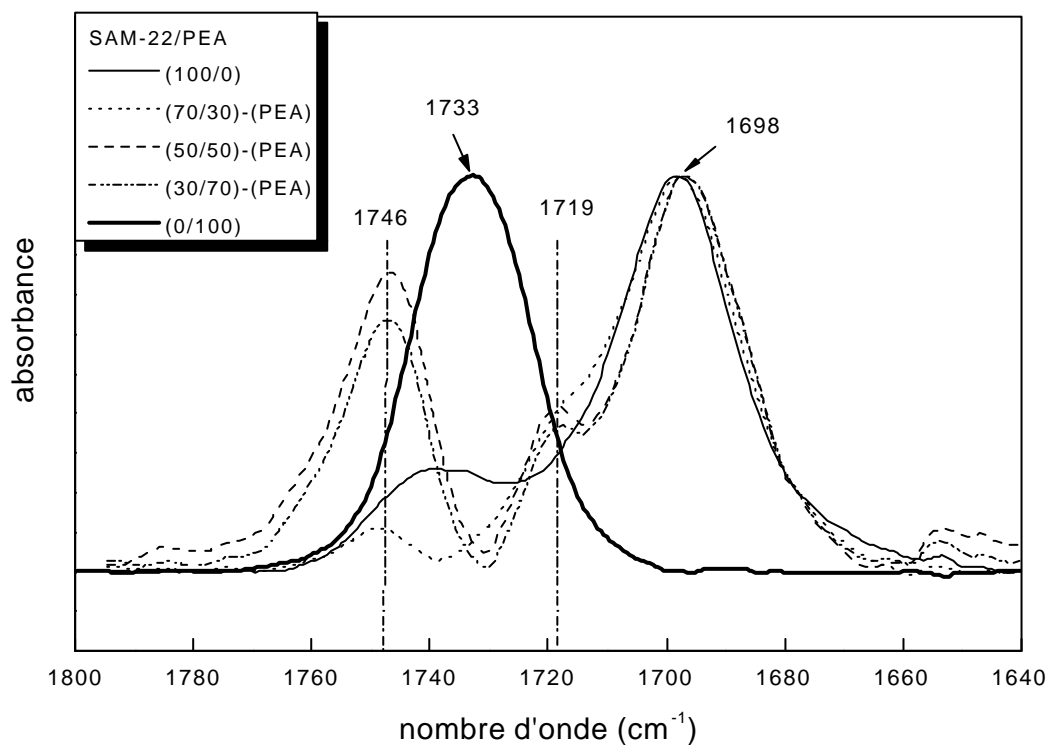


Figure (III-2-27) :

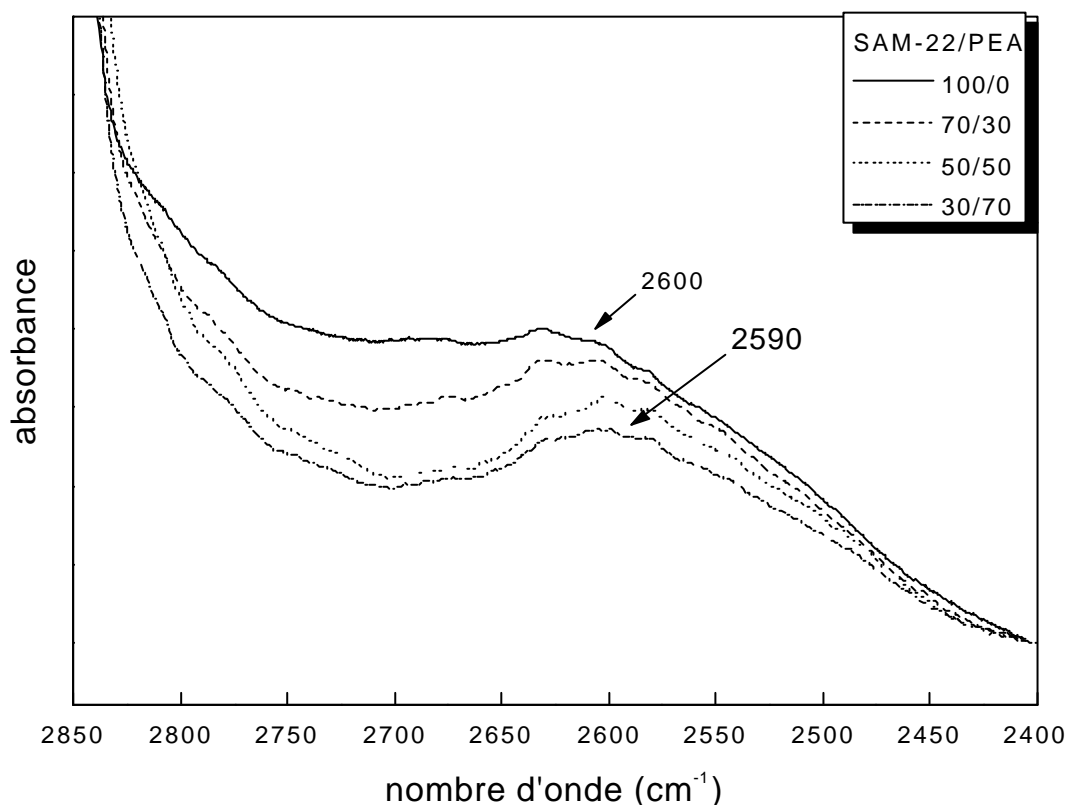
Spectres de soustraction du PEA des mélanges SAM-22/PEA de différents rapports

**B)-Dans le domaine (2800-2300)  $\text{cm}^{-1}$  :**

La figure (III-2-28) représentent les spectre FTIR du PEA, SAM-22 et de leurs mélanges de différents rapports dans le domaine (2800-2300)  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse qualitative de ces spectres montre que la bande satellite des groupements carboxyliques située aux alentours de 2600  $\text{cm}^{-1}$  a subi un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles après l'introduction progressive du PEA, ceci serait aux interactions carboxyle ester.

L'étude des mélanges de ce même acide (SAM-22) avec le poly méthacrylate d'éthyle (PEMA) [63] qui présente un caractère plus basique que le PEA a révélé l'apparition des interactions carboxyle-méthacrylate qui sont mises en évidence par le déplacement de la bande satellite située à 2600  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition de la bande caractéristique de ces interactions aux alentours de 3272  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure (III-2-28) :**

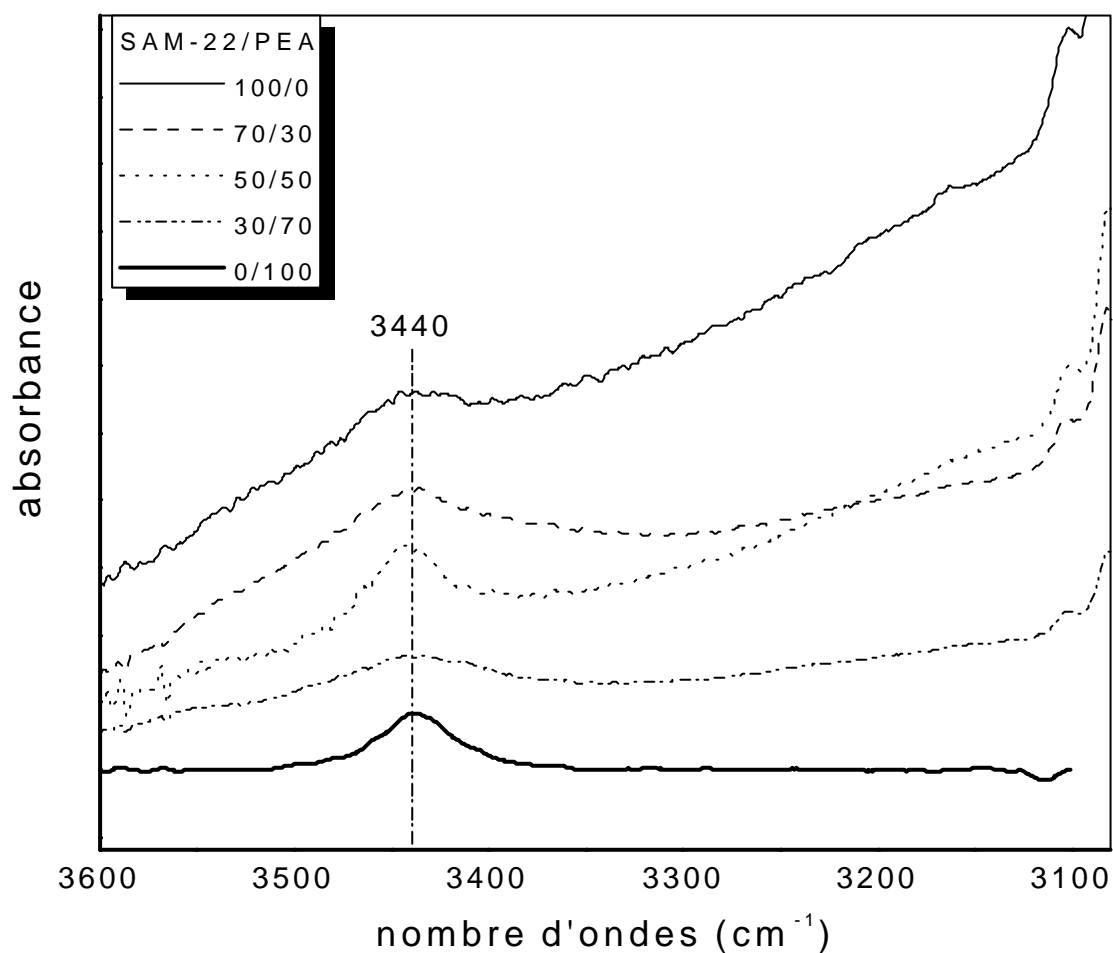
*Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région (2800-2400)  $\text{cm}^{-1}$ .*



**C)-Dans le domaine (3700-3100)  $\text{cm}^{-1}$  :**

La figure (II-2-29) représente les spectres FTIR du mélange SAM-22/PEA de différents rapports.

Nous constatons que l'intensité de la bande relative au carboxyliques dimériques diminue, traduisant la présence de faibles interactions carboxyle-ester.

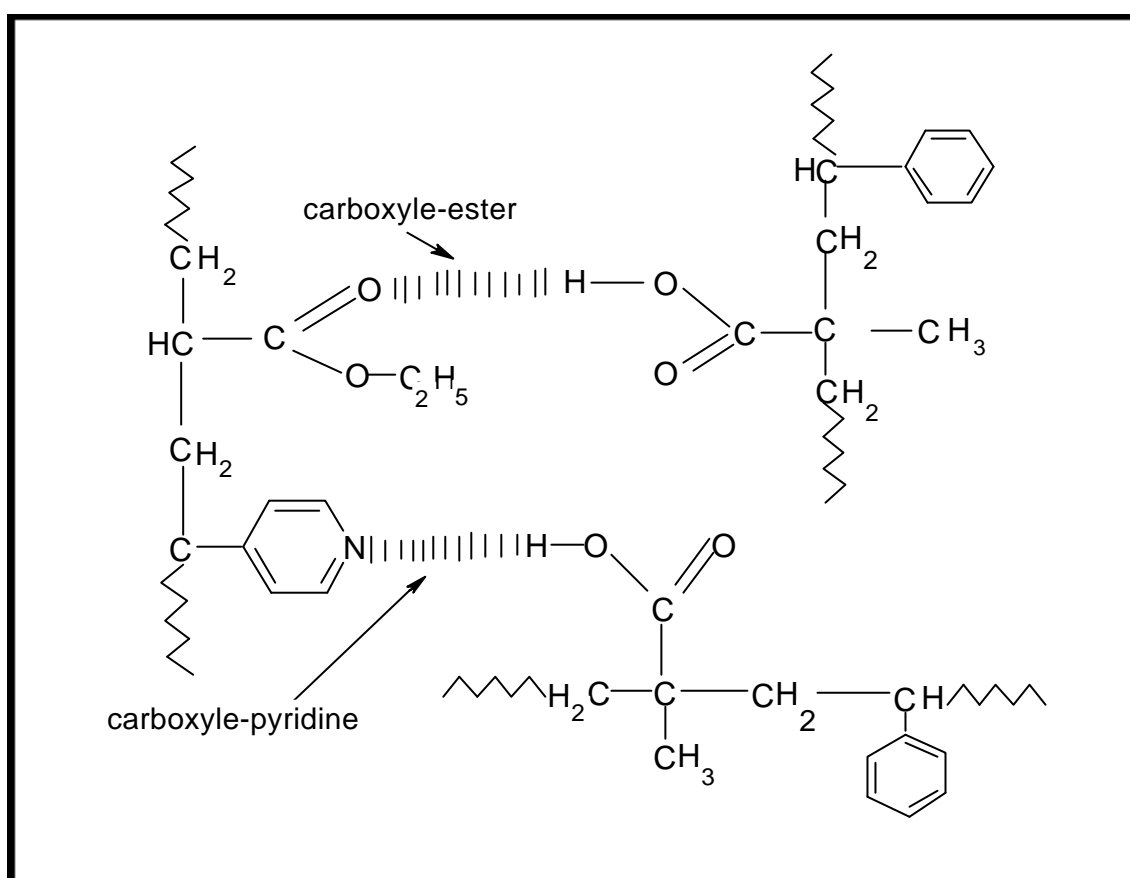


**Figure (III-2-29) :**

*Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région (3600-3100)  $\text{cm}^{-1}$ .*

**Etude du système SAM-22/4VPEA-34 :**

Par le biais de ses deux sites basiques (ester et pyridine), le poly (4-vinylpyridine -co-acrylate d'éthyle) 4VPEA-34 contenant 34 % en moles en acrylate d'éthyle peut développer des interactions spécifiques de type liaison hydrogène avec le groupement carboxylique du SAM-22. Ces interassociations sont de type carboxyle-ester ou carboxyle-pyridine (schéma III-2-8)



**Schéma (III-2-8) :** différents types d'interactions entre SAM et 4VPEA

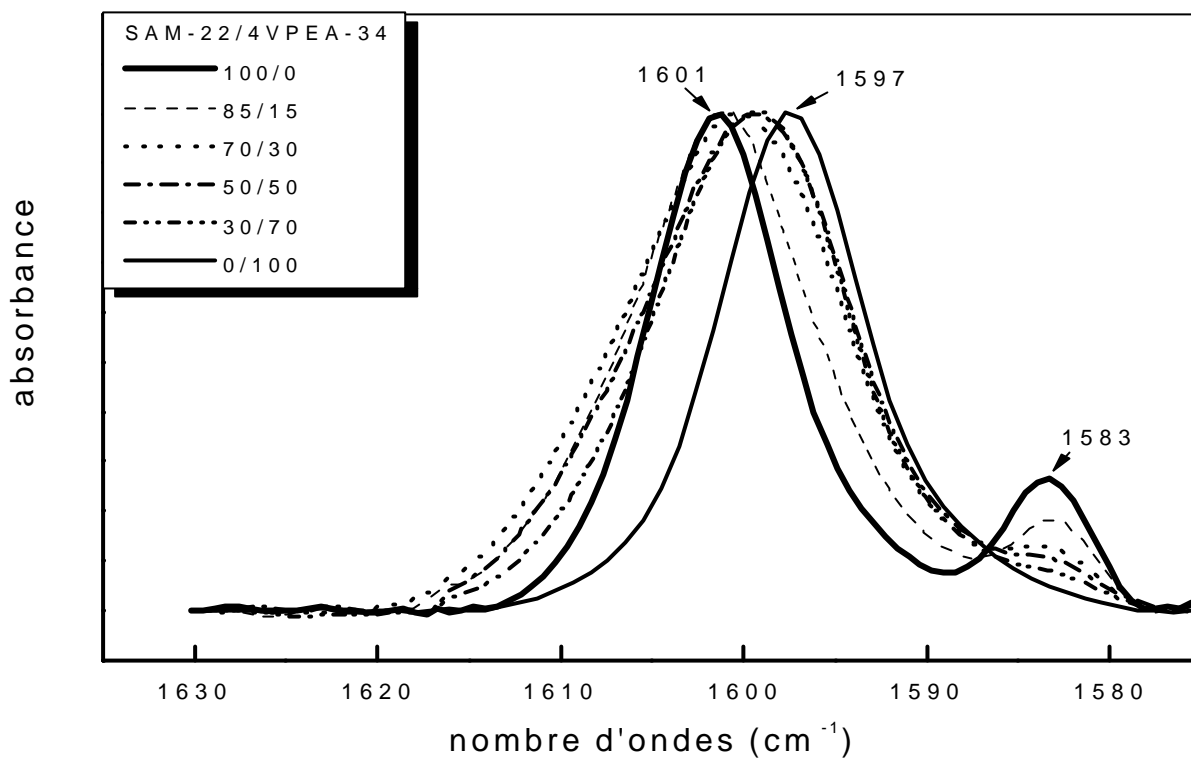
**A) Dans le domaine (1630-1570)  $\text{cm}^{-1}$  :**

L'analyse qualitative des spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine (1630-1570)  $\text{cm}^{-1}$  (figure III-2-30) montre le déplacement de la bande de la pyridine libre vers les nombres d'ondes les plus élevés, ceci met en évidence l'engagement de l'azote pyridinique dans des liaisons hydrogène de type pyridine-carboxyle.

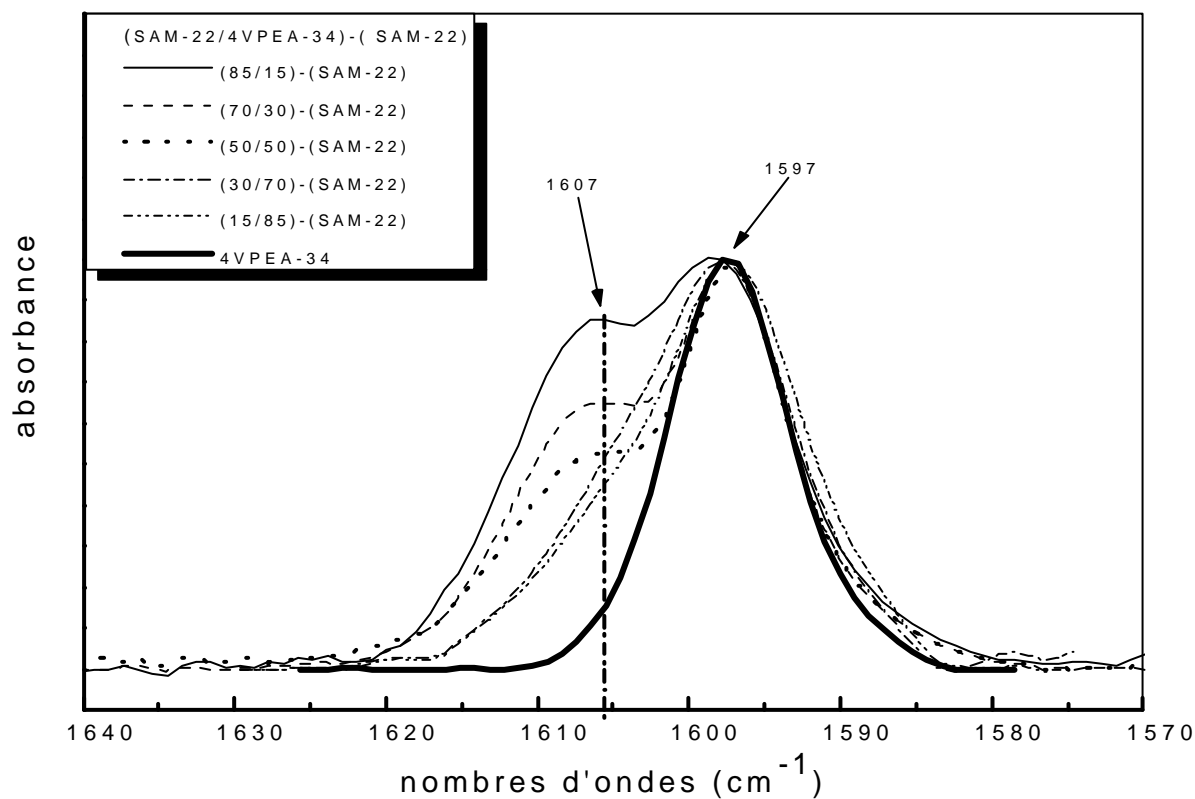
En raison de la présence du styrène dans le copolymère acide, la bande relative à l'interaction se recouvre avec la bande caractéristique du styrène située à 1601  $\text{cm}^{-1}$ , pour cela, nous avons effectué la soustraction de celui ci à partir des spectres des mélanges de différents rapports.

En effet, les spectres de soustraction (figure III-2-31) montrent l'apparition d'une nouvelle bande à 1607  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'interaction pyridine-carboxyle.

L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure qu'on introduit le SAM-22 dans le mélange, augmentant ainsi le rapport pyridine associée / pyridine libre.



**Figure (III-2-30)** : Spectres FTIR du mélange SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine (1630-1570)  $\text{cm}^{-1}$



**Figure (III-2-31)** : Spectres du 4VPEA-34 et de soustraction du SAM-22 des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine 1640-1575  $\text{cm}^{-1}$ .

**B) Dans le domaine (1780-1650)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Les spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans ce domaine (figure III-2-32) montrent que :

L'intensité de la bande relative aux dimériques diminue au fur et à mesure qu'on introduit le 4VPEA-34, ceci traduit la rupture des liens carboxylique-carboxylique au profit de l'apparition de nouvelles interactions carboxylique-ester ou carboxylique-pyridine.

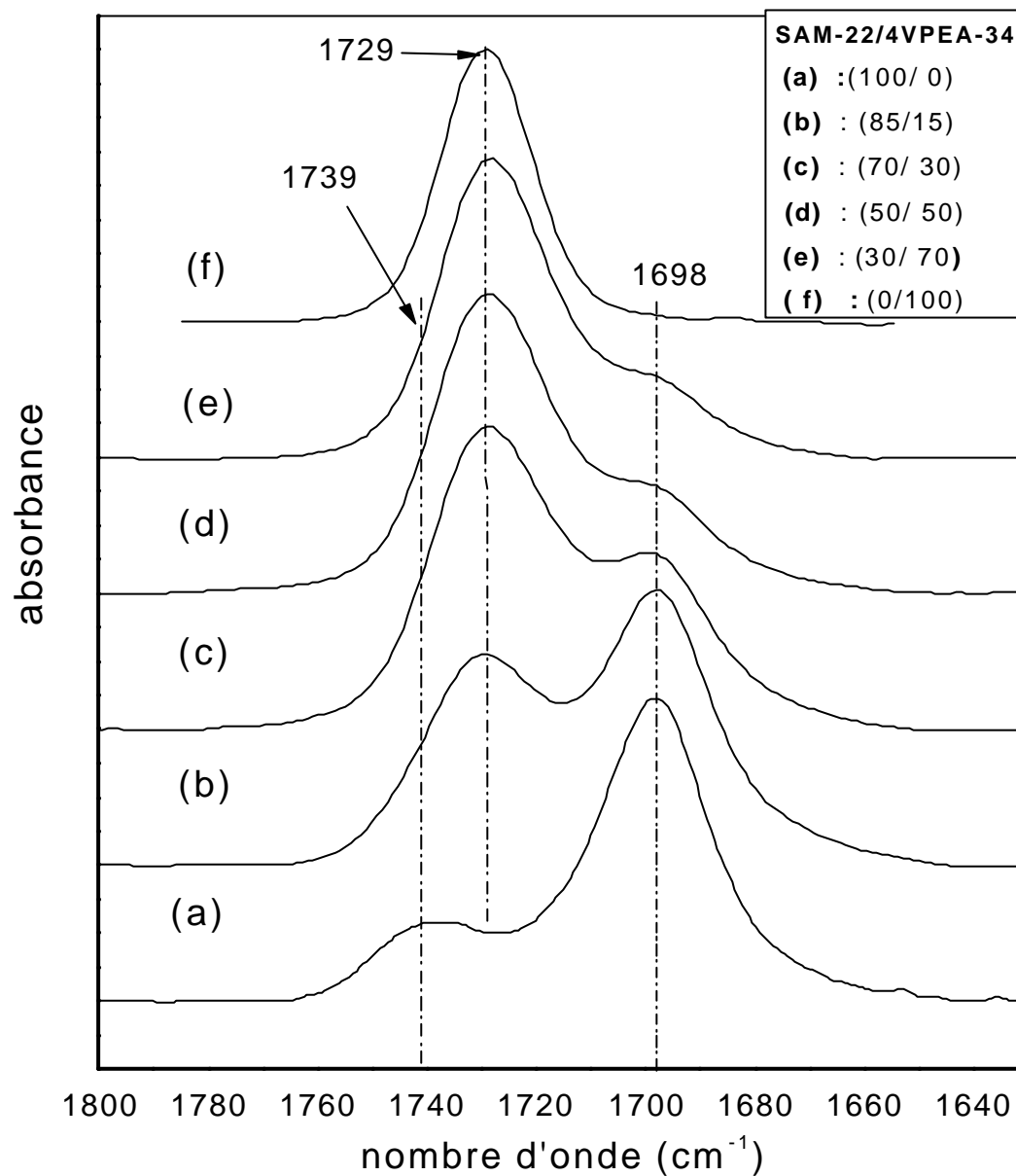
De ce fait l'intensité de la bande des carboxyles libres augmente et se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas.

En raison du recouvrement de la bande des carboxyles libres du SAM-22 et celle des carbonyles libres du 4VPEA-34, nous avons effectué la soustraction de la cette dernière de tous les mélanges SAM-22/4VPEA-34 afin de mettre en évidence la bande relative au nouveau type d'interactions entre les hydroxyles libérés des groupements carboxyliques du SAM-22 et le groupement ester ou pyridine du 4VPEA-34.

En effet, les spectres de soustraction (figure III-2-33) décèlent l'élargissement de la bande relative aux carboxyles dimériques, traduisant ainsi leur fragilisation en présence du constituant basique.

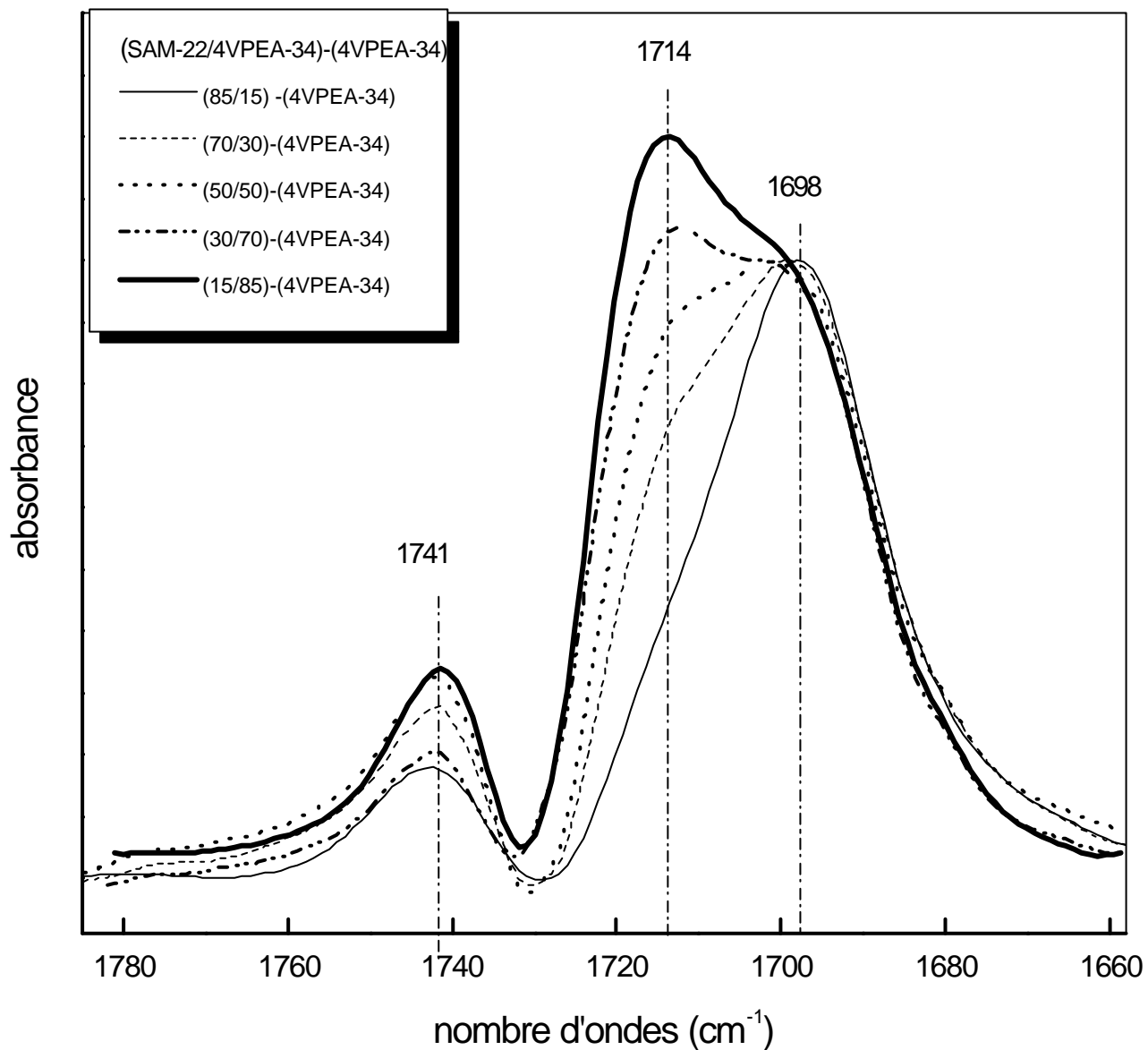
Cet élargissement va jusqu'à  $1714 \text{ cm}^{-1}$ , il caractérise une forme intermédiaire entre les carbonyles dont le OH est lié à la pyridine et le carbonyle engagé dans les associations dimériques.

Cet élargissement est localisé autour de  $1719 \text{ cm}^{-1}$  pour le système SAM-22/PEA ; où l'interaction carboxyle ester est faible. Nous concluons que l'interaction est plutôt carboxyle-pyridine.



**Figure (III-2-32)**

*Spectres FTIR du système SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans la région 1800-1640  $\text{cm}^{-1}$*



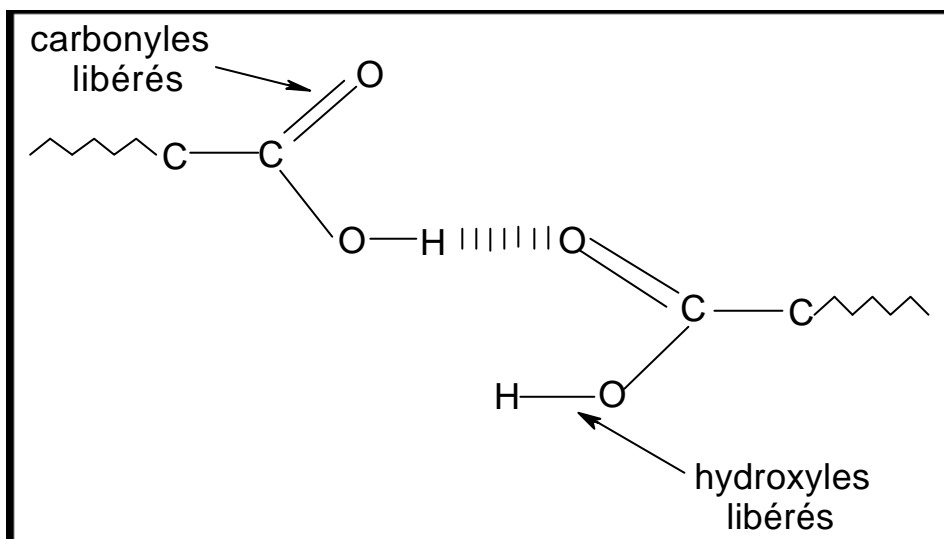
*Figure (III-2-33)*

*Spectres de soustraction du 4VPEA-34 des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine (1800-1660) cm<sup>-1</sup>*

**C) Dans le domaine (2800-2300)  $\text{cm}^{-1}$  :**

La figure (III-2-34) montre les spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports.

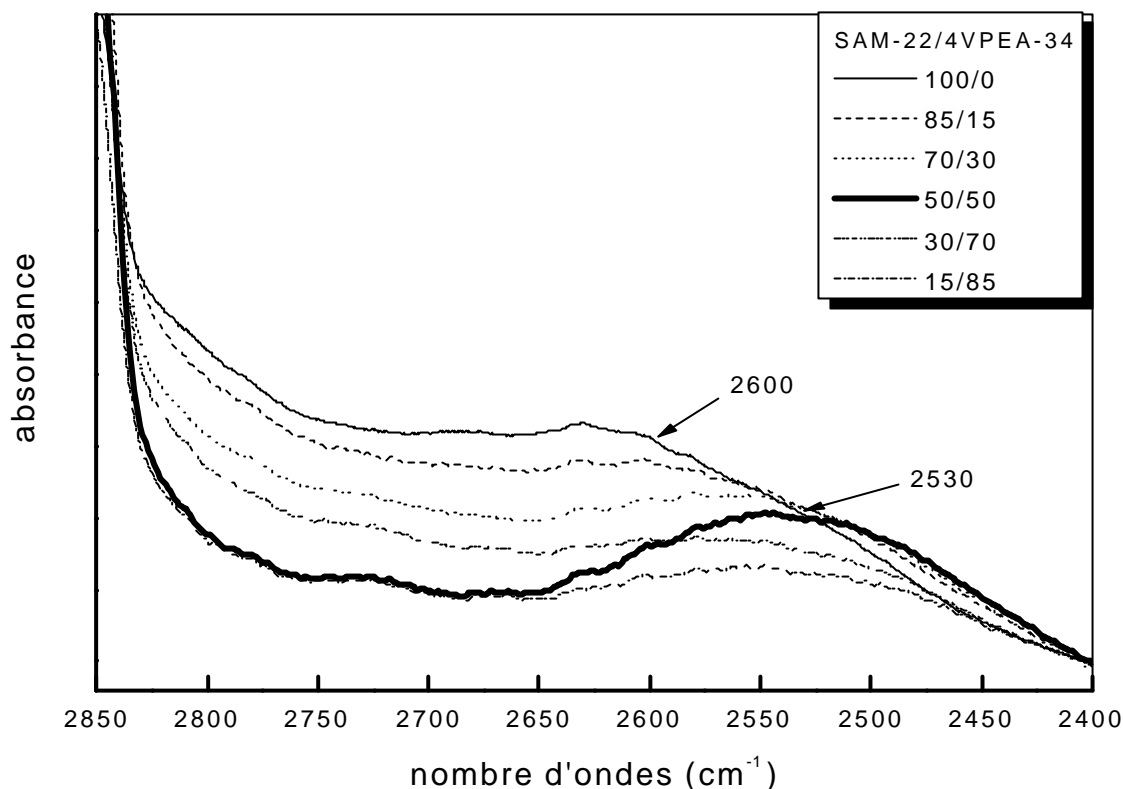
Nous observons ( contrairement au système SAM-22/PEA) que la bande satellite relative aux acides dimériques se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas, elle passe de  $2600 \text{ cm}^{-1}$  pour le SAM-22 pur à  $2535 \text{ cm}^{-1}$  pour un excès de 4VPEA-34, ceci traduit la rupture des autoassociations dimériques développées au sein du SAM et leur remplacement par les interassociations hydroxyle (libérés)-pyridine d'ordre plus grand, ceci confirme nos observations dans le domaine des vibrations relatives à la pyridine.



*Schéma (III-2-9) :*

*Hydroxyles et carbonyles libérés à partir des dimériques.*





***Figure(III-2-34) :***

*Spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine 2400-2800  $\text{cm}^{-1}$*

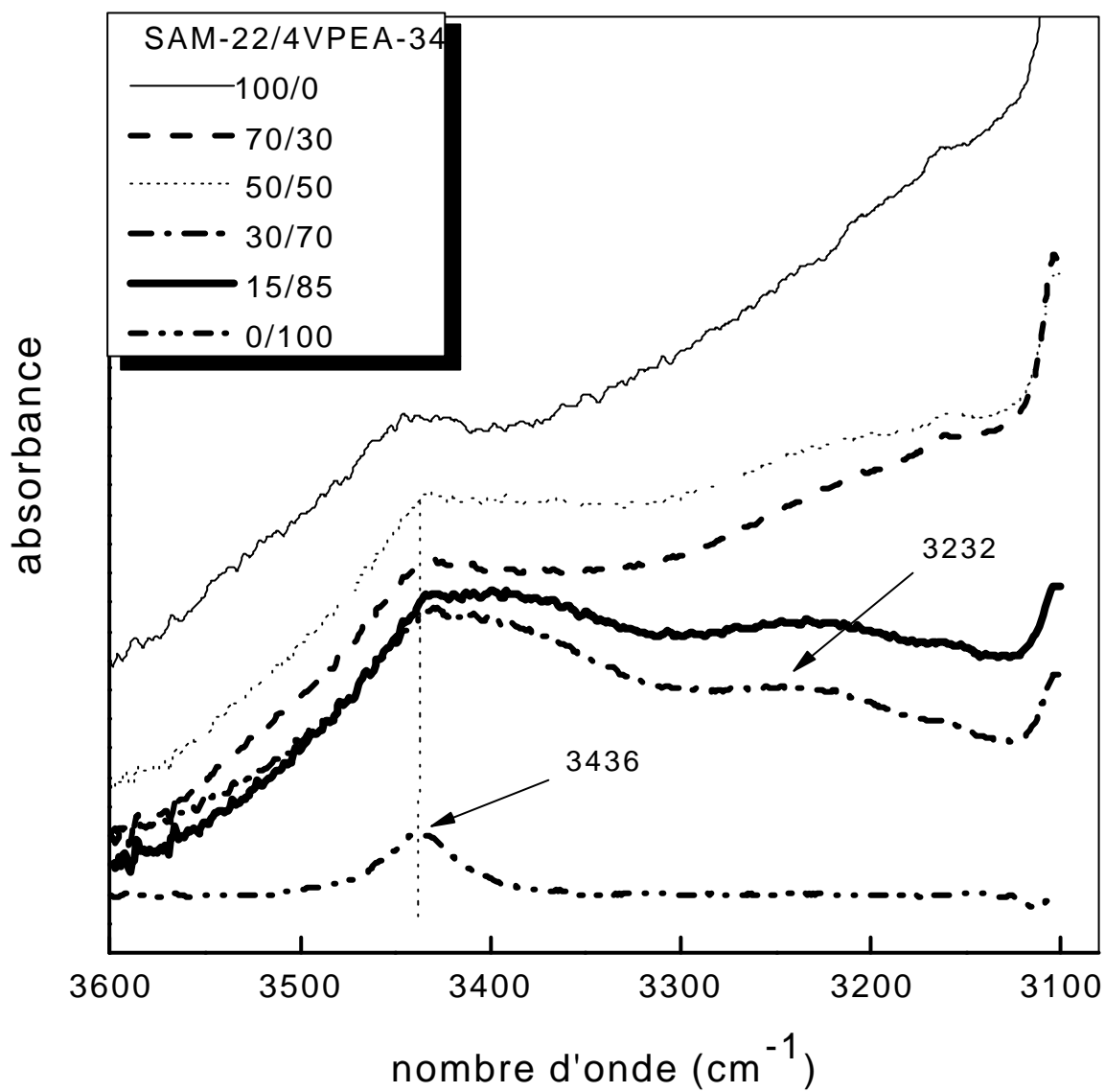
#### **D) Dans le domaine (3700-3100) $\text{cm}^{-1}$ :**

L'analyse de ce domaine s'avère aussi d'une grande importance,

En effet, les spectres FTIR du mélange SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports (figure III-2-35) montrent l'apparition d'une bande aux alentours de  $3235 \text{ cm}^{-1}$ , l'intensité de cette bande augmente en introduisant le 4VPEA-34.

Ceci peut traduire la diminution de l'intensité des groupements carboxyliques dimériques et leur fragilisation (rupture) au profit d'interactions (carboxyle-pyridine) plus fortes apparaissant à des nombres d'ondes plus bas. (voir figure III-2-34).

Par ailleurs, nous constatons l'élargissement et le déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés de la bande caractéristiques des faibles interactions hydroxyle-ester.



*Figure (III-2-35) :*

*Spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine (3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ).*

**Etude quantitative des interactions dans le mélange SAM-22/4VPEA-34 :**

Dans le but de mettre en évidence la force des interactions développées au sein de ces mélanges de différents rapports, nous avons effectué la méthode de déconvolution dans le domaine de la pyridine.

En raison de la présence du styrène dans le copolymère SAM-22, nous avons mené la déconvolution à quatre bandes : (1601 et 1583)  $\text{cm}^{-1}$  relatives au styrène, 1597 et 1607  $\text{cm}^{-1}$  relatives à la pyridine libre et associées respectivement.

Les résultats de la méthode de déconvolution, illustrés dans les tableaux (III-2-3) confirment bien les observations qualitatives.

Une estimation quantitative de la fraction en pyridine libre et associée, situées aux alentours de 1597 et 1607  $\text{cm}^{-1}$  respectivement a été effectuée dans cette zone à partir de la relation suivante[131] :

$$F_f^N = A_{1597} / (A_{1597} + \hat{\mathbf{i}} A_{1607}) \dots\dots(17)$$

et

$$F_F^N + F_H^N = 1$$

Avec :

$F_F^N$  ,  $F_H^N$  : Fractions relatives aux pyridines libre et associée .

$A_F$  : Surfaces relatives correspondant aux groupements de pyridine libre.

$A_H$  : Surfaces relatives correspondant aux groupements de pyridine liés par liaison hydrogène.

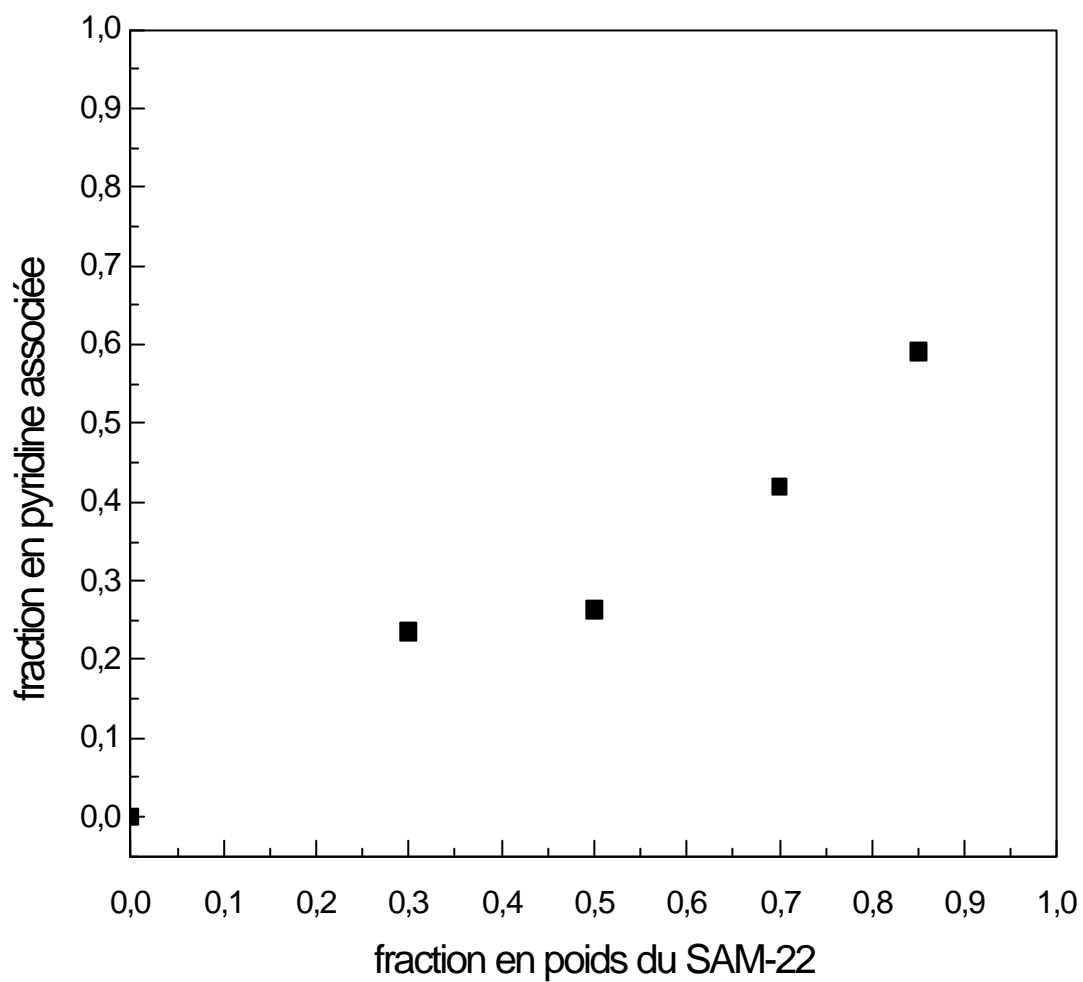
$\hat{\mathbf{i}}$  : Coefficient d'extinction ,dans le cas de la pyridine il est égal à l'unité .

**Tableau ( III-2-3) :** Résultats de la déconvolution du système SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine 1630-1580  $\text{cm}^{-1}$ .

% en SAM-22	Pyridine libre		Styrène		Styrène		Pyridine associée		F <sub>p</sub> associée
	Nombre D'ondes	largeur	Nombre D'ondes	largeur	Nombre D'ondes	largeur	Nombre D'ondes	largeur	
85	1596.95	10	1582.83	5.57	1601.06	9.0	1605.5	11.21	0.591
70	1596.7	9.55	1582.9	6.75	1601.15	10	1606.65	11.65	0.42
50	1597.0	10	1582.63	6.72	1601.33	9.5	1606.61	10.62	0.264
30	1597.4	10	1582.46	7.01	1601.27	8.02	1604.96	10.14	0.235

La figure (III-2-36) illustre la variation des fractions en pyridine associée en fonction de la fraction en poids du SAM-22 dans les mélanges SAM-22/4VPEA-34. Nous constatons que le pourcentage en pyridine associée dans les mélanges augmente en présence d'un excès en SAM-22, confirmant la présence d'une interaction de type liaison hydrogène carboxylique-pyridine qui devient de plus en plus forte en excès du SAM-22.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par DSC qui a prévu des interactions plus importantes dans ce mélange.



***Figure (III-2-36) :***

*Variation de la fraction en pyridine associée du système SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SAM-22.*

---

# *CONCLUSION*

---

**CONCLUSION :**

Les différents mélanges polymériques : SHEA- x/PEA, SHEA-x/SEA-y, SHEA- x/4VPEA-34 (x= 15 ou 29 et y=6 ou 17), SAM-22/PEA et SAM-22/4VPEA-34 ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (FTIR).

- ❖ L'analyse par DSC nous a permis de mettre en évidence :
  - la non miscibilité des systèmes SHEA-15/PEA, SHEA-29/PEA et SHEA-15/SEA-17.
  - La miscibilité partielle des systèmes : SHEA-29/SEA-6, SHEA-29/SEA-17, SHE-15/4VPEA-34, SHEA-29/4VPEA-34 et SAM-22/PEA.

Les fractions en SHEA-15, SHEA-29 et 4VPEA-34 dans les deux phases ont été calculées en utilisant l'équation réarrangée de l'équation de Fox.

- La miscibilité du système SHEA-15/SEA-6 par rapprochement de structures.
- La complexation du système SAM-22/4VPEA-34 .

Les interactions spécifiques de type carboxyle-pyridine développées au sein de ce système ont été quantifiées par les approches de Kwei et de Schneider.

- ❖ L'étude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR a permis d'explorer les interactions dans les différents domaines de vibrations relatives à la pyridine, carbonyle et carboxyle et le domaine des hydroxyles.

Par la suite une étude quantitative par déconvolution a été menée pour quantifier la force des interactions spécifiques et pour calculer les fractions en espèces libres et associées.

L'interaction carboxyle-pyridine s'est avérée plus forte que les interactions hydroxyle du SHEA-pyridine

En définitive, nous concluons que :

L'introduction de 15 % ou 29 % en moles de 2-Hydroxy acrylate d'éthyle au sein des chaînes de styrène et du styrène au sein des chaînes du poly acrylate d'éthyle s'avèrent insuffisants pour induire la miscibilité des systèmes SHEA-x/PEA, SHEA-x/SEA.

Cependant, l'introduction de la 4-vinyl pyridine de caractère plus basique au sein des chaînes du PEA a permis d'induire une miscibilité partielle des systèmes SHEA-x/4VPEA résultante des interactions hydroxyle-pyridine.

La substitution du 2-hydroxy acrylate d'éthyle (HEA) par l'acide méthacrylique (AM) présentant un caractère plus acide au sein des chaînes de polystyrène a conduit à la formation de complexes interpolymères issus des fortes interactions carboxyle-ester et carboxyle-pyridine.



---

# ***BIBLIOGRAPHIE***

---

**Bibliographie :**

- [01] : Z. Chai, R. Sun, S. Li, F.E. Karasz, *Macromolecules*, 28, (1995), 2297.
- [02] : A. Exteberria, M.A. Iriarte, J.J. Iruin, *Macromolécules*, 28, (1995), 589.
- [03] : J.Ruokolainen, G.Ten Brinke, O.Ikkala, *Adv. Mater.* 11, (1999), 777.
- [04] : A.F. Tunemann, S.Kubowicz, C. Burger, M.D. Watson, N.Tchebotareva, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, (2003), 352.
- [05] : D. R. Paul, S .Newman, *Polymer Blends*; Eds.; Academic Press: New York, 1978.
- [06] : S.W. Kuo, F. C. Chan, *Macromolecules*, 34, (2001), 4089.
- [07] : S.Thomas, R.E. Prud'homme, *Polymer*, 33, (1992), 4260
- [08] : R.L.Scott, *J.Chem, Phys*, 17, (1949), 279.
- [09] : O.Olabisi, L.M.Robeson, M.T.Shaw, *Polymer-Polymer miscibility*, Academic Pess, N.Y, (1979)
- [10] : S.Wang, H.Zhuang, H.K.Shobha, T.E.Glass, M.Sankarapandian, J.Qing, A.R. Shultz, J.E. Grath, *Macromolecules*,34, (2001), 8051-8063.
- [11] :T.K. Kwei, H.L. Frisch, W. Radigan, S. Vogel, *Macromolecules*, 10, (1977), 157.
- [12] :V.Shah, J.D. Keitz, D.R.Paul, J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci* , 32, (1986), 3863
- [13] : S.Akiyama, T.Inoue, T.Nishi, *Polymer blend compatibility and interface*, CMC Press, R and D reports, Tokyo, 1979 and 1981.
- [14] : Y.Y. Wang, S.A. Chen. *Polym .Engng .Sci*, 21, (1981), 47.
- [15] : J.A.Pomposo, M.Cortazar, E. Calahorra, *Macromolecules*, 27, (1994), 252.
- [16] : B.Ameduri, R.E.Prud'homme, *Polymer*, 29, (1988), 1052.
- [17] : H. Ueda, F.E. Karasz, *Polym .J*, 26 (1994) ; 771.
- [18] : B.Barham, K.Fosser, G.Voge, D. waldaw, *Macromolecules*,34, (2001), 514.
- [19] : S.H.Zhang, X.Jin, P.C.Painter, J.Runt, *Polymer*, 45, (2004), 3933.
- [20] : S.Viswanathan, M.D. Dadmun, *Macromolecules*, 36, (2003), 3196.
- [21] : C.Wu, Y. Wu, R. Zhang, *Eur. Polym. J. Vol.* 34, (1998), 1261.
- [22] : X. Qiu, M. Jiang. *Polymer*, 35, (1994), 5084.
- [23] : Y.Y.Chien, E.M. Pearce, T.K.Kwei, *Macromolecules*, 21, (1988), 1616.
- [24] :M.M.Coleman, Y.Xu, P.C.Painter, *Macromolecules*, 27, (1994), 127.
- [25] : M.Jiang, M. Li, M.Xiang, H.Zhou. *Adv. Polym. Sci*, 14 6, (1999), 121
- [26] : J.Z. Yi, S.H. Goh, *Polymer* 43, (2002), 4515.
- [27] : K.K. Chee, *Euro.Polym. J*, 26, (1990), 423

- [28] : V.Villar, L. Irusta, M.J. Fernandez-Berridi, J.Iruin, *Thermochimica Acta*, 402 (2003),209
- [29] : A.Lessouad, S.Djadoun, *Eur. Polym. J.* 21, (1985), 669.
- [30] : A.S. Hadj Hamou, A. Habi, S. Djadoun, *Eur.Polym.J* 33, (1997), 1105
- [31] : E.G. Lezcano, C.S. Coll, M.G. Prolongo, *Polymer*, 37,( 1996) , 3603
- [32] : T.S..Ellis, *Macromolecules*, 28, (1995), 1882.
- [33] : S. H.Goh, S.Y. Lee, X.Zhou, K.L.Tan, *Macromolecules*,31, (1998), 4260
- [34] : L.Li, C.M.Chan, L.T.Weng, M. L. Xiang, M. Jiang, *Macromolecules*,31, ( 1998),7248.
- [35] : K.Takegoshi,. *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 30, 1995), 97.
- [36] : S.H. Goh,,S.Y Lee, J. Dai, K. L Tan,. *Polymer* 37, (1996), 5305.
- [37] : M. M. Coleman, P.C Painter, *Appl. Spectrosc. Rev.* 20, (1984), 255.
- [38] : M. Sargent, J.L.Koenig,, *Adv. Chem. Ser.* 236, (1993), 191
- [39] : S.Zheng, Y.Mi, *Polymer*, 44, (2003), 1067.
- [40] : E.Meaurio, L.C.Cesteros, I.Katime, *Macromolecules*, 30, (1997), 4567.
- [41] : E.P.Douglas, K. Sakurai, W.J Macknight. *Macromolecules*, 241, (1991), 6776.
- [42] : Y. Pan, F. Xue, *Eur. Polym.J* , 37, (2001), 247.
- [43] : R.A.Emmet, *Ind. Eng.Chem*, 36, (1979), 730
- [44] : G.Ten Brinke, F.E. Karasz, J.W. Macknight, *Macromolecules*, 16, (1983), 1827.
- [45] : D.R. Paul, J.W.Barlow,. *Polymer* 25, (1984), 4870.
- [46] : M.J. Kim, J.E. Yoo, H.KChoi, C.K. Kim. *Macromol Res*, 10, (2002), 91.
- [47] : P.J.Flory, , *Principle of chemical chemistry*, Cornell university Press, ITHACA, NY (1953) chapter 12.
- [48] : P.J.Flory, R.A.Orwell, A.Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* 86(1964), 3507.
- [49] : P.J.Flory, *J.Am. Chem. Soc*, 87(9), (1965), 1833
- [50] : M. M. Coleman, J. F. Graf, P.C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*; Technomic Publishing Co.: Lancaster, PA, 1991.
- [51] : M. M. Coleman, P.C.Painter, *Prog. Polym. Sci.* 20, (1995), 1.
- [52] : M.M.Coleman, G.J.Pehlert, X. Yang, J.B.Stallman, P.C.Painter, *Polymer*, 37, (1996) 4753
- [53] : L.A. Utracki,. *Polymer Alloy and Blends*, Hanser Publishers: Munich, 1989.
- [54] : A.Habi, S.Djadoun, *Eur. Polym. J* 35, (1999), 483
- [55] : O.Iguer, R.Bouyahia, F.Bouzouia, S.Djadoun, R.Legras,, *Eur. Polym.J* 35, (1999), 1345
- [56] : F.Metref, S.Djadoun, *Polym. Bull*, 34, (1995), 485.

- [57] : J.Xu, C.He, K.C.Toth, X.Lu, *Macromolecules*, 35, (2002), 8846
- [58] : J.Wang, M.K.Cheung, Y.Mi, *Polymer* 42, (2001), 2077.
- [59] : L.C.Cesteros, J.R.Isasi, I.Katime, *Macromolecules* 26, (1993), 7256
- [60] : X.Li, S.H.Goh, A.T.S.Lai, *Polymer*, 41, (2000), 6563.
- [61] : L.Zhu, M. Jiang, L. Liu, H.Zhou, L.Fan, Y.Zhang. *J.Macromol. Sci; Phys. B*, 37(6), (1998), 827.
- [62] : L.Fekarcha, Thèse de Magister, USTHB, (2004).
- [63] : N.Abdellaoui, Thèse de Magister, USTHB, (2002).
- [64] : M.Tang, .W-R. Liao, *Eur. Polym. J*, 36, (2000), 2597
- [65] : M.K.Neo, S.H.Goh, *Polymer*, 33, (1992), 2012.
- [66] : E.M.Woo, C.S.Chean, *Polymer*, 37, (1996), 4111.
- [67] : E.Crispim, E.G.Rubira, E.C.Muniz, *Polymer*, 40, (1999), 5129
- [68] : E.J.Vorenkamp, G.Ten Brinke, J.G.Meijer, H.Jager, G.Challa, *Polymer*, 26, (1985), 1725.
- [69] : W.P.Hsu, *J.Appl.Polym. Sci*, 83, (2002), 1425.
- [70] : W.Yuhua, Q. Guorong, L.Huiling , Y.Shilin, *Eur. Polym. J*, 38, (2002), 1391.
- [71] : S.W.Kuo, F.C. Chang, *Macromolecules*, 34, (2001), 7737.
- [72] : S.W .Kuo, F.C .Chang,. *Polymer* 42, (2001), 9843.
- [73] : M. M.Coleman, PC Painter. *Prog. Polym Sci*, 20, (1995), 01,.
- [74] : M. M.Coleman, X.Yang, H. Zhang , PC Painter, K.V. Scherer. *J.Polym Sci Part A : Polym Chem*, 31, (1993) 2039.
- [75] : S.N.Cassu, M.I. Felisberti , *Polymer* 40, (1999), 4845.
- [76] : Parada LG, Cesteros LC, Meaurio E, Katime I. *Macromol Chem Phys*, 198, (1997), 2505.
- [77] : L. Danilinc, C. De Kesel, C.David. *Eur Polym J*, 28, (1992), 1365.
- [78] : L.G. Parada, J.R. Isasi, I Katime. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* , 32, (1994), 223
- [79] : Y.Hu, V.Gamble, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules* 35, (2002), 1289.
- [80] : B. Radmard, M.D. Dadmun, *Polymer* 42 (2001) 1591
- [81] : G.J. Pehlert, PC Painter, B. Veytsman, M.M. Coleman. *Macromolecules*, 30, (1997) 3671,.
- [82] : Y.Hu, P.C.Painter, M.M.Coleman. *Macromolecules*, 31, (1998), 8432
- [83] : S.W.Kuo, C.L.Li, F.C.Chang, *Polymer*, 43, (2002), 3943.
- [84] : J.C.Velada, L.C.Cesteros, I.Katime., *Appl Spectrosc*, 50, 1996, 893
- [85] : J.Cowie, A.Reilly, *Eur. Polym. J*, 29, (1993), 455.

- [86] : L.G.Parada, L.C. Cesteros, E. Meaurio, I.Katime. *Macromol Chem Phys*, 198(1997);:2505.
- [87] : S.W.Kuo, F.C.Chang, *Macromolecules*, 34, (2001), 5224.
- [88] : Y.Liu, S.H.Goh, S.Y.Lee,C.H.A.Huan, *Macromolecules* 32, (1999), 1967.
- [89] : Y.Pan, Y. Huang, b.Liao, G.Cong, L.M.Leung, *Eur.polym.J*, 34 (1998), 207
- [90] : M.Harra, *polyelectrolyles : Science and technology*, Marcell Dekker, New York 1993
- [91] : G. Zhang, S.Liu, H.Zhao, M.Jiang, *Materials Science and Engineering C* 10 (1999) 155
- [92] : G.Zhang, M.Jiang, L.Zhu, C.Wu, *Polymer* 42 (2001) 151.
- [93] : D.Grenier and R.E.Prudhomme. *J.Polymer. Sci; Polym Phys. Ed*, 22, (1984), 577,.
- [94] : J.M. Rodrigue z- Prada and V.Percec. *Macromolecules*, 19, (1986), 55.
- [95] : H.Zhou, M.Xiang, W.Chen, M.Jiang. *Macromol Chem Phys*, 198, (1997), 809.
- [96] : S.Liu, M.Jiang, C.M.Chan, L.T.Weng. *Macromolecules*, 34, (2001), 3802.
- [97] : X. Qui, M. Jiang. *Polymer*, 36, 3601, 1995.
- [98] : K.N.Bakeev, W.J. MacKnight. *Macromolecules* 24, (1991), 4575.
- [99] : Eisenberg, A., Smith, P. and Zhou, Z. L., *Polym. Eng. Sci.*, 22, (1982), 1 I 17.
- [100] : A. Natansohn, A. Eisenberg. *Macromolecules* 20, (1987), 323.
- [101] : R.H.Motzer, P.C.Painter, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 34, (2001), 8390.
- [102] : S.Liu, G.Zhang, M.Jiang, *Polymer* 40 (1999) 5449.
- [103] : X.Zhou, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.L.Tan, *Polymer* 39 (16) (1998), 3631.
- [104] : P. Dubin, J. Bock, R. M. Davies, D. N. Schulz, C. Thies, *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [105] : L. F. Wang, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci.Polym. Phys. Ed*. 29, (1991), 619.
- [106] : Y. Osada, *Adv. Polym. Sci.* 82, (1987), 2.
- [107] : M.V. de Meftahi, J. M. J. FrØchet, *Polymer* 29, (1998), 477.
- [108] : P.Bures, Y.Huang, E.Oral, N.A. Peppas, *Journal of Controlled Release* 72 (2001) 25
- [109] : M.Morishita , A.M.Lowman , K.Takayama , T.Nagai ,N.A. Peppas, *Journal of Controlled Release* 81 (2002) 25.
- [110] : A.E. Clausen, A.B.Schnurch, *Journal of Controlled Release* 75 (2001) 93.
- [111] : S.W. Kuo, F.C. Chang, *Macromolecules*, 34, (2004), 7737.
- [112] : D.R. Paul, S.Newman, *Polymer blends*, Academic Press New York 1978.
- [113] : J.Dai, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.S.Siow, *Polym.J.* 26, (1994), 905.
- [114] :D.J.Eustace, D.B.Siano, E.N.Drake, *J. App. Polym. Sci.* 35, (1988), 707.

- [115] : Z.Zhong, Q.Guo, Polym.Int. 41, (1996), 315
- [116] : F.Bouzouia, thèse de Magister USTHB, 1998
- [117] : X.Li, S.H. Goh, Y.H. Lai, A.T.S. Wee, Polymer 41 (2000) 6563.
- [118] : T.G.Fox, J.Appli.Am.Phys.Soc, 1, (1956), 123.
- [119] : W.P.Hsu, J.Appli.Polym.Sci. 91, (2004), 35.
- [120] : T.K. Kwei, J.Polymer. Sci, Polymer. Lett. Ed, 22, (1984) 307,.
- [121] : H. A. Schneider, Makromol Chem., 189, (1988) 1941,.
- [122] : H.A. Schneider, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 102, (1997) 229,.
- [123] : H.A. Schneider. Polymer Bulletin, 40, (1998) 321,.
- [124] : A. V.Rajulu, R. L.Reddy, K. M.Raju, D.K.Avasthi ,K.Asokan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 156 (1999) 195.
- [125] : M.M.Coleman, X .Yang, P.C Painter, J.F.Graf,.Macromolecules 25, (1992), 4414
- [126] : J.Dong, Y.Ozaki, K.Nakashima, Macromolecules, 30, (1997), 1111.
- [127] : I.S.Kochneva, V.P.Roshupkin, Polymer Science, 33, (1991), 2104.
- [128] : W.H.Jo, C.A.Cruz, D.R.Paul, J.Polym.Sci. part B : Polym Phys, 27, (1989), 1077.
- [129] : D.Li, J.Brisson, Polymer, 39 (4) ; (1998), 793.
- [130] : L.C.Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, Macromolecules, 26, (1993), 2323.
- [131] : J.Y.Lee, P.C.Painter and M.M.Coleman. Macromolecules. 21, 954, 1988.

---

## *LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX*

---

<b>Figure (II-1) :</b> Courbe d'étalonnage du polystyrène à 262 nm dans le dioxanne spectroscopique.....	p 16
<b>Figure (II-2) :</b> Spectres d'absorption UV du SEA-6 et SEA-17 de concentration 0.4 g/l dans le dioxanne .....	p 17
<b>Figure (II-3) :</b> Spectres d'absorption UV du SHEA-15 et SHEA-29 de concentration 0.4 g/l dans le dioxanne.....	p 17
<b>Figure (II-4) :</b> Courbe d'étalonnage du poly-4-vinyl pyridine à 257 nm dans le chloroforme spectroscopique.....	p 18
<b>Figure (II-5) :</b> Spectre d'absorption UV du 4VPEA-34 de concentration 0.05 g/dl dans le chloroforme spectroscopique.....	p 19
<b>Figure (III-1-1) :</b> Variation de la Tg du PS en fonction de la composition en comonomères HEA ou EA.....	p 29
<b>Figure (III-1-2) :</b> Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-15/PEA de différents rapports dans le chloroforme.....	p 32
<b>Figure(III-1-3) :</b> Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-29/PEA de différents rapports dans le chloroforme.....	p 33
<b>Figure (III-1-4) :</b> Variation du Tg du mélange SHEA-15/PEA en fonction de la fraction en poids du SHEA-15 dans le chloroforme et dans le THF.....	p 34
<b>Figure (III-1-5) :</b> Variation du Tg du mélange SHEA-29/PEA en fonction de la fraction en poids du SHEA-29 dans le chloroforme et dans le THF.....	p 34
<b>figure (III-1-6) :</b> Variation de la Tg du mélange SHEA-15/SEA-6 en fonction de la fraction en poids du SHEA-6 dans le chloroforme.....	p 36
<b>Figure(III-1-7):</b> Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-15/SEA-6 de différents rapports dans le chloroforme.....	p 37
<b>Figure (III-1-8) :</b> thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (70/30).....	p 38
<b>Figure (III-1-9) :</b> thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (50/50).....	p 38
<b>Figure (III-1-10) :</b> thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-15/SEA-6 (30/70).....	p 39
<b>Figure(III-1-11) :</b> Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-29/SEA-6 de différents rapports dans le chloroforme.....	p 41



**Figure (III-1-12) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-29/SEA-6 en fonction de la fraction en poids du SEA-6 dans le chloroforme.....p 40

**Figure(III-1-13) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-15/SEA-17 de différents rapports dans le chloroforme.....p 44

**Figure (III-1-14) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-15/SEA-17 en fonction de la fraction en poids du SHEA-15 dans le chloroforme.....p 43

**Figure (III-1-15) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-29/SEA-17 de différents rapports dans le chloroforme.....p 46

**Figure (III-1-16) :** thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17 (70/30).....p 47

**Figure (III-1-17) :** thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17 (50/50).....p 47

**Figure (III-1-18) :** thermogramme DSC et sa dérivée DDSC du mélange SHEA-29/SEA-17 (30/70).....p 48

**Figure (III-1-19) :** Variation du Tg du mélange SHEA-29/SEA-17 en fonction de la fraction en poids du SEA-17 dans le chloroforme.....p 49

**Figure(III-1-20) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-15/4VPEA-34 de différents rapports.....p 52

**Figure(III-1-21) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SHEA-29/4VPEA-34 de différents rapports.....p 53

**Figure (III-1-22) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-15/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SHEA-15.....p 54

**Figure (III-1-23) :** Variation de la Tg du mélange SHEA-29/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SHEA-29.....p 54

**Figure(III-1-24) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SAM-22/PEA de différents rapports.....p 60

**Figure (III-1-25) :** Variation de la Tg du mélange SAM-22/PEA4 en fonction de la fraction en poids du SAM-22.....p 61

**Figure(III-1-26) :** Thermogrammes de DSC du mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports.....p 63

**Figure (III-1-27) :** Variation de la Tg du mélange SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SAM-22.....p 64

**Figure( III-1-28) :** variation de  $(T_{g_n}-T_{g_1})/T_{g_2}-T_{g_1}$ .  $W_{2c}$  en fonction de la fraction en poids corrigée  $w_{2c}$  du système SAM-22/4VPEA-34 .....p 67

**Figure (III-1-29) :** variation de  $\gamma$  Tg du système SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids corrigée  $w_{2c}$  du SAM-22.....p 69

**Figure (III-2-1) :** Spectres FTIR du PEA,SEA-6, SEA-17 et 4VPEA-34 dans le domaine 1780-1680  $cm^{-1}$ .....p 71

**Figure (III-2-2) :** Spectre FTIR du 4-VPEA-34 dans le domaine (1630-1570)  $cm^{-1}$ .....p 72

**Figure (III-2-3) :** Spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29 dans le domaine 3600-3150  $cm^{-1}$ .....p 74

**Figure (III-2-4) :** Spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29 dans le domaine 1760-1680  $cm^{-1}$ .....p 74

**Figure (III-2-5) :** Déconvolution du spectre FTIR du SHEA-29 dans le domaine (1770-1660)  $cm^{-1}$ .....p 75

**Figure(III-2-6) :** Déconvolution du spectre FTIR du SAM-22 dans le domaine (1800-1620)  $cm^{-1}$ .....p 76

**Figure (III-2-7) :** Spectres FTIR du SAM-22 dans le domaine (3600-2400)  $cm^{-1}$ .....p 78

**Figure (III-2-8) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-15/PEA de différents rapports dans le domaine (1780-1670)  $cm^{-1}$ .....p 79

**Figure (III-2-9) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine (1780-1670)  $cm^{-1}$ .....p 80

**Figure (III-2-10) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-15/PEA de différents rapports dans le domaine (3700-3200)  $cm^{-1}$ .....p 82

**Figure (III-2-11) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-29/PEA de différents rapports dans le domaine (3700-3200)  $cm^{-1}$ .....p 82

**Figure (III-2-12) :** Spectres FTIR du mélange SHEA-15/ SEA-17 de différents rapports dans le domaine (1680-1760)  $cm^{-1}$ .....p 83

**Figure (III-2-13) :** Spectre FTIR des mélanges SHEA-29/SEA-17 dans le domaine (1760-1680)  $cm^{-1}$ .....p 84

**Figure (III-2-14) :** Spectre FTIR des mélanges SHEA-15/SEA-17 dans le domaine (3700-3100)  $cm^{-1}$ .....p 85.

**Figure (III-2-15) :** Spectres FTIR des mélanges SHEA-29/SEA-17 dans le domaine (3700-3200)  $cm^{-1}$ .....p 86

**Figure (III-2-16) :** Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (1780-1680)  $cm^{-1}$ .....p 89

<b>Figure (III-2-17) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (1780-1680) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 89
<b>Figure (III-2-18) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 (70/30), de 4VPEA-34 et de leurs soustraction dans le domaine (1780-1660) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 90
<b>Figure (III-2-19) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 (70/30), de 4VPEA-34 et de leurs soustraction dans le domaine (1780-1660) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 90
<b>Figure (III-2-20) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans le domaine (1570-1630) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 92
<b>Figure (III-2-21) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans le domaine (1570-1630) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 92
<b>Figure (III-2-22) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 (70/30), de SHEA-15 et de leurs soustraction dans le domaine (1630-1570) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 93
<b>Figure (III-2-23) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 (70/30), de SHEA-29 et de leurs soustraction dans le domaine (1630-1570) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 93
<b>Figure (III-2-24) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (3650-3100) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 95
<b>Figure (III-2-25) :</b> Spectres FTIR du mélange SHEA-29/4VPEA-34 de différentes compositions dans la région (3650-3100) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 95
<b>Figure (III-2-26) :</b> Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région 1800-1650 $\text{cm}^{-1}$ .....	p 97
<b>Figure(III-2-27) :</b> Spectres de soustraction du PEA des mélanges SAM-22/PEA de différents rapports.....	p 97
<b>Figure (III-2-28) :</b> Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région (2800-2400) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 98
<b>Figure(III-2-29) :</b> Spectres FTIR du système SAM-22/PEA dans la région (3600-3100) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 99
<b>Figure(III-2-30) :</b> Spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine (1630-1570) $\text{cm}^{-1}$ .....	p 102
<b>Figure (III-2-31) :</b> Spectres du 4VPEA-34 et de soustractions du SAM-22 des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine 1630-1575 $\text{cm}^{-1}$ .....	p 102
<b>Figure (III-2-32) :</b> Spectres FTIR du système SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans la région 1800-1640 $\text{cm}^{-1}$ .....	p 104

**Figure (III-2-33) :** Spectres de soustraction du 4VPEA-34 des mélanges SAM-22/4VPEA-34 de différents rapports dans le domaine (1800-1640)  $\text{cm}^{-1}$ .....p 105

**Figure(III-2-34) :** Spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine (2400-2800  $\text{cm}^{-1}$ ).....p 107

**Figure (III-2-35) :** Spectres FTIR des mélanges SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine (3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ).....p 108

**Figure (III-2-36) :** Variation de la fraction en pyridine associée du système SAM-22/4VPEA-34 en fonction de la fraction en poids du SAM-22.....p 111

<b>Tableau (II-1) :</b> Conditions de synthèses des différents polymères .....	p 15
<b>Tableau (II-2) :</b> Compositions en moles des différents copolymères déterminées par UV.....	p 20
<b>Tableau (II-3) :</b> Valeurs de $\overline{M_n}$ , $\overline{M_w}$ et de D des copolymères.....	p 20
<b>Tableau (II-4) :</b> valeurs des températures de transition vitreuses (T <sub>g</sub> ) des différents polymères.....	p 21
<b>Tableau (II-5) :</b> Résultats des tests qualitatifs des systèmes binaires.....	p (24-25)
<b>Tableau (III-1-1) :</b> Valeurs de T <sub>g</sub> (°C) des différents copolymères.....	p 28
<b>Tableau (III-1-2):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/PEA de différentes compositions.....	p 30
<b>Tableau (III-1-3):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/PEA de différentes compositions.....	p 31
<b>Tableau (III-1-4):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/SEA-6 de différentes compositions.....	p 36
<b>Tableau (III-1-5):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/SEA-6 de différentes compositions.....	p 40
<b>Tableau (III-1-6):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/SEA-17 de différentes compositions.....	p 42
<b>Tableau (III-1-7):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-29/SEA-17 de différentes composition.....	p 48
<b>Tableau (III-1-8):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/4VPEA- 34 de différentes compositions.....	p 51
<b>Tableau (III-1-9):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SHEA-15/4VPEA-34 de différentes compositions.....	p 51
<b>Tableau (III-1-10) :</b> fractions apparentes en SHEA-15 et en 4VPEA-34 dans les deux phases.....	p 57
<b>Tableau (III-1-11) :</b> fractions apparentes en SHEA-29 et en 4VPEA-34 dans les deux phases.....	p 57
<b>Tableau (III-1-12):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SAM-22/PEA de différentes compositions.....	p 59
<b>Tableau (III-1-13):</b> Températures de transition vitreuses du mélange SAM-22/4VPEA-34 de différentes compositions.....	p 62
<b>Tableau (III-1-14) :</b> valeurs de $(T_{gM} - T_{g1}) / (T_{g2} - T_{g1}) \cdot W_{2C}$ pour le système SAM-22/4VPEA-34.....	p 66

**Tableau (III-1-15) :** Valeurs de  $T_{gM}$  expérimentales, théoriques et de leur différence du système SAM-22/4VPEA-34.....p 68

**Tableau( III-2-1) :** Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaire au sein des spectres FTIR du SHEA-15 et SHEA-29.....p 75

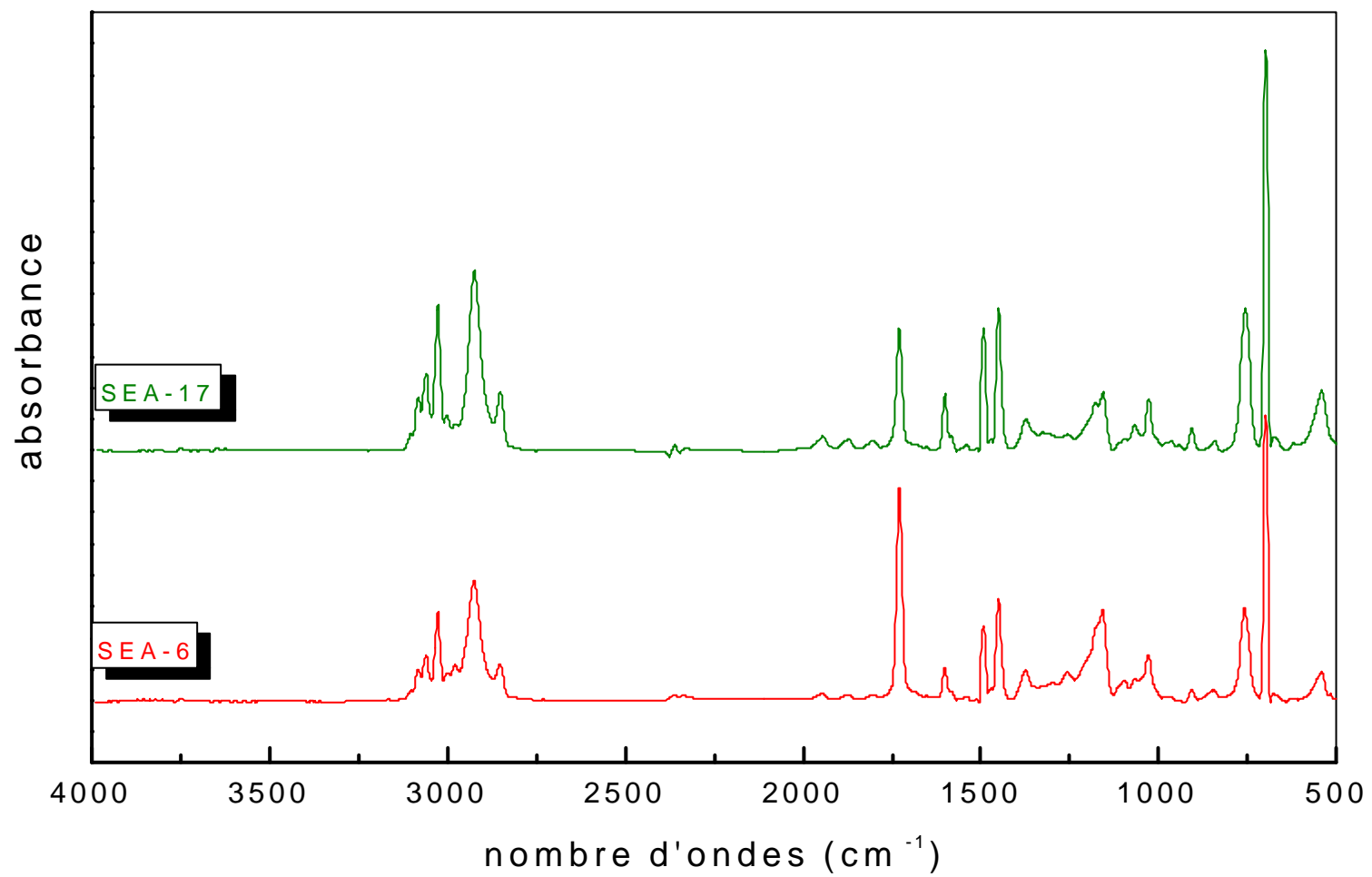
**Tableau (III-2-2) :** Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaire au sein des spectres FTIR du SAM-22.....p 77

**Tableau ( III-2-3) :** Résultats de la déconvolution du système SAM-22/4VPEA-34 dans le domaine  $1630-1580\text{ cm}^{-1}$  .....p 110

---

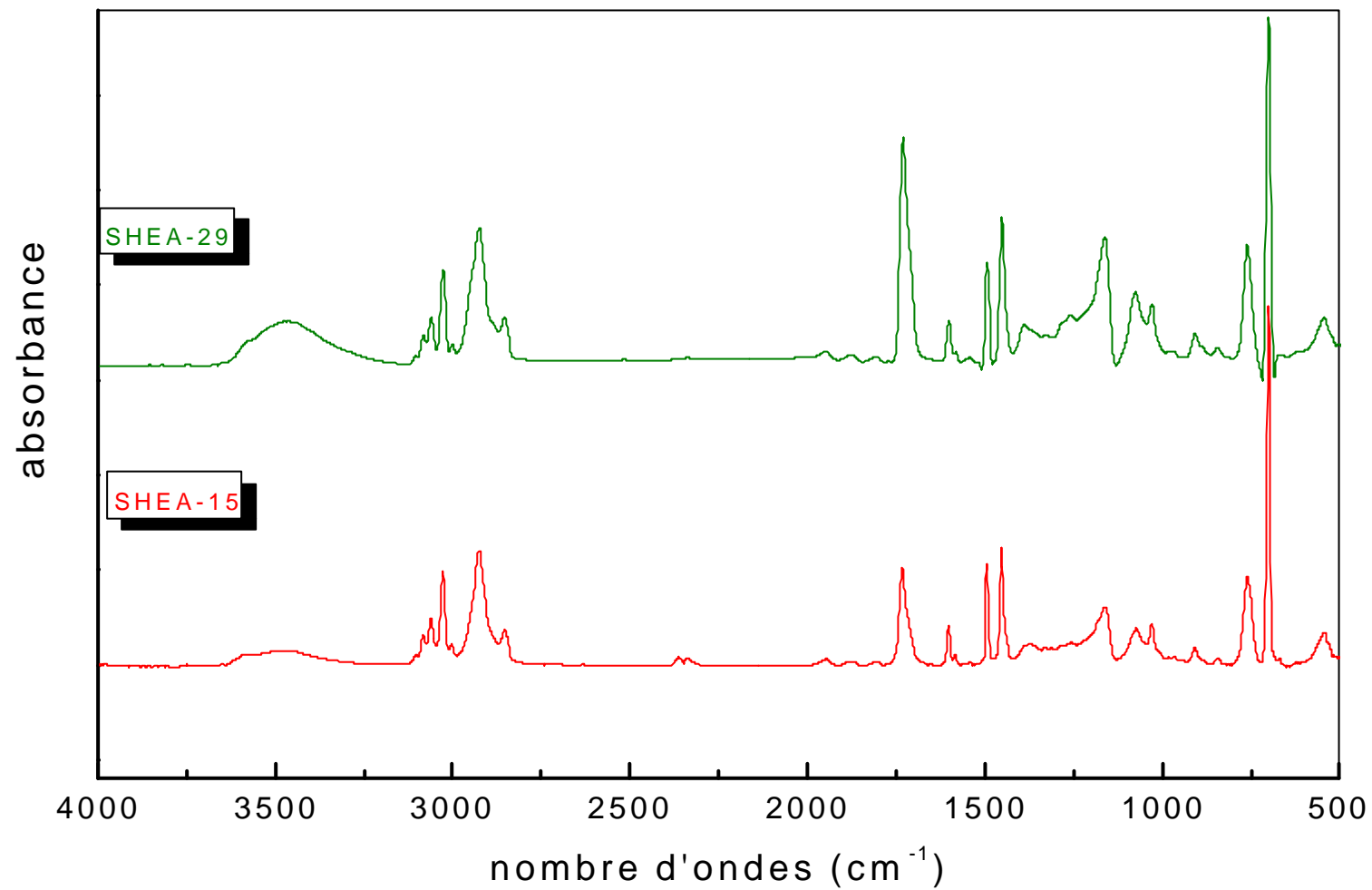
# *ANNEXE*

---

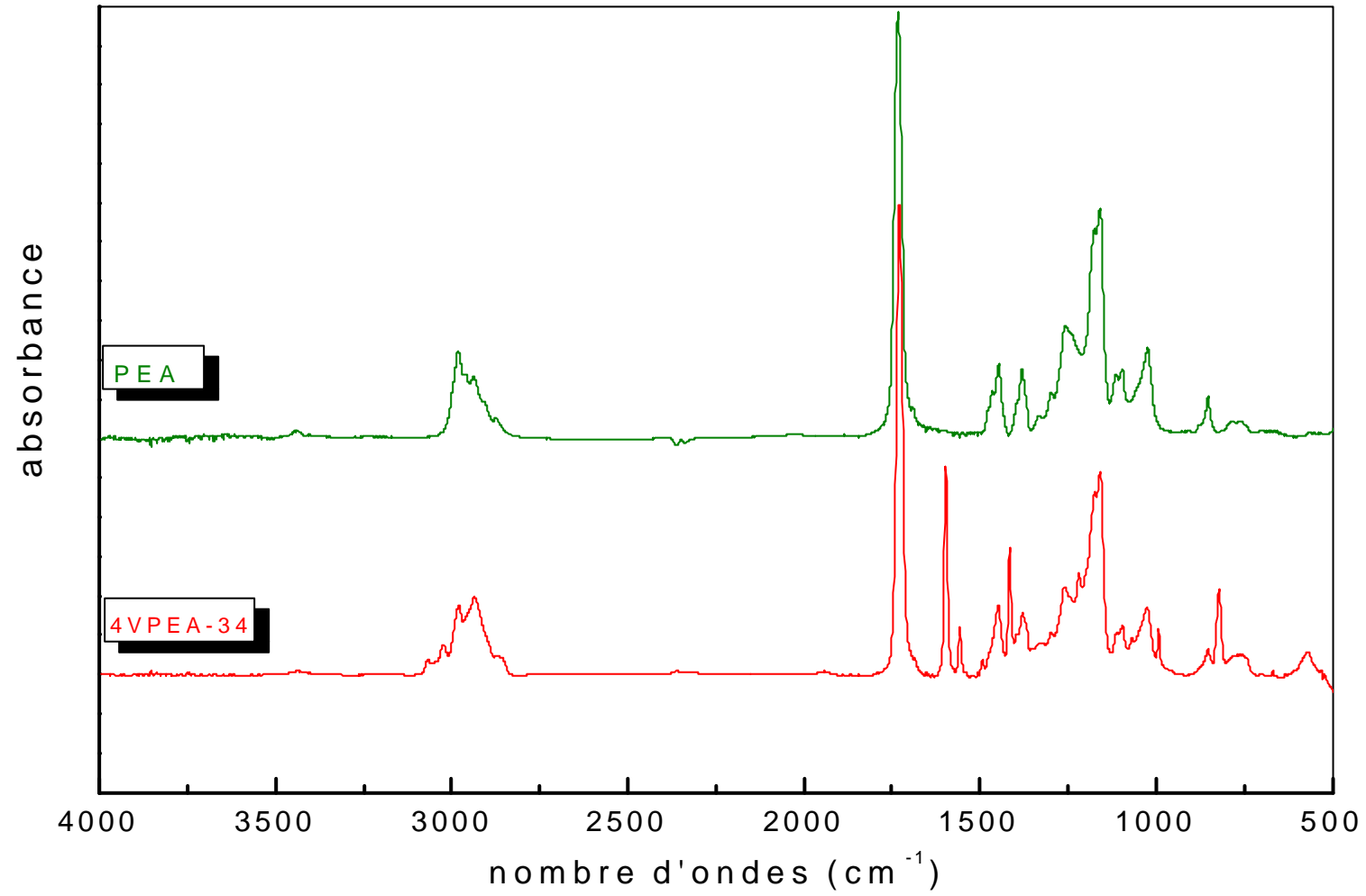


*Spectres FTIR du SEA-6 et SEA-17 dans le domaine 4000-500 cm<sup>-1</sup>*

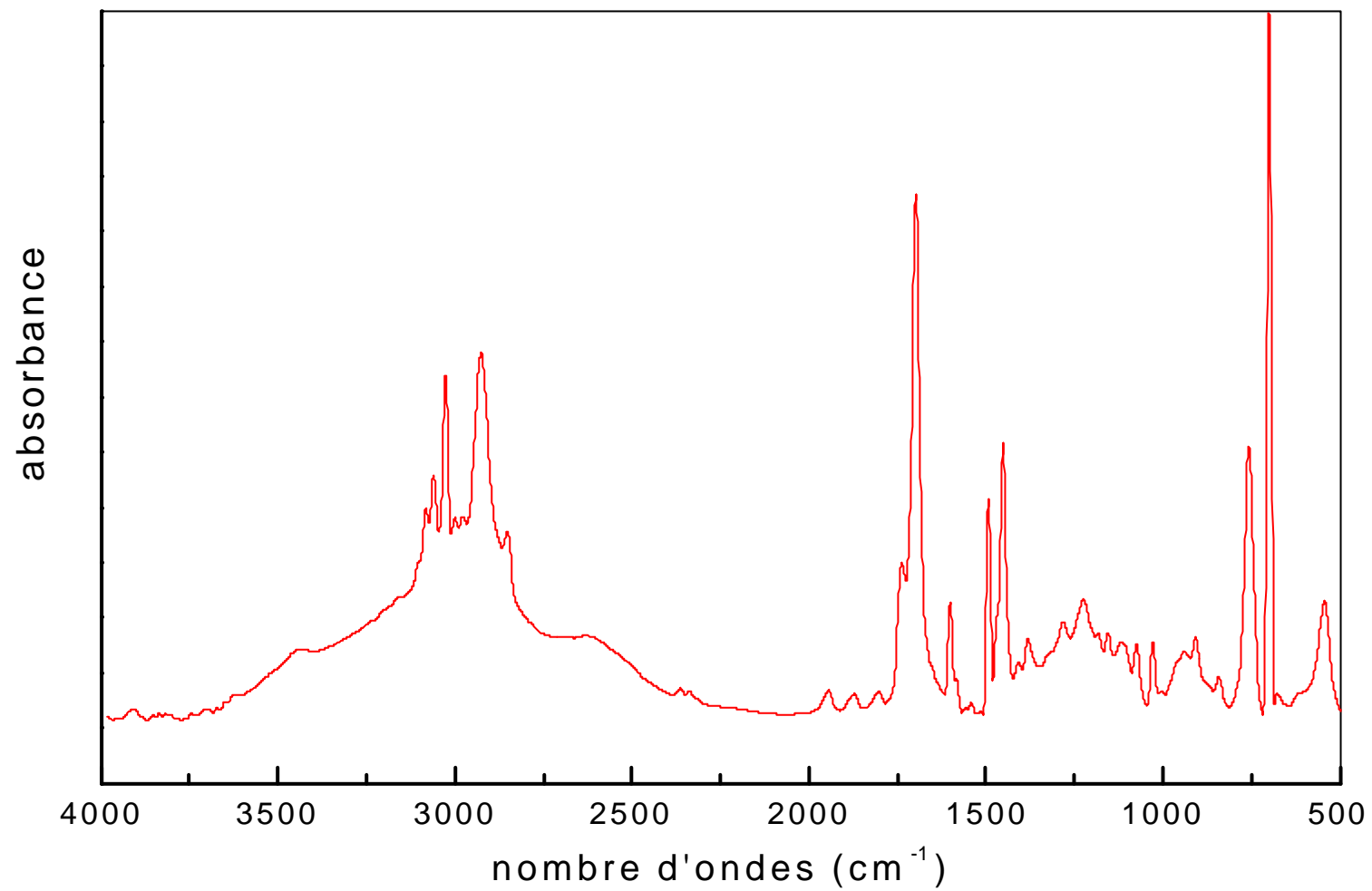




*Spectres FTIR du SHEA-15 et SEA-21 et SHEA-29 dans le domaine 4000-500  $\text{cm}^{-1}$*



*Spectres FTIR du PEA et 4VPEA-34 dans le domaine 4000-500 cm<sup>-1</sup>*



*Spectre FTIR du SAM-22 dans le domaine 4000-500  $\text{cm}^{-1}$*