N° d'ordre : **05/2005 – M/CH**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE [USTHB]

Faculté de chimie

جامعة هواري بومدين
للعلوم والتكنولوجيا
U S T H B

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER
EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par *Melle ABURIDEH Hanene*

THEME

Elaboration des complexes interpolymères poly (méthacrylate de méthyle –co- acide acrylique)/ poly (méthacrylate de butyle -co- 4-vinyl pyridine) et leurs analyses par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et analyse enthalpique différentielle

Soutenu publiquement le Mardi 26/04/ 2005, devant le jury composé de :

Mr A. BENABOURA	Professeur à l' USTHB	Président
MR S.DJADOUN	Professeur à l' USTHB	Directeur de thèse
Mr Y. BADJA.H. AHMED	Professeur à l' USTHB	Examinateur
Mr M.CHATER	Professeur à l' USTHB	Examinateur
Mme G. TABAK	Maître de conférence à l' USTHB	Examinatrice

Remerciements

- **Je tiens à faire part à Monsieur le Professeur S. DJADOUN ma profonde reconnaissance et sincère gratitude pour m'avoir accueillie**
- **au sein du laboratoire des matériaux polymères et pour m'avoir encadré, assisté, dirigé tout au long de ce travail.**

- **Je tiens également à témoigner ma gratitude à Monsieur le Professeur A. BENABOURA, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.**

- **Ma reconnaissance et mes plus vifs remerciements vont à messieurs les Professeurs Y. BADJAH. AHMED, M.CHATER et Madame G.TABAK d'avoir accepté de juger ce travail.**

- **Mes remerciements vont également à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) et Entreprise SAIDAL pour leur aide matérielle.**

- **Ma gratitude à Monsieur le Professeur A. ARAB pour ses conseils et aide précieuse.**

- **Enfin, je remercie sincèrement tous les membres du laboratoire pour leur soutien moral et matériel.**

Dédicaces

❖ *A mes très chers parents que je remercie de m'avoir orienté Vers la voie de la réussite.*

❖ *A mon fiancé Khaled qui m'a toujours aidé et encouragé.*

❖ *A mes très chers frères Hani, Mohamed et Riad pour leur soutien moral.*

❖ *Aux familles : Hadded, Boukelikha, Mekhfadji, Souidi*

❖ *A toutes mes cousines en particulier : Iméne, Sabrina, Linda,Djaouida.*

❖ *A tous les membres de ma belle-famille.*

❖ *A mes très chères amies :*

Hassiba, Nassima, Naima,Chabha, Nabila, Zahia.

❖ *A la mémoire de ma Grand-Mére.*

Hanene

Liste des figures

Figure	Titre	Page
(II-1)	Courbe d'étalonnage du poly (4-vinylpyridine) (P4VP) dans le chloroforme spectroscopique à 257 nm.	**21**
(II-2)	Spectres d'absorption UV des copolymères BMV4P-x de concentration 0.04 g/l dans le chloroforme spectroscopique.	**22**
(II-3)	Thermogrammes de DSC des MMAA-09 et MMAA-15.	**24**
(II-4)	Thermogrammes de DSC des BMV4P-27, BMV4P-45 et BMV4P-70.	**25**
(III-1)	Courbe d'étalonnage du copolymère BMV4P-45 dans le THF.	**32**
(III-2)	Courbe d'étalonnage du copolymère BMV4P-70 dans le THF.	**33**
(III-3)	Spectres d'absorption UV des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45 de concentration de 0.2 g/l dans le THF spectroscopie.	**34**
(III-4)	Spectres d'absorption UV des mélanges MMAA-15/ BMV4P-70 de concentration de 0.2 g/l dans le THF spectroscopie.	**35**
(III-5)	Variation du rendement normalisé du complexe MMAA-15/BMV4P-x (x = 45, 70) en fonction de la fraction en poids en MMAA-15.	**37**
(IV-1)	Variation de Tg du copolymère MMAA en fonction de la fraction corrigée en poids en acide méthacrylique.	**41**
(IV-2)	Variation de Tg du copolymère BMV4P en fonction de la fraction corrigée en poids en 4-vinyl pyridine.	**43**
(IV-3)	Thermogrammes de DSC du MMAA-09, BMV4P-27 et de leurs mélanges MMAA-09/BMV4P-27 à différentes compositions.	**45**
(IV-4)	Variation de la température de transition vitreuse du système MMAA-09/BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids en copolymère acide.	**46**

(IV-5)	Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-27 et de leurs mélanges MMAA-15/BMV4P-27 à différentes compositions.	**48**
(IV-6)	Variation de la température de transition vitreuse du système MAA-15 / BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids en copolymère acide.	**49**
(IV-7)	Variation de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ du système MMAA-15 / BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15.	**53**
(IV-8)	Variation de Δ Tg du système MMAA-15/ BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA –15.	**54**
(IV-9)	Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-45 et de leurs mélanges à différentes compositions.	**56**
(IV-10)	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en copolymère acide du système MMAA-15 / BMV4P-45.	**57**
(IV-11)	Variation de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15 du système MMAA-15 / BMV4P-45.	**59**
(IV-12)	Variation de Δ Tg du système MMAA-15/ BMV4P-45 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA -15.	**61**
(IV-13)	Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-70 et de leurs mélanges MMAA-15/BMV4P-70 à différentes compositions.	**63**
(IV-14)	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en copolymère acide du système MMAA-15 / BMV4P-70.	**64**
(IV-15)	Variation de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15 du système MMAA-15/BMV4P-70.	**66**
(IV-16)	Variation de Δ Tg du système MMAA-15/ BMV4P-70 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA -15.	**67**
(IV-17)	Variation du paramètre « q » en fonction du taux en comonomère basiqueV4P.	**69**

(V-1)	Spectres FTIR des copolymères MMAA dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**75**
(V-2)	Spectres FTIR du PMMA , MMAA-15 et de leur différence dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**75**
(V-3)	Spectres FTIR du PMMA , MMAA-09 et de leur différence dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**76**
(V-4)	Déconvolution du spectre FTIR du MMAA-15 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**76**
(V-5)	Spectres FTIR des copolymères MMAA dans la région (2150-2750 cm^{-1}).	**77**
(V-6)	Spectres FTIR des copolymères MMAA dans la région (3050-3550 cm^{-1}).	**78**
(V-7)	Spectres FTIR de la vibration de la conformation des groupements ester dans le PMMA et dans les copolymères MMAA.	**80**
(V-8)	Spectres FTIR des copolymères BM4VP dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**82**
(V-9)	Spectres FTIR des copolymères BM4VP dans le domaine 1790-1650 cm^{-1}.	**82**
(V-10)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BMV4P-27 dans le domaine (1630–1580 cm^{-1}).	**84**
(V-11)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45 dans le domaine (1580-1630 cm^{-1}).	**84**
(V-12)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 / BMV4P-70 dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).	**85**
(V-13)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-x (80/20) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).	**85**
(V-14)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-27 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}) .	**86**
(V-15)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-45 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**87**

(V-16)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-70 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**87**
(V-17)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 /BM4VP-27 dans le domaine (2200-2700 cm^{-1}).	**88**
(V-18)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP- 45 dans le domaine (2200-2800 cm^{-1}).	**89**
(V-19)	Spectre FTIR des mélanges MMAA-15 / BM4VP-70 dans le domaine (2200-2800 cm^{-1}).	**89**
(V-20)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BM4VP-27 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).	**90**
(V-21)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 / BM4VP-45 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).	**91**
(V-22)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BM4VP-70 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).	**91**
(V-23)	Lissage du spectre FTIR du mélange MMAA-15/BM4VP-70 de rapport (50/50) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).	**93**
(V-24)	Variation de la fraction en pyridine libre des systèmes MMAA-15/BM4VP-x en fonction de la fraction en poids du constituant acide .	**96**
(V-25)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-27 dans le domaine (1630 –1580 cm^{-1}).	**97**
(V-26)	Spectres F TIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-45 dans domaine de (1630 –1580 cm^{-1}).	**98**
(V-27)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09 / BM4VP-70 dans le domaine (1630 –1580 cm^{-1}).	**98**
(V-28)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-x (70/30) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).	**99**
(V-29)	Spectres FTIR des mélanges MMAA09/BM4VP-27 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**100**

(V-30)	Spectres des mélanges MMAA09/BM4VP-45 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1})	**101**
(V-31)	Spectres FTIR des mélanges MMAA09/BM4VP-70 dans domaine (1790-1650 cm^{-1}).	**101**
(V-32)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-27 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}) .	**103**
(V-33)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-45 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).	**103**
(V- 34)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-70 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).	**104**
(V-35)	Variation de la fraction en pyridine libre des systèmes MMAA-09/BM4VP-x en fonction de la fraction en poids du constituant acide.	**107**
(V-36)	Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BMV4P-70 et MMAA-15/BMV4P70 pour un rapport de (30/70) dans le domaine (2800-2150 cm^{-1}).	**108**
(V-37)	Spectres FTIR du BMV4P-70, des mélanges MMAA-09/BMV4P-70 et MMAA-15/BMV4P-70 pour un rapport de (80/20) dans le domaine (1630-1580).	**109**
(V-38)	Variation de la fraction de pyridine associée des systèmes MMAA-09/BMV4P-x et MMAA-15/BMV4P-x en fonction de la fraction en poids en MMAA.	**111**

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
(I-1)	Valeurs des K_2 , K_B et K_A de quelques polymères.	**11**
(I-2)	Valeurs des PH de quelques polyacides.	**14**
(II-1)	Conditions de synthèse des polymères.	**18**
(II-2)	Résultats du dosage des copolymères MMAA.	**19**
(II-3)	Analyse des copolymères BM4VP.	**20**
(II-4)	Températures de transition vitreuses des copolymères MMAA-15, MMAA-09 ,BMV4P-27 , BMV4P-45 , BMV4P-70 .	**23**
(II-5)	Résultats des tests qualitatifs des systèmes binaires MMAA-x / BMV4P-y dans le THF .	**28-29**
(III-1)	Les différentes caractérisations du complexe MMAA-15/BMV4P-45.	**31**
(III-2)	Les différentes caractérisations du complexe MMAA-15/BMV4P-70.	**31**
(IV-1)	Fractions en poids corrigées, température de transition vitreuse des copolymères MMAA expérimentales et théoriques.	**40**
(IV-2)	Fractions en poids corrigées, températures de transition vitreuses des copolymères BMV4P expérimentales et théoriques.	**42**
(IV-3)	Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-09/ BMV4P-27 à différentes compositions.	**44**
(IV-4)	Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-27 à différentes compositions.	**47**
(IV-5)	Valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1)\, W_{2C}$ pour le système BMV4P-27/ MMAA –15.	**51**

(IV-6)	Valeurs de Tg_M expérimentales, théoriques et de leur différence du système MMAA-15/ BMV4P-27.	**52**
(IV-7)	Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-45 à différentes compositions.	**55**
(IV-8)	Valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/ (Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ pour le système BMV4P-45/ MMAA –15.	**58**
(IV-9)	Valeurs de Tg_M expérimentales, théorique et de leur différence du système BMV4P-45/ MMAA-15.	**60**
(IV-10)	Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-70 à différentes compositions.	**62**
(IV-11)	Valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/ (Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ pour le système BMV4P-70 /MMAA -15.	**65**
(IV-12)	Valeurs de Tg_M expérimentales, théorique et de leur différence du système MMAA-15/ BMV4P-70.	**65**
(V-1)	Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaire au sein des spectres FTIR du MMAA-09 et MMAA-15.	**74**
(V-2)	Résultats de la déconvolution du système MMAA-15/BM4VP-70 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**94**
(V-3)	Résultats de la déconvolution du système MMAA15/BM4VP-45 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**94**
(V-4)	Résultats de la déconvolution du système MMAA-15/BM4VP-27 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**95**
(V-5)	Résultats de la déconvolution du système MMAA-09/BM4VP-27 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**105**
(V-6)	Résultats de la déconvolution du système MMAA-09/BM4VP-45 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**106**
(V-7)	Résultats de la déconvolution du système MMAA- 09/BM4VP-70 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.	**106**

SOMMAIRE

		Page
INTRODUCTION		**1**
CHAPITRE I :	**Rappels théoriques**	**3**
I-1-	Théorie de Coleman	**5**
I-2-	Complexation interpolymères	**12**
CHAPITRE II :	**Partie expérimentale**	**16**
II-1-	Synthèses des polymères	**16**
II-1-1-	Monomères et solvants	**16**
II-1-2-	Synthèses	**16**
II-2-	Caractérisations	**19**
II-2-1-	Par dosage chimique	**19**
II-2-2-	Spectroscopie Ultra-violette	**20**
II-2-3-	Analyse enthalpique différentielle	**23**
II-2-4-	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR)	**26**
II-3-	Test de miscibilité	**26**
CHAPITRE III :	**Etude par UV**	**30**
III-1-	Etude de la composition des complexes pour les mélanges MMAA-15/BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70	**30**

CHAPITRE IV : **Etude par analyse enthalpique différentielle (DSC)** **38**

IV-1- Etude de la variation de Tg en fonction de la composition du copolymère **39**

IV-1-1- Dans le copolymère MMAA **40**

IV-1-2- Dans le copolymère BMV4P **42**

IV-2-1- Système MMAA-09/ BMV4P-27 **44**

IV-2-2- Système MMAA-15/ BMV4P-27 **47**

IV-2-3- Système MMAA-15/ BMV4P-45 **55**

IV-2-4- Système MMAA-15/ BMV4P-70 **62**

Chapitre V : **Etude des interactions spécifiques par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier** **71**

V-1- Le poly (méthacrylate de méthyle -co-acide acrylique) **71**

V-1-1- Dans la région 1790-1650 cm^{-1} **73**

V-I-2- Dans la région 2750-2150cm^{-1} **77**

V-I-3- Dans la région 3050-3600 cm^{-1} **78**

V-2 - La conformation des copolymères MMAA-x **79**

V-3- Les poly (méthacrylate de butyle-co-4-vinyl pyridine) **81**

V-4- Etude des systèmes binaires MMAA-15/ BM4VP-x **83**

V-4 -a- Dans la région 1630-1580 cm^{-1} **83**

V-4-b- Dans la région 1790-1650 cm^{-1} **86**

V-4-c- Dans la région 2800-2100 cm^{-1} **88**

V-4-d- Dans la région 3050-3600 cm^{-1} **90**

V-5- Quantification des interactions par FTIR pour les systèmes MMAA-15/BM4VP-x **92**

V-6- Etude des systèmes binaires MMAA-09/BM4VP-x **97**

V-6-a- Dans la région 1630-1580 cm^{-1} **97**

V-6-b- Dans la région 1790-1650 cm^{-1} **100**

V-6-c- Dans la région 2800-2100 cm^{-1} **102**

V-6-d- Dans la région 3050-3600 cm^{-1} **102**

V-7- Quantification des interactions par FTIR pour les systèmes MMAA-09/BM4VP-x **105**

V-8- Effet de l'acidité du copolymère MMAA sur les interactions spécifiques **108**

V-8-1- Comparaison dans le domaine (2800-2150 cm^{-1}) **108**

V-8-2- Comparaison dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}) **109**

CONCLUSION GENERALE **112**

REFERENCE

ANNEXE

INTRODUCTION

Les polymères ont pris une grande importance dans la vie quotidienne, en raison de leurs très grandes versatilités et leurs faibles prix de revient.

Les polymères industriels de grande consommation sont des matériaux légers possédant certaines propriétés physico-chimiques qui leurs permettent de remplacer avantageusement les matériaux traditionnels comme le bois ou les métaux**[1-5]**. Les cinq familles les plus utilisées dans les différents domaines sont les polyvinyles, les polyéthylènes ou PE; les polypropylènes ou PP, les polystyrènes ou PS ; les polyesters saturés et les insaturés.

La combinaison de deux ou plusieurs polymères sous forme de mélanges miscibles**[6-7]** est considérée comme une solution idéale pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus performants aux propriétés nouvelles ou améliorées**[8-14]**.

Cependant, il est bien connu que le mélange de deux polymères, conduit habituellement à un matériau hétérogène et inutilisable à cause de ses propriétés décevantes. Un tel mélange est qualifié d'immiscible**[15]**.

De nombreuses recherches ont précisé d'un point de vue thermodynamique les conditions nécessaires à la miscibilité des mélanges de polymères**[16-23]**. Ils ont montré que l'introduction de faibles quantités de groupements spécifiques au sein des chaînes polymèriques de nature différente, peut induire leur miscibilité **[24-26]**. En effet, la miscibilité peut être obtenue lorsque des interactions spécifiques d'intensité suffisante sont présentes dans les systèmes polymériques. L'augmentation progressive de la densité des groupements spécifiques**[27-34]** au sein des mélanges polymèriques conduit à la formation de matériaux hautement associés appelés « complexes interpolymères »**[35]**.

L'objet de ce travail est d'explorer l'effet de l'introduction des groupements spécifiques sur la miscibilité et/ou la complexation des mélanges poly (méthacrylate de méthyle -co- acide acrylique) (MMAA) avec le poly (méthacrylate de butyle-co-4-vinylpyridine) (BMV4P). Il fait suite à un premier travail, réalisé au sein de notre laboratoire, qui a porté sur l'étude du mélange non miscible poly (méthacrylate de méthyle)(PMMA) avec le poly (méthacrylate de

butyle)(PBMA) **[36]**. En effet, l'introduction de 8 ou 22% en moles d'acide acrylique au sein des chaînes de PMMA (MMAA-08, MMAA-22) et de 10 ou 26% en moles de vinyl-4-pyridine au sein des chaînes de PBMA (BMV4P-10, BMV4P-26) a donné lieu à une immiscibilité des systèmes MMAA-08/BMV4P-10, MMAA-08/BMV4P-26 et MMAA-22/BMV4P-10 à différentes compositions. Seul le système MMAA-22/BMV4P-26 a manifesté une miscibilité en toute proportion**[36]**.

Nous avons synthétisé des copolymères de type BMV4P et MMAA en introduisant dans le cadre de cette étude 27, 45 ou 70 % en moles de vinyl-4-pyridine au sein des chaînes de PBMA et 09 ou 15 % en moles d'acide acrylique au sein des chaînes polymèriques du PMMA. Ces copolymères ont été ensuite caractérisés par plusieurs techniques.

Les systèmes obtenus (MMAA-09/BMV4P-27), (MMAA-09/BMV4P-45), (MMAA-09/BMV4P-70), (MMAA-15/BMV4P-27), (MMAA-15/BMV4P-45) et (MMAA-15/BMV4P-70) nous ont permis :

- d'étudier l'effet des groupements fonctionnels sur la force et la densité des liaisons hydrogène développées entre les constituants du mélange et leur comportement.
- d'analyser les complexes interpolymères formés.

Les différents systèmes ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC), en mettant à profit les diverses approches de Kwei et de Schneider.
Une analyse de ces mélanges polymèriques a été menée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) pour étudier qualitativement et quantitativement les interactions spécifiques de type liaison hydrogène existant au sein de ces systèmes polymèriques binaires à l'origine des phénomènes de miscibilité ou de complexation interpolymères.

Rappels Théoriques

La théorie de Flory-Huggins est le premier modèle adapté aux solutions macromoléculaires. Cette théorie permet de décrire le comportement des polymères en solution. Elle ne peut décrire précisément leurs propriétés thermodynamiques, mais elle permet, toutefois, de prédire leur stabilité**[37-40]**.

Du point de vue thermodynamique, et selon la théorie de Flory-Huggins, l'équation de l'enthalpie libre de mélange de deux polymères s'écrit comme suit:

$$\Delta G_M / RT = \varphi_A/M_A .Ln\ \varphi_A + \varphi_B/M_B .Ln\ \varphi_B + \chi\ \varphi_A\ \varphi_B \qquad (01)$$

Avec :

ΔG_M : Energie libre de mélange.

φ_A, φ_B : Fractions volumiques des polymères A et B respectivement.

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

χ: Paramètre d'interaction de Flory.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

.

Le terme χ , appelé paramètre de Flory-Huggins permet de prédire la miscibilité des deux polymères mis en solution comme il permet de connaître la nature attractive ou répulsive entre ces deux polymères.
Lorsqu'on mélange deux polymères en solution, trois types de comportement peuvent être observés :

Les deux polymères peuvent se séparer en deux phases distinctes sans interéagir. Chacune des phases comporte essentiellement l'un des deux polymères. Cet état, appelé incompatibilité thermodynamique ou séparation de phases ségrégative, existe lorsque les interactions entre les chaînes de même nature sont favorisées au détriment de celles existant au sein des polymères de nature différente. Le paramètre de Flory-Huggins χ est positif.
Une variation positive de l'enthalpie libre de mélange est alors obtenue ($\Delta G_M > 0$), le mélange est immiscible.

Les deux polymères peuvent former un mélange homogène. Cet état de co-solubilité est en constante compétition avec celui d'incompatibilité thermodynamique. Les deux polymères sont maintenus non seulement par des interactions électrostatiques, mais aussi par des liaisons hydrogènes. Une variation négative de l'enthalpie libre de mélange est alors obtenue ($\Delta G_M <0$), il s'agit d'un système miscible(χ est négatif).

Quand les polymères développent de fortes interactions. Il se forme deux phases distinctes et les deux polymères se retrouvent principalement dans la même phase. Cette compatibilité thermodynamique ou séparation de phases associative est caractérisée par la formation d'un complexe interpolymère. Dans ce cas le paramètre χ est négatif. Il existe une attraction nette entre les molécules. Les polymères complexés forment une phase distincte de la phase contenant le solvant.

La théorie de Flory-Huggins ne s'applique que pour les systèmes peu polaires ou apolaires. Bien qu'elle tienne compte du rapport entre la taille du polymère et celle du solvant, elle néglige l'effet des interactions spécifiques de type liaison hydrogène susceptibles de se développer entre les constituants lors du mélange.

De ce fait, d'autres modèles basés principalement sur la théorie classique de FLORY – HUGGINS, ont été établis et étudiés ultérieurement.

I-1-Théorie de COLEMAN :

M.COLEMAN, P.C.PAINTER et leurs collaborateurs **[41-42]** ont développé un nouveau modèle dit « Modèle d'association de Coleman et Painter » en tenant compte de la miscibilité des polymères induite par liaison hydrogène.

Cette théorie est basée sur l'hypothèse que l'enthalpie libre de mélange ΔG_M associe deux contributions : l'une faible dite '' contribution physique '' et l'autre forte dite '' Contribution chimique''. Ainsi ΔG_M d'une paire de polymères est donnée en fonction du degré de polymérisation et du paramètre d'interaction χ comme suit :

$$\Delta G_M / RT = (\varphi_A/M_A.Ln\ \varphi_A + \varphi_B/M_B .Ln\ \varphi_B + \chi\ \varphi_A\ \varphi_B) + (\Delta G_H / RT) \quad \textbf{(02)}$$

Avec :

ΔG_M : Energie libre de mélange.

φ_A, φ_B : Fraction volumique des polymères A et B respectivement.

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

χ: Paramètre d'interaction de Flory.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

L'énergie libre du mélange est donnée en fonction de trois termes :

- Le premier, représente l'entropie de configuration du mélange, favorable à la miscibilité mais de très faible contribution. Ce terme est toujours positif pour les mélanges de polymères à haut poids moléculaire.

- Le deuxième, dit contribution physique, défavorable à la miscibilité représente la chaleur de mélange **(ΔH_M)**. Ce terme fait intervenir le paramètre d'interaction χ en absence d'interactions spécifiques. Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité de Hilderbrand.

- Quant au troisième terme **(ΔG_H /RT)** de contribution négative, il correspond à une force chimique favorable à la miscibilité. Il provient des liaisons hydrogènes et dépend essentiellement de la force relative des autoassociations par rapport aux interassociations.

Dans l'application de leur modèle, COLEMAN et ses collaborateurs considèrent que le polymère (A) est un accepteur de protons alors que le polymère (B) est un donneur et accepteur à la fois.

De ce fait, les autoassociations inter et intrachaines correspondent aux interactions dûes aux groupements accepteurs et donneurs dans le polymère (B). Ce polymère peut former des dimères B_1-B_1.

Il existe deux types d'équilibre thermodynamique :

1- Un équilibre thermodynamique dit « intrachaine » (au sein et entre les chaînes de même nature) exprimé par :

$$B_1 + B_1 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} B_1 — B_1 \quad (B_2) \quad \textbf{(dimère)} \qquad (03)$$

$$B_1 + B_n \overset{K_B}{\rightleftharpoons} B_1 — B_n \ (n > 1) \quad \textbf{(multimère)} \qquad (04)$$

Avec : K_2 et K_B : constante d'équilibre telles que :

$$K_2 = (\phi_{B2} / \phi_{B1}) \cdot 1/2 \qquad (05)$$

$$K_B = (\phi_{B\,n+1} / \phi_{B1} \cdot \phi_{Bn}) \cdot n / n+1 \qquad (06)$$

Les interassociations polymère A-polymère B proviennent de la formation de liaison hydrogène entre le groupement accepteur du polymère (A) et le groupement antagoniste qui se trouve dans le polymère (B). Elles sont décrites par l'équilibre suivant :

2- Un équilibre interchaine (entre les chaînes de nature différente) exprimé par :

$$A_1 + B_n \overset{K_A}{\rightleftharpoons} B_n\text{—}A_1 \qquad (07)$$

Avec K_A : constante d'équilibre d'interassociation exprimée par :

$$K_A = (\phi_{B\,n\,A} / \phi_{A1}.\phi_{Bn}) . n\,r / n + r \qquad (08)$$

Où :

$$r = V_A/V_B$$

avec V_A, V_B : volumes molaires des polymères A et B.

La constante K_A peut être tirée directement à partir des spectres FTIR des mélanges. Ceci permet le calcul de ΔG_M et par conséquent de prédire le comportement des mélanges polymèriques**[43-44]**.

La miscibilité d'un mélange binaire entre les polymères donneurs (B) et accepteurs (A) de protons a fait objet de plusieurs travaux **[45-51]**. L'effet des autoassociations est un des facteurs défavorisant la formation d'un système miscible. En effet l'interaction est favorable si les interassociations dans le système polymère (A) /polymère (B) sont plus fortes que les autoassociations.

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 phènol)(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 **[52-53]** . Ce polymère donne des mélanges immiscibles avec les poly (vinyl pyridine) (P4VP et P2VP) et le poly(2-éthyl-2-oxazoline)(PEO)**[54-55]**. 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.
Il est à noter que ces mêmes polymères basiques présentent une miscibilité avec le polymère acide (PVPh) en toutes proportions**[56-60]**.

Le mélange poly (méthacrylate de méthyle thiol méthyle) (PMTMA)/ poly(vinyl alcool) (PVA) développe des interassociations plus fortes que les autoassociations susceptibles de se développer au sein du PVA, ce qui induit une miscibilité en toute proportion pour ce binaire. Les résultats du mélange poly (méthacrylate de méthyle thiol méthyle) (PMTMA)/poly (vinyl phénol) (PVPh) révèlent l'existence d'interactions interpolymères plus accentuées que celles observées avec le mélange PMTMA/ PVA**[50]**.

De nombreuses recherches ont montré également, que l'introduction progressive de groupements fonctionnels par augmentation des sites interactionnels au sein des chaînes polymèriques dans les mélanges binaires favorise le passage de la non-miscibilité vers la miscibilité puis vers une complexation interpolymères**[31, 33-34, 61-64]**.

KATIME et collaborateurs **[65]** ont montré que le poly (N,N-dimethyl acrylamide) (PDMA) est immiscible avec le poly (acétate de vinyle PVA). L' introduction de 56 % en mole en groupement vinyle alcool au sein des chaînes de PVA donne un nouveau mélange miscible le poly (N,N-dimethyl acrylamide) (PDMA) / poly (acétate de vinyle – co – vinyle alcool). Les interactions développées au sein de ce mélange sont de type liaison hydrogène entre le groupement hydroxyles du vinyle alcool et le groupement carbonyles de l'amide PDMA**.**

Le poly (diméthyle siloxane PDMS) est immiscible avec plusieurs polymères tels que: le poly (1-vinyle imidazole) (PVI)**[47]**, le poly (4-vinyl pyridine) (P4VP) et le poly (2-vinyl pyridine) (P4VP)**[66]**, le poly (éthylène oxyde)et le poly (n- méthacrylate de butyle) (PnBMA)**[67]**. L'immiscibilité des ces binaires est dûe à un manque de sites interactionnels qui favorisent les interactions interpolymères ; à cet effet, le PDMS a fait l'objet de plusieurs études**[67-68]**.

Des études menées par X.Li et al **[66]** ont été effectuées sur le mélange poly (diméthyle siloxane PDMS) /poly (1-vinyl imidazole) initialement non miscible, l'incorporation du comonomère (3- carboxy-propyl-methyl-siloxane) de caractère acide à différents taux (09 , 23, 41, 60 et 76 % en mole) au sein du poly (diméthyle siloxane) donne un nouveau système poly (3- carboxy propyl methyl siloxane – co - diméthyle siloxane) (PSIX) / poly(1-vinyl imidazole). Leurs études par DSC ont montré la non miscibilité du système PSI09 (X= 9%) / PVI alors qu'à partir de 23 % en mole en comonomère acide, le mélange présente une miscibilité. Leurs résultats par FTIR confirment qu'une augmentation des sites interactionnels dans le polymère donneur de protons engendre l'augmentation de la force des liaisons hydrogène intermoléculaires.

De même, l'incorporation de 23 % en (3- carboxy propyl methyl siloxane) dans le poly (diméthyle siloxane PDMS) conduit à une miscibilité avec les polymères basiques P4VP, P2VP**[66]**.

Cependant, Chu et al **[67]** ont montré que le remplacement du groupement méthyle dans l'unité répétitive du PDMS par le comonomère (4-hydroxy-4,4 bis (trifluorométhyle)-butyle) donne des mélanges miscibles avec le poly (éthylène oxyde) et le poly (n-méthacrylate de butyle) PnBMA.

M.JIANG et ses collaborateurs**[69]** 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 mole.

L'accessibilité des groupements fonctionnels est également un concept important dans l'étude des mélanges polymèriques. Des facteurs, tels que la connectivité des chaînes, l'encombrement stérique, et les autoassociations susceptibles de se développer au sein des polymères donneurs de protons peuvent limiter le nombre d'interactions interpolymères dans les mélanges**[70-73]**.

Coleman et collaborateurs **[72]** ont déterminé l'accessibilité des groupements fonctionnels des carbonylés dans les mélanges poly (2, 3-dimethylbutadiéne-stat-4-vinylphénol)(24 %en mole en vinyl phénol) (DBPVPh) avec les poly (n- alkyl acrylates) (PAA) de différente longueur de chaîne. Ils ont utilisé la constante d'interassociation K_A pour mesurer l'accessibilité des groupements carbonylés et leur aptitude à former des liens hydrogène. La diminution de cette constante (K_A) qui définit les interactions entre les groupements carbonylés du copolymère PAA et les groupements hydroxyles du vinyl phénol, signifie une diminution de la densité en liaison hydrogène intermoléculaire. Ceci a été observé avec l'augmentation de la chaîne latérale dans le mélange DBPVPh/ PAA. Ces résultats révèlent que l'encombrement stérique dû aux groupements latéraux des acrylates empêchent les deux chaînes polymèriques à s'orienter et à s'arranger correctement et par conséquent inhibe la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Coleman et al **[73]** ont étudié l'effet de la connectivité des chaînes et de l'encombrement stérique sur la densité de la liaison hydrogène pour une série de polymères accepteurs de protons tels que les (n-alkyl méthacrylates) : [poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA), poly(méthacrylate de n-butyle) (PnBMA), poly(méthacrylate de n-hexyle) (PnHMA), poly(méthacrylate de n-decyle) (PnDMA), poly(méthacrylate de n-lauryle) (PLMA)] et le poly (éthylène -stat- acétate de vinyle) (70,45,40 % en poids en acétate de vinyle) mises en solution dans le 4-ethyl phénol.
Ces auteurs ont déduit qu'une augmentation de l'accessibilité des groupements carbonylés de l'acétate de vinyle pour former une liaison hydrogène intermoléculaire avec les groupements hydroxyles du 4-ethyl phénol, a été observée quand l'espacement entre les groupements d'acétate augmente au sein du poly (éthylène -stat-vinyl acétate).

Ils ont montré également que la valeur de la constante d'interassociation K_A qui caractérise les interassociations entre les groupements hydroxyles du 4- éthyle de phénol et les carbonyles des poly (n-alkyl méthacrylates) diminue avec l'augmentation de la longueur du groupements d'alkyle dans le poly (n-alkyl méthacrylates). Ces résultats ont été interprétés comme évidents vu que les groupements latéraux encombrants des méthacrylates empêchent la formation de liaison hydrogène.

Certains groupements engendrés dans les mélanges influencent la force des interactions intra et intermoléculaires, M. COLEMAN et ses collaborateurs **[74]** ont calculé les valeurs des constantes K_2 , K_B , qui décrivent la distribution des liaisons hydrogènes dimèriques et multimèriques au sein des polymères donneurs de proton : le poly (4-vinyl phénol) (PVPh), le poly (2-6-dimethyl 4- vinyl phénol) (PDMVPh), le poly (2-6-diisopropyl4-vinyl phénol) (PDIPVPh).

Le mélange binaire de chacun de ces polymères(PVPh), (PDMVPh) et (PDIPVPh) avec le poly (méthacrylate de n- butyle) (Pn-BMA) aussi bien qu'avec le poly (éthylène -co- vinyl acétate) (EVA) (contenant 70 % en mole en vinyl acétate) montrent l'existence des interactions intermoléculaires quantifiées par la constante K_A.

les différentes constantes K_2 , K_B et K_A sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau (I-1) : Valeurs des K_2 , K_B et K_A de quelques polymères[74].

	Formation de Dimèriques K_2	**Formation de multimèriques K_B**	**Interaction avec EVA K_A**	**Interaction avec PBMA K_A**
PVPH	21	66.8	58	37.8
PDMVPh	4.8	17.4	29.6	24.3
PDIPVPh	1.1	2.7	11.4	7.2

Les résultats obtenus indiquent que de faibles valeurs des constantes K_2 , K_B et K_A sont observées en présence de PDIPVPh ; cela est dû au gêne stérique exercée par le groupement 2-6 di-isopropyle porté par le 4-vinyl phénol.

Les autoassociations et les interassociations présentes dans les copolymères et les mélanges respectivement varient dans le même sens. Quelles que soient les interactions mises en jeu, elles marquent une diminution progressive avec le polymère contenant le groupement le plus volumineux.

Les polymères à base de 4-vinyl phénol interéagissent plus fortement avec le poly (éthylène -co- vinyl acétate) (EVA) qu'avec les groupements carbonyles du poly (méthacrylate de n-butyle) PBMA.

I-2-Complexation interpolymèrique :

Les fortes interactions spécifiques développées entre les polymères présentent un cas particulier des interactions macromoléculaires en solution. Elles définissent les complexes interpolymères. Elles englobent quatre types : les complexes à transfert de charges **[75-76]**, les stéréocomplexes **[77-79]**, les complexes polyélectrolytes **[80-82]** et les complexes à liaison hydrogène **[46, 83-89]** qui ont bénéficié de plus d'attention par les chercheurs.

La complexation interpolymères, induite par liaison hydrogène**[80,90-91]**, est un phénomène qui peut être observé dans des mélanges contenant un polyacide et une poly base. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que :

- la densité des groupements fonctionnels.
-la nature du solvant est un facteur prédominant pour la complexation. Il peut inhiber la complexation dans le cas où les interactions de type polymère- solvant sont considérables**[92]**.
-L'effet de l'acidité du polymère donneur de protons.
-L'effet de la basicité du polymère accepteur de protons.

La transition de la miscibilité vers la complexation peut être réalisée en augmentant progressivement le nombre des sites interactionnels au sein des mélanges polymèriques binaires. Il existe une densité critique en groupements interactionnels à partir de laquelle les mélanges peuvent former des complexes**[33-34, 61-64]**.

Des travaux effectués au sein de notre laboratoire **[93]** ont montré que l'introduction progressive de groupements spécifiques au sein des chaînes polymèriques d'un mélange non-miscible peut induire une transition non miscibilité - miscibilité-complexation. A titre d'exemple, le binaire poly (styrène -co- méthacrylate du 2–(N,N- diméthyl) amino éthyl)/poly(styrène -co-acide méthacrylique)(SMAD/SAM) a été étudié pour différents taux en groupements fonctionnels (3, 12, 21% en mole en MAD et 22% en mole en AM). En effet, le remplacement du comonomère styrène qui est inerte vis à vis des interactions spécifiques par 3% en mole comonomère MAD est insuffisant pour induire la miscibilité. Ceci met en évidence la non miscibilité du système (SMAD-3/SAM-22), en passant aux SMAD-12 et SMAD-21 les systèmes binaires (SMAD-12/SAM-22), (SMAD-21/SAM-22) ont donné lieu à une complexation interpolymères où une formation de précipités dans la butan-2-one, le THF et le chloroforme a été observée en toutes compositions.

La formation de complexe est contrôlée par l'influence du solvant. De par son caractère acide ou base, ce dernier peut rentrer en compétition avec l'un des polymères pour réagir avec les sites accepteurs ou donneur de protons. Il inhibe la complexation si les intéractions polymère-solvant l'emportent sur les interactions polymère-polymère empêchant ainsi la précipitation. Dans le cas contraire les deux polymères précipitent sous forme de matériaux hautement associés appelés complexes**[35]**.

L'influence du solvant a fait l'objet de plusieurs travaux. GOH et ses collaborateurs **[57]** ont montré que les mélanges poly(4-vinyl pyridine)/poly(vinyl phénol)(P4VP/PVPh) et le poly(2-vinyl pyridine)/poly(vinyl phénol)(P2VP/PVPh) donnent naissance à des complexes interpolymères dans une solution d'éthanol. La complexation de ces mêmes paires n'a pas lieu dans le DMF. Ceci est probablement dû au fait que ce solvant est de nature accepteur de protons, il entre en compétition avec les poly (vinyl pyridine) pour former des liens hydrogènes avec les groupements hydroxyles du poly (vinyl phénol).

D'autre chercheurs **[50]** ont observé le même comportement pour le système Poly (N-acryloyl morpholine) (PAcM)/ poly(vinyl phénol) (PVPh) où la complexation a lieu dans une solution d' éthanol/ eau de rapport (1/1) et pas dans le DMF et le THF, alors que le poly(N- acryloyl thiolmorpholine)(PATM) /poly(vinyl phénol)(PVPH) donne un mélange miscible dans le THF et un complexe interpolymère dans une solution d'éthanol /eau de rapport (1/1).

HUANG et ses collaborateurs**[05]** ont étudié le système poly (éthylène imide)(PEI)/poly(p-vinyl phénol)(PVPH) dans différents solvants méthanol, éthanol, cyclohexane, le N,N-dimethylformamide (DMF), le N,N- dimethyl acetamide(DMac) , le N-methyl-2-pyrrolidone(NMP).

Le méthanol, l'éthanol sont des solvants protiques, ils favorisent l'interaction avec le polymère accepteur de proton PEI, par contre le cyclohexane, le N,N- dimethylformamide (DMF), le N,N- diméthyle acétamide (DMac) et le N-methyl-2- pyrrolidone (NMP) sont considérés comme des solvants aprotiques. Ils favorisent l'interaction avec le polymère donneur de protons le poly (p-vinyl phénol) (PVPh).

La formation du complexe interpolymères peut être prédite par une simple comparaison entre la force des interactions polymère-polymère (Epp) et celle des interactions polymère-solvant (Eps).

En effet, quand la force des interactions polymère-polymère (Epp) est supérieure à celle des interactions polymère-solvant (Eps), les mélanges précipitent sous forme de complexes. C'est le cas du mélange (PEI)/ (PVPh) préparé dans le méthanol, l'éthanol, (DMF), (DMac).
Cependant si les interactions polymère-solvant (Eps) sont supérieures ou proches des interactions polymère-polymère (Epp) la complexation n'aura pas lieu. C'est ce qui a été observé pour le système (PEI)/ (PVPh) dissout dans le solvant N-methyl-2- pyrrolidone (NMP).

Le comportement des polymères contenant des groupements acides vis-vis de la complexation a été étudié pour différents systèmes.
L'étude des mélanges du poly (4-methyl 5-vinyl thiazole)(PMVT) avec des polymères acides donneurs de protons PVPh ,PAA,PVPA a révélé la formation d'un complexe interpolymères pour le système PMTV/ PVPA. Par contre une miscibilité a été obtenue avec le PAA et le PVPh, confirmant ainsi que les interactions dans le complexe sont plus fortes que celles développées dans les mélanges PMTV/PAA et PMTV/PVPH**[45]**.

Les mélanges des polymères basiques P4VP et P2VP avec les différents polymères acides donneurs de protons tels que le PAA, PMAA, PVPA, PVPH, PVPA, PSSA présentent une complexation interpolymères**[91, 94-97].** Les interactions spécifiques développées entre les groupements acides et l'atome de l'azote porté par le cycle de la pyridine diffèrent par leurs types et leurs intensités car elles dépendent de la force d'acidité exercée par les polyacides. Les valeurs de PH de chacun d'eux dans une solution d'éthanol / eau de rapport (1/1) à une concentration égale à 0.01 M sont regroupées dans le tableau (I-2).

Tableau (I-2) : Valeurs des PH de quelques polyacides.

	PSSA	**PVPA**	**PAA**	**PMAA**	**PVPH**
PH	1.36	2.33	3.04	3.57	6.68

PSSA : poly (styrène-co-acide sulfonique), **PVPA :** poly (vinyl-co-acide phosphorique).
PAA : poly (acide acrylique), **PMAA :** poly (acide méthacrylique).
PVPH : poly (p-vinyl phenol).

Les résultats obtenus de l'étude de ces différents systèmes, montrent que :

- La complexation la plus prononcée a été notée avec les systèmes contenant le polymère le plus acide (PSSA).
- L'interaction est de nature ionique**[98-100]** (schéma (I-1)(B)) pour les systèmes à base de PSSA, PVPA, PAA, PMAA. Elle se manifeste par le transfert du proton du groupement acide vers le cycle de la pyridine pour former l'ion pyridinium.
- A cause de sa faible acidité, le PVPh réagit avec les polymères basiques PVPY par des interactions spécifiques de type liaison hydrogène (schéma (I-1)(A)) qui est moins fortes que les liaisons ioniques.
- Les intensités des interactions ioniques s'accroissent avec la force de l'acidité des polymères donneurs de protons.
- Le P4VP interéagit plus fortement avec ces polyacides que le P2VP grâce à l'accessibilité de son atome d'azote.

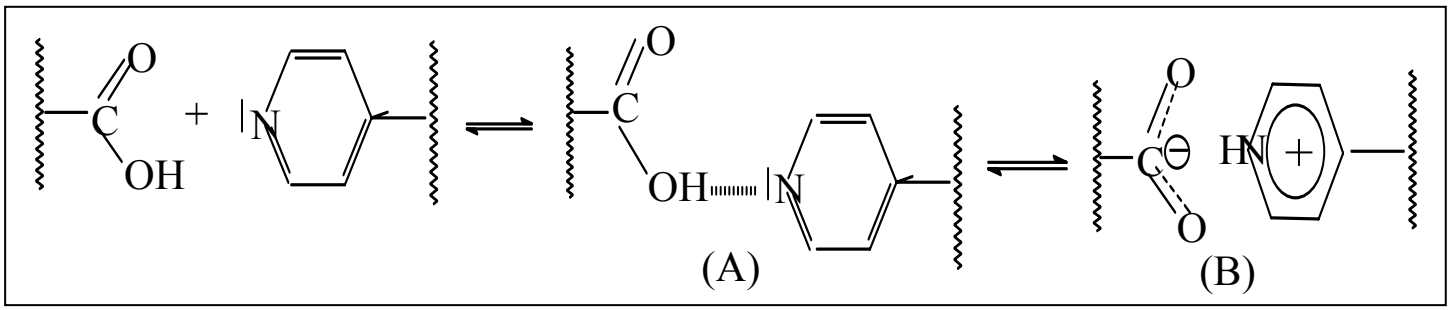


Schéma (I-1) :

Les différents types d'interactions présentes entre polymère donneur et accepteur de proton.

PARTIE EXPERIMENTALE

1- SYNTHESE DES POLYMERES :

I-1-Monomères et solvants :

Les monomères : méthacrylate de n-butyle (BMA), vinyl-4-pyridine (V4P), méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acide acrylique (AA) ont été purifiés par distillation sous vide à des pressions réduites, afin d'éliminer toute trace d'impureté avant leurs utilisations dans la polymérisation radicalaire.

L'azobis-isobutyronitrile (AIBN) comme amorceur de cette réaction a été recristallisé à partir d'une solution de méthanol .

Les solvants et les précipitants tels que le THF (Fluka), le chloroforme (Prolabo) la butan-2-one (Aldrich), le méthanol (Prolabo), l'éther de pétrole (Fluka), l'hexane (Prolabo), l'heptane (Prolabo) de pureté supérieure à 99.5 % ont été utilisés sans purification préalable lors des opérations de synthèse, de précipitation, de purification et de caractérisation des polymères .

I-2-Synthèse :

Les poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique) (MMAA) et les poly (méthacrylate de n-butyle-co-4-vinyl pyridine) (BMV4P) à différentes compositions en comonomère (acide acrylique) (AA) et le (vinyl-4-pyridine) (V4P), ont été synthétisés par voie radicalaire à une température de 60° C, utilisant l' AIBN comme agent amorceur. Des quantités appropriées de monomère, de solvant et d'amorceur ont été introduites dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote afin d'éliminer l'oxygène de l'air susceptible d'inhiber la réaction de polymérisation. Nous avons fait barboter à l'azote pendant une vingtaine de minute le mélange réactionnel avant de l'introduire dans un bain thermostaté.

Après une durée de polymérisation jugée suffisante pour maintenir un taux de conversion inférieur à 15%, la réaction de polymérisation est stoppée par un rapide refroidissement par eau courante.

Les copolymères sont ensuite récupérés par précipitation dans un excès de non-solvant de volume 8 fois plus que celui de la solution polymèrique.

Afin d'assurer une bonne purification des polymères obtenus, une deuxième précipitation a été effectuée après une redissolution dans un solvant adéquat. Ces polymères sont ensuite séchés dans un dessiccateur pendant 48 heures puis dans une étuve à vide à 40 °C pendant plusieurs jours.

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

II .2 Caractérisations :

II.2.1 Par dosage chimique :

Les copolymères MMAA-09 et MMAA-15 ont été analysés par dosage chimique, afin de déterminer leurs compositions en acide acrylique.

Les copolymères MMAA ont été dissous dans un mélange toluène/méthanol en proportion (4/1) en volume. La solution de soude a été préalablement étalonnée par une solution d'acide benzoïque de normalité 0.05 N avant son utilisation pour le dosage polymèrique.

La solution polymèrique a été par la suite dosée par la solution de NaOH, en utilisant le phenolphtaleine comme indicateur coloré et sous un courant d'azote.

Le tableau (II-2) montre les résultats de ce dosage :

Tableau (II-2) : Résultats du dosage des copolymères MMAA.

Copolymère	Pourcentage des comonomère dans le mélange Copolymère(en mole)		Pourcentage des comonomères dans le Copolymère en (mole)	
	MMA	**AA**	**MMA**	**AA**
MMAA-09	92	8	90.95	9.05
MMAA-15	87	13	85	15

La synthèse de deux copolymères uniquement ne permet pas la détermination des taux de réactivité.

II.2.2 Spectroscopie Ultra Violette :

Les compositions en comonomère 4-vinyl-pyridine dans les différents copolymères poly (méthacrylate de-n-butyle -co-4-vinyl pyridine) ont été déterminées par spectroscopie UV à partir de la courbe d'étalonnage (voir figure (II-1)) du poly vinyl-4-pyridine et des maxima d'absorption de ces copolymères figure (II-2) à la longueur d'onde 257 nm, sachant que les motifs (BMA) sont transparents dans ce domaine.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type « VARIAN CARY 50 Conc » muni d'une cellule en quartz de 1 cm de parcours à température ambiante, utilisant le chloroforme de grade spectroscopique comme solvant pour la caractérisation des copolymères BMV4P.

Le tableau (II-3) regroupe les compositions des copolymères synthétisés.

Le tableau (II-3) : Analyse des copolymères BM4VP.

Copolymère	Composition en nombre de moles (%)	
	BMA	**4VP**
BMV4P-27	73	27
BMV4P-45	55	45
BMV4P-70	30	70

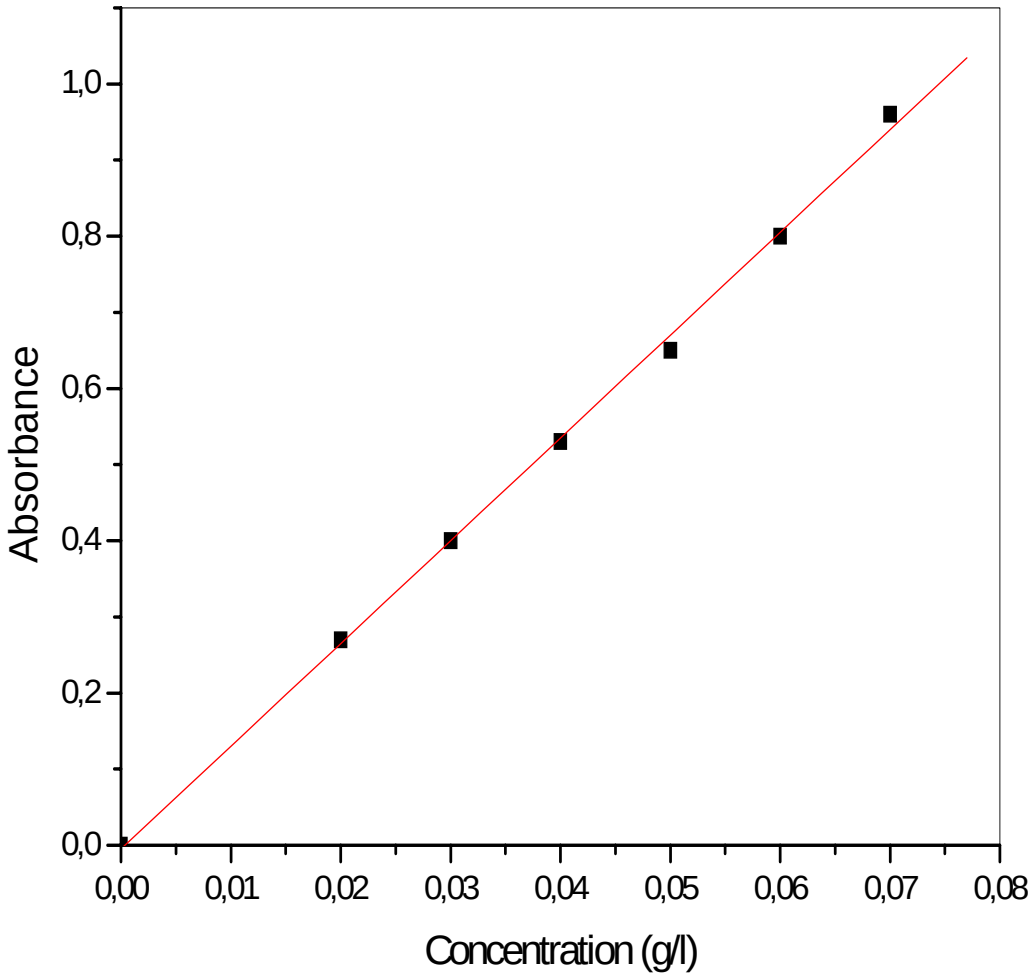


Figure (II-1) :

Courbe d'étalonnage du poly (4-vinylpyridine) (P4VP) dans le chloroforme spectroscopique à 257 nm.

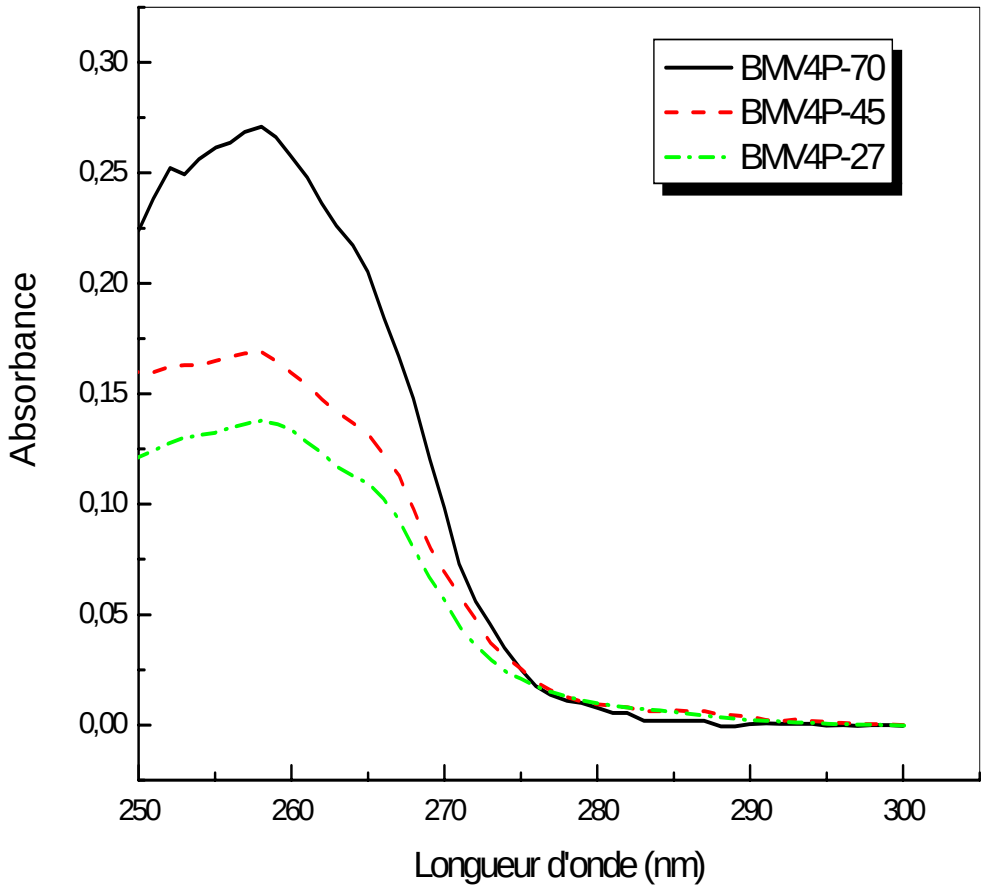


Figure (II-2) :

Spectres d'absorption UV des copolymères BMV4P-x de concentration 0.04 g/l dans le chloroforme spectroscopique.

.

II-2-3-Etude par analyse enthalpique différentielle(DSC) :

Des solutions de concentration totale égale à 10% en poids par volume des polymères MMAA-09 , MMAA-15 ,BMV4P-27 ,BMV4P-45 ,BMV4P-70 et de leurs mélanges binaires à différentes compositions (MMAA-09/BMV4P-27) , (MMAA-15 /BMV4P-27) , (MMAA-15 /BMV4P-45) ,(MMAA-15/BMV4P-70) ont été préparées utilisant le THF comme solvant.

Des films préparés à partir de ces solutions ont été utilisés dans cette analyse.

Les thermogrammes DSC de ces polymères et de leurs mélanges ont été déterminés dans l'intervalle de température [25-200 °C] à l'aide d'un appareil de type Perkin-Elmer DSC7 sous courant d'azote à une vitesse de chauffe de 20 K/ mn.

Les figures II-(3-4) illustrent respectivement les thermogrammes des copolymères MMAA et BMV4P.

Les températures de transition vitreuse (Tg) des différents copolymères sont mentionnées dans le tableau (II-4) ci-dessous. Nous remarquons que la température de transition vitreuse augmente avec l'augmentation du taux en comonomère, acide acrylique (AA) et 4-vinyle pyridine (4VP) au sein des MMAA et des BMV4P respectivement.

Tableau (II-4) : Températures de transition vitreuses des copolymères MMAA-15 , MMAA-09 ,BMV4P-27 , BMV4P-45 , BMV4P-70 .

Polymères	Température de transition vitreuse (°C)
MMAA15	106
MMAA-09	96
BMV4P-27	46
BMV4P-45	52
BMV4P-70	60

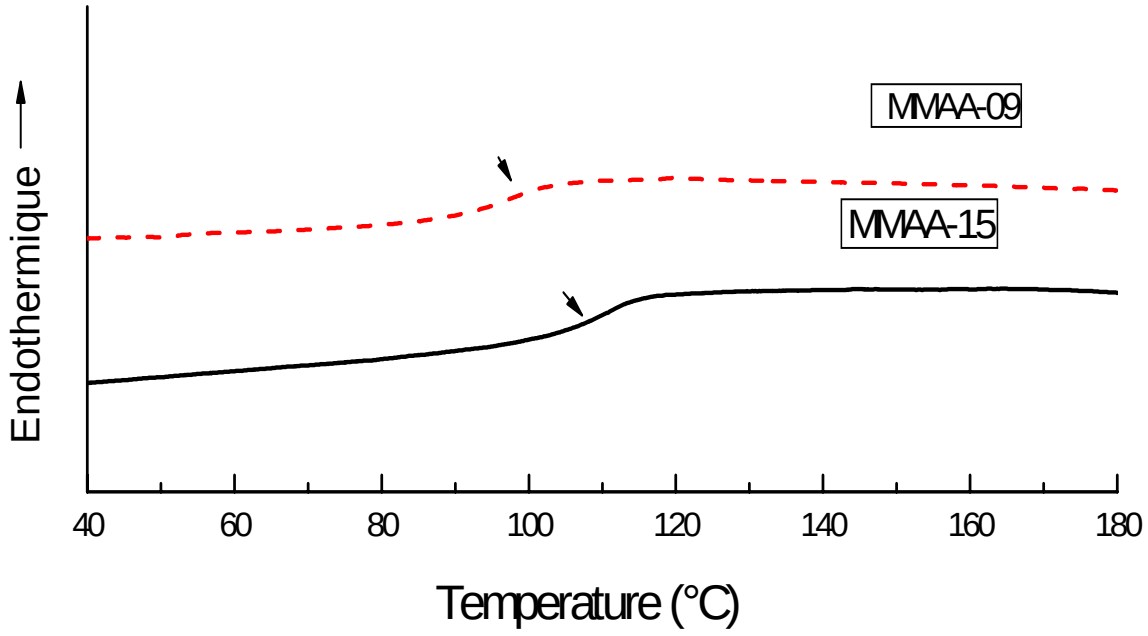


Figure (II-3) :
Thermogrammes de DSC des MMAA-09 et MMAA-15.

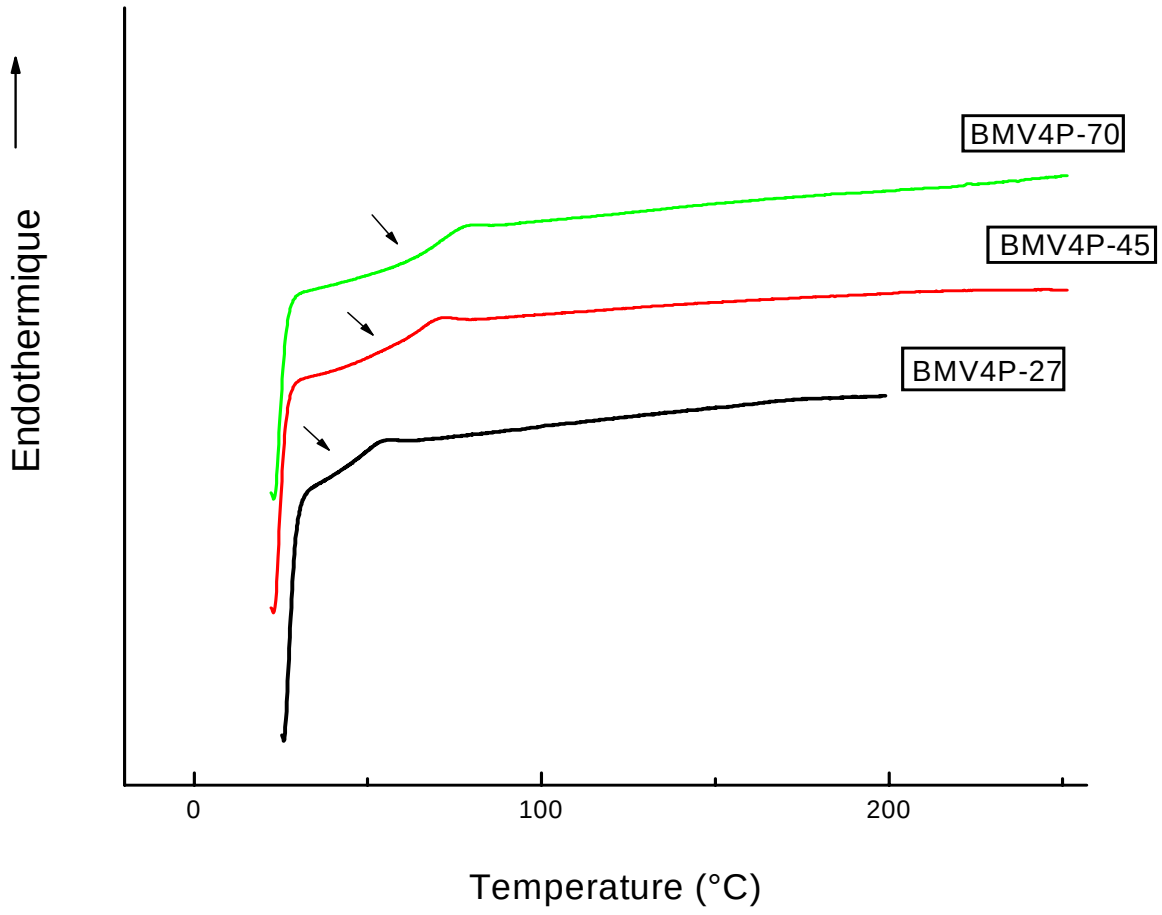


Figure (II-4) :

Thermogrammes de DSC des BMV4P-27, BMV4P-45 et BMV4P-70.

II-2-4- Etude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation des copolymères et de leurs mélanges binaires a été effectuée par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque NICOLET 550, avec un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2 cm^{-1}.

Des échantillons de polymères MMAA-09, MMAA-15, BMV4P-27, BMV4P-45, BMV4P-70 et de leurs mélanges binaires ont été préparés dans le THF à la concentration de 3% (poids/volume). Les analyses ont été effectuées sous forme de films étalés sur des pastilles de KBr pour les mélanges qui se présentent sous forme d'une solution homogène.
Ces films sont alors séchés à l'air libre puis sont introduits dans une étuve sous vide à 40 °C pendant plusieurs jours pour éliminer toute trace de solvant et d'humidité.
L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

L'étude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier est une technique qui nous a permis d'identifier :

- Les bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels des polymères
- Les interactions spécifiques de type liaison hydrogène susceptibles de se développer entre les différents groupements fonctionnels au sein des mélanges binaires.

II-3-Tests de compatibilité :

Avant d'entamer toute étude qualitative ou quantitative des mélanges binaires BMV4P-x /MMAA-09 et BMV4P-x / MMAA-15 nous avons jugé utile de mener des tests usuels de la compatibilité dans différents solvants.
Le test de compatibilité de deux polymères et un solvant (polymère 1/ polymère 2/ solvant) a été effectué pour montrer le comportement manifesté par les deux polymères une fois mélangés. Cette étude préliminaire montre également l'effet du solvant sur la formation de phase homogène, hétérogène ou complexation.

Il est connu que la compatibilité thermodynamique des mélanges peut être indiquée par l'observation d'une seule phase homogène en solution et d'un film transparent, après évaporation du solvant, alors que l'obtention d'un film opaque et la turbidité de la solution indiquent l'incompatibilité des polymères.

Des quantités égales à 10% en poids de différents polymères et de solvant sont introduites dans un tube à essai à la température ambiante pendant 24 heures.
A cet effet, des quantités appropriées en BMV4P-x (27, 45 et 70 % en moles en 4-vinylpyridine), MMAA-y (09 et 15% en mole en acide acrylique) ont été dissoutes séparément dans la butan-2-one, leTHF et le chloroforme. Il est à noter que le MMAA-15 est insoluble dans le chloroforme.

Les solutions résultantes des paires MMAA-09/ BMV4P-27, MMAA-09/ BMV4P-45 et MMAA-09/ BMV4P-70 dans le THF ont toutes manifesté la formation d'une seule phase « turbide » en solution. Après évaporation du solvant un film opaque est obtenu pour ces binaires en toutes compositions. Ces observations montrent que l'introduction d'une faible quantité de groupements acide carboxylique au sein du PMMA (9% en mole de AA) s'est avérée insuffisante pour induire la compatibilité de ces systèmes. Un phénomène similaire a été observé pour ces systèmes dans le chloroforme.

En augmentant le taux d'acide acrylique dans le copolymère acide MMAA jusqu'à 15 % en mole, les systèmes MMAA-15/BMV4P-x présentent une seule phase homogène en solution décrite par un film transparent à l'état solide. La compatibilité de ces mélanges a été observée en toute proportion dans le THF. Les interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les groupements acide carboxylique du copolymère MMAA-15 et les groupements (pyridine et/ou ester) des copolymères BMV4P-x sont à l'origine de cette compatibilité.

Les tests qualitatifs de systèmes (MMAA-15/BMV4P-45) et (MMAA-15/BMV4P-70) ont été effectués également dans la butan-2-one. Les solutions résultantes ont manifesté une nette séparation de phase. Deux phases en équilibre sont alors observées. La première, diluée ne contient pratiquement que du solvant et la deuxième, concentrée est formée principalement des deux polymères hautement associés sous forme de précipité.

Les faibles interactions solvant-polymère ont favorisé les forces attractives entre les motifs des chaînes de nature différente. Ce phénomène traduit l'existence de fortes interactions entre les groupements antagonistes dans les mélanges poly acide / poly base conduisant ainsi à la formation de complexes interpolymères.

Le tableau (II-5) résume les différents résultats obtenus à partir des tests qualitatifs de la compatibilité des systèmes binaires dans le THF.

Tableau (II-5) : Résultats des tests qualitatifs des systèmes binaires MMAA-x / BMV4P-y dans le THF.

Système	Observation en solution	Observation à l'état solide
MMAA-09/BMV4P-27		
30/70	Une phase (turbide)	Opaque
50/50	Une phase (turbide)	Opaque
70/30	Une phase (turbide)	Opaque
80/20	Une phase (turbide)	Opaque
MMAA-09/BMV4P-45		
30/70	Une phase (turbide)	Opaque
50/50	Une phase (turbide)	Opaque
70/30	Une phase (turbide)	Opaque
80/20	Une phase (turbide)	Opaque
MMAA-09/BMV4P-70		
30/70	Une phase (turbide)	Opaque
50/50	Une phase (turbide)	Opaque
70/30	Une phase (turbide)	Opaque
80/20	Une phase (turbide)	Opaque

Système	Observation en solution	Observation à l'état solide
MMAA-15/BMV4P-27		
30/70	Une phase (homogène)	Transparent
50/50	Une phase (homogène)	Transparent
70/30	Une phase (homogène)	Transparent
80/20	Une phase (homogène)	Transparent
MMAA-15/BMV4P-45		
30/70	Une phase (homogène)	Transparent
50/50	Une phase (homogène)	Transparent
70/30	Une phase (homogène)	Transparent
80/20	Une phase (homogène)	Transparent
MMAA15/BMV4P-70		
30/70	Une phase (homogène)	Transparent
50/50	Une phase (homogène)	Transparent
70/30	Une phase (homogène)	Transparent
80/20	Une phase (homogène)	Transparent

III-1-Etude de la composition des complexes pour les mélanges MMAA-15/BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70 :

Les mélanges MMAA-15/ BMV4P-70 et MMAA-15/BMV4P-45 préparés dans la butan-2-one ont conduit à la formation des complexes interpolymères.

L'étude de la composition réelle des copolymères MMAA-15 et BMV4P-x (45 et 70 % en mole en 4VP) dans les complexes formés a été menée par spectroscopie ultraviolette UV selon les étapes suivantes :

- La première, consiste à établir une courbe d'étalonnage à différentes concentrations pour les copolymères BMV4P-x (45 et 70 % en mole en 4VP) voir figures (III-(1-2)).

- La deuxième étape correspond à la préparation des mélanges à différents rapports pour une concentration de 10% W/V dans la buta-2-one qui donne lieu à la formation d'un complexe intermoléculaire. Les précipités sont isolés puis séchés dans une étuve à vide pendant plusieurs jours, ensuite le complexe obtenu a été pesé pour déterminer le rendement.

- La troisième étape consiste à analyser chaque complexe par spectroscopie ultraviolette UV à une concentration de 0.2g/l pour les différentes compositions. Le complexe est dissout dans le THF. Nous précisons que le copolymère MMAA-15 est transparent dans ce domaine.

Les résultats mentionnés dans les tableaux ci dessous (III-(1-2)) et les figures (III-(3-4)) illustrant les différents spectres d'absorption UV des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45 et MMAA-15/ BMV4P-70, montrent que la composition des complexes formés ainsi que leurs rendement dépendent de la composition initiale du mélange **[101-108]**.

Des résultats similaires ont été reportés par GOH et ses collaborateurs **[46]** pour le poly (acide méthacrylique) (PMAA) et le poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) mises dans une solution méthanol/ eau de rapport (1/1). La forte interaction développée entre le PMAA et le P4VP mène a une formation d'un complexe polymèrique insoluble. Ils ont montré que le rendement et la composition du complexe formé dépendent de la composition initiale. Le maximum du rendement a été obtenu pour un rapport de 1/1 de PMAA/P4VP.

Tableau(III-1) : les différentes caractérisations du complexe MMAA-15/BMV4P-45.

Echantillon	01	02	03	04	05
Composition initiale[a]	0.8	0.6	0.5	0.4	0.2
Composition initiale[b]	0.74	0.51	0.41	0.32	0.15
Composition[b] au sein du complexe formé	0.64	0.46	0.37	0.31	0.14
Rendement %	37.2	42	59	78	20

(a): fraction en poids en BMV4P-45
(b) : fraction molaire en BMV4P-45

Tableau(III-2) : les différentes caractérisations du complexe MMAA-15/BMV4P-70.

Echantillon	01	02	03	04	05	06	07
Composition initiale[a]	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
Composition initiale[b]	0.74	0.62	0.51	0.41	0.32	0.23	0.15
Composition[b] au sein du complexe formé	0.71	0.56	0.48	0.39	0.30	0.21	0.14
Rendement %	39	48	60	75	89	50	35

(a): fraction en poids en BMV4P-70
(b) : fraction molaire en BMV4P-70

.

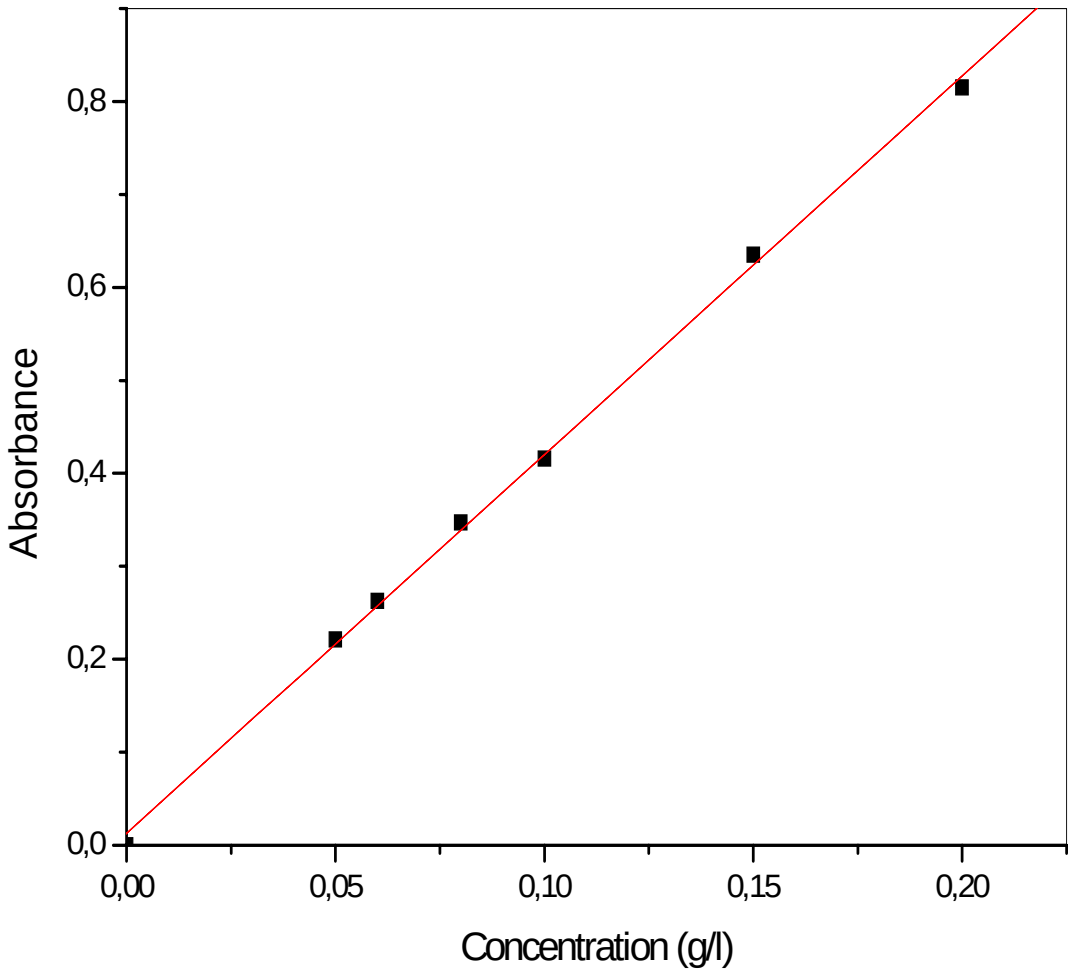


Figure (III-1) :

Courbe d'étalonnage du copolymère BMV4P-45 dans le THF à 257 nm.

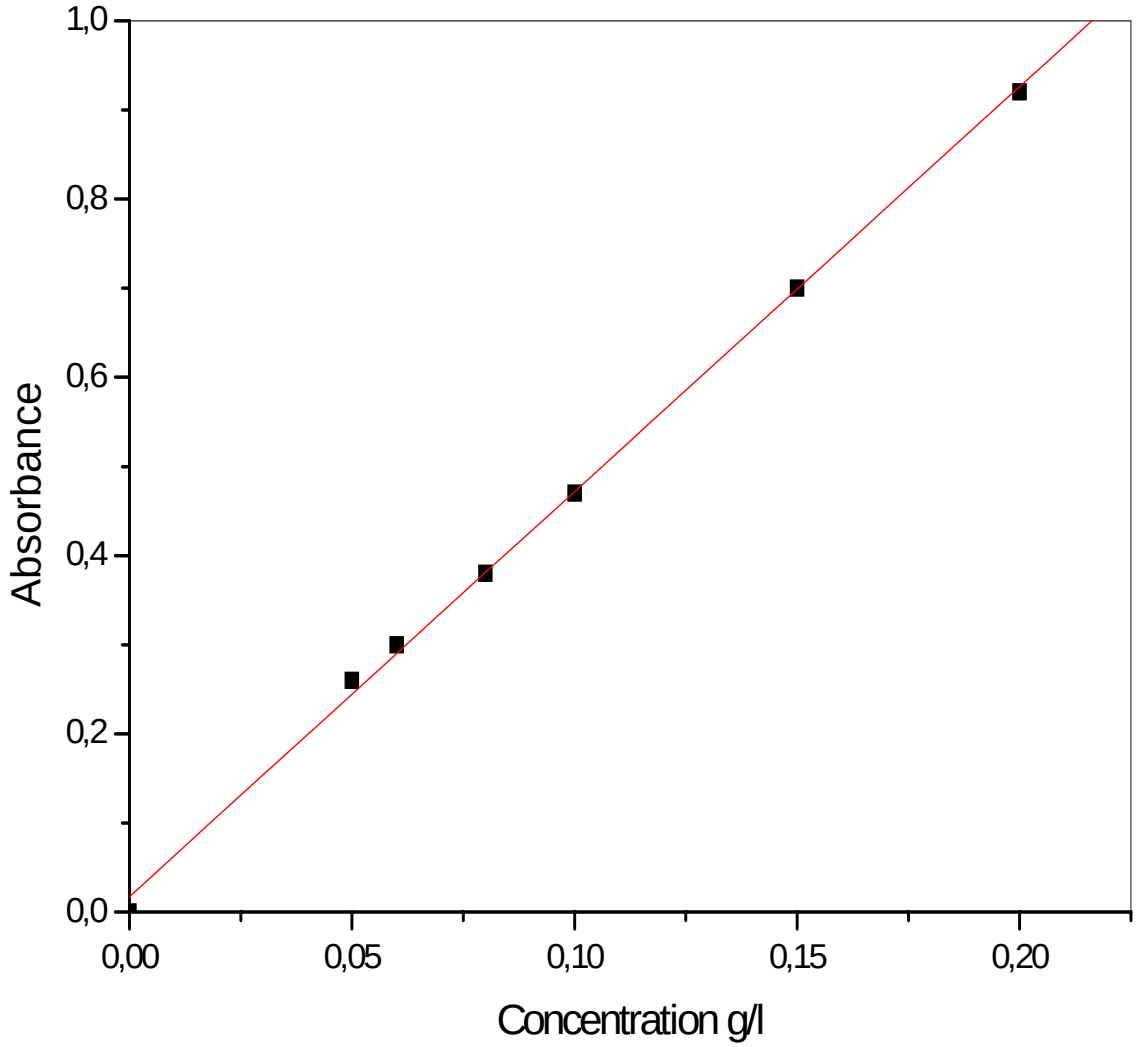


Figure (III-2) :

Courbe d'étalonnage du copolymère BMV4P-70 dans le THF à 257 nm.

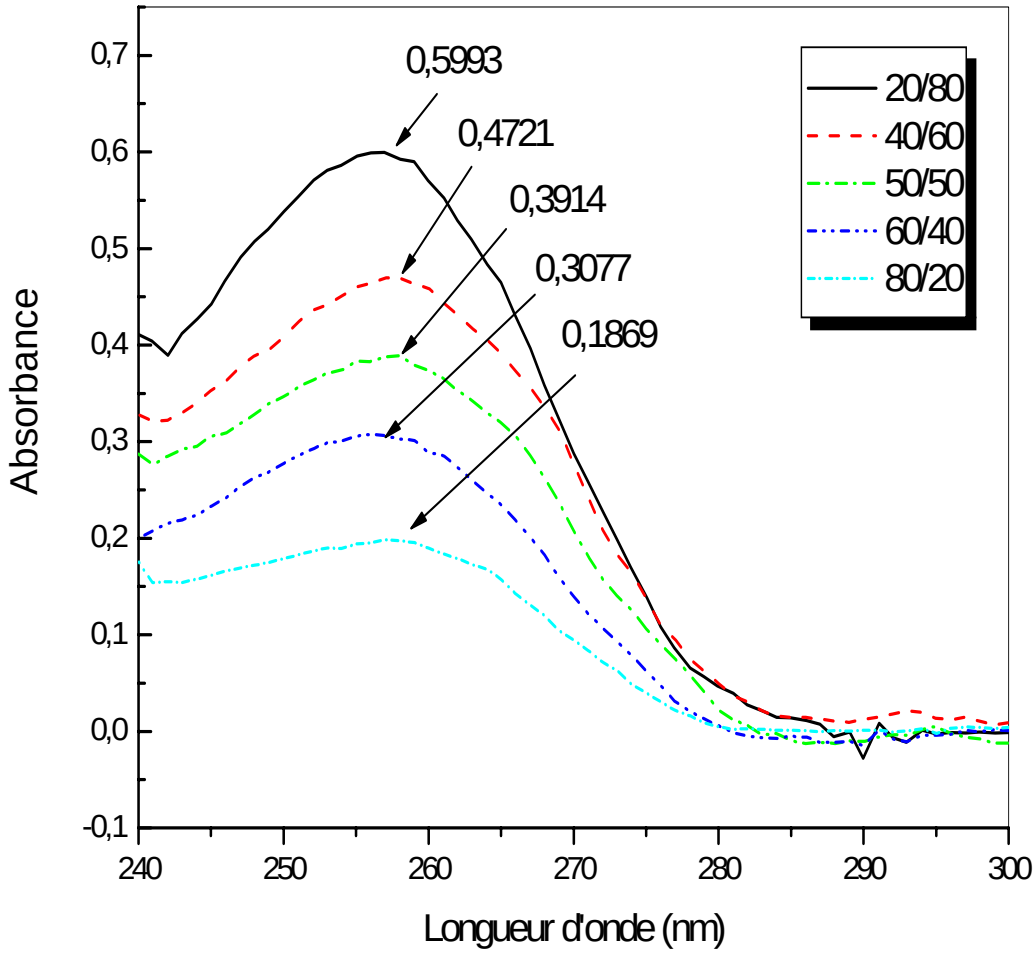


Figure (III-3) :

Spectres d'absorption UV des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45 de concentration de 0.2 g/l dans le THF spectroscopie.

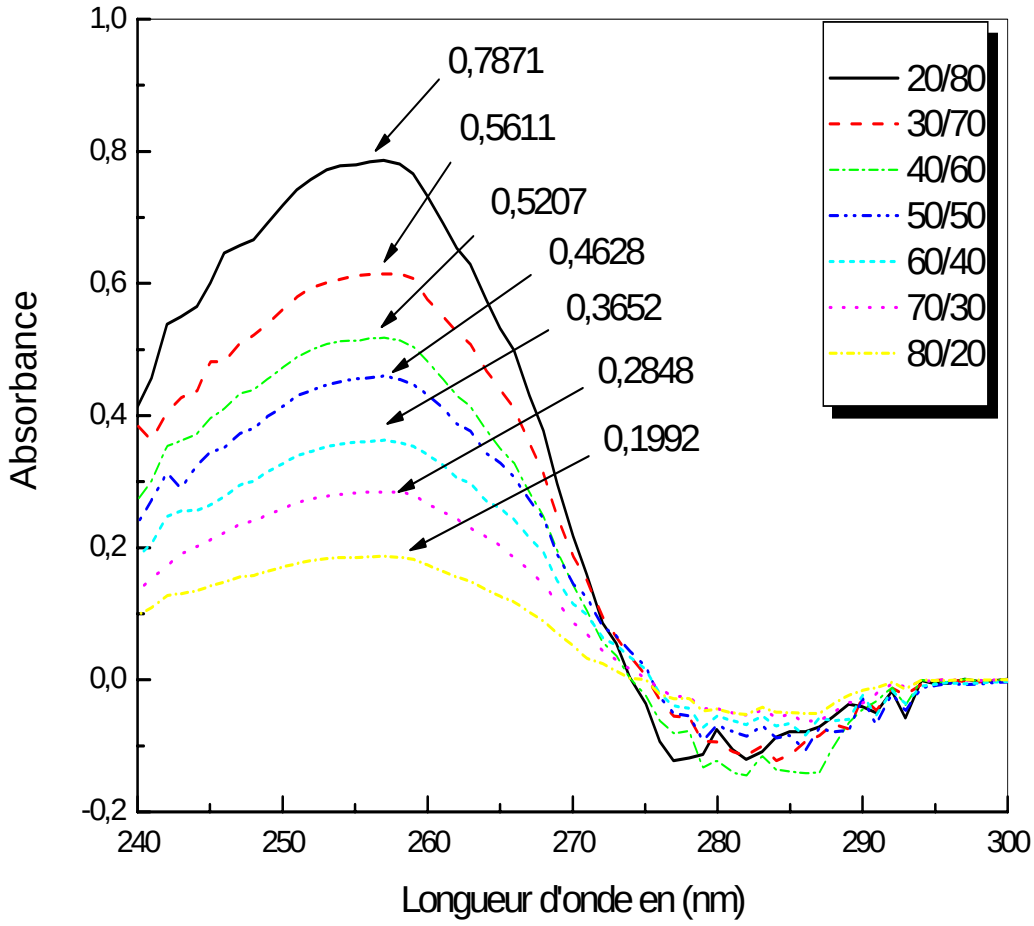


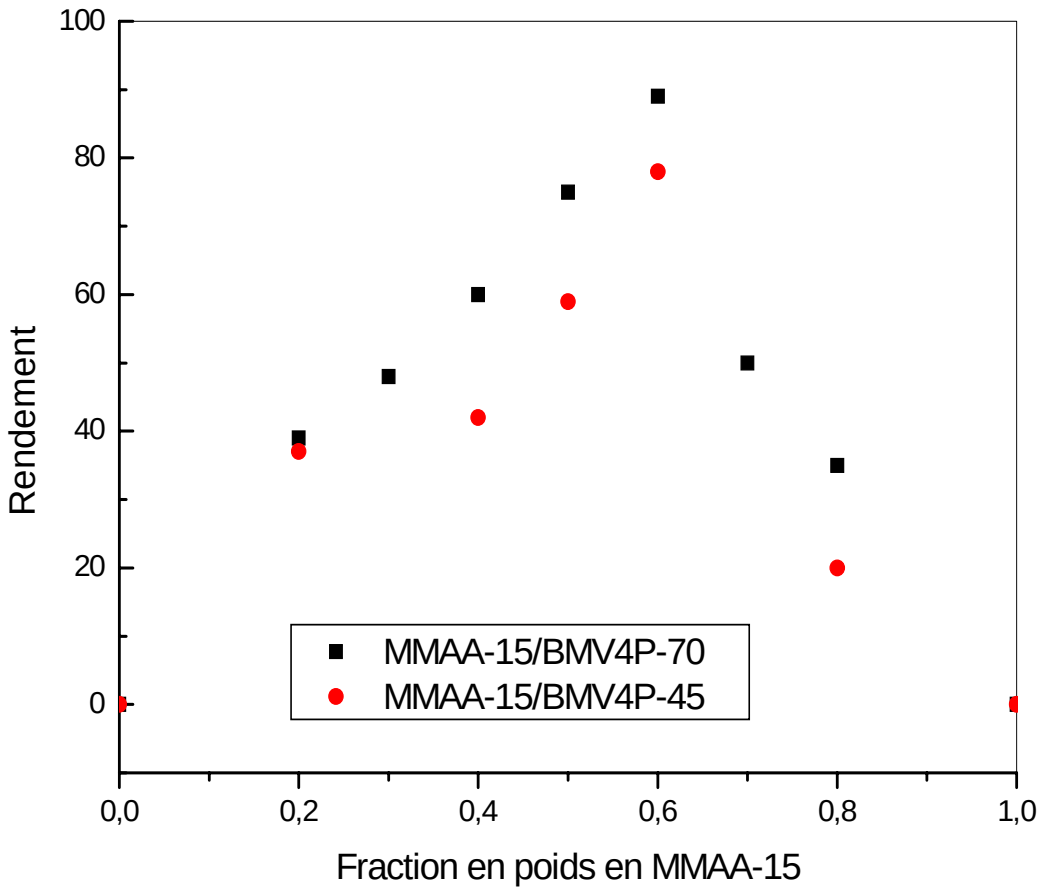
Figure (III-4) :

Spectres d'absorption UV des mélanges MMAA-15/ BMV4P-70 de concentration de 0.2 g/l dans le THF spectroscopie

La figure (III-5) représente le tracé du rendement en fonction de la fraction en poids en MMAA-15. On observe un maximum de rendement pour une fraction de 40% en poids de BM4VP-x, suivie par une diminution progressive avec le faible taux en copolymère acide au sein des complexes MMAA-15/ BMV4P-45 et MMAA-15/ BMV4P-70.

Il est à noter également que le maximum de rendement obtenu pour le système MMAA-15/BMV4P-70 est plus important que celui du MMAA-15/BMV4P-45. Ceci indique que la complexation est plus prononcée avec le mélange contenant le copolymère riche en monomère 4-vinyl pyridine (BMV4P-70).

Katime et collaborateurs **[101]** ont montré, que les mélanges poly(itaconate de monoéthyle) (PMEI)/ poly(4-vinyle pyridine) (P4VP) et poly(itaconate de monoéthyle) (PMEI)/ poly(2-vinyle pyridine) (P2VP) manifestent une complexation interpolymèriques dans le méthanol. Le maximum du rendement a été observé à 20% dans le système PMEI/ P4VP et entre 20-30 % pour le système PMEI/ P2VP. Ils ont relevé également une chute dans le rendement de la complexation au fur et à mesure que la fraction en PMEI diminue au sein des mélanges.



Figure(III-5) :

La variation du rendement normalisé du complexe MMAA-15/BMV4P-x (x = 45, 70) en fonction de la fraction en poids en MMAA-15.

Etude des mélanges binaires de polymères par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Il existe une certaine température (différente pour chaque polymère) appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est « *T*g ». Quand le polymère est refroidi au-dessous de cette température, il devient dur et fragile comme le verre. Certains polymères sont à l'état caoutchouteux où ils sont mous et flexibles c'est-à-dire leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante tels que les caoutchoucs élastomères (le poly isoprène et le polyisobutylène). D'autres sont à l'état vitreux, tels que le polystyrène et le poly (méthacrylate de méthyle) leur température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante.

La réalisation d'un mélange polymèrique est assez simple et très utile pour avoir un nouveau matériau plus performant aux propriétés améliorées, mais malheureusement, le mélange de deux polymères est souvent non miscible. Il se forme deux phases séparées et chaque phase contient principalement l'un des deux polymères. Ceci est caractérisé par deux températures de transition vitreuses (*T*g) proches de celles des constituants purs. Un film opaque est alors obtenu à l'état solide**[109-112]**.

Un mélange de deux polymères miscibles est caractérisé par une seule température de transition vitreuse (Tg) intermédiaire entre celles des deux polymères. Généralement, ce mélange a des propriétés intermédiaires à celles des composants purs du mélange. L'apparition d'une seule phase homogène en solution est alors observée. Il en résulte un film transparent à l'état solide**[109-116]**.

Les complexes interpolymères forment également une seule phase à l'état solide. Leurs températures de transition vitreuses (Tg) sont généralement supérieures à celles des constituants purs du mélange. Cela est dû à la présence de fortes interactions spécifiques entre les chaînes polymériques de nature différente**[103, 117-121]**.

Une étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) des mélanges obtenus (MMAA-09/BMV4P-27, MMAA-15/BMV4P-27, MMAA-15/BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70) a été effectuée afin de déterminer leurs températures de transition vitreuses (Tg) et d'interpréter la miscibilité de ces mélanges.

IV-1-Etude de la variation de Tg en fonction de la composition du copolymère :

Les températures de transition vitreuses des copolymères MMAA, BMV4P préparés dans le THF sous forme de film ont été déterminées à partir des thermogrammes de (DSC).

La valeur de la température de transition vitreuse théorique d'un copolymère est donnée par l'expression (09) suivante :

$$Tg_{th} = W_{1C}\, Tg_1 + W_{2C}\, Tg_2 \qquad (09)$$

Avec :

$$W_{2C} = KW_2 / W_1 + K\, W_2$$

$$W_{1C} = 1 - W_{2C}$$

Et: $$K = \rho_1 Tg_1 / \rho_2 Tg_2$$

Tg_1 , Tg_2 : Température de transition vitreuse des homopolymères 1 et 2 respectivement.

W_{1C} , W_{2C} : fraction en poids corrigée des constituants 1 et 2.

W_1, W_2: Fractions en poids des polymères (1) et (2) dans le mélange.

$\rho_1$et ρ_2 sont les densités des polymères (1) et (2). Généralement $\rho_1 = \rho_2$ pour la plupart des polymères.

W_{2C} : fraction en poids corrigée du constituant à Tg la plus élevée.

IV-1-1- Dans le copolymère MMAA :

Le tableau (IV-1) regroupe les valeurs des fractions en poids corrigées, les valeurs des températures de transition vitreuses de chaque homopolymère ainsi que celles des copolymères déterminées expérimentalement et théoriquement.

Avec :

Tg (PMMA) = 367 K **[36]**.

Tg (PAA) = 400 K **[48]**.

Tableau (IV-1) : Fractions en poids corrigées, températures de transition vitreuses des copolymères MMAA expérimentales et théoriques.

Copolymère	**Fraction en poids**		W_{1C}	W_{2C}	Tg_{th} **(K)**	Tg_{ex} **(K)**
	MM	**AA**				
MMAA-09	0.946	0.054	0.95	0.05	368	369
MMAA-15	0.89	0.11	0.90	0.10	370	380
MMAA-22	0.85	0.15	0.86	0.14	372	388

G.R.Brannock et ses collaborateurs **[122]** ont montré qu'une déviation positive du tracé des températures de transition vitreuses (Tg) du poly (styrène -co- acide acrylique) (SAA) en fonction de la fraction en poids en comonomère acide acrylique est une évidence de la présence d'interactions entre les différentes unités monomèriques au sein de ce copolymère.

Le tracé des températures de transition vitreuses expérimentales des copolymères MMAA en fonction de la fraction en poids corrigée du (AA) illustrée dans la figure (IV-1) montre une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des températures de transition vitreuses des homopolymères PAA et PMMA. Ceci indique la formation des liaisons inter et intrachaines au sein du copolymère de type acide-acide et acide –ester.

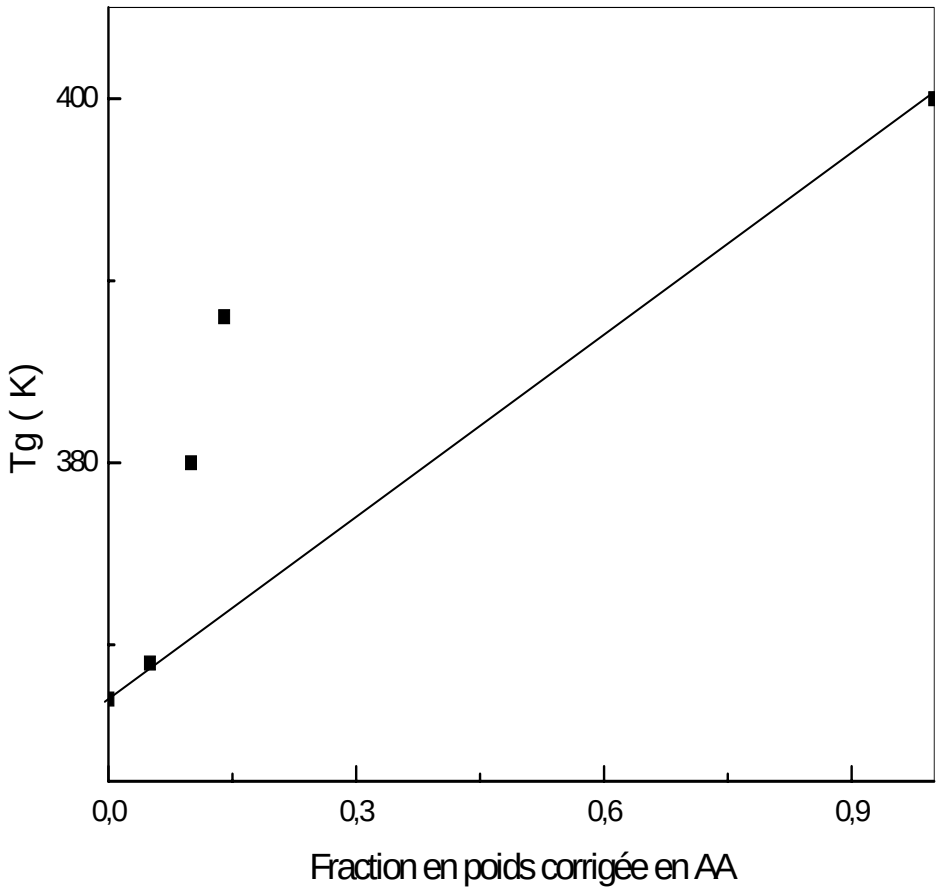


Figure (IV-1) :

Variation du Tg du copolymère MMAA en fonction de la fraction corrigée en poids en acide méthacrylique.

IV-1-2- Dans le copolymère BMV4P :

Le tableau (IV-2) ci-dessous regroupe les fractions en poids corrigées, les valeurs des températures de transition vitreuses de chaque homopolymère ainsi que celles des copolymères déterminées expérimentalement et théoriquement.

Avec :

Tg (PBMA) = 293 K**[36]**.

Tg (P4VPY) = 413 K**[48].**

Tableau (IV-2): Fractions en poids corrigées, températures de transition vitreuses des copolymères BMV4P expérimentales et théoriques.

Copolymère	Fraction en poids		W_{1C}	W_{2C}	Tg_{th} (K)	Tg_{ex} (K)
	BMA	**4VP**				
BMV4P-27	0.72	0.22	0.82	0.18	315	317
BMV4P -45	0.65	0.35	0.72	0.28	327	325
BMV4P –70	0.40	0.60	0.49	0.51	354	333

Le tracé des températures de transition vitreuses expérimentales des copolymères BMV4P en fonction de la fraction en poids corrigée du (4VP) donne une déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique des températures de transition vitreuses des homopolymères PBMA et P4VP figure (IV-2). Ce qui indique que contrairement au MMAA, le copolymère BMV4P est de nature accepteur de proton.

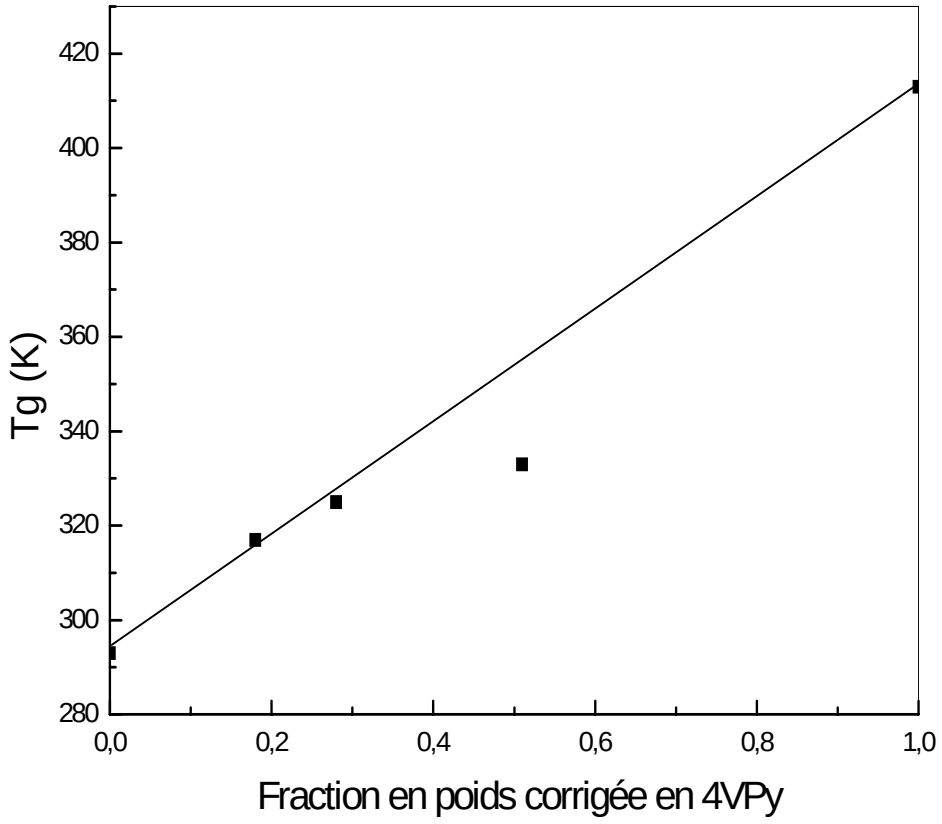


Figure (IV-2) :

Variation du Tg du copolymère BMV4P en fonction de la fraction corrigée en poids en 4-vinyl pyridine.

IV-2-1-Système MMAA-09/ BMV4P-27 :

La figure (IV-3) représente les thermogrammes de DSC du MMAA-09, BMV4P-27 et de leurs mélanges à différents rapports. Deux températures de transition vitreuses différentes de celles des constituants purs ont été observées pour chaque composition. Ceci met en évidence l'existence de deux phases en équilibre et confirme les observations qualitatives de films opaques.

Tableau (IV-3): Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-09/ BMV4P-27 à différentes compositions.

MMAA-09/BMV4P-27	Tg (°C)
100/0	96
70/30	62-101
50/50	54-110
30/70	50-122
0/100	46

Le tableau (IV-3) regroupe les valeurs de Tg des phases du système MMAA-09/BMV4P-27. La variation de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction de la fraction en poids en copolymère MMAA-09 est représentée dans la figure (IV-4). Nous constatons deux Tg pour chaque composition: La première est intermédiaire entre les températures de transition vitreuses des constituants purs alors que la deuxième est supérieure à celles ci traduisant ainsi, la coexistence des deux constituants interassociés dans la même phase. Nous constatons également que les Tg observées pour chaque phase varient avec la composition du mélange. Ceci met en évidence la miscibilité partielle de ce système.

Katime et ses collaborateurs ont observé deux températures de transition vitreuses (Tg) pour le mélange poly (acétate de vinyle)/poly (4-vinyl-pyridine)(PVAC/P4VP): l'une, caractéristique de la phase riche en poly(4-vinyl-pyridine) alors que la deuxième représente une phase composée d'un mélange PVAC/ P4VP **[123]**.

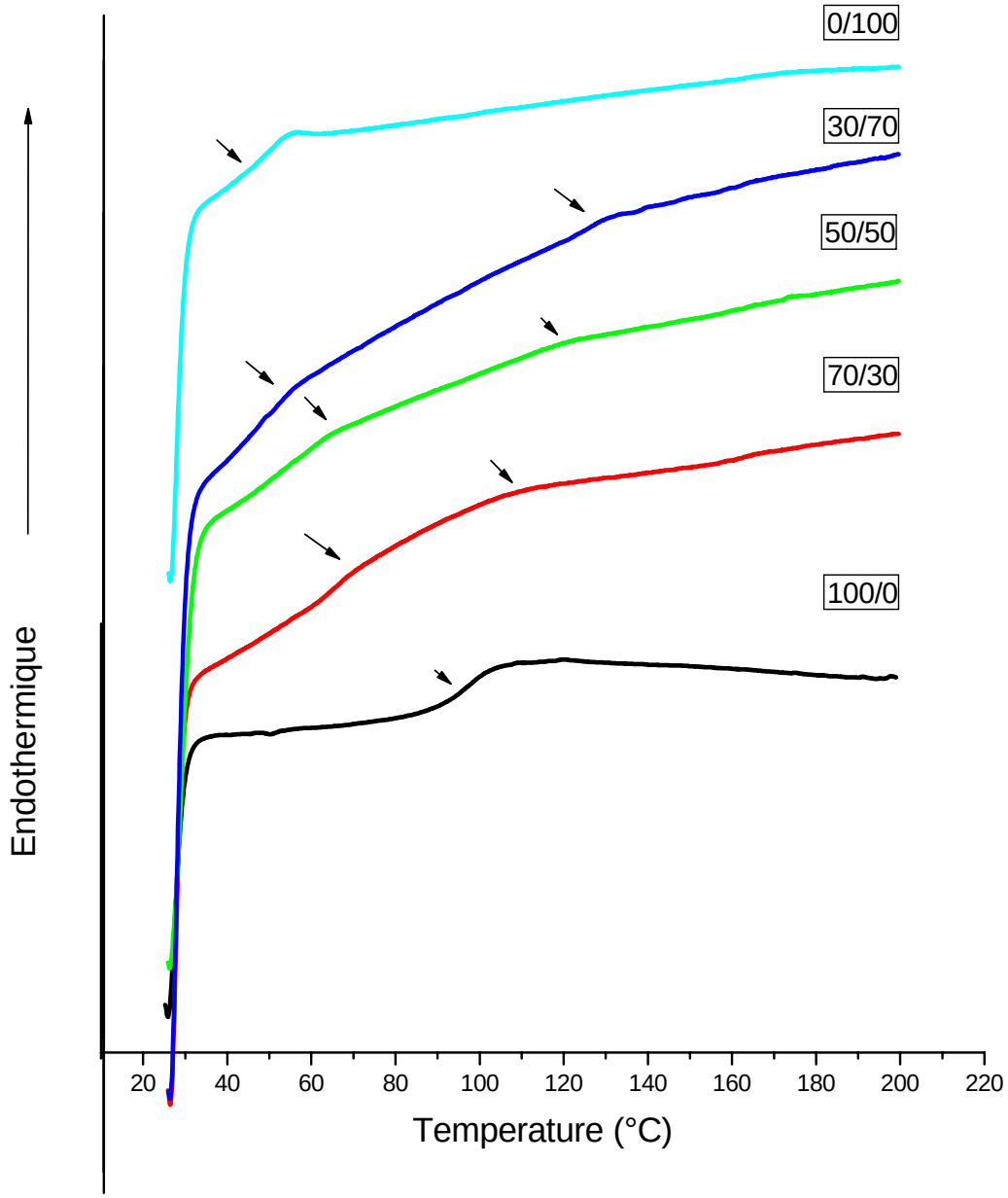


Figure (IV-3) :

Thermogrammes de DSC du MMAA-09, BMV4P-27 et de leurs mélanges MMAA-09/BMV4P-27 à différentes compositions.

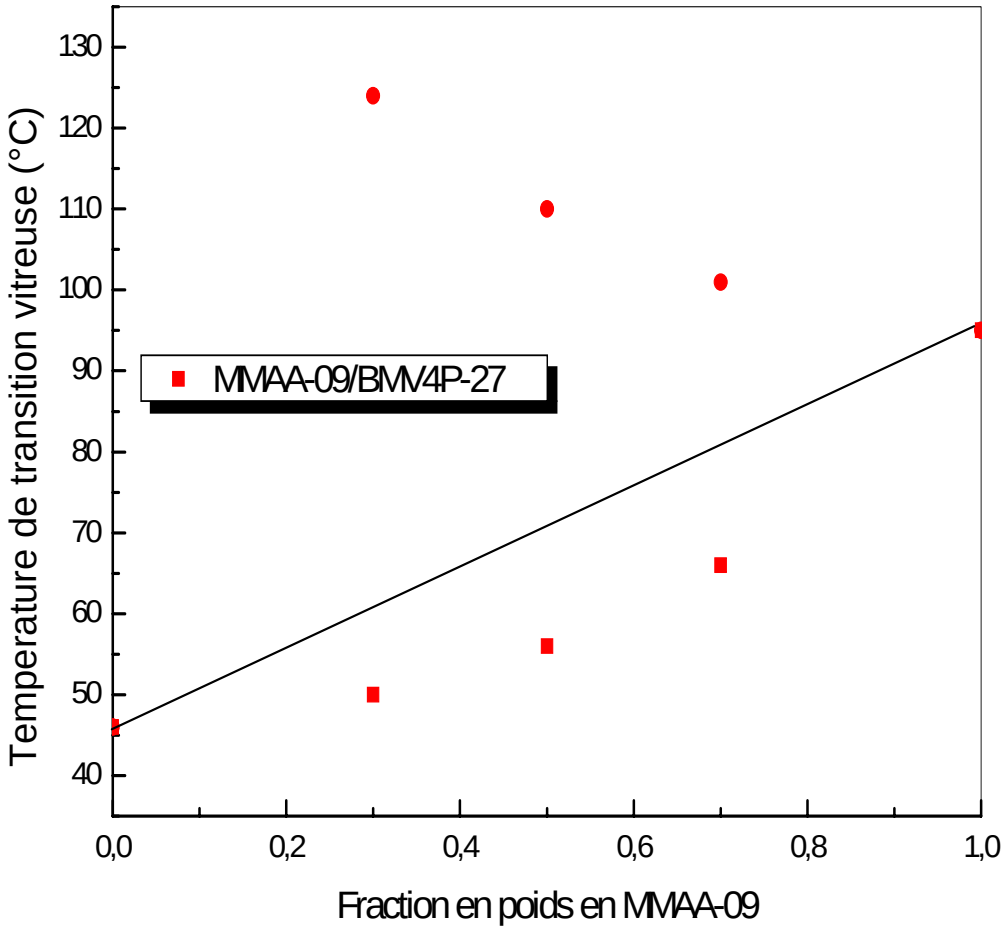


Figure (IV-4) :

Variation de la température de transition vitreuse du système MMAA-09/BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids en copolymère acide.

IV-2-2-Système MMAA-15/BMV4P-27:

L'augmentation de 9 à 15 % en mole en groupements acide acrylique au sein du copolymère MMAA donne un système MMAA-15/ BMV4P-27. Ce dernier manifeste une seule température de transition vitreuse Tg, pour chaque composition, intermédiaire entre celles des deux polymères MMAA-15 et BMV4P-27, confirmant ainsi la miscibilité de cette paire de polymères. Les thermogrammes de DSC de ce système à différents rapports sont représentés dans la (figure (IV-5)).

Les valeurs des températures de transition vitreuse de ce système sont regroupées dans le tableau (IV-4)

Tableau (IV-4) : Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-27 à différentes compositions.

MMAA-15/BMV4P-27	Tg (°C)
100/0	**106**
80/20	**96**
70/30	**93**
50/50	**90**
30/70	**61**
0/100	**46**

Le tracé des Tg en fonction de la fraction en poids en MMAA-15 (figure (IV-6)), présente une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des Tg de deux constituants purs dans la région riche en copolymère acide MMAA-15. Alors qu'une légère déviation négative en présence d'un excès en copolymère basique BMV4P-27 a été observée.

Nous remarquons également qu à partir de 50 % en poids en copolymère acide MMAA-15 dans le mélange MMAA-15/BMV4P-27, la température de transition vitreuse Tg varie peu avec la composition.

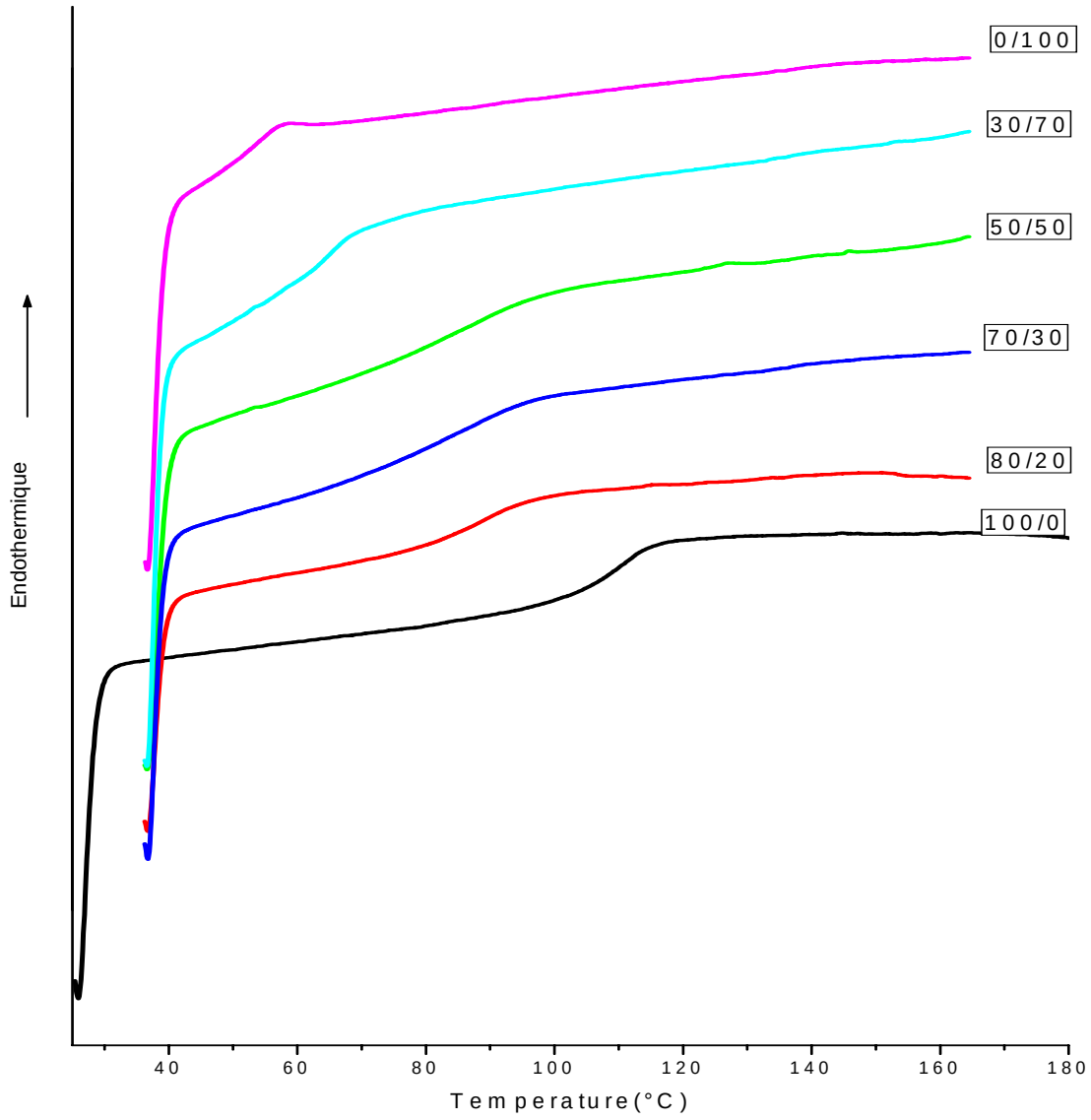


Figure (IV-5) :

Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-27 et de leurs mélanges MMAA-15/BMV4P-27 à différentes compositions.

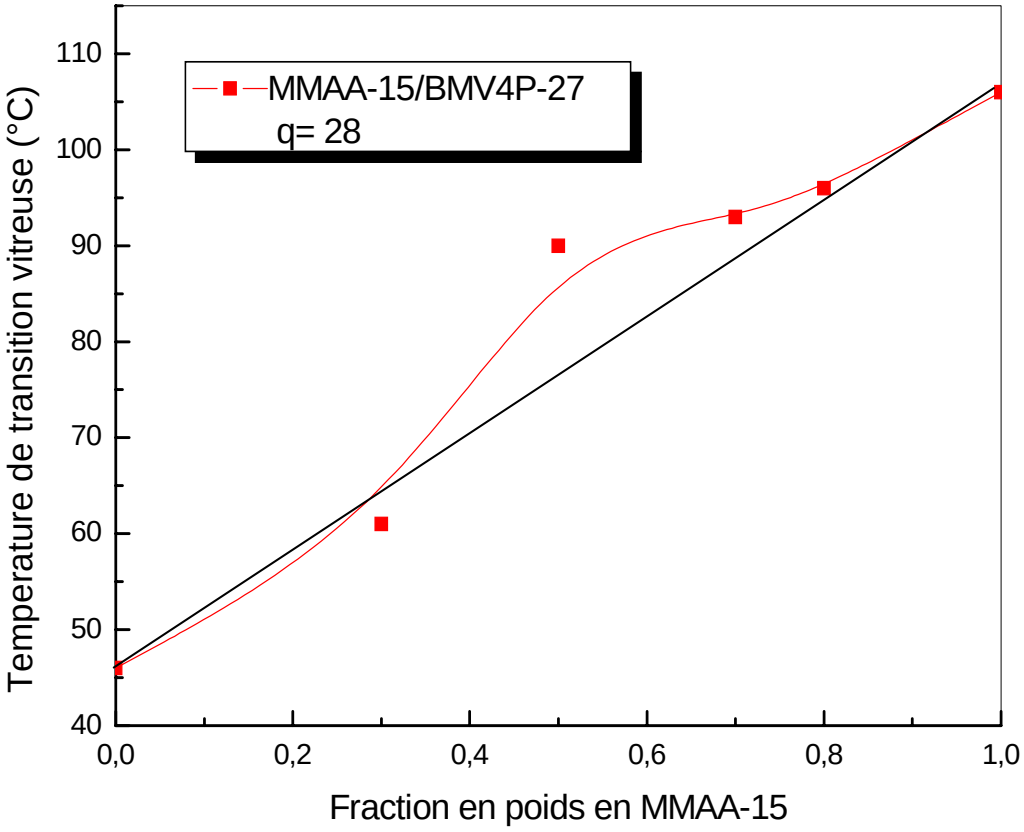


Figure (IV-6) :

Variation de la température de transition vitreuse du système MMAA-15 / BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids en copolymère acide.

L'intensité de ces interactions est déterminée à partir de la constante « q », déduite de la relation de Kwei exprimée ci-dessous**[124]**:

$$Tg_M = (W_1Tg_1 + KW_2Tg_2) / (W_1 + K W_2) + q W_1 W_2 \qquad (10)$$

Où :

T_{g1}, T_{g2}, 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 :

$$Tg_M = W_1Tg_1 + W_2Tg_2 + q W_1 W_2 \qquad (11)$$

Pour le mélange MMAA-15/ BMV4P –27 la valeur de q est égale à 28.

L'approche de Schneider et ses collaborateurs**[125-129]** a été également utilisée, pour confirmer l'existence des interactions spécifiques au sein de ce mélange. Elle est décrite par la relation suivante:

$$Tg_M - Tg_1 / (Tg_2 - Tg_1) W_{2C} = (1+K_1) – (K_1 + K_2). W_{2C} + K_2 W^2_{2C} \qquad (12)$$

Avec :

$$W_{2C} = KW_2 / W_1 + K W_2$$

et : $\mathbf{K = \rho_1 Tg_1 / \rho_2 Tg_2}$

$\mathbf{W_{2C}}$: la fraction en poids corrigée, du constituant (2) de Tg la plus élevée.

$\mathbf{W_1}$, $\mathbf{W_2}$ **:** fraction en poids des polymères (1) et (2)

$\rho_1$et ρ_2 sont les densités des polymères (1) et (2).

$\mathbf{K_1}$ **et** $\mathbf{K_2}$: constantes proportionnelles à l'intensité des interactions intra et intermoléculaires.

Dans le cas d'un système qui ne développe pas d'interactions spécifiques, $\mathbf{K_1 = K_2 = 0,}$ l'équation (12) devient:

$$\mathbf{Tg_M - Tg_1 / (Tg_2 - Tg_1)\, W_{2C} = 1} \qquad \mathbf{(13)}$$

Ainsi nous considérons que toute déviation de la courbe représentant $\mathbf{Tg_M - Tg_1 / (Tg_2 - Tg_1)\, W_{2C}}$ en fonction de la fraction corrigée $\mathbf{W_{2c}}$ du polymère de température de transition vitreuse la plus élevée, par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1 comme étant une mise en évidence de la présence d'interactions spécifiques au sein des mélanges miscibles.

Le tableau ci-dessous montre les Valeurs de $\mathbf{(Tg_M - Tg_1)/ (Tg_2 - Tg_1)\, W_{2C}}$ pour le système BMV4P-27/MMAA -15.

Tableau (IV-5): Valeurs de $\mathbf{(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1)\, W_{2C}}$ pour le système BMV4P-27/ MMAA –15.

BMV4P-27/MMAA-15	$\mathbf{W_1}$	$\mathbf{W_2}$	$\mathbf{W_{2C}}$	$\mathbf{(Tg_M - Tg_1) / (Tg_2 - Tg_1).W_{2C}}$
20/80	0.2	0.8	0.770	1.080
30/70	0.3	0.7	0,662	1.183
50/50	0.5	0.5	0,457	1.600
70/30	0.7	0.3	0,265	0.943

La figure (IV-7) illustre le tracé de $\mathbf{Tg_M - Tg_1 / (Tg_2 - Tg_1) W_{2C}}$ en fonction de la fraction corrigée $\mathbf{W_{2c}}$, du copolymère acide MMAA-15 pour le système MMAA-15/BMV4P-27. Une légère déviation négative de ce tracé a été observée par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1, en présence d'un excès en copolymère basique BMV4P-27. La plus importante déviation positive est relevée pour le rapport 1/1. Cette dernière chute pour un taux élevé en copolymère acide.

Schneider a amélioré sa théorie en calculant (△Tg) qui représente la différence entre les températures de transition vitreuses du mélange et celle exprimée par la relation de FOX.

$$\mathbf{\Delta Tg = Tg_M - Tg_{Fox}} \qquad \mathbf{(14)}$$

Avec :

$\mathbf{Tg_M}$ **:** température de transition vitreuse du mélange**.**

$$\mathbf{Tg_{Fox} = Tg_1 .Tg_2 / (W_1 Tg_2 + W_2 Tg_1)} \qquad \mathbf{(15)}$$

$\mathbf{\Delta}$ **Tg** s'exprime également en fonction des constantes K_1 et K_2 de la manière suivante :

$$\mathbf{\Delta Tg = (Tg_2 - Tg_1) . [K_1 W_{2C} - (K_1 + K_2) W_{2C}^2 + K_2 W_{2C}^3]} \qquad \mathbf{(16)}$$

Le tableau (IV-6) récapitule les valeurs de Tg_M expérimentales, celles calculées à partir de la relation de FOX ainsi que celles de leurs différences pour le système MMAA-15/ BMV4P-27.

Le tableau (IV-6) : Valeurs de $\mathbf{Tg_M}$ expérimentales, théoriques et de leur différence du système MMAA-15/ BMV4P-27.

MMAA-15/BMV4P-27	Tg_M (K)	Tg_{Fox}	Δ Tg	W_{2C}
80/20	369	365.25	3.74	0.770
70/30	366	358.75	7.25	0,662
50/50	363	346.42	16.58	0,457
30/70	334	334.90	0.90	0,265

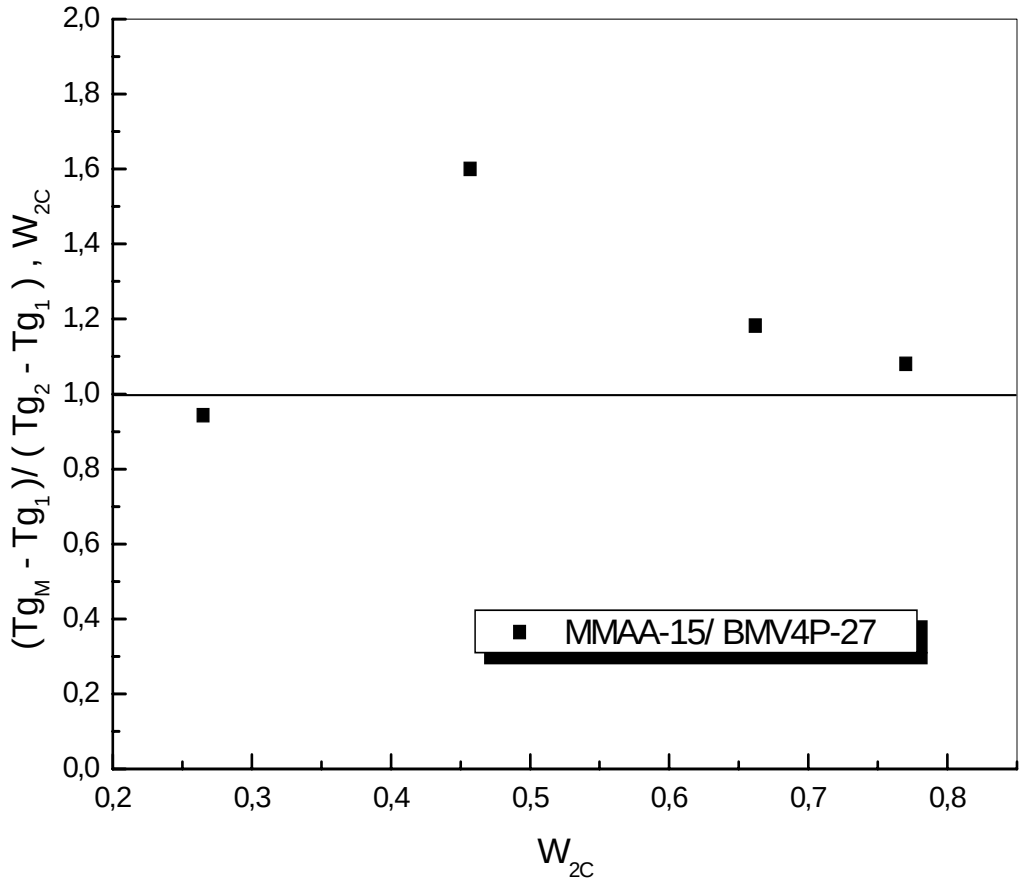


Figure (IV-7) :

Variation de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1)\ W_{2C}$ du système MMAA-15 / BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15.

La figure (IV-8) représente la variation de ΔTg en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} en copolymère acide MMAA-15. Une déviation positive a été relevée pour les différentes compositions, en effet le rapport 1/1 marque la plus grande valeur de Δ Tg pour ce système. Ceci explique que le maximum d'interactions a lieu quand 50% du copolymère basique BM4VP-27 sont mélangés à 50% du copolymère acide MMAA-15.

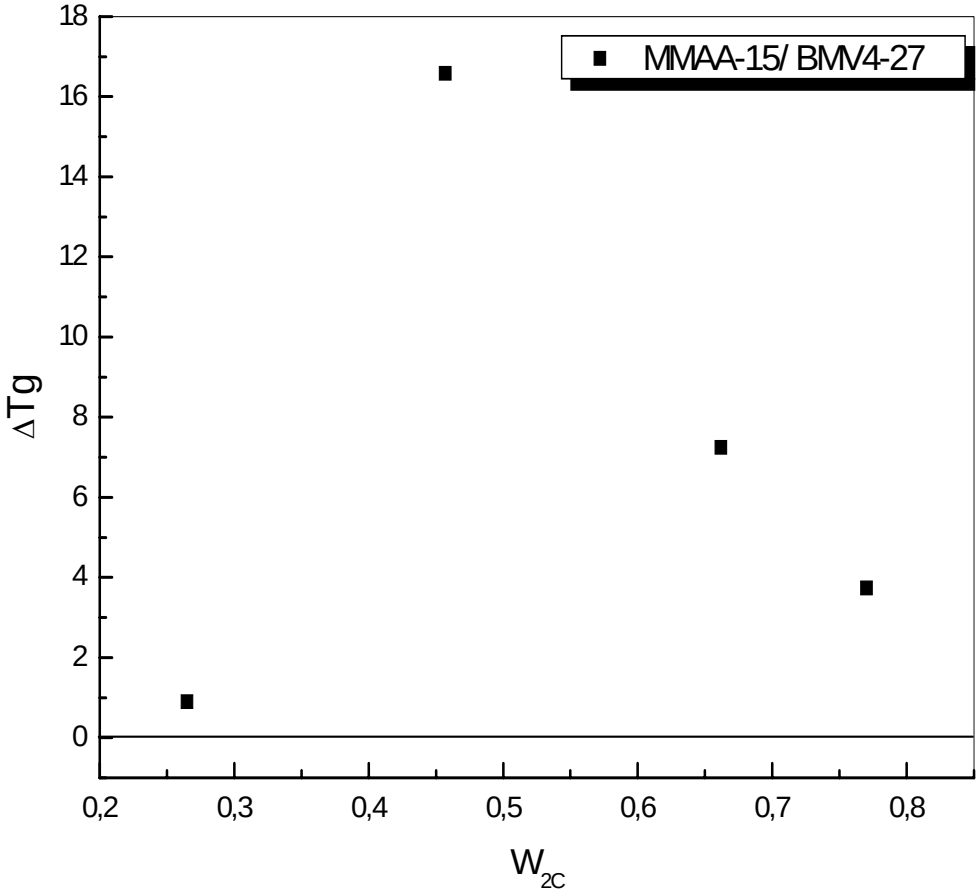


Figure (IV-8) :

Variation de Δ Tg du système MMAA-15/ BMV4P-27 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA -15.

IV-2-3-Système MMAA-15/ BMV4P-45 :

Le système MMAA-15/BMVP-45 de différents rapports, présente une seule température de transition vitreuse pour chaque composition, intermédiaire entre celles des deux polymères, confirmant ainsi la miscibilité de cette paire.
Les thermogrammes de ce système sont représentés dans la figure (IV-9).
Les valeurs des températures de transition vitreuses sont regroupées dans le tableau (IV-7)

Tableau (IV-7) : Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-45 à différentes compositions.

MMAA-15/BMV4P-45	Tg (°C)
100/0	**106**
80/20	**97**
60/40	**96**
50/50	**94**
40/60	**80**
0/100	**52**

La figure (IV-10) illustre la variation de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction de la fraction en poids en copolymère acide MMAA-15. Le tracé Tg- composition présente une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des Tg des deux constituants purs en toutes compositions. Ceci mis en évidence l'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les groupements acides acryliques du MMAA-15 et les groupements pyridines ou/et esters du BMV4P-45.
Le passage du copolymère BMV4P-27 au copolymère BMV4P-45 montre bien que la Tg varie de la même façon dans la région riche en copolymère acide MMAA-15 où un plateau de température de transition vitreuse (Tg) est observé pour des compositions supérieures ou égales à 50% en poids en copolymère MMAA-15. Ceci indique la formation d'un nouveau matériau qui est de plus en plus stable en présence d'un copolymère riche en 4-vinyl pyridine.

Figure (IV-9) :

Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-45 et de leurs mélanges MMAA-15/BMV4P-45 à différentes compositions.

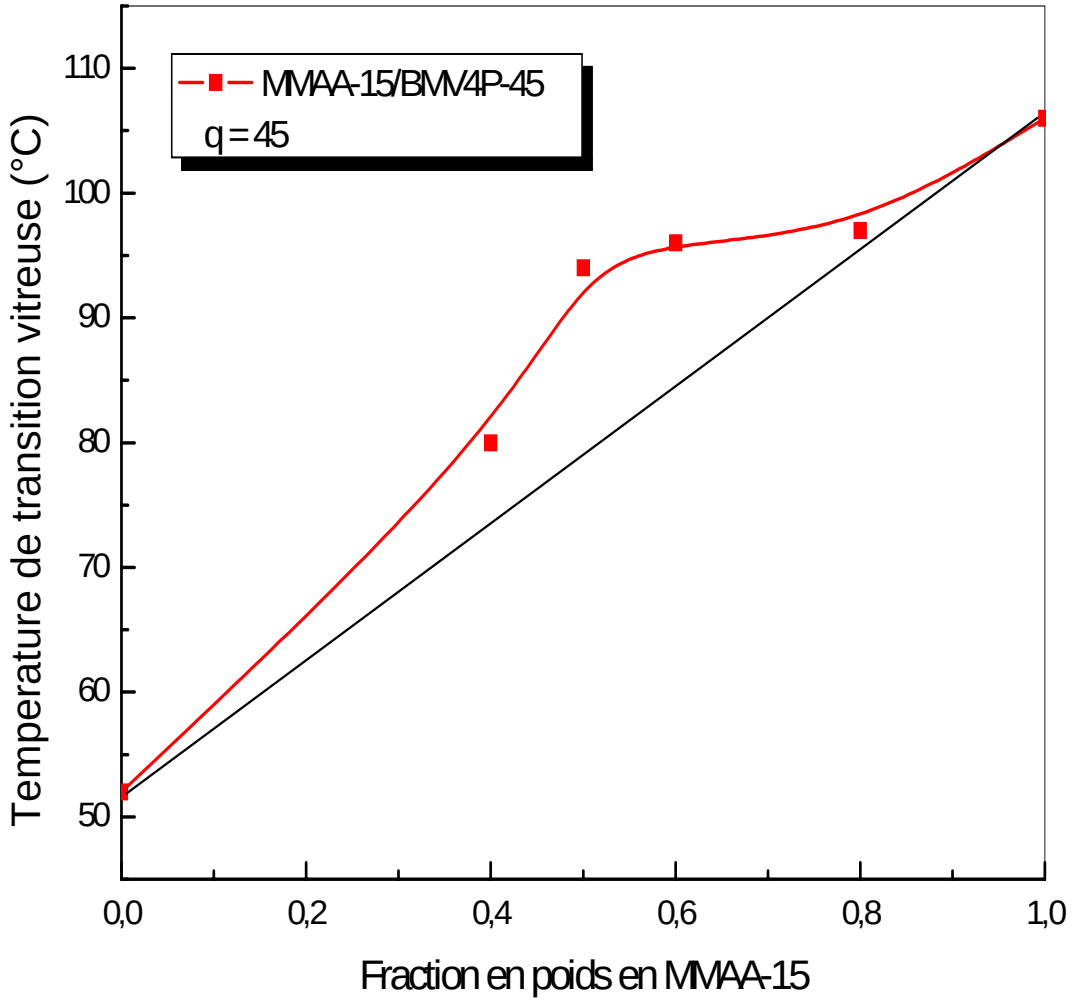


Figure (IV-10) :

Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en copolymère acide du système MMAA-15/BMV4P-45.

Les interactions spécifiques entre les chaînes polymèriques de nature différente à l'origine de la miscibilité du système MMAA-15/BMV4P-45 ont été quantifiées par la constante de Kwei q. Elle est égale à 45.

Nous remarquons que cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le système MMAA-15/BMV4P-27 où q=28, montrant que l'augmentation du taux en comonomère 4-vinyl pyridine de 27% à 45% en mole au sein du BMV4P a contribué à la formation d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène plus denses dans le système MMAA-15/ BMV4P-45.

Les différentes interactions existant au sein du mélange MMAA-15/ BMV4P-45 ont été également confirmées par la méthode de Schneider.

Le tableau (IV-8) résume les valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ pour le système BMV4P-45 /MMAA -15.

Tableau (IV-8): Valeurs de $\mathbf{(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}}$ pour le système **BMV4P-45/ MMAA –15.**

BMV4P-45/MMAA-15	$\mathbf{W_1}$	$\mathbf{W_2}$	$\mathbf{W_{2C}}$	$\mathbf{(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1).W_{2C}}$
20/80	0.2	0.8	0.774	1.076
40/60	0.4	0.6	0.562	1.449
50/50	0.5	0.5	0.461	1.687
60/40	0.6	0.4	0.363	1.428

L'application de cette théorie a montré une déviation positive du tracé de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ en fonction de W_{2C}. La plus importante déviation par rapport à la droite d'ordonnée à l'origine égale à 1 a été observée pour un rapport acide/base égale à 1/1. Par contre la valeur de la grandeur $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1).W_{2C}$ est très proche de 1 en présence d'un excès du copolymère acide. Ceci est du aux autoassociations acide-acide (dimerique) susceptibles de se former au détriment des interassociations acide-base (voir figure (IV-11)).

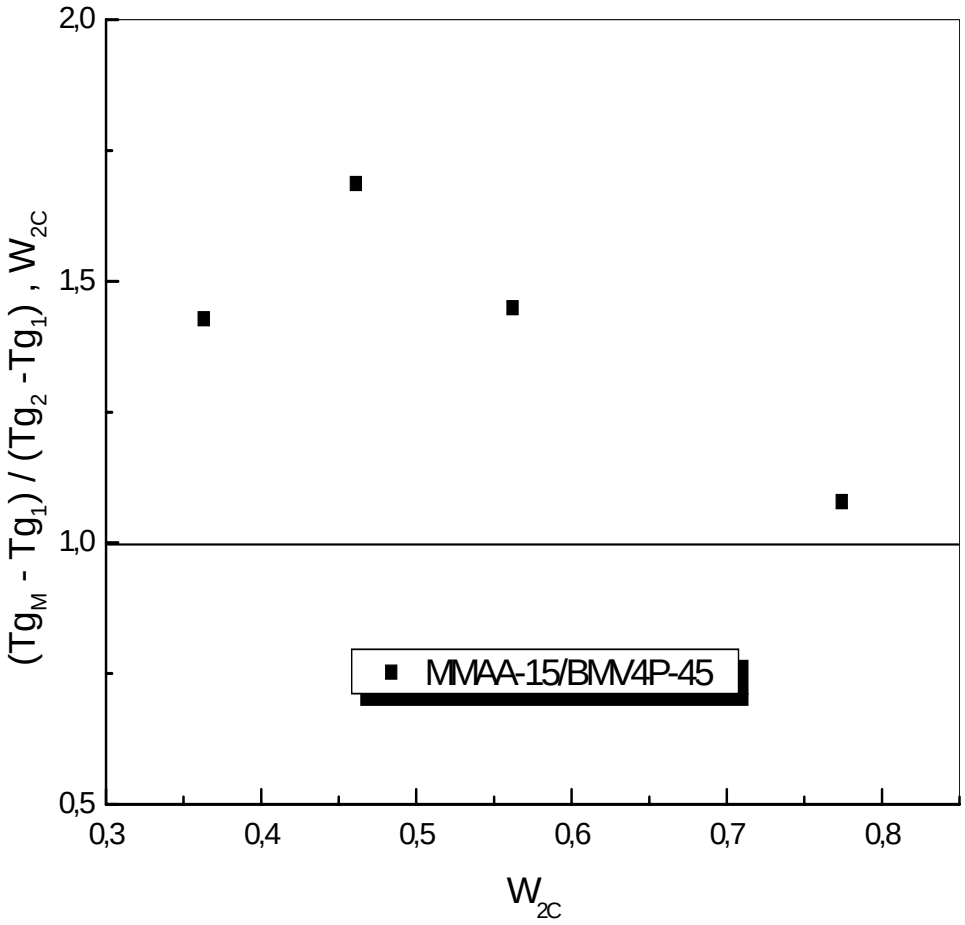


Figure (IV-11) :

Variation de $(Tg_M - Tg_1)/ (Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15 du système MMAA-15 / BMV4P-45.

Nous notons par ailleurs, que la méthode de Schneider donne une déviation positive plus importante avec le copolymère BM4VP-45 comparé au système contenant le copolymère BMV4P-27, ceci est en bon accord avec la méthode de Kwei qui prédit des interactions beaucoup plus fortes dans le système MMAA-15/BMV4P-45 (q =45) que dans le système MMAA-15/BMV4P-27 (q = 28).

Le tableau (IV-9) récapitule les valeurs de Tg_M expérimentales, celles calculées à partir de la relation de Fox ainsi que celles de leurs différences pour le système MMAA-15/ BMV4P-45.

Le tableau (IV-9) : Valeurs de $\mathbf{Tg_M}$ expérimentales, théorique et de leur différence du système BMV4P-45/ MMAA-15.

BMV4P-45 /MMAA-15	Tg_M (K)	Tg_{Fox}	Δ Tg	W_{2C}
20/80	370	366.81	3.19	0.774
40/60	369	355.38	13.62	0.562
50/50	367	349.93	17.07	0.461
60/40	353	344.64	8.36	0.363

La figure (IV-12) représente la variation de Δ Tg du système MMAA-15 / BMV4P-45 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15, une déviation positive a été relevée en toutes compositions. Ceci confirme la présence d'interactions acide-base de type liaison hydrogène dans ce mélange.

Nous remarquons que la déviation positive la plus importante dans le tracé de ΔTg en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15 a lieu à la composition 50/50 W_{2C} (W_{2C} = 0.461). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de Schneider.

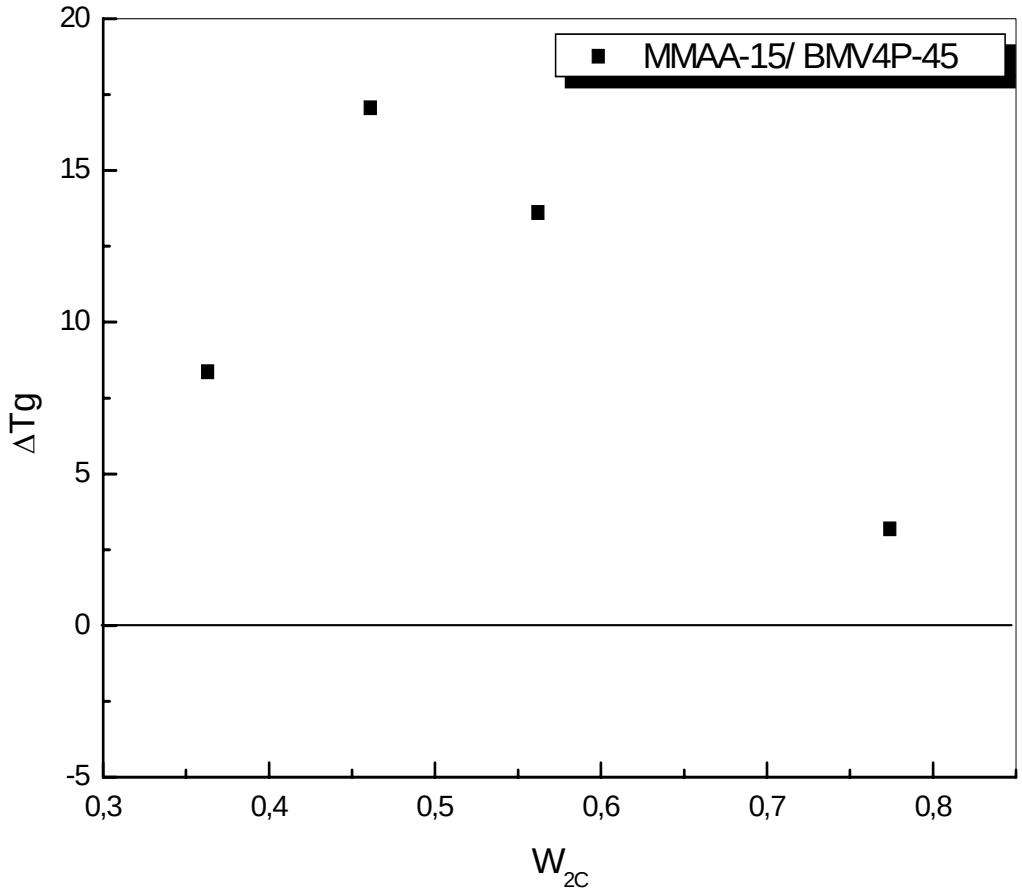


Figure (IV-12) :

Variation de Δ Tg du système MMAA-15/BMV4P-45 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA -15.

IV-2-4-Système MMAA-15/ BMV4P-70 :

Les thermogrammes de (DSC) des films des polymères MMAA-15, BMV4P-70 et leurs mélanges à différentes compositions ont manifesté une seule température de transition vitreuse supérieure à celle des constituants purs, induisant ainsi la complexation interpolymères de ce système figure (IV-13).
Les valeurs des températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-70 sont regroupées dans le tableau (IV-10).

Tableau (IV-10) : Températures de transition vitreuses du mélange MMAA-15/ BMV4P-70 à différentes compositions.

MMAA-15/BMV4P-70	Tg (°C)
100/0	106
70/30	114
50/50	112
30/70	95
0/100	60

Une forte déviation positive du tracé de la variation de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction de la fraction en poids en copolymère acide MMAA-15 a été observée (figure (IV-14)). Ce système a donné lieu à une déviation positive en toute composition dont la plus importante a lieu en présence d'un excès en copolymère acide MMAA-15. Ce phénomène traduit la présence de fortes interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les chaînes polymèriques de nature différente. Celles-ci sont quantifiées par la constante de KWEI q qui est égale à 113.
En effet, les fortes interactions attractives intermoléculaires entraînent une réduction de la flexibilité des chaînes macromoléculaire, ce qui diminue par conséquent le volume libre et provoque une élévation de la température de transition vitreuse. Ceci explique la déviation positive des Tg.

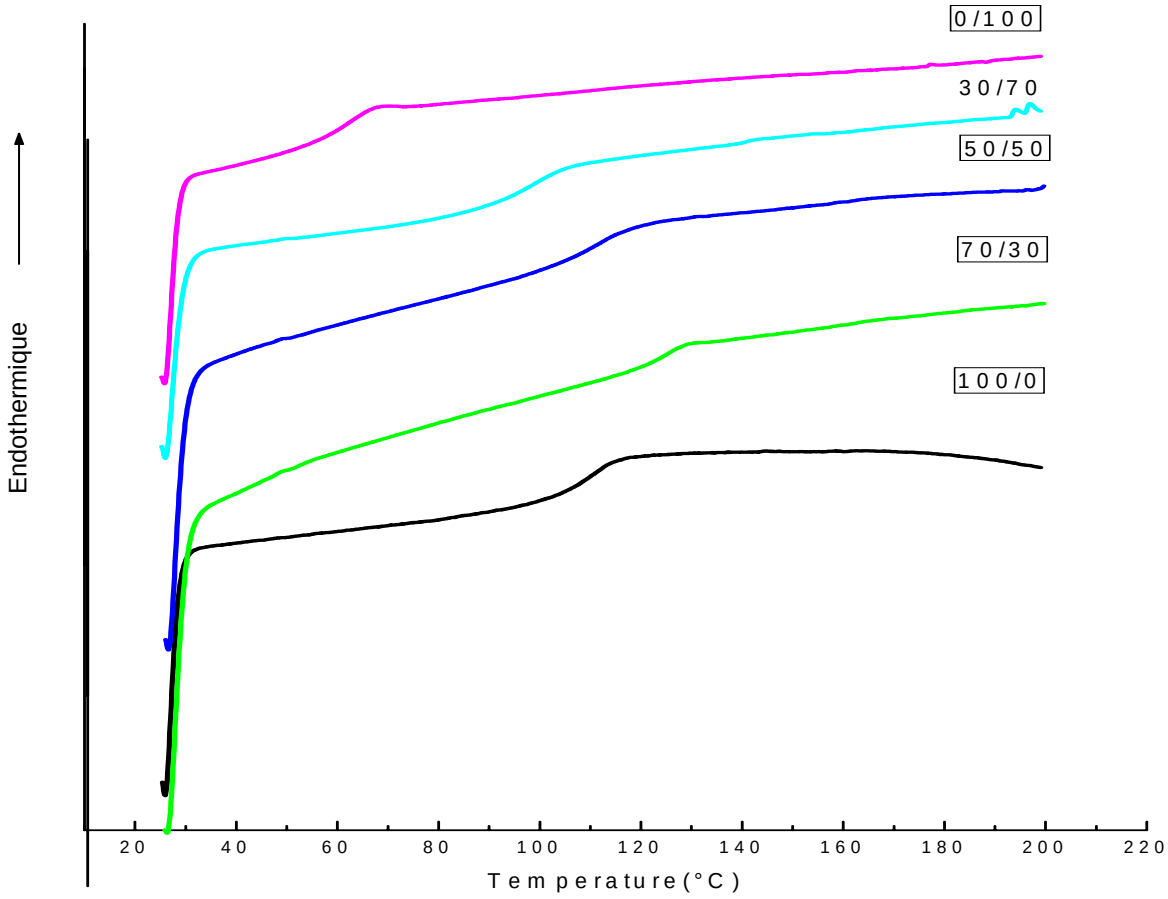


Figure (IV- 13) :

Thermogrammes de DSC du MMAA-15, BMV4P-70 et de leurs mélanges MMAA-15/BMV4P-70 à différentes compositions.

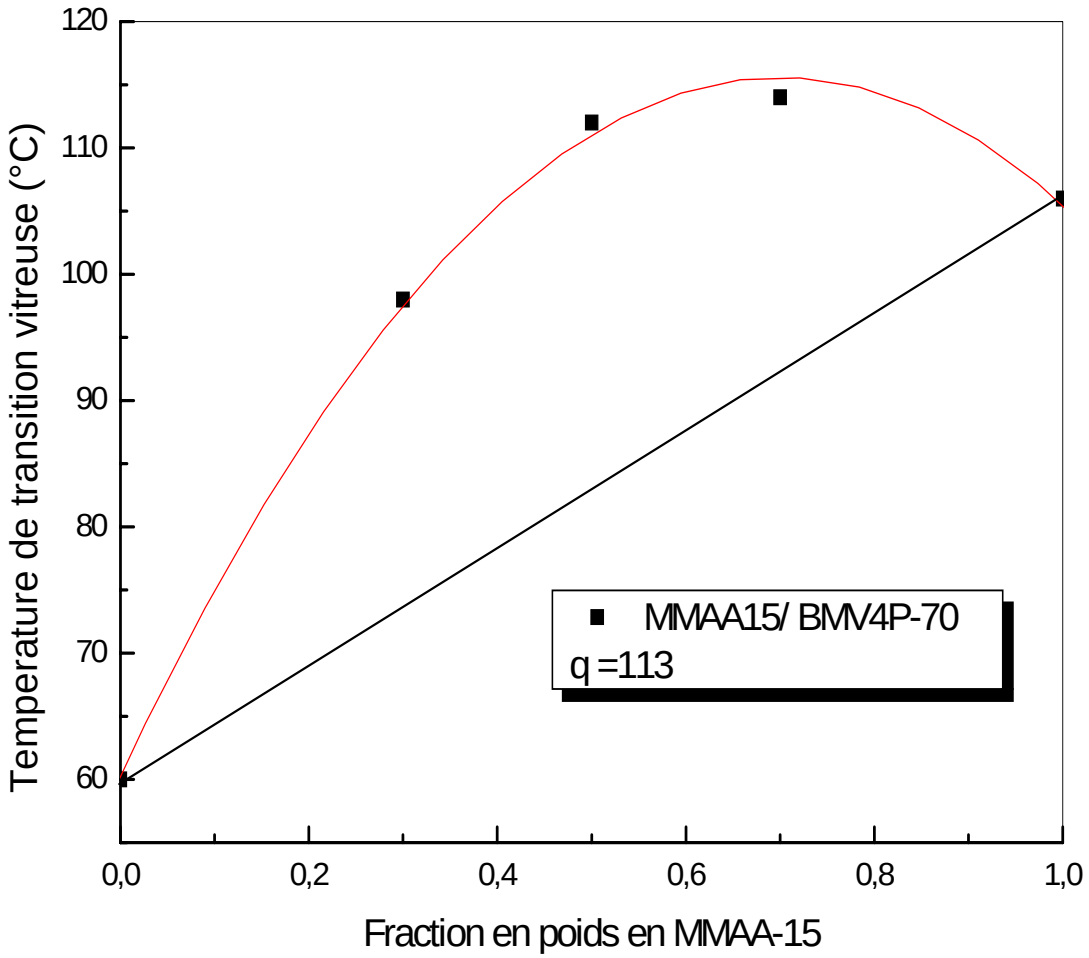


Figure (IV-14) :

Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en copolymère acide du système MMAA-15 / BMV4P-70.

La théorie de Schneider a également été utilisée pour le système MMAA-15/ BMV4P-70. le tableau (IV-11) regroupe les valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$.

Tableau (IV-11): Valeurs de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ pour le système **BMV4P-70 /MMAA -15.**

BMV4P-70/MMAA-15	W_1	W_2	W_{2C}	$(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1).W_{2C}$
30/70	0.3	0.7	0.672	1.746
50/50	0.5	0.5	0.467	2.420
70/30	0.7	0.3	0.273	2.787

Les fortes interactions existant au sein du MMAA-15/BMV4P-70 ont été également confirmées par l'approche de Schneider où une déviation positive du tracé de $(Tg_M - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1).W_{2C}$ en fonction de W_{2C} a été observée par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1(voir figure(IV-15)).

Le tableau (IV-12) résume les valeurs de Tg_M , Tg_{Fox} théoriques et de leurs différences Δ Tg pour le système MMAA-15/ BMV4P-70.

Le tableau (IV-12) : Valeurs de Tg_M expérimentales, théorique et de leur différence du système MMAA-15/ BMV4P-70.

BMV4P-70/ MMAA-15	Tg_M (K)	Tg_{Fox}	Δ Tg	W_{2C}
30/70	**387**	**363.91**	**23.03**	**0.672**
50/50	**385**	**354.51**	**30.49**	**0.467**
70/30	**368**	**345.58**	**22.42**	**0.273**

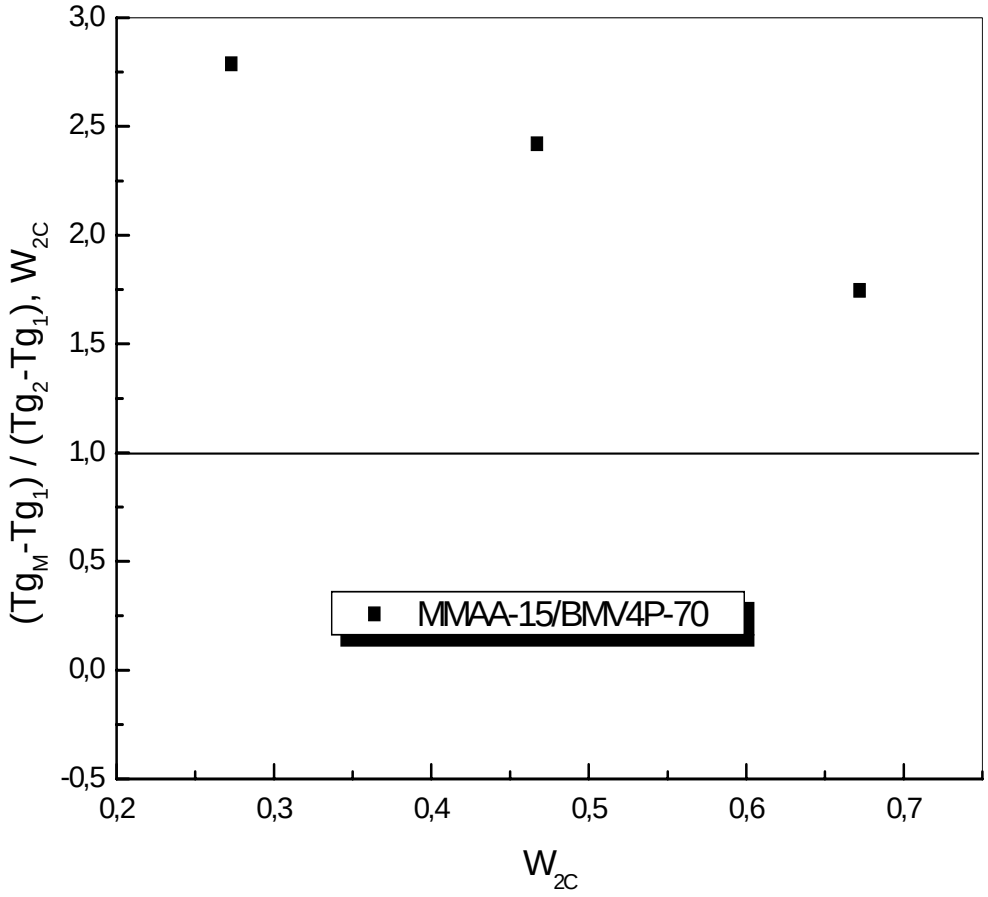


Figure (IV-15) :

Variation de$(Tg_M - Tg_1)/ (Tg_2 - Tg_1) W_{2C}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA-15 du système MMAA-15 / BMV4P-70.

Une forte déviation positive du tracé de **Δ Tg** en fonction de la fraction en poids corrigées $\mathbf{W_{2C}}$ a été également relevée confirmant ainsi la force des interactions acide-base existant au sein du système MMAA-15/ BMV4P-70. Celles-ci sont à l'origine de la formation de complexe interpolymère en solution figure (IV-16).

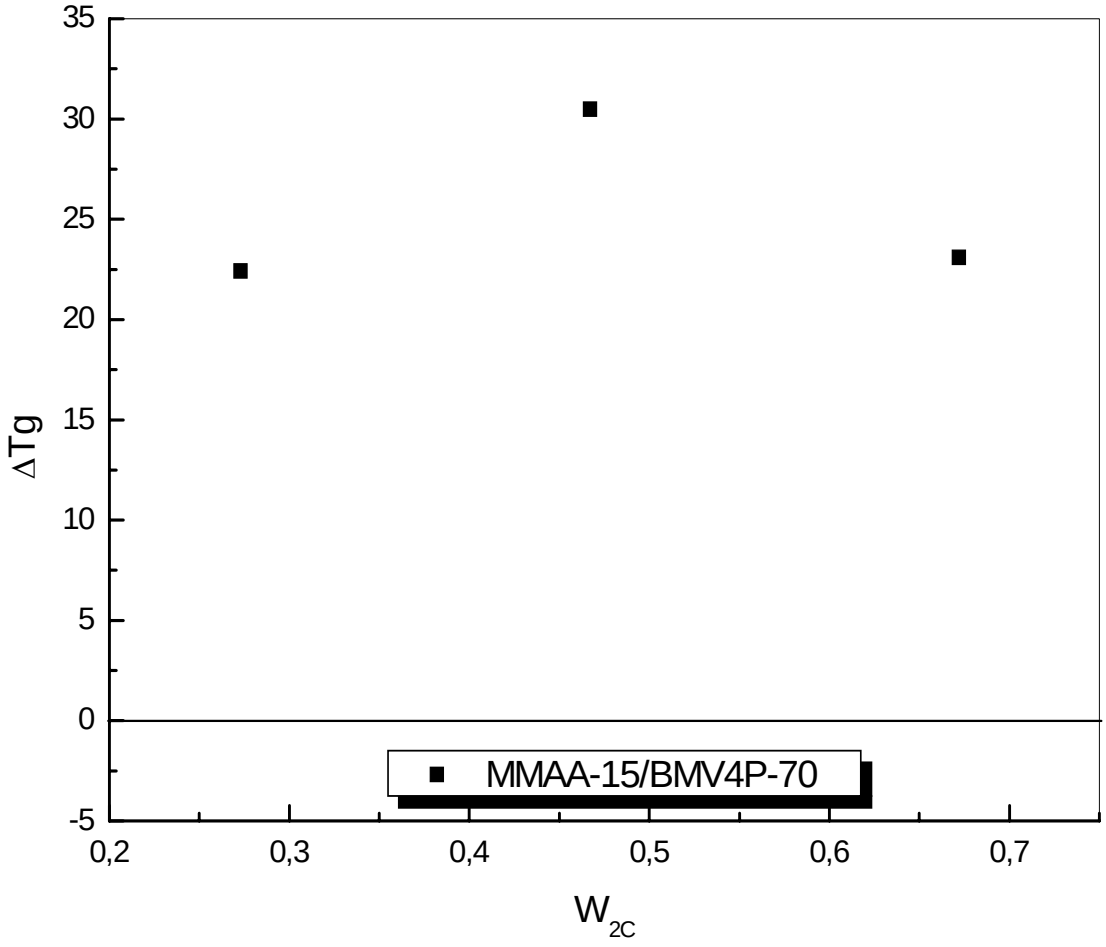


Figure (IV-16) :

Variation de Δ Tg du système MMAA-15/ BMV4P-70 en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2C} du MMAA -15.

Il nous est donc possible de comparer les résultats obtenus par DSC pour les systèmes MMAA-15/BMV4P-27, MMAA-15/BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70 par le classement des forces des interactions développées entre le polymère acide et le polymère basique en se basant sur les valeurs de la constante de Kwei.

La figure (IV-17) illustre la variation du paramètre « q » obtenu par lissage des courbes Tg-composition en fonction du taux en comonomère basique BMV4P.

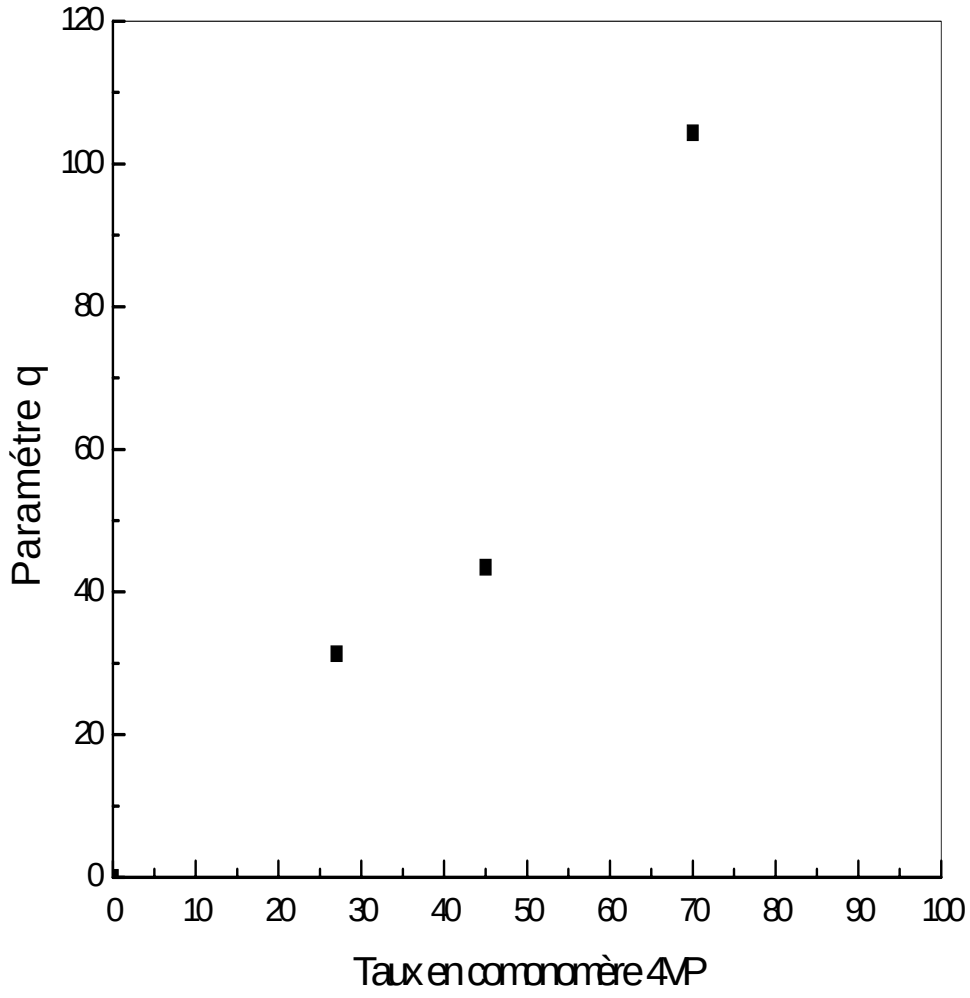
Nous remarquons que la valeur du paramètre « q » évolue avec l'augmentation du taux en groupements fonctionnels 4-vinyl pyridine (27,45 et 70 % en moles). En effet, l'augmentation de la densité des groupements fonctionnels entraîne le développement d'interactions spécifiques plus intenses entre le copolymère donneur de proton MMAA et le copolymère accepteur de proton BMV4P.

Un travail antérieur effectué dans notre laboratoire, a montré que le système MMAA-22/ BMV4P-26 est miscible **[36]**. Ce dernier développe des interactions spécifiques de type liaison hydrogène. Celles-ci ont été quantifiées par la constante de Kwei dont la valeur est égale à 95.42.

La comparaison du système MMAA-22/ BMV4P-27 avec le MMAA-15/ BMV4P-70, montre qu'il existe pratiquement autant de groupements acides que de groupements basiques dans le premier système. Par contre le rapport acide-base est de 15/70 pour le second. Celui-ci contient moins de groupements acides et développe de plus fortes interactions spécifiques car le nombre d'autoassociations est réduit. L'introduction d'un taux élevé en copolymère BMV4P-70 augmente la densité en groupements pyridine et par conséquent favorise les interassociations intermoléculaires acide-base au détriment des autoassociations acide-acide.

Le système MMAA-22/ BMV4P-27 manifeste une valeur de la constante « q » supérieure à celle calculée pour les binaires MMAA-15/BMV4P-27. Pour un même copolymère basique, l'interaction est plus importante avec le système contenant le copolymère qui posséde le plus de groupements acides (22% en acide acrylique).

Nous constatons également que l'interaction pour le rapport acide/base (15/45) est moins importante comparée à celle du système du rapport de 22/27. Cela est probablement du au fait que la densité en groupements acide (15%en mole en AA) n'est pas suffisante pour induire une interaction intermoléculaire plus intense.



Figure(IV-17) :

Variation du paramètre « q » en fonction du taux en comonomère basique V4P.

L'étude par DSC est un moyen d'étudier le comportement des copolymères lors du mélange.

- Le système MMAA-09/BMV4P-27 a donné lieu à une miscibilité partielle.
- L'augmentation du taux de 09% en mole à 15% en mole d'acide acrylique au sein du copolymère MMAA donne des mélanges miscibles avec les copolymères BMV4P-27 et BMV4P-45, et un complexe interpolymeriques avec le copolymère basique BMV4P-70.

La force des interactions a été mesurée par la constante de Kwei qui se présente dans l'ordre suivant :

q (MMAA-15/ BMV4P-27) < q (MMAA-15/ BMV4P-45) < q (MMAA-15/ BMV4P-70).

Les résultats de ces études ont montré que :

- L'augmentation du taux en comonomère basique au sein du mélange met en compétition les interactions autoassociatives (acide- acide) et les interassociatives acide-pyridine.
- De même, le taux d'acide acrylique au sein du copolymère MMAA a un effet considérable sur la force des interactions intermoléculaires.
- L'observation d'un plateau de température de transition vitreuse (Tg) pour des compositions supérieures ou égale à 50% au sein des mélanges MMAA-15/ BMV4P-27, MMAA-15/ BMV4P-45 et MMAA-15/ BMV4P-70 indique la formation d'un nouveau matériau qui est de plus en plus stable pour le mélange contenant le copolymère le plus basique BMV4P-70.

Etude des interactions spécifiques par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier est l'une des techniques les mieux adaptées dans l'identification et l'analyse des polymères et de leurs mélanges, puisqu'elle permet de mettre en évidence et de quantifier les interactions de tous types :acide-acide, acide-base, acide-amide**[130-138]**.

Des études qualitatives et quantitatives des mélanges binaires MMAA/BM4VP ont été menées par cette technique afin de prévoir l'immiscibilité ou la miscibilité de ces systèmes par une simple comparaison entre les spectres des constituants purs et de leurs mélanges.

D'après les spectres FTIR et la structure chimique de ces polymères, nous avons identifié trois domaines d'étude.

Le premier domaine :1630 –1580 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations de la pyridine, pour les mélanges contenant le copolymère BM4VP .

Le deuxième domaine: 1790-1650 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des carbonyles.

Le troisième domaine: 3600-2200 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des hydroxyles.

V-I-Le poly(méthacrylate de méthyle -co-acide acrylique) :

L'examen du spectre FTIR du poly (méthacrylate de méthyle -co- acide acrylique) (MMAA) révèle l'existence de plusieurs groupements fonctionnels dans sa structure chimique, capables de former des liaisons hydrogène :

- des groupements carbonyles du méthacrylate de méthyle accepteurs de protons.
- des groupements carboxyliques de l'acide acrylique connus comme étant des donneurs et accepteurs de protons.

Ces différents groupements développent des interactions inter et intrachaines au sein du MMAA, elles sont représentées dans les schémas (V-(1-4)).

Les différentes interactions susceptibles de se développer au sein du copolymère MMAA.

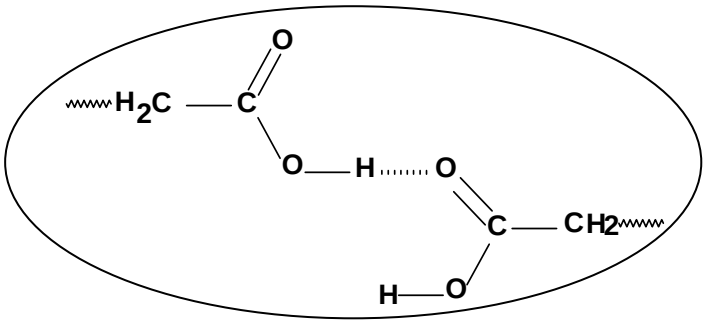


Schéma V-1 :

Structure caractéristique des acides carboxyliques associés et libérés.

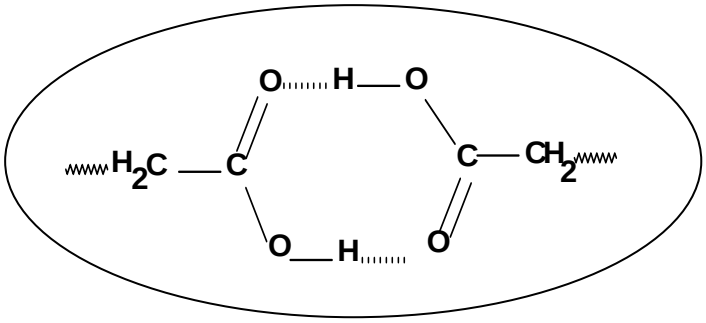


Schéma V-2 :

Structure attribuée au Dimériques inter et intrachaines.

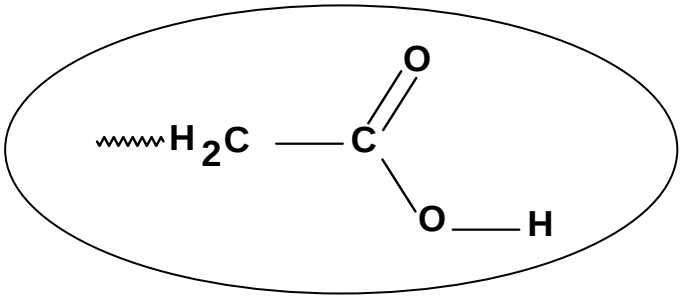


Schéma V-3 :

Structure caractéristique des groupements carboxyliques libres (non associés).

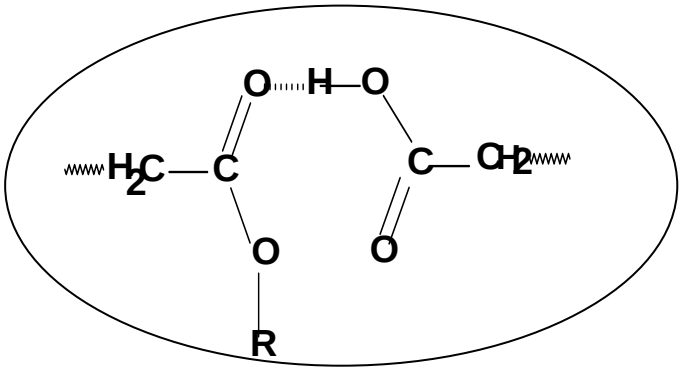


Schéma V-4 :

Structure des interactions acide-ester inter et intrachaines au sein du copolymère MMAA .

V-1-1- Dans la région 1790-1650 cm^{-1} :

l'introduction d'un taux de 9 % en mole en acide acrylique dans le poly (méthacrylate de méthyle) donne lieu à un copolymère acide donneur de protons MMAA-09 qui est caractérisé par une bande à 1731 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongations des groupements carbonyles de l'ester libre et la formation d'une interaction acide-acide (dimèrique) observée autour de 1703 cm^{-1} qui se recouvre avec celle des interactions acide-ester (voir figure (V-1)) **[55, 139-144]**.

Avec l'augmentation du taux d'acide acrylique de 9% à 15 % en mole qui donne un copolymère MMAA-15 d'un caractère plus acide, on observe un élargissement de la bande des vibrations d'élongations des groupements carbonyles et une intensification de l'épaulement aux alentours de 1703 cm^{-1}**[41, 93, 141, 145-148]**.

Les spectres de soustraction du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) de ceux des copolymères MMAA-15 et MMAA-09, dans le domaine des carbonylés (1790-1650), illustrés dans les figures (V-(2-3)) permettent de mettre en évidence la présence de la bande caractéristique des groupements acides monomériques au sein des copolymères **[41, 149-150]**. Celle ci qui n'apparaît pas dans les spectres globaux des copolymères MMAA-15 et MMAA-09 est plus importante dans le copolymère MMAA-15.

Il est à noter également que la bande caractéristique des interactions acide-acide est plus prédominante que celle des monomériques dans les deux copolymères**[145-146, 148-150]**. En effet, les groupements carboxyliques au sein des copolymères acides ont en général tendance à s'autoassocier sous la forme dimèrique inter et intrachaines défavorisant ainsi la forme monomèrique libre des groupements carboxyliques.

Une tentative de déconvolution dans ce domaine nous a permis d'identifier les différentes interactions susceptibles de se développer au sein des deux copolymères acides. Celles ci sont mises en évidence par trois bandes élémentaires :

- La première bande centrée à 1703 cm^{-1} correspond aux interactions acide-acide (carboxylique- carboxylique) et acide-ester.

- Le deuxième pic décrit la bande de l'ester libre. Elle est centrée à 1731 cm^{-1}.

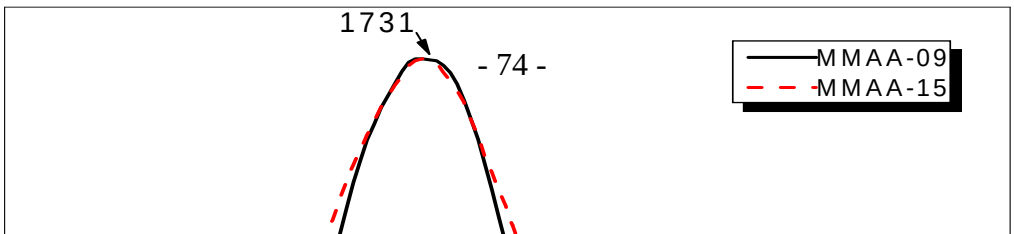
- Un pic à 1748 cm^{-1} caractéristique de la vibration des carboxyliques monomèriques du copolymère MMAA-15.

La figure (V-4) illustrant les spectres de la déconvolution du copolymère MMAA-15, confirme également que la bande caractéristique des interactions acide-acide et acide-ester est plus importante que celle des carboxyliques monomériques.

Le tableau (V-1) regroupe les nombres d'ondes, les largeurs à la mi hauteur et les surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du MMAA-09 et MMAA-15.

Tableau (V-1) : Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du MMAA-09 et MMAA-15.

	Nombre d'onde (cm^{-1})	**Largeur à la mi hauteur (cm^{-1})**	**Surface relative (%)**
MMAA-09	1703 1731 1742	30 26 20	20 72 8
MMAA-15	1703 1731 1748	30 26 20	22 65 13



Figure(V-1) :

Spectres FTIR des copolymères MMAA dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

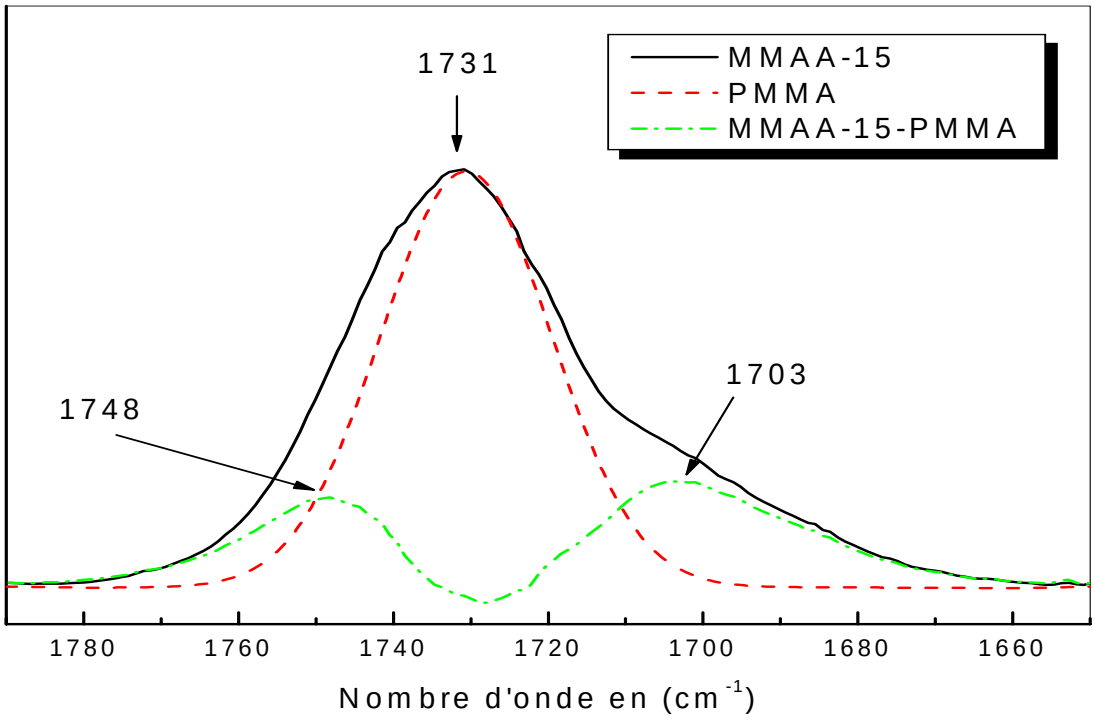


Figure (V-2) :

Spectres FTIR du PMMA , MMAA-15 et de leur différence dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

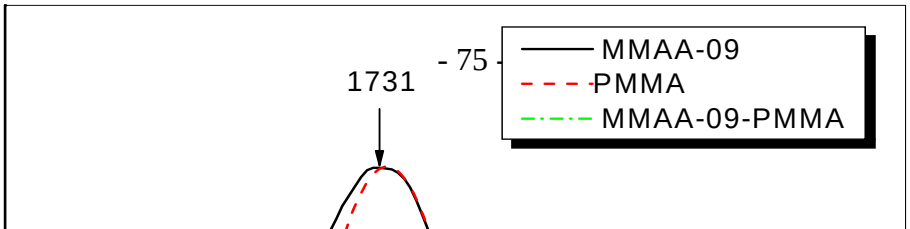


Figure (V-3) :

Spectres FTIR du PMMA , MMAA-09 et de leur différence dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

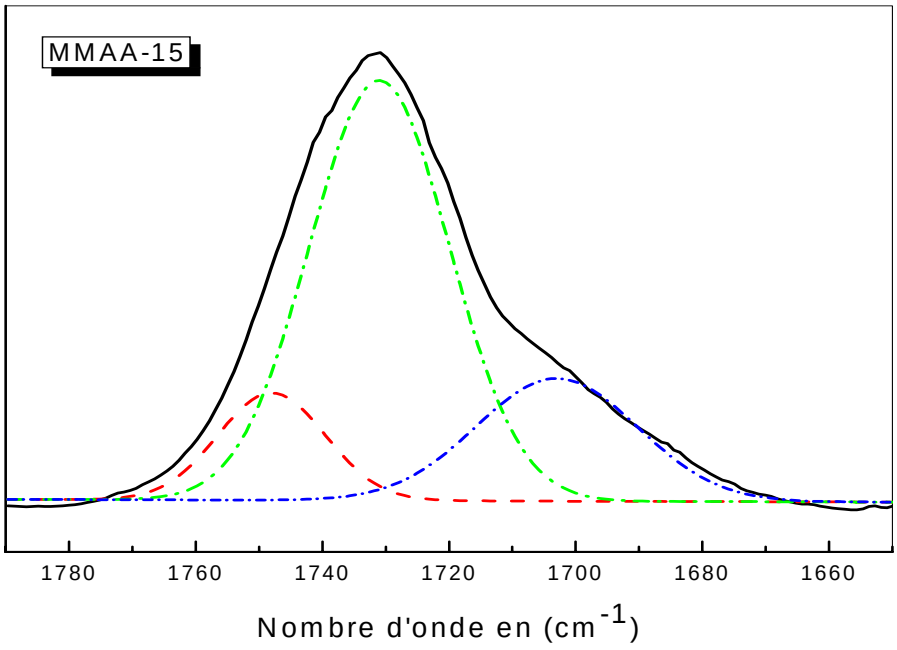
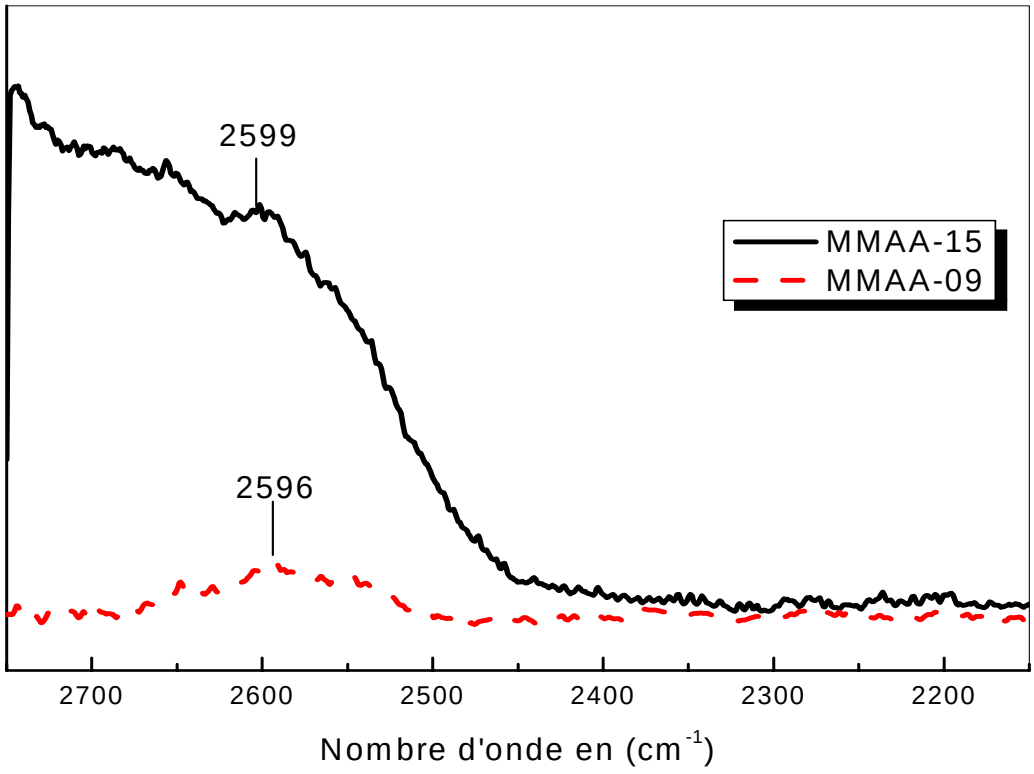


Figure (V-4) :

Déconvolution du spectre FTIR du MMAA-15 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1})

V-I-2-Dans la région 2750-2150cm^{-1} ;

Les spectres FTIR des copolymères MMAA présentent une bande satellite de faible amplitude dans la région de 2750-2500 cm^{-1}. Cette bande se situe aux alentours de 2600 cm^{-1}. Celle-ci est attribuée aux acides dimèriques. Elle est apparente qualitativement dans le copolymère MMAA-09 (figure (V-5)) et devient de plus en plus importante dans le copolymère MMAA-15 qui a un caractère plus acide montrant ainsi que les interactions acide-acide sont plus nombreuses et plus intenses.



Figure(V-5) :

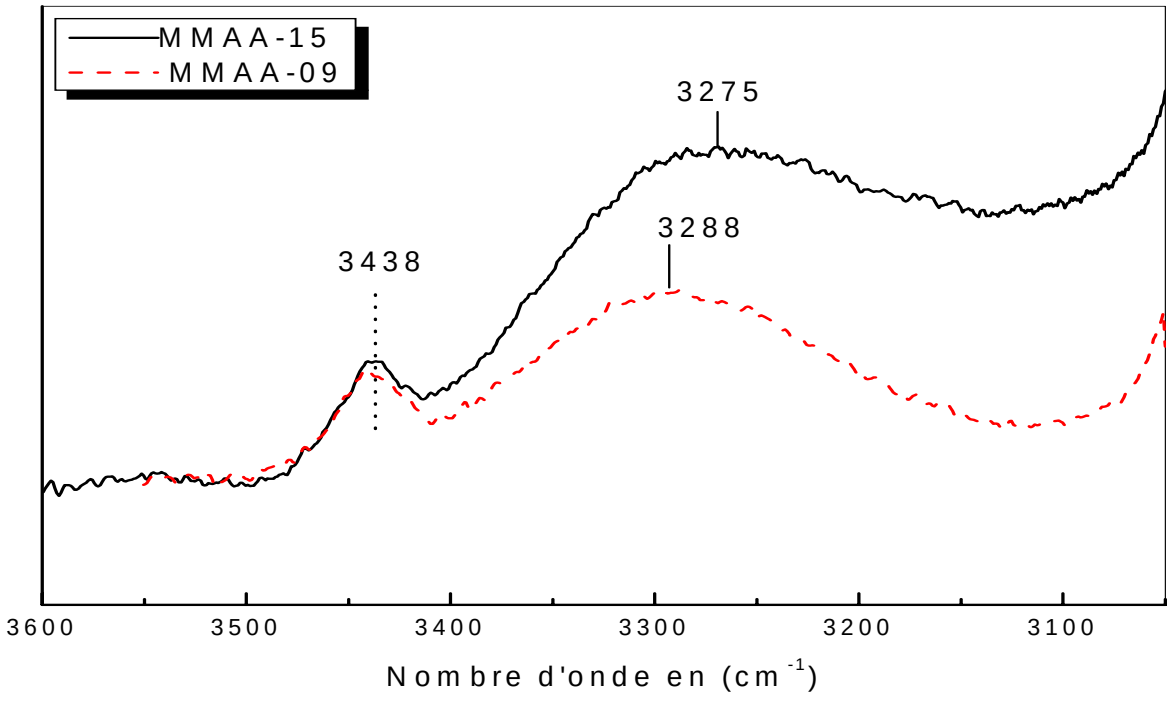
Spectres FTIR des copolymères MMAA dans la région (2150-2750 cm^{-1}).

V-I-3-Dans la région 3050-3600 cm^{-1} ;

Les copolymères acides MMAA sont identifiés par une bande qui se divise partiellement en deux dans le domaine de (3600-3050 cm^{-1}) : la première bande située aux alentours de 3438 cm^{-1} , est caractéristique de l'overtone de la vibration des groupements carbonyles de l'ester libre **[67, 92, 96]**.

La deuxième bande, caractérise les interactions hydroxy-ester et carboxylique-carboxylique. Elle est apparente aux alentours de 3288 cm^{-1} dans le copolymère MMAA-09. Celle ci se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas à 3275 cm^{-1} pour le MMAA-15, confirmant que les interactions acide-acide dimèriques sont plus importantes que les interactions hydroxy -ester au sein du copolymère MMAA-15 (voir figure (V-6)).

La bande des dimères des poly (acides carboxyliques) apparaît généralement autour de 3100 cm^{-1}**[67,91]**. Due à la présence d'interactions hydroxy-ester, cette dernière apparaît à des nombres d'ondes plus élevés. Elle dépend du taux d'acide dans le copolymère.



Figure(V-6) :

Spectres FTIR des copolymères MMAA dans la région (3050-3550 cm^{-1}).

V-2 -La conformation des copolymères MMAA-x :

La formation d'une liaison hydrogène entre les groupements carboxyliques et l'ester est accompagnée d'un changement dans la conformation de ce dernier. Il a été reporté dans la littérature **[141]** que le groupement ester présente deux différentes conformations dans le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) : la forme cis, la plus stable correspond à une bande à 1190 cm^{-1} et la forme trans , moins stable où la bande d'absorption se situe à 1148 cm^{-1}.

Comparée au PMMA, l'intensité de la bande à 1148 cm^{-1} augmente dans le copolymère MMAA-09, indiquant une population plus importante du groupement $COOCH_3$ sous la forme isomérique trans, car la formation d'un complexe sous la forme la plus stable cis est confrontée au problème de gêne stérique.

En présence du copolymère MMAA-15, une diminution de la bande caractéristique des interactions acide-ester de conformation trans a été observée (figure (V-7)). Ceci est probablement dû aux fortes interactions acide-acide susceptibles de se développer entre les groupements carboxyliques de l'acide acrylique au détriment des interactions acide-ester entre les groupements acide acrylique et méthacrylate de méthyle au sein du copolymère MMAA-15.

La transition conformationelle cis-trans illustrée dans le schéma (V-5) est accompagnée par un changement dans l'orientation du groupement ester. Ce changement est observé par la modification de l'intensité relative des bandes à 1240 et 1270 cm^{-1} dans les spectres des copolymères.

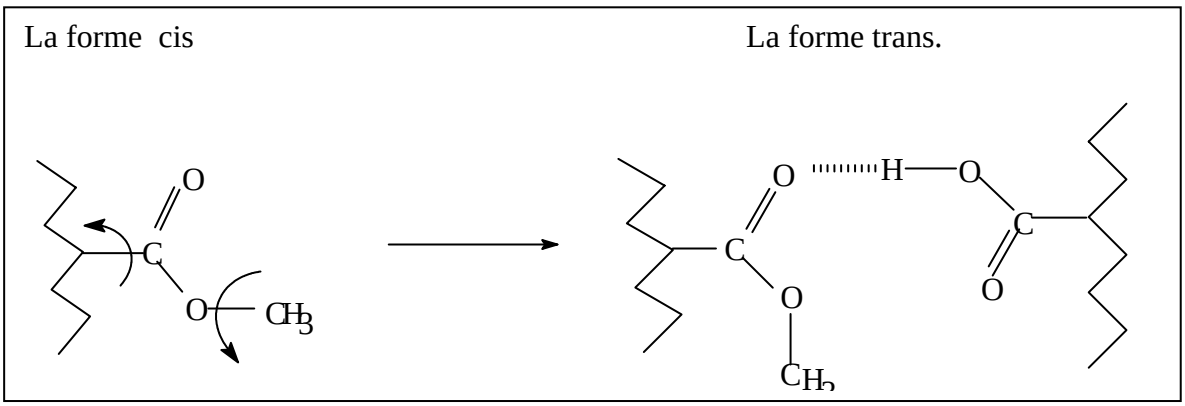


Schéma (V-5) : transition cis-trans observée dans les copolymères MMAA-x



Figure (V-7) :

Spectres FTIR de la vibration de la conformation des groupements ester dans le PMMA et dans les copolymères MMAA.

V-3-Les poly (méthacrylate de butyle-co-4-vinyl pyridine) :

Les poly (méthacrylate de butyle –co-4-vinyl pyridine) présentent deux sites basiques différents représentés dans le schéma (V-6) .

le premier site, correspondant à l'ester libre du groupement butyle, est caractérisé par une bande centrée à 1726 cm^{-1} due à la présence de méthacrylate de butyle figure(V-8).

le second site, le plus basique se manifeste par une bande aux alentours de 1597cm^{-1} (fig (V-9)) . Elle est attribuée aux groupements pyridine libre dans le poly (4-vinyl pyridine) et dans les copolymères BM4VP.

Ces derniers peuvent contribuer à la rupture des associations carboxylique–ester et carboxylique-carboxylique au sein du MMAA dans les mélanges MMAA/BM4VP et favoriser les interactions carboxylique-pyridine et/ou carboxylique-ester. Par ailleurs la bande à 3440 cm^{-1} correspond à l'overtone de la vibration des groupements carbonyles de l'ester libre.

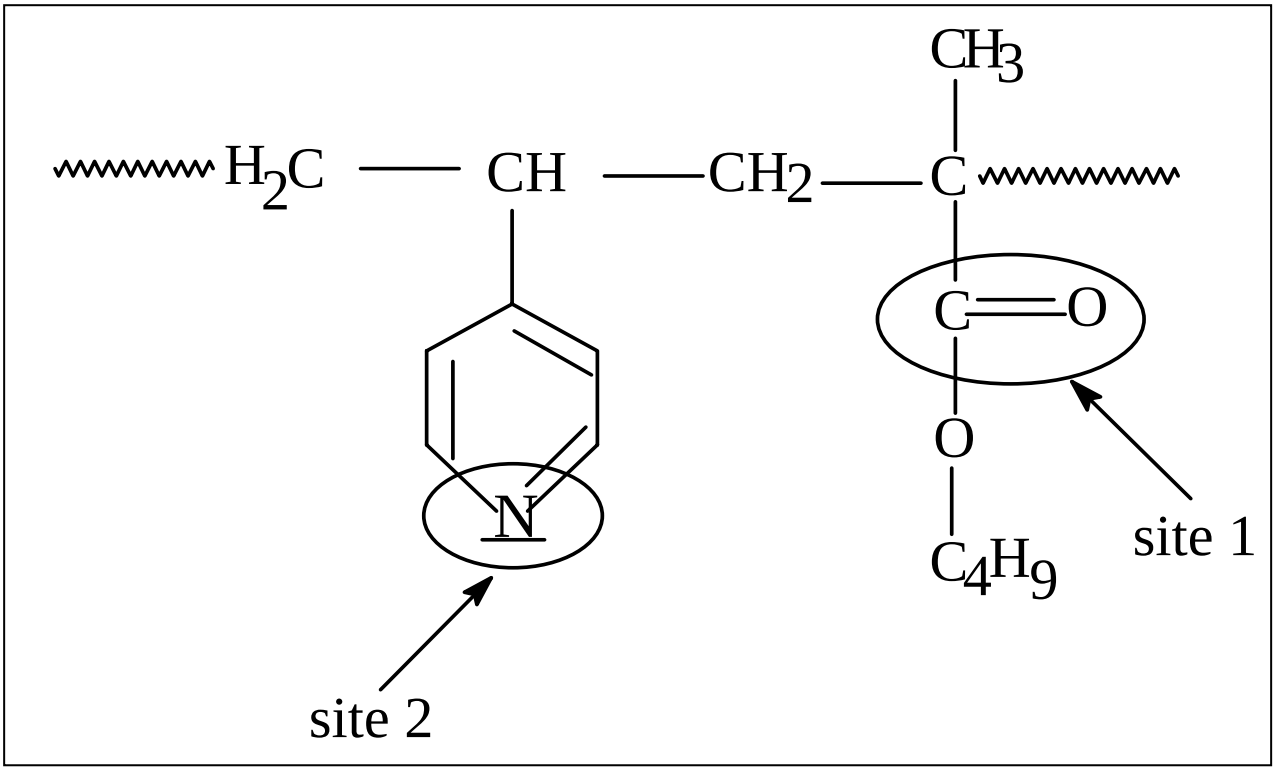
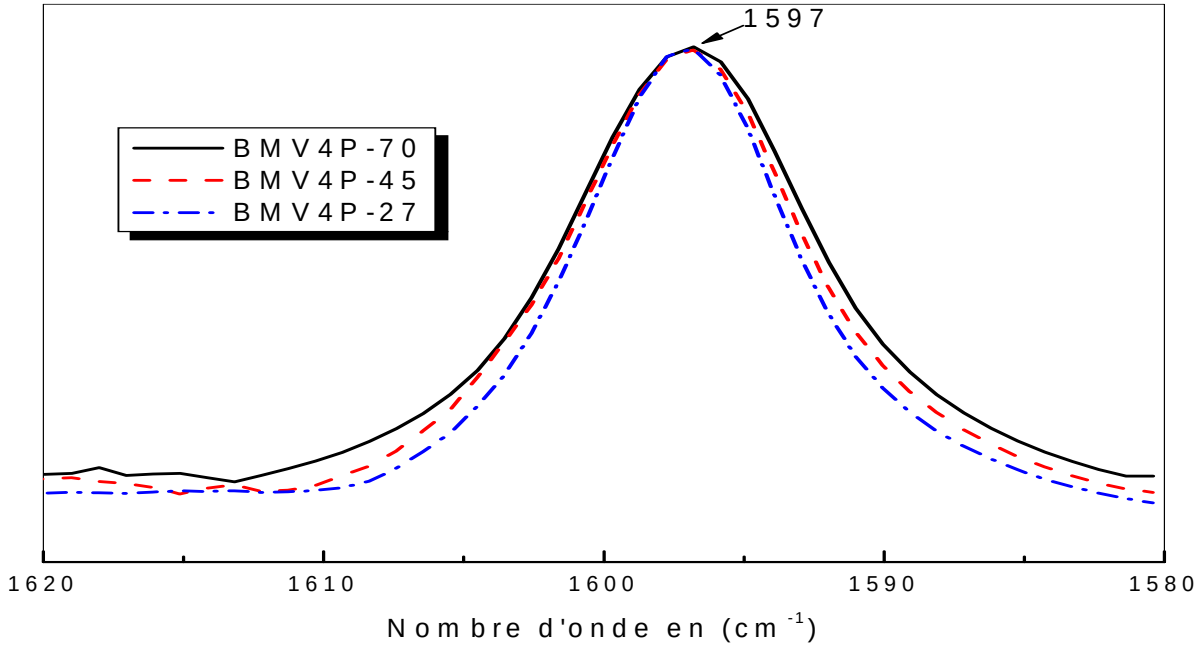
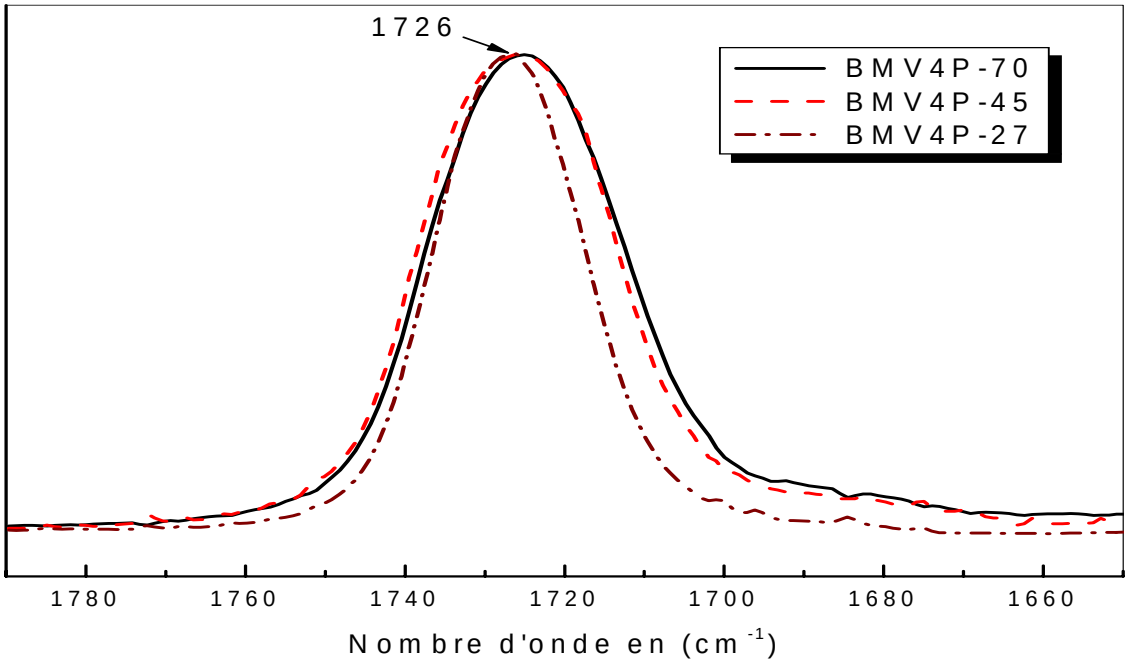


Schéma (V-6) : structure du BMV4P.



Figure(V-8) :

Spectres FTIR des copolymères BM4VP dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}



Figure(V-9) :

Spectres FTIR des copolymères BM4VP dans le domaine 1790-1650 cm^{-1}.

V-4-Etude des systèmes binaires MMAA-15/ BM4VP-x :

V-4 -a- Dans la région 1630-1580 cm^{-1} :

L'analyse qualitative des spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-x montre l'apparition d'une nouvelle bande, sous forme d'épaulement important à 1607 cm^{-1} dans la région de la pyridine, dont l'intensité augmente au fur et à mesure que la fraction en poids en MMAA-15 augmente dans les mélanges. Les figures (V(10-12)) révèlent la présence d'une nouvelle interaction de type carboxylique-pyridine (schéma(V-7)) **[151-152]**.

Cette bande dépend de la fraction en pyridine dans le copolymère. L'épaulement est d'autant plus important que le taux en comonomère 4-vinyle pyridine est plus élevé dans le BM4VP (voir figure (V-13)). Il est à noter que le copolymère MMAA-15 est transparent dans cette région.

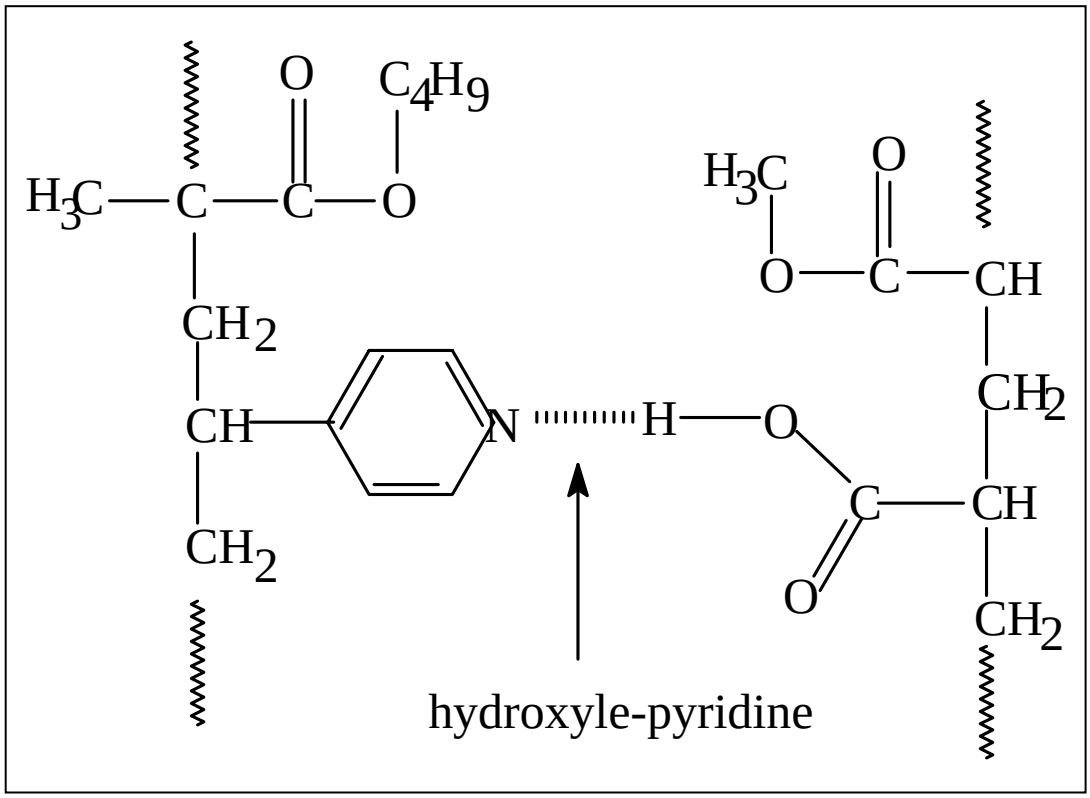
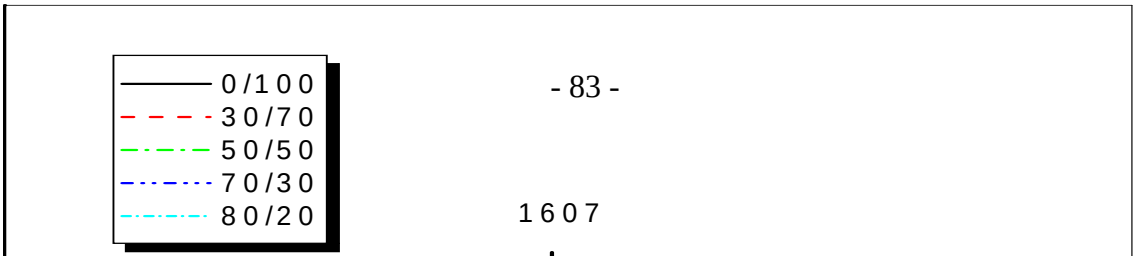


Schéma (V-7) : interactions hydroxyle-pyridine .



Figure(V-10) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 / BMV4P-27 dans le domaine (1630–1580 cm^{-1}).

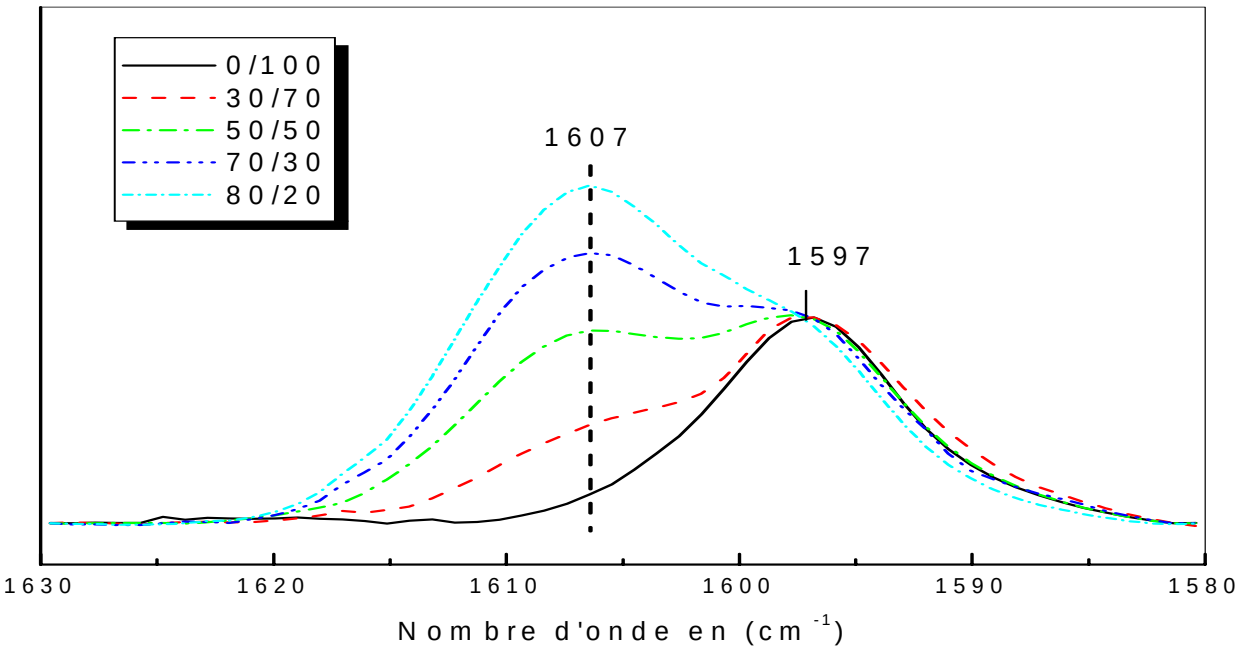


Figure (V-11) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45 dans le domaine (1580-1630 cm^{-1}).

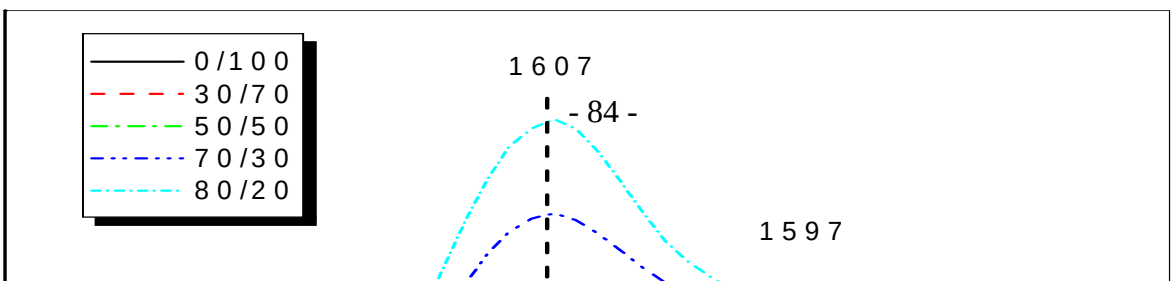


Figure (V-12) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 / BMV4P-70 dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).

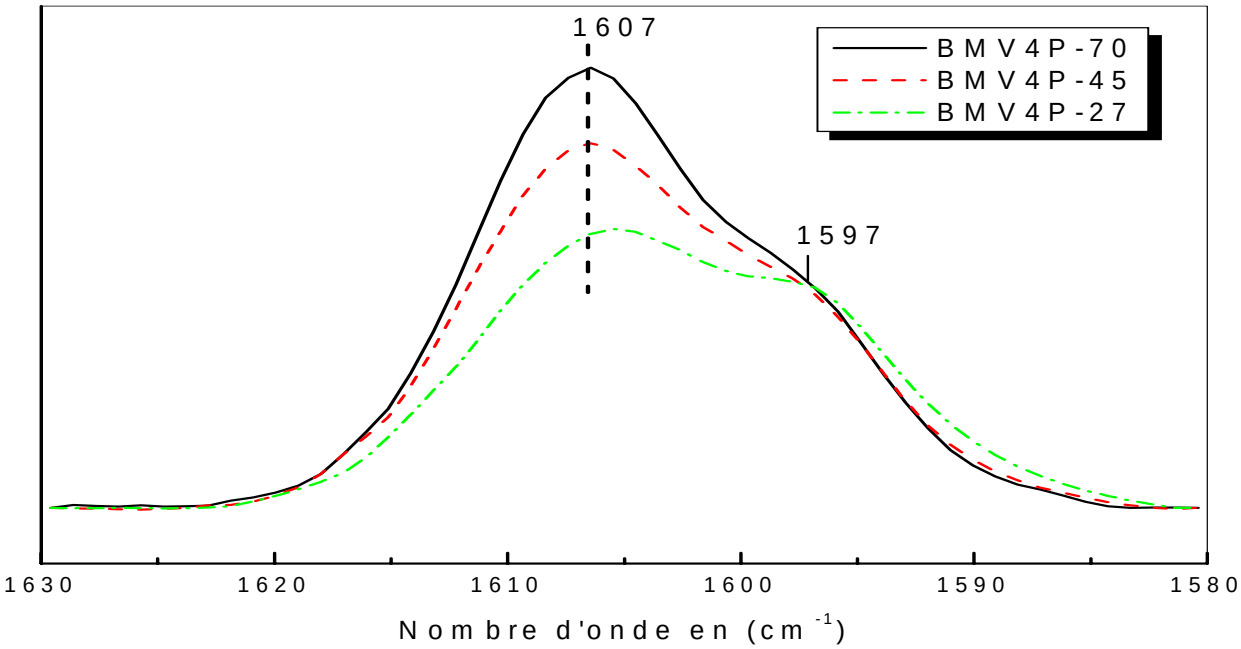


Figure (V-13) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-x (80/20) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).

V-4-b- Dans la région 1790-1650 cm^{-1} :

L'étude comparative de la vibration des carbonyles des mélanges MMAA-15/BM4VP-x s'avère compliquée dans cette région à cause des nombreuses interactions susceptibles de se développer. L'évolution de ces bandes révèle l'atténuation de la bande à 1703 cm^{-1} au fur et à mesure que la fraction en copolymère basique augmente dans le mélange, reflétant la diminution des associations carboxylique-ester et carboxylique-carboxylique inter et intrachaines au sein du MMAA-15 au profit des interactions carboxylique-pyridine dans le mélange.

Par contre la bande à 1727cm^{-1} subit un élargissement avec l'introduction du copolymère basique BM4VP-x au sein des mélanges MMAA-15/BM4VP-x. Ceci se traduit par une augmentation du nombre de groupements carboxyliques libérés issus de la rupture des interactions carboxylique-ester et carboxylique-carboxylique au sein du MMAA-15.

L'encombrement stérique dû aux groupement butyles pourrait contribuer à une interaction plutôt pyridine-carboxylique qu'ester-carboxylique. Les figures (V-(14-16)) illustrent les spectres FTIR normalisés.

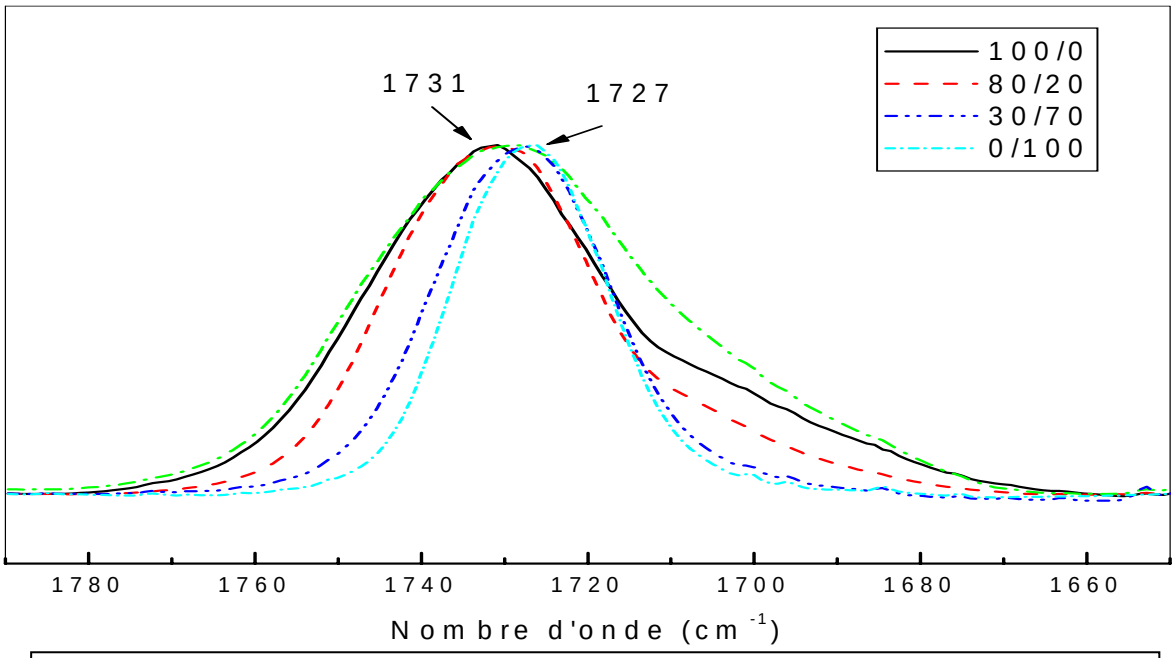


Figure (V-14) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-27 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}) .

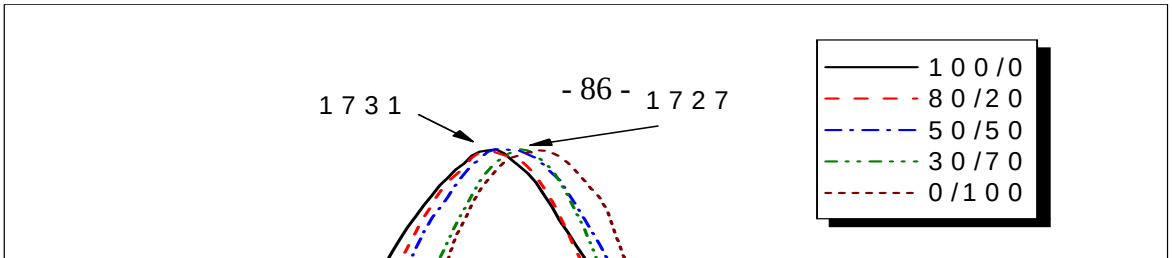


Figure (V-15) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-45 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

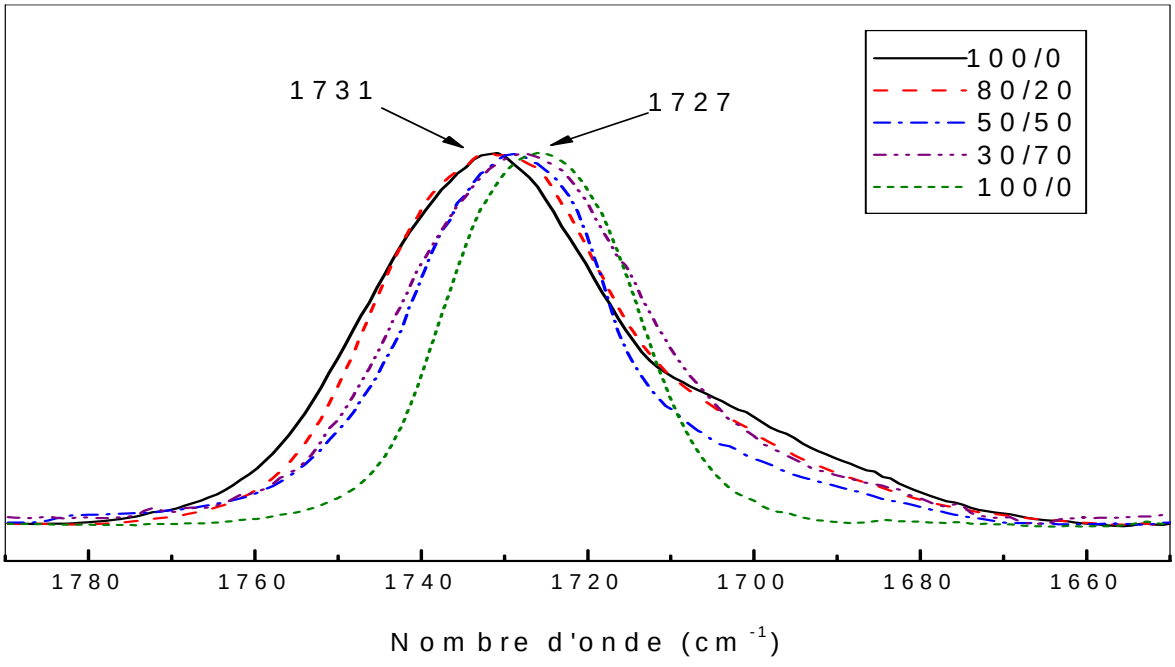


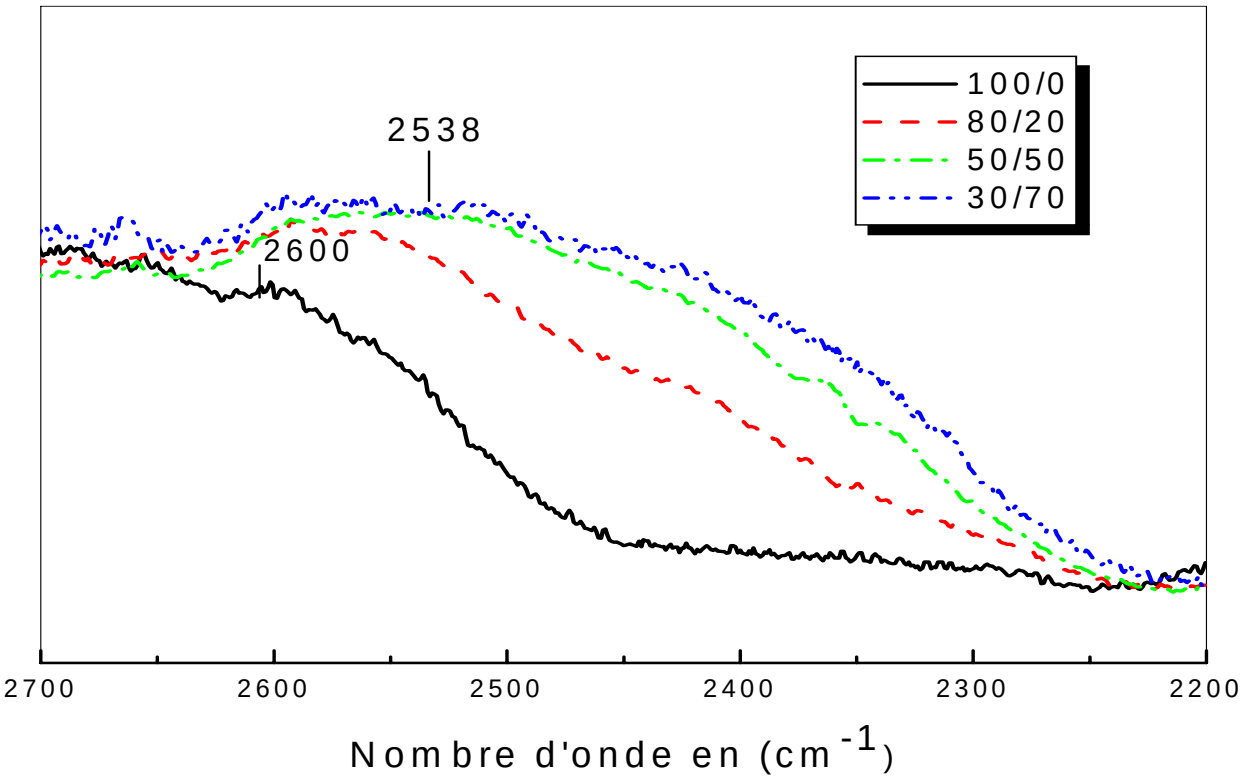
Figure (V-16) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-70 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}) .

V-4-c- Dans la région 2800-2100 cm^{-1} :

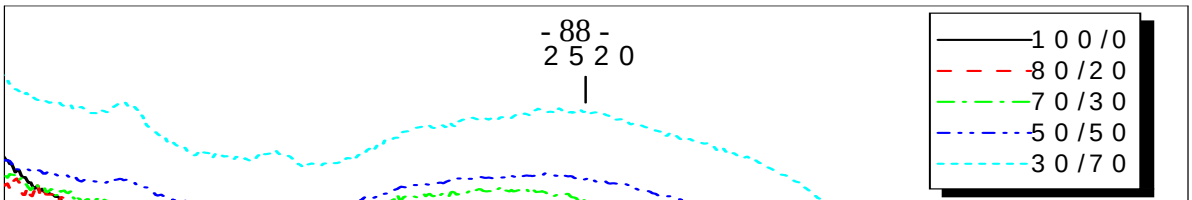
Au fur et à mesure que la fraction en BM4VP augmente dans le mélange BM4VP-x/MMAA-15, un déplacement progressif de la bande satellite localisée à 2600 cm^{-1} vers les nombres d'ondes les plus bas est observé**[152-154]**. Ceci s'explique par le remplacement des interactions carboxylique-carboxylique(dimèriques)/ou carboxylique-ester au sein du MMAA par des interactions hydroxy-pyridine qui sont mises en évidence à partir de leur différence de nombre d'onde $\Delta\nu$ (voir figure (V-(17-19)).

Quand la fraction est de 70% en poids en BMV4P dans les mélanges MMAA-15/BMV4P-27, un déplacement $\Delta\nu$ de 62 cm^{-1} est observé. L'augmentation du taux de 4-vinyle pyridine dans le copolymère BMV4P conduit à un $\Delta\nu$ = 80 cm^{-1} dans le système MMAA15/BMV4P-45. Dans le mélange contenant le copolymère le plus basique MMAA-15/BMV4P-70, le déplacement est de 100 cm^{-1}. Cela confirme que la force de cette nouvelle interaction est liée à la basicité du copolymère BMV4P.



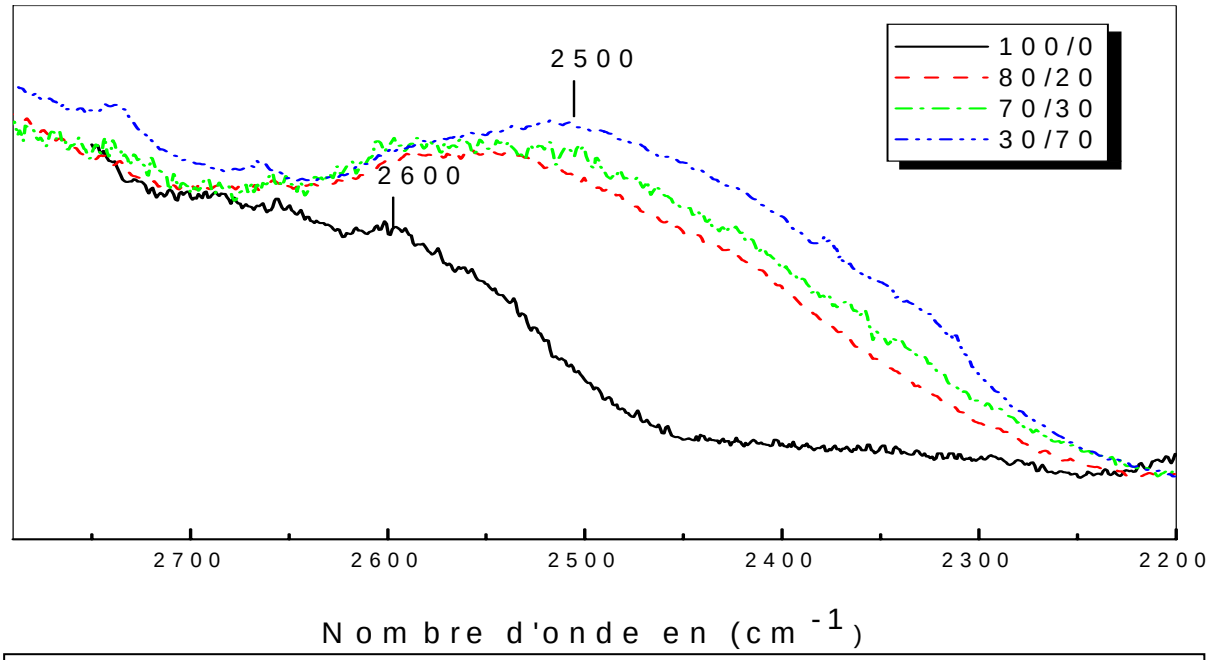
Figure(V-17) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 /BM4VP-27 dans le domaine (2200-2700 cm^{-1}) .



Figure(V-18) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/BM4VP-45 dans le domaine (2200-2800 cm^{-1}).



Figure(V-19) :

Spectre FTIR des mélanges MMAA-15 / BM4VP-70 dans le domaine (2200-2800 cm^{-1}).

V-4-d- Dans la région 3050-3600 cm^{-1} :

la bande caractéristique des interactions hydroxyles des dimères (acide-acide) ou acide-ester localisée à 3275 cm^{-1} **[141,155]** dans les mélanges MMAA-15/BMV4P-x s'élargit et se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas en introduisant le copolymère BMV4P, montrant l'existence d'une nouvelle interaction de type liaison hydrogène carboxylique-pyridine. Au delà de 70% en poids en copolymère basique BMV4P-27 la bande s'atténue et présente une asymétrie. Un même comportement a été observé pour un rapport 1/1 pour les systèmes MMAA-15/ BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70. Ceci confirme l'absence des interactions de type hydroxyl-ester avec le BMV4P et la présence d'interactions plus fortes avec le groupement basique 4-vinylpyridine. Ces observations sont en accord avec celles des autres domaines Figures (V-(20-22)).

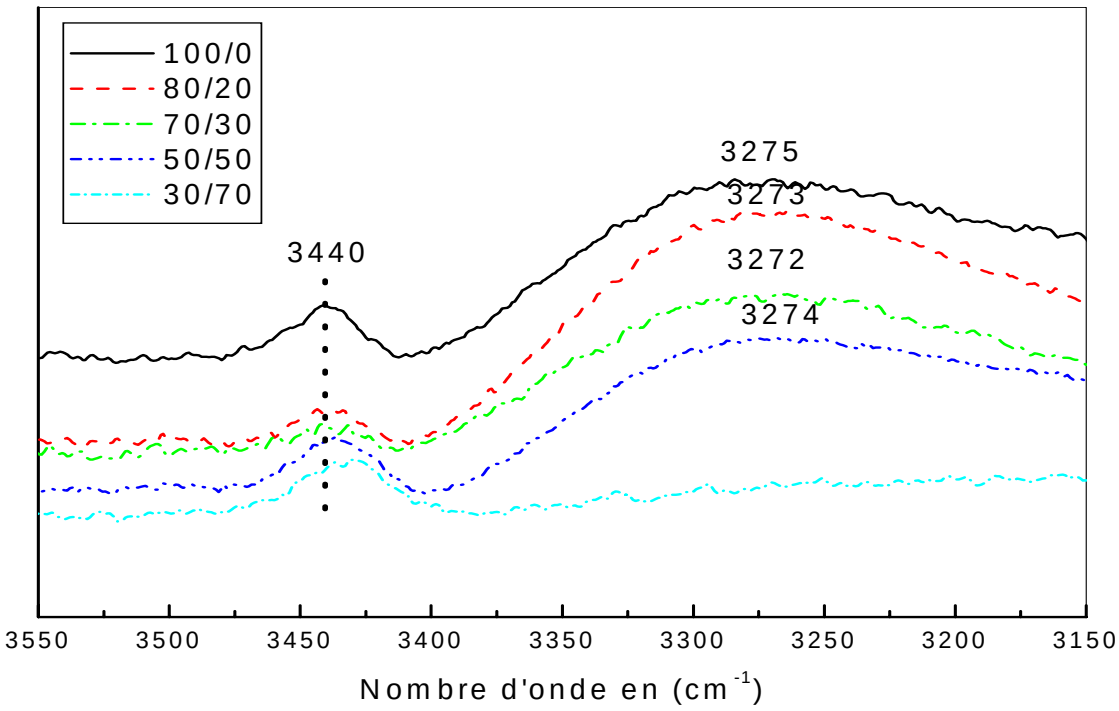


Figure (V-20) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BM4VP-27 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).

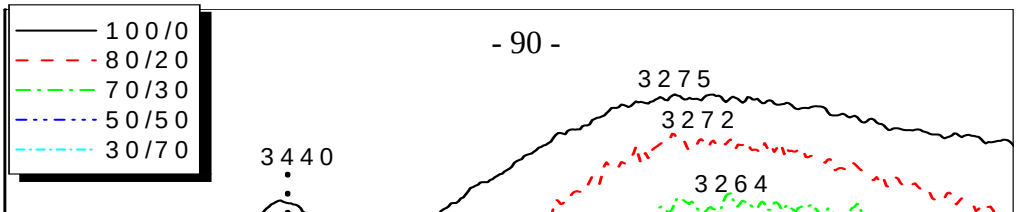
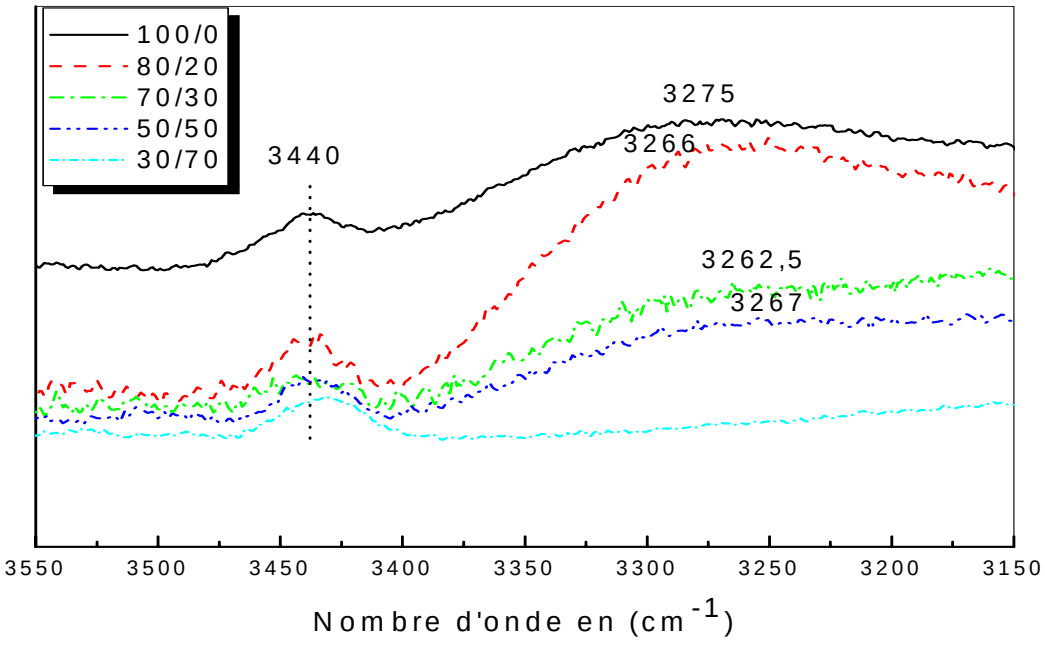


Figure (V-21) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15 / BM4VP-45 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).



Figure(V-22) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BM4VP-70 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).

V-5-Quantification des interactions par FTIR pour les systèmes MMAA-15/BM4VP-x Dans le domaine de la pyridine :

Dans le but de faire une étude plus approfondie, une tentative de déconvolution a été menée dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}). Afin de confirmer les résultats qualitatifs, nous avons en premier lieu, considéré la dérivé seconde qui a mis en évidence le nombre de pics élémentaires composant les spectres à étudier. Un lissage de courbe, moyennant une fonction mathématique adéquate (lorentzian), nous a permis d'avoir le meilleur facteur de corrélation et les informations concernant les pics élémentaires telle que : la position, la largeur à la mi hauteur et la surface relative.

Les résultats de la méthode de déconvolution, illustrés dans les tableaux (V-(2-4)) confirment bien les observations qualitatives. Nous précisons que dans ce domaine le copolymère MMAA-15 est transparent.

Une estimation quantitative de la fraction en pyridine libre et associée, situées aux alentours de 1597 et 1607 cm^{-1} respectivement a été effectuée dans cette zone à partir de la relation suivante**[153]** :

$$\mathbf{F_f^N = A_{1597} / (A_{1597} + \xi A_{1607})} \qquad \mathbf{(17)}$$

Et

$$F^N_f + F^N_H = \mathbf{1}$$

Avec :

F^N_f, F^N_H : 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.

ξ : Coefficient d'extinction ,dans le cas de la pyridine il est égal à l'unité .

La figure (V-23), représente un exemple de la déconvolution d'un spectre FTIR du mélange MMAA-15/BM4VP-45 pour un rapport de (1/1) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).

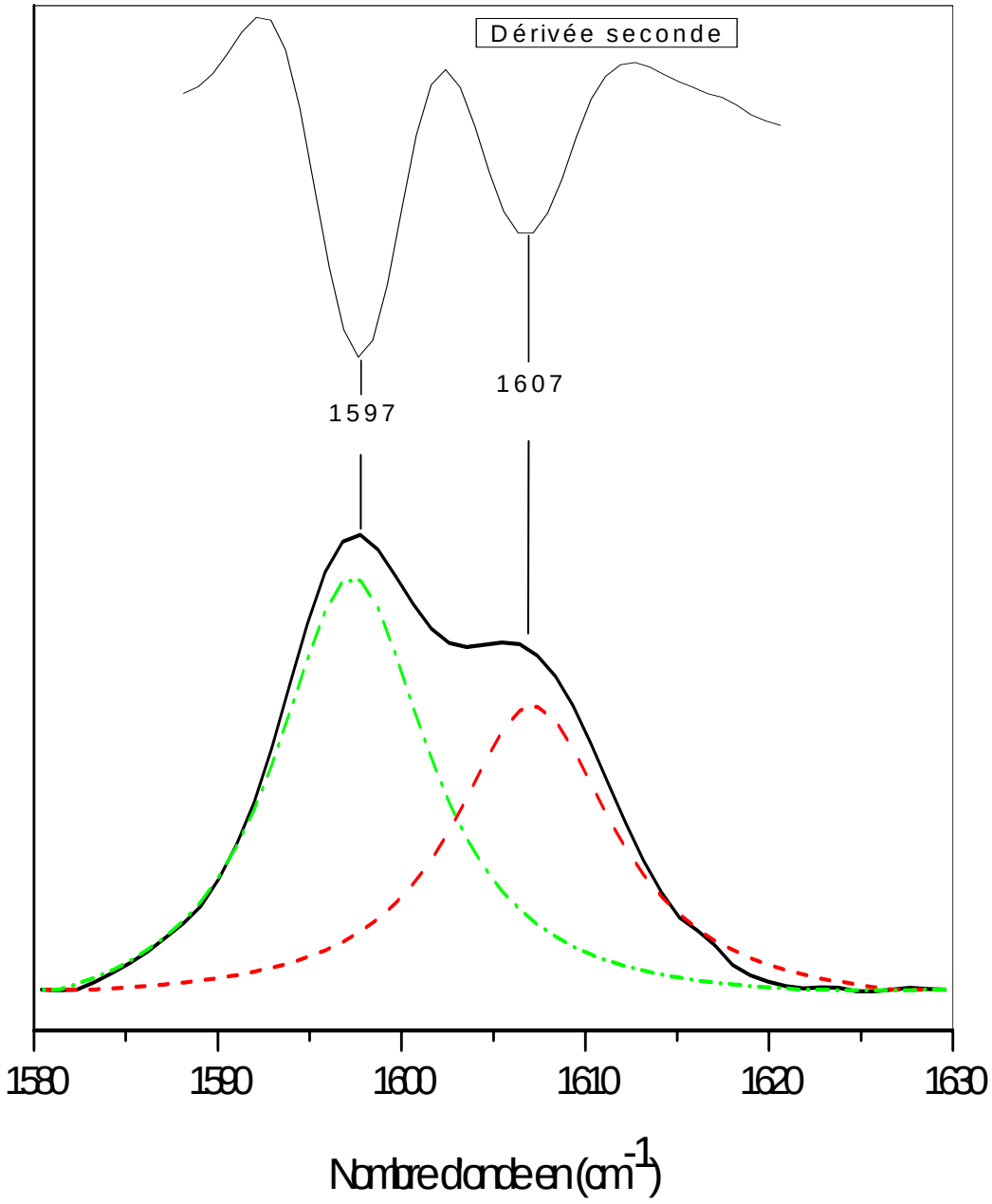


Figure (V-23) :

Lissage du spectre FTIR du mélange MMAA-15/BM4VP-70 de rapport (50/50) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).

Tableau (V-2): Résultats de la déconvolution du système MMAA-15/BM4VP-70 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-15/BM4VP-70	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80-20	1597	9	21	1607	12	79	0.21
70-30	1597	9	27	1607	12	73	0.27
50-50	1597	10	43.5	1607	11	56.5	0.435
30-70	1597	10	68.5	1607	09	31.5	0.685
0/100	1597	11	100	-	-	-	1

Tableau (V-3) : Résultats de la déconvolution du système MMAA15/BM4VP-45 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-15/BM4VP-45	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80-20	1597	10	27	1607	12	73	0.27
70-30	1597	09	34	1607	11	66	0.34
50-50	1597	10	52	1607	10	48	0.52
30-70	1597	10	79	1607	09	21	0.79
0/100	1597	10	100	-	-	-	1

Tableau (V-4) : Résultats de la déconvolution du système MMAA-15/BM4VP-27 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-15/BM4VP-27	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80-20	1597	09	35	1607	12	65	0.35
70-30	1597	09	40	1607	11	60	0.40
50-50	1597	10	59	1607	10	41	0.59
30-70	1597	10	83	1607	09	17	0.83
0/100	1597	10	100	-	-	-	1

La figure (V-24) illustre la variation des fractions en pyridine libre en fonction de la fraction en poids du MMAA-15 dans les mélanges MMAA-15/ BM4VP-x. Nous constatons que le pourcentage en pyridine libre dans les mélanges diminue en présence d'un excès en MMAA-15 confirmant, la présence d'une interaction de type liaison hydrogène carboxylique-pyridine. Ces interactions deviennent de plus en plus importantes en augmentant le taux en comonomère 4-vinyl pyridine au sein des copolymères BM4VP.

L'importante fraction en pyridine associée observée dans le mélange MMAA-15/BMV4P-70, confirme la prédominance des interactions carboxylique- pyridine de type liaison hydrogène au sein de ce système. Ces fortes interactions spécifiques entre les groupements de nature chimique différente ont donné lieu à la formation de complexes interpolymères. Ces résultats corroborent ceux obtenus par DSC qui a prédit des interactions plus importantes dans ce mélange.

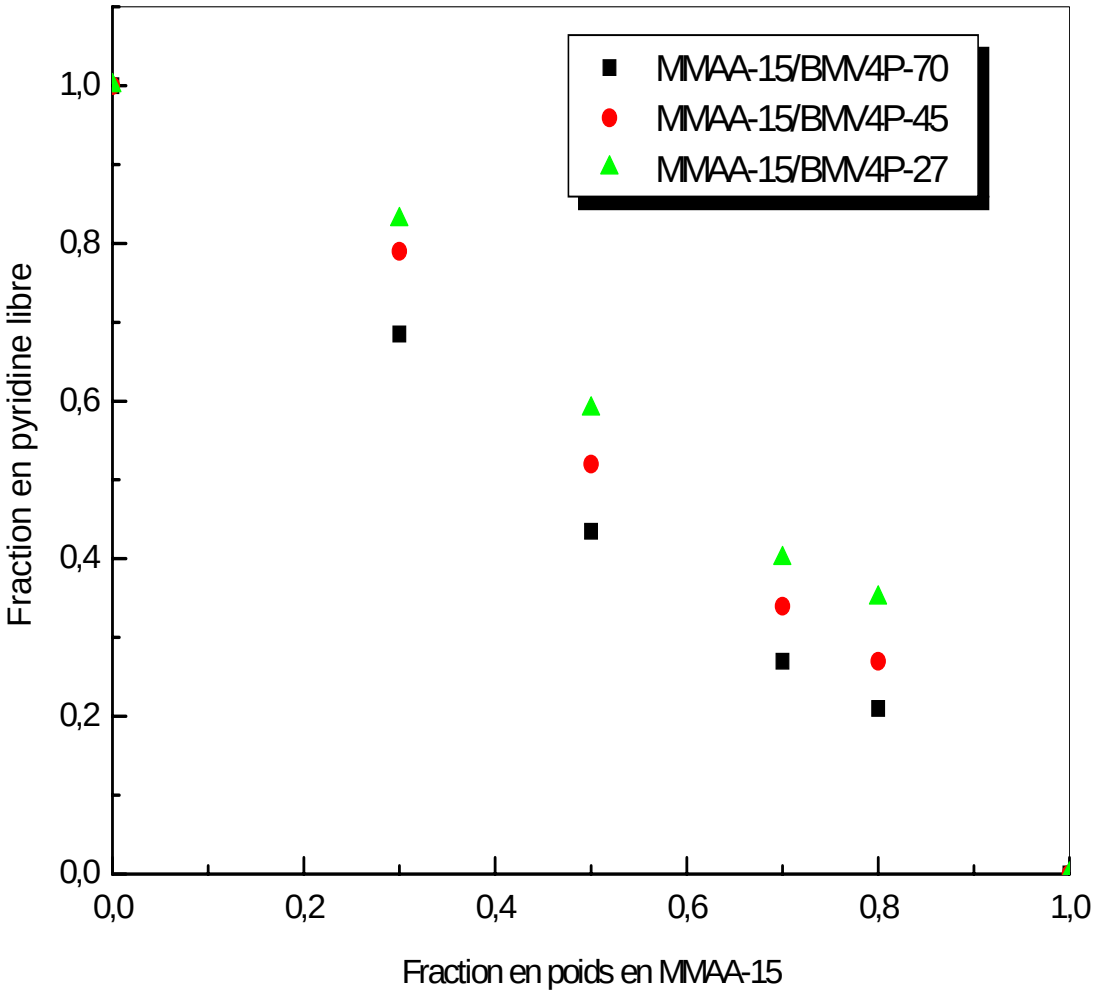


Figure (V-24) :

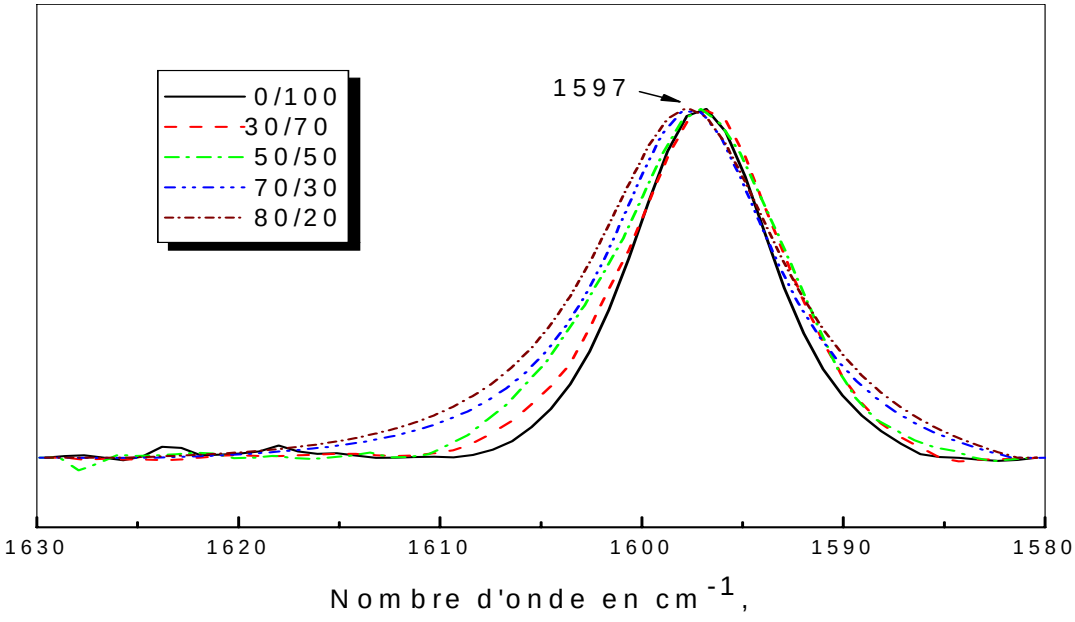
La variation de la fraction en pyridine libre des systèmes MMAA-15/BM4VP-x en fonction de la fraction en poids du constituant acide .

V-6-Etude des systèmes binaires MMAA-09/BM4VP-x :

V-6-a- Dans la région 1630-1580 cm^{-1} :

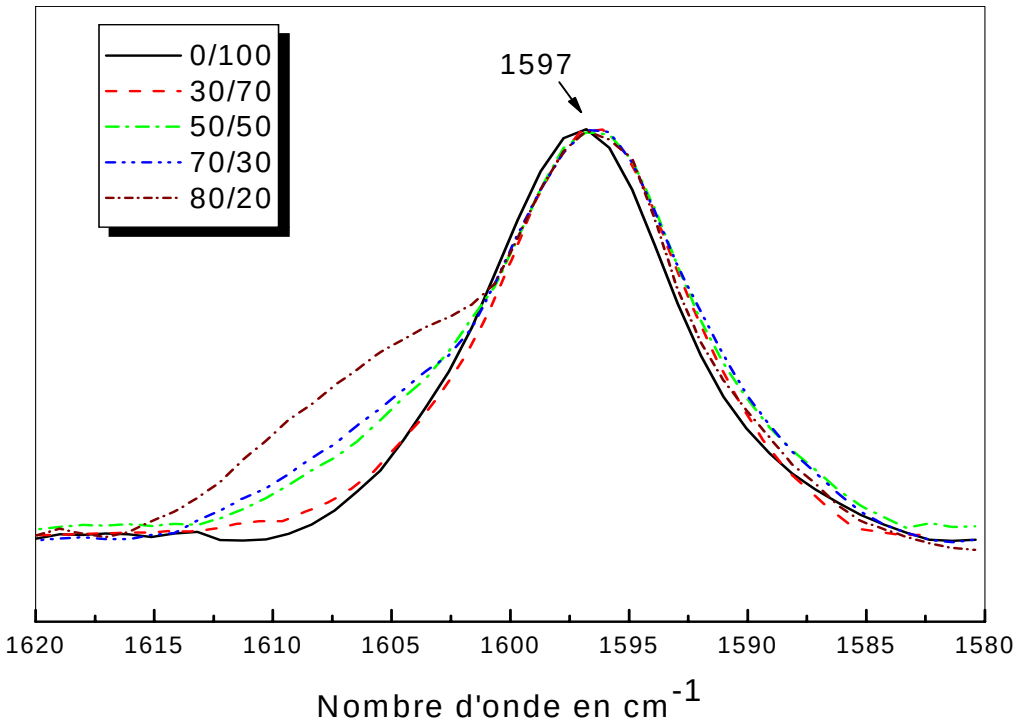
Les mélanges MMAA-09/BMV4P-27, MMAA09/BMV4P-45, MMAA09/BMV4P-70, sont caractérisés par la bande de pyridine libre située à 1597 cm^{-1} et illustrés par les figures (V-(25-27)). Les groupements pyridine des copolymères basiques BMV4P contenant un atome d'azote accepteur de proton, réagissent avec les groupements hydroxyles du copolymère acide MMAA-09 afin de former, des interactions de type liaison hydrogène d'un faible épaulement à 1603 cm^{-1}. Cet épaulement n'apparaît qu'à partir d'un rapport de50/50, et il est de faible intensité pour le mélange MMAA-09/BM4VP-27. Ceci se traduit par la présence d'une faible interaction dans ce système. La comparaison de l'intensité de cet épaulement dans les différents systèmes affirme qu'elle est plus importante dans le mélange MMAA-09/BMV4P-70, ce dernier développe une interaction interassociative relativement plus forte.

.



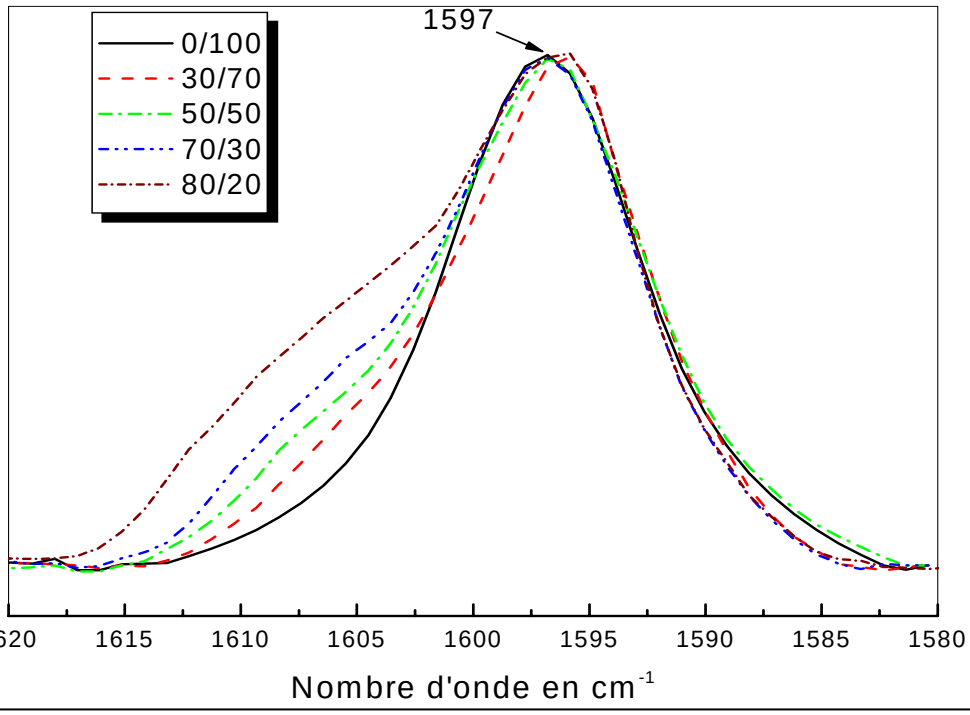
Figure(V-25) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-27 dans le domaine (1630 –1580 cm^{-1}).



Figure(V-26) :

Spectres F TIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-45 dans domaine de (1630 –1580 cm^{-1}).



Figure(V-27) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09 / BM4VP-70 dans le domaine (1630 –1580 cm^{-1}).

La figure (V-28) représente une comparaison des spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-x pour un rapport de (70/30), dans le domaine(1630-1580 cm^{-1}).

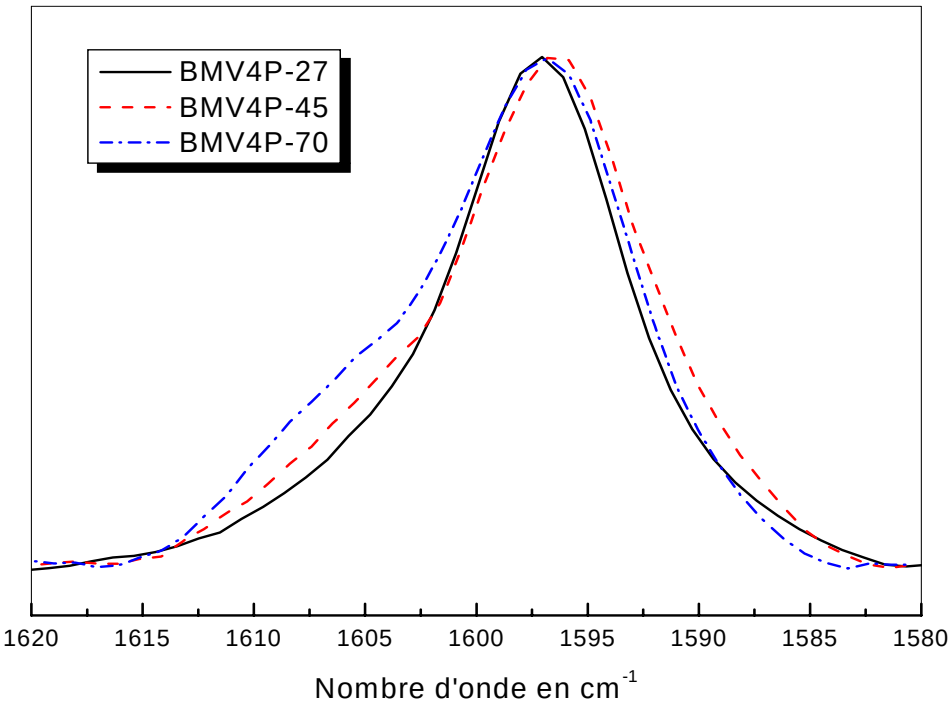


FIGURE (V-28) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-x (70/30) dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}).

V-6-b-dans la région 1790-1650 cm^{-1}:

Les spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-x de différents rapports dans la région des carbonyles sont illustrés par les figures (V-(29-31)). On observe un faible déplacement de la bande centrée à1732 cm^{-1}, vers les nombres d'ondes les plus faibles. Celle-ci subit un rétrécissement au fur et à mesure que la fraction en poids en BMV4P-x au sein des mélanges MMAA-09/BMV4P-x augmente.

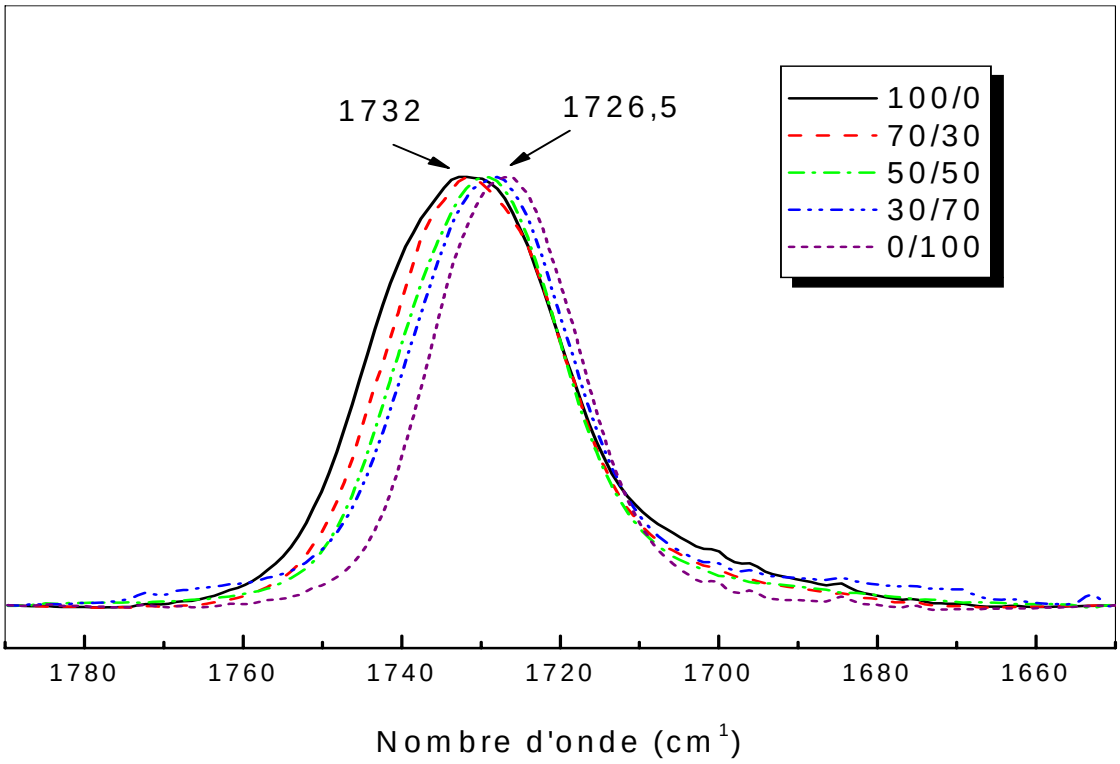


Figure (V-29) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/BM4VP-27 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

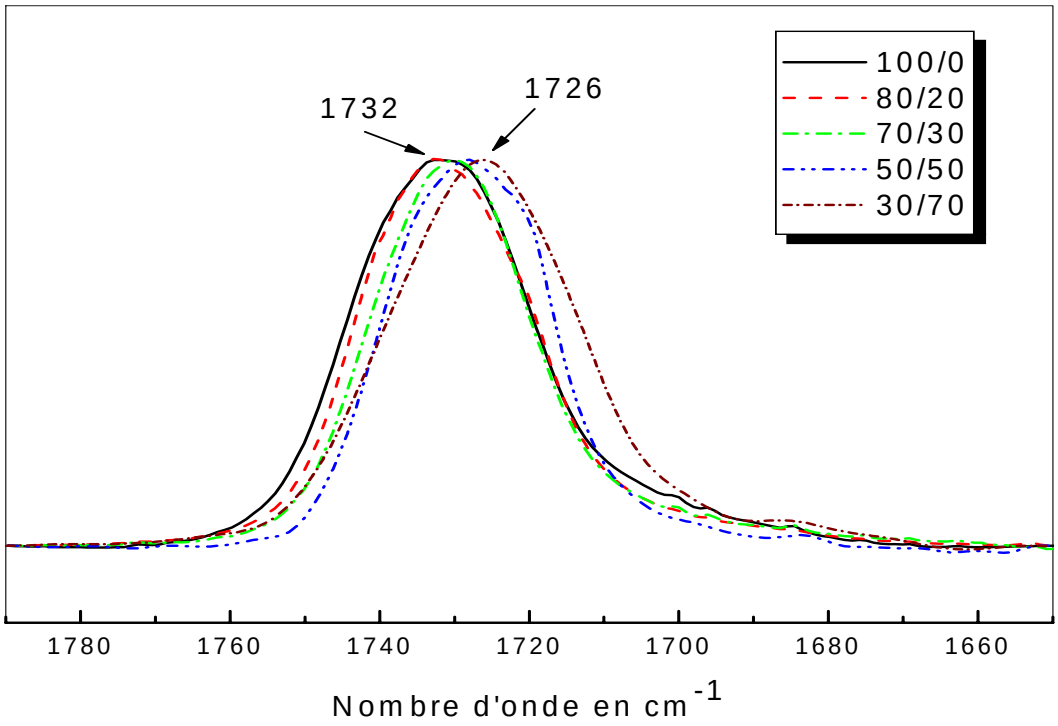


Figure (V-30) :

Spectres des mélanges MMAA-09/BM4VP-45 dans le domaine (1790-1650 cm^{-1}).

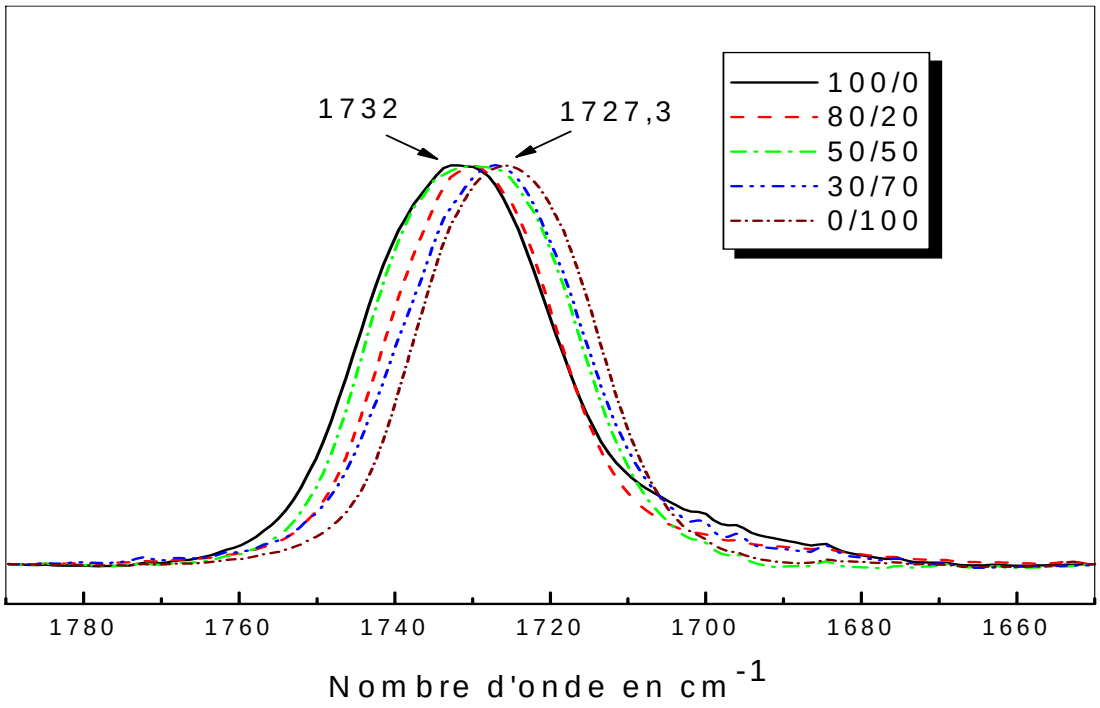


Figure (V-31) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA09/BM4VP-70 dans domaine (1790-1650 cm^{-1}).

V-6-c- Dans la région 2800-2100 cm^{-1} :

L'analyse qualitative des spectres FTIR des différents mélanges MMAA-09/BMV4P-x montre que la bande satellite des groupements carboxyliques existant au sein du copolymère acide MMAA-09, aux alentours de 2596 cm^{-1} n'a pas été affectée après introduction progressive du copolymère basique BMV4P. De ce fait, on peut conclure que les interactions carboxylique- carboxylique (dimèriques) sont plus importantes que celles carboxylique-pyridine.

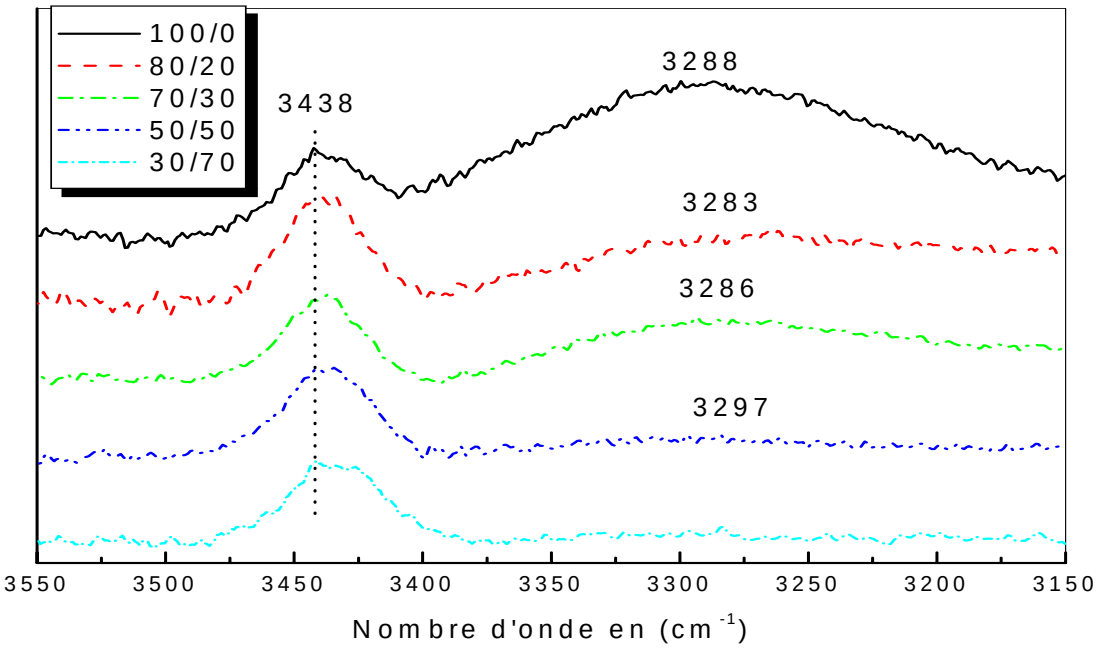
V-6-d- Dans la région 3050-3600 cm^{-1} :

La bande caractéristique des interactions acide-ester et dimèriques carboxyliques intra et intermoléculaires est localisée à 3288 cm^{-1} dans les mélanges MMAA-09/BMV4P-x.

Elle s'élargit pour les mélanges riches en copolymère acide et se déplace vers les nombres d'ondes les plus élevés pour les rapports 1/1 au sein des systèmes binaires MMAA-09/ BMV4P-x (x = 27 et 45 % en mole en 4-vinyl pyridine). Elle est aux alentours de 3297 cm^{-1} et 3301 cm^{-1} dans les mélanges MMAA-09/BMV4P-27 et MMAA-09/BMV4P-45 respectivement (voir figures V-(32-33)). Cette dernière s'atténue au delà de 70% en poids en copolymère basique BMV4P.

Le mélange MMAA-09/BMV4P-70 manifeste une disparition de cette bande au delà de 30% en poids en copolymère basique BMV4P-70 (voir figure(V-34)).

La bande caractéristique de l'overtone augmente au fur et à mesure que la bande des interactions acide-acide et acide-ester diminue au sein des mélanges polymèriques. Elle est plus intense pour une fraction de 50% en poids en BMV4P dans tous les mélanges.



Figure(V-32) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-27 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}) .

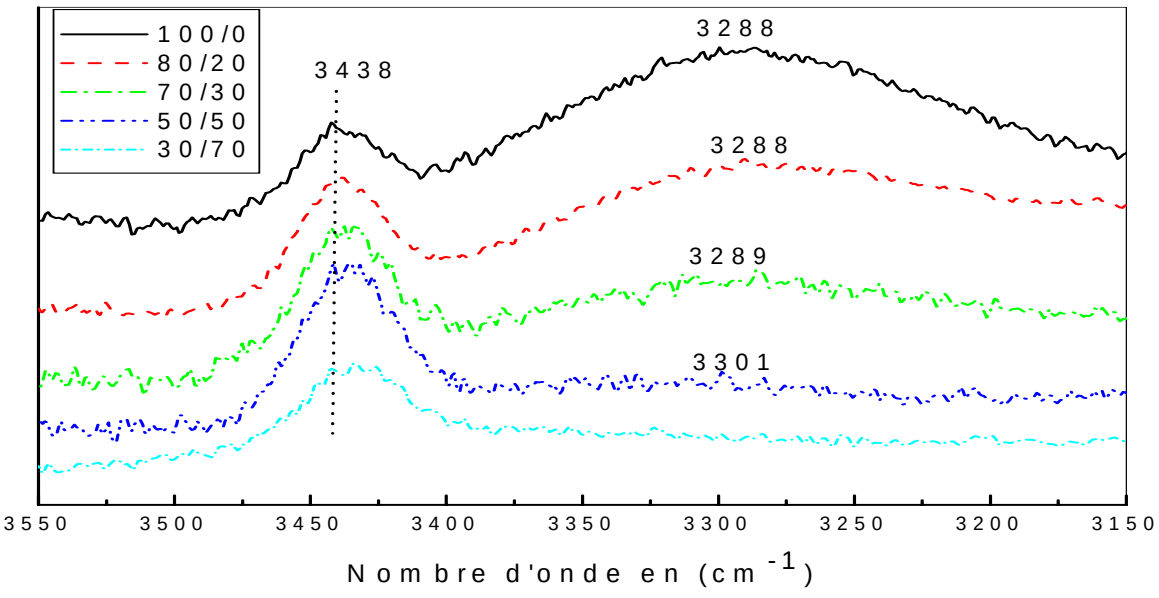


Figure (V-33) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09 BM4VP-45 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).

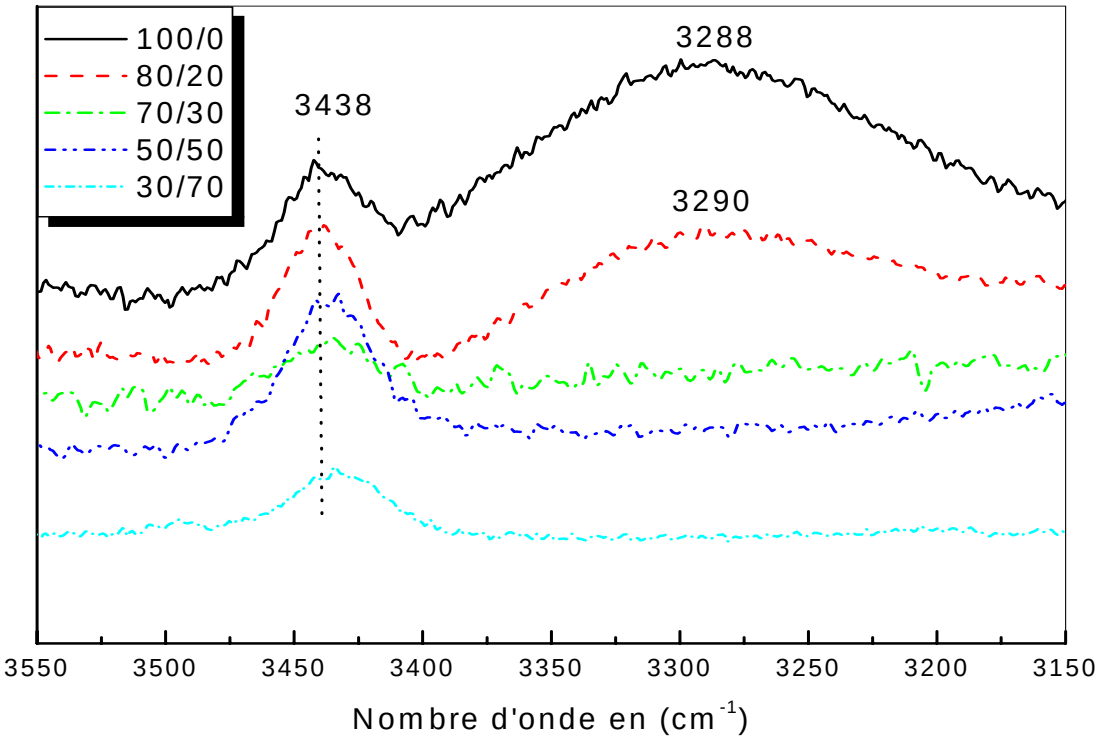


Figure (V- 34) :

Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BM4VP-70 dans le domaine (3050-3600 cm^{-1}).

V-7-Quantification des interactions par FTIR pour les systèmes MMAA-09/BM4VP-x :

Nous avons mené une étude quantitative dans le domaine de la pyridine (1630-1580) pour les systèmes MMAA-09/ BMV4P-x, afin de confirmer les observations qualitatives. Les résultats de la déconvolution des spectres FTIR de ces mélanges (MMAA-09/BMV4P-x) de différentes compositions sont récapitulés dans les tableaux (V-(5-7)). La fraction en pyridine associée pour ces mélanges a été calculée à partir de la relation (17) précédente.

L'importante valeur de la fraction en pyridine libre dans les mélanges MMAA-09/ BM4VP-x illustrée par la figure (V-35), confirme les faibles interactions spécifiques de type liaison hydrogène carboxylique-pyridine dans les systèmes MMAA-09/ BM4VP-x. Nous constatons également que cette fraction en pyridine libre varie légèrement avec l'augmentation de la fraction en poids en MMAA-09.

En conclusion, l'introduction de 27% en mole en monomère 4-vinyl pyridine dans le polymère PBMA s'est avérée insuffisante pour vaincre toutes les forces attractives entre l'acide acrylique et le méthacrylate de méthyle au sein du copolymère MMAA-09. Ces résultats corroborent ceux obtenus par DSC et confirment la miscibilité partielle du mélange MMAA-09/BMV4P-27.

A cause des faibles interactions développées au sein du système MMAA-09/BMV4P-27, la méthode de la déconvolution n'a pas pu être effectuée pour le rapport 30/70.

Tableau (V-5): Résultats de la déconvolution du système MMAA-09/BM4VP-27 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-09/BM4VP-27	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80/20	1597	9	83	1603	9	17	0.83
70-30	1597	9	89	1603	9	11	0.89
50-50	1597	9	97	1603	5	04	0.97
30-70	-	-	-	-	-	-	-
0/100	1597	10	100	-	-	-	1

Tableau (V-6):

Résultats de la déconvolution du système MMAA-09/BM4VP-45 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-09/BM4VP-45	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80/20	1597	10	76	1603	12	24	0.76
70-30	1596	10	81	1603	12	19	0.81
50-50	1596	10	87	1603	10	13	0.87
30-70	1596	10	90	1603	9	10	0.90
0/100	1597	10	100	-	-	-	1

Tableau (V-7):

Résultats de la déconvolution du système MMAA-09/BM4VP-70 dans le domaine 1630-1580 cm^{-1}.

MMAA-09/BM4VP-70	Pyridine libre			Pyridine associée			F^N_f
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Surface relative	
80/20	1597	9	68	1603	12.5	32	0.68
70-30	1597	9	75	1603	12	25	0.75
50-50	1596	10	78	1603	10	22	0.78
30-70	1596	10	80	1603	10	20	0.80
0/100	1597	10	100	-	-	-	1

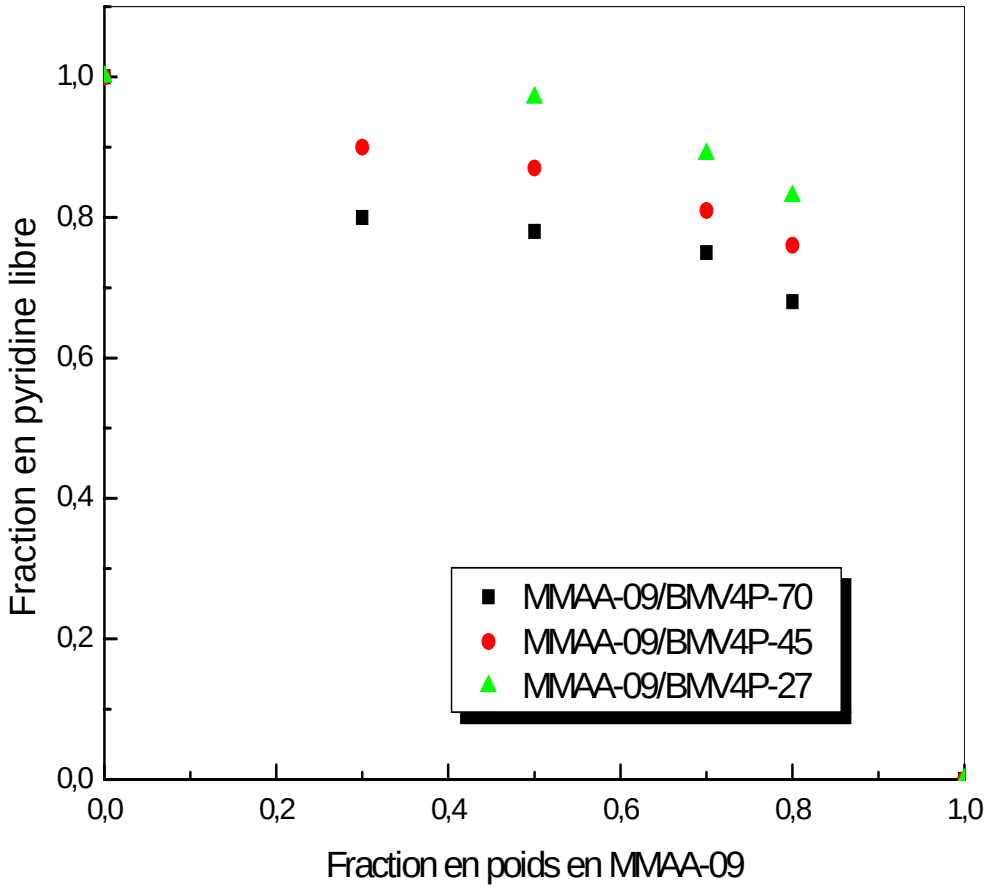


Figure (V-35) :

La variation de la fraction en pyridine libre des systèmes MMAA-09/BM4VP-x en fonction de la fraction en poids du constituant acide.

V-8-Effet de l'acidité du copolymère MMAA sur les interactions spécifiques :

Dans ce qui suit, nous avons envisagé d'étudier l'effet de l'introduction des groupements acides dans le polymère PMMA sur la force des interactions intermoléculaires.

Une étude comparative a été effectuée pour les mélanges dans deux différentes régions :

V-8-1-Comparaison dans le domaine (2800-2150 cm^{-1}) :

Dans cette région, la bande des dimériques est observée aux environs de 2600 cm^{-1} pour les deux copolyméres acides, un deplacement de cette bande est observé dans les mélanges MMAA-15/BMV4P-x , le plus important est de $\Delta\nu$= 100 cm^{-1} en présence d'un excés en BMV4P-70 pour le système MMAA-15/ BMV4P-70. Par contre cette bande n'a subit aucun deplacement dans les mélanges à base de MMAA-09. Elle persiste à 2596 cm^{-1} (voir figure (V-36)).

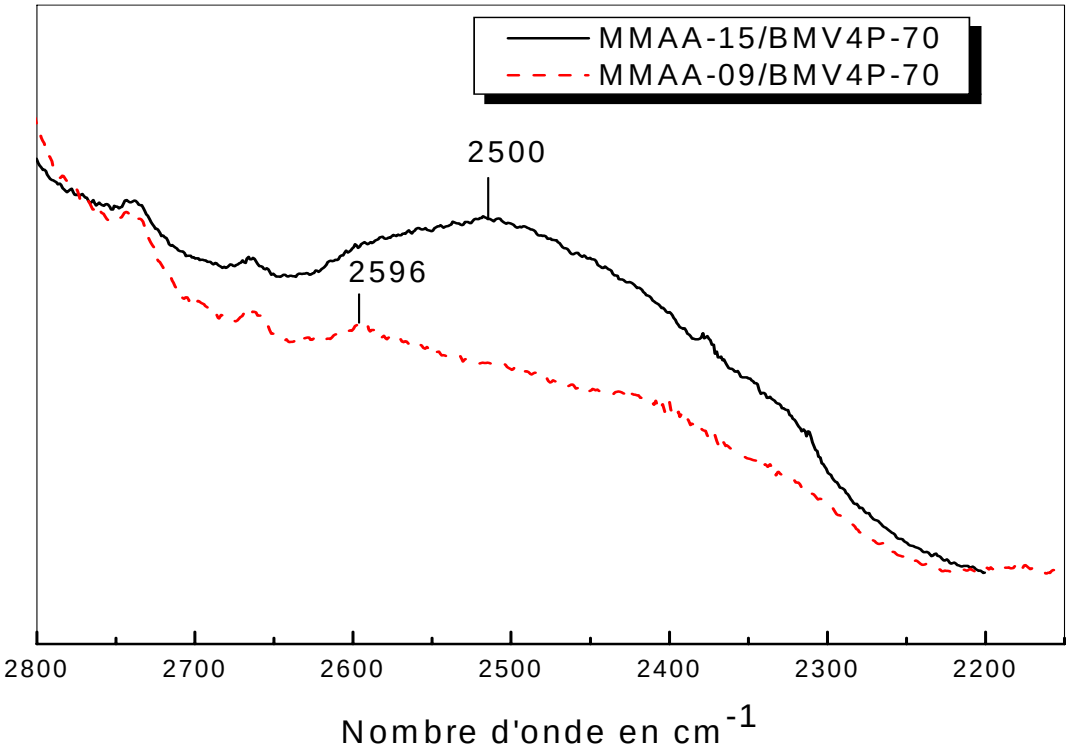


Figure (V-36) :

Spectres FTIRdes mélanges MMAA-09/BMV4P-70et MMAA-15/BMV4P70 pour un rapport de (30/70) préparés dans le THF dans le domaine (2800-2150 cm^{-1}).

V-8-2-Comparaison dans le domaine (1630-1580 cm^{-1}):

Dans cette région, la bande de pyridine libre située à 1597 cm^{-1} persiste dans les différents mélanges, elle est accompagnée par l'apparition d'une nouvelle interaction, celle-ci est mise en évidence par un épaulement aux environs de 1603 cm^{-1} au sein des systèmes MMAA-09/ BMV4P-x. Cet épaulement est plus intense (voir figure(V-37)), et se déplace vers les nombres d'ondes les plus élevés pour les systèmes MMAA-15/BMV4P-x. Celui-ci se manifeste aux alentours de 1607 cm^{-1} et est caractéristique de la formation d'interactions carboxylique-pyridine plus intenses dans les systèmes à base de MMAA-15.

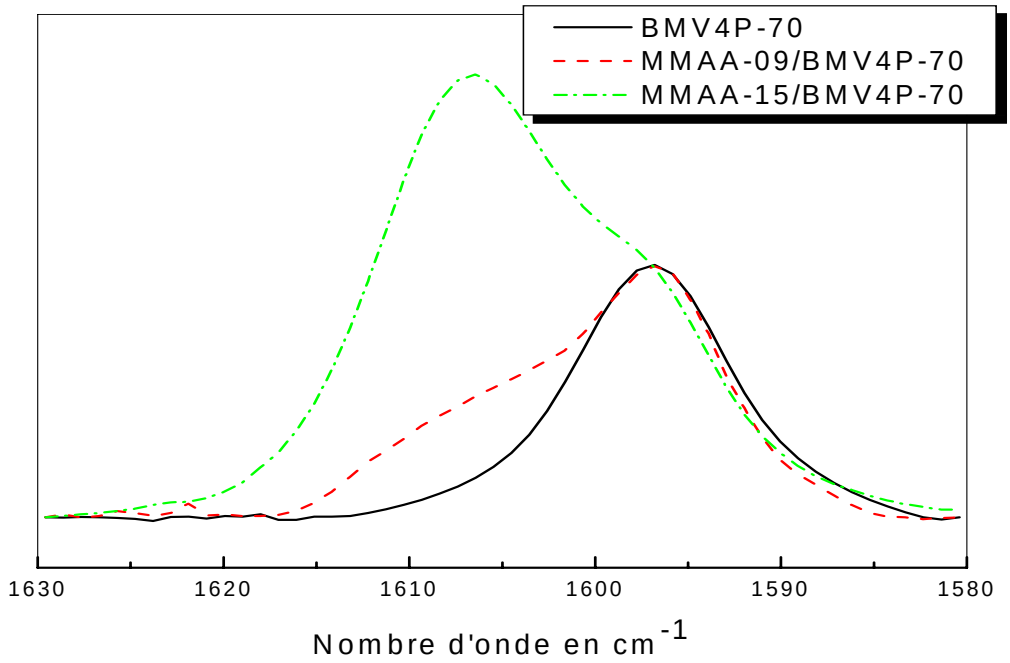


Figure (V-37) :

Spectres FTIR du BMV4P-70, des mélanges MMAA-09/BMV4P-70 et MMAA-15/BMV4P-70 pour un rapport de (80/20) dans le domaine (1630-1580).

La comparaison des interactions entre les systèmes MMAA-09/BMV4P-x et MMAA-15/BMV4P-x, a été menée par l'examen de la variation de la fraction en pyridine associée illustrée dans la figure (V-38).

Le tracé de la fraction en pyridine associée dans les mélanges MMAA-09/BM4VP-x et MMAA-15/BM4VP-x en fonction de la composition du MMAA, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La quantification des interactions spécifiques a montré que la fraction en pyridine associée est prépondérante avec un excès du constituant acide dans tous les mélanges.

- La fraction en pyridine associée varie légèrement avec l'augmentation de la fraction en poids du MMAA-09 dans les mélanges MMAA-09/BMV4P-x, par contre celle-ci varie proportionnellement avec le MMAA-15 dans les systèmes MMAA-15/BMV4P-x. Ceci traduit la présence de plus fortes interactions spécifiques pour le système contenant le copolymère MMAA le plus acide.

- La densité des interactions spécifiques augmente avec l'élévation du taux d'acide acrylique au sein du MMAA.

- Les interactions spécifiques sont plus nombreuses pour un mélange plus acide/plus basique.

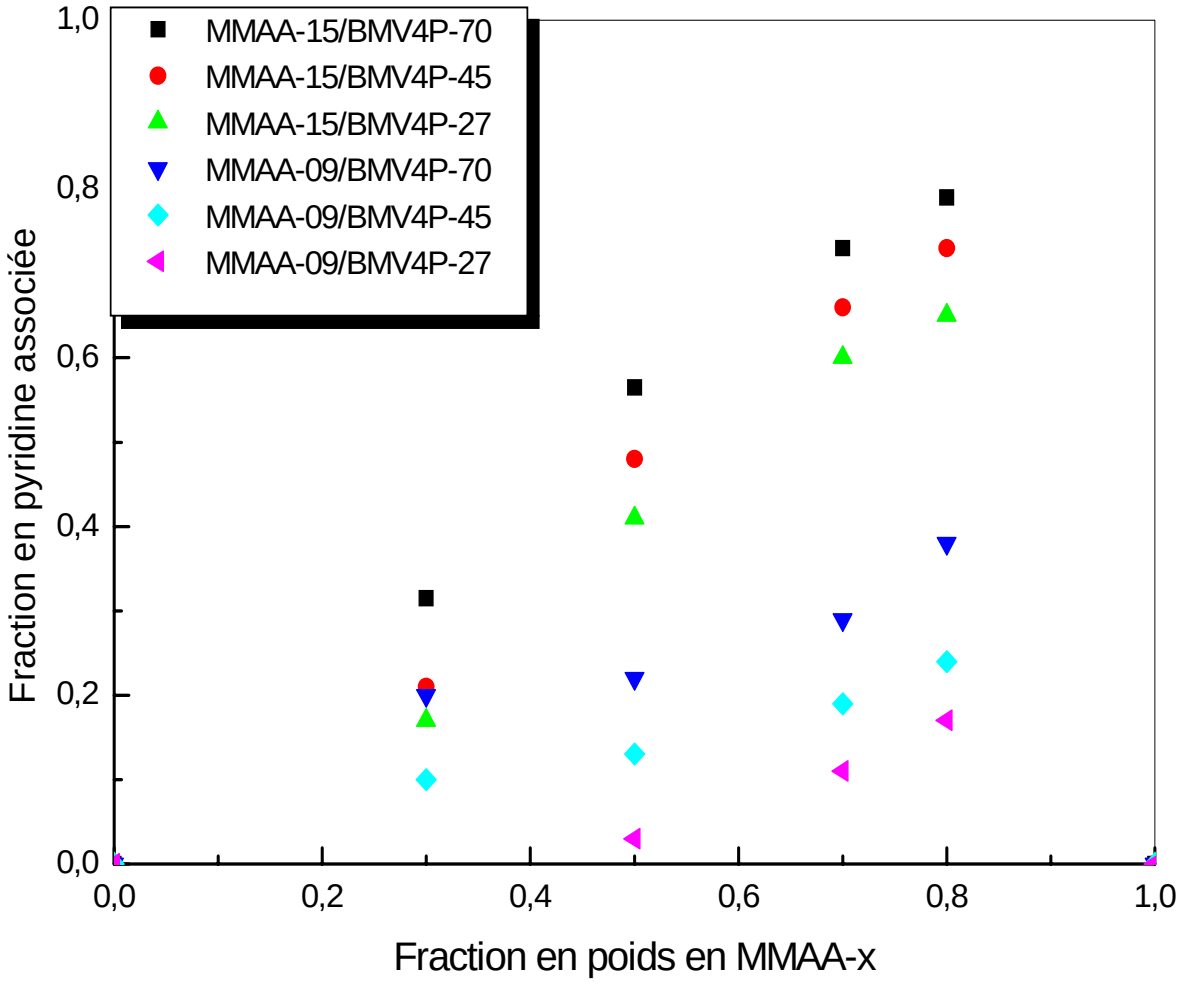


Figure (V-38) :

La variation de la fraction de pyridine associée des systèmes MMAA-09/BMV4P-x et MMAA-15/BMV4P-x en fonction de la fraction en poids en MMAA.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des systèmes MMAA-y/BMV4P-x par les différentes techniques nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les mélanges MMAA-15/BMV4P-x (x = 45, 70% en mole en 4-vinyl pyridine) à différentes compositions forment des complexes interpolymères dans la but-2-one, l'analyse de ces complexes ont été étudié par spectroscopie Ultra Violette. Les résultats obtenus ont montré que la composition du complexe formé dépend de la composition initiale du mélange et qu'un maximum du rendement a été observé pour un rapport (acide/base) supérieur à 1/1 dans les deux systèmes binaires MMAA-15/BMV4P-45 et MMAA-15/BMV4P-70.

L étude menée par analyse enthalpique différentielle (DSC) a confirmé :

- La miscibilité partielle du système MMAA-09/ BMV4P-27 à partir de l'observation de deux températures de transition vitreuses.
- La miscibilité des systèmes MMAA-15/ BMV4P-27 et MMAA-15/ BMV4P-45 à partir de l'observation d'une seule température de transition vitreuse quelle que soit la composition du mélange.
- La complexation du système MMAA-15/ BMV4P-70 qui présente une seule température de transition vitreuse supérieure à celle des constituants purs.

Les approches de Kwei et Schneider nous ont permis de quantifier les interactions spécifiques de type liaison hydrogène à l'origine de la miscibilité des systèmes MMAA-15/ BMV4P-x (x = 27 et 45 % en mole en 4VP) et de la complexation du système MMAA-15/BMV4P-70.

L'observation d'un plateau de température de transition vitreuse (Tg) pour des compositions supérieures ou égale à 50% au sein des mélanges MMAA-15/ BMV4P-27, MMAA-15/ BMV4P-45 et MMAA-15/ BMV4P-70 indique la formation d'un nouveau matériau qui est de plus en plus stable pour le mélange contenant le copolymère le plus basique BMV4P-70.

Cette même technique nous a permis également de classer la force des interactions spécifiques au sein des mélanges polymèriques MMAA-y/ BMV4P-x.

L'analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de fourier a confirmé la présence des interactions spécifiques de type liaison hydrogène au sein des mélanges MMAA-y/BMV4P-x par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des interactions hydroxy-pyridine entre les groupements carboxyliques du copolymère acide (MMAA) et les groupements pyridines du copolymère basique BMV4P.

L'étude quantitative de ces interactions a été menée en utilisant la méthode de la déconvolution dans la région de la pyridine. Cette dernière a montré que la fraction en pyridine associée est prépondérante avec un excès du constituant acide dans les mélanges.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E.A, Bekturow, CA Bimendina, In : Adv in polymer Science, vol. 41. Berlin: springer-verlag, 99, 1981.

[2] E Tushida, K. Abe. In : Adv in polymer Science, vol. 45. Berlin: springer- verlag, 01, 1982.

[3] Y Inai, S kato, T Hirabayaski, K Yokota, J Polym Sci Part : Chem 34, 2341, 1996.

[4] JL Velada, LC Cesteros, Katime I, Macromol Chem Phys 197, 2247, 1996.

[5] J Huang, H Li, Q Guo, Eur Polym J, 33, 659, 1997.

[6] L.A. Utracki, R.A. Weiss, Multi phase polymer blends and ionomers. Washington DC : Am Chem Soc ; 1989.

[7] S. Krause. In: D.R. Paul, S. Newman, editors. Polymer blends, Vol, 2. New York: Academic Press [Chapter 2], 1978.

[8] H.J. Rhoo, H.T.Kim, J.K. Park, T.S Hwang, Electrchim. Acta 42, 1571, 1997.

[9] B. Oh, Y.R. Kim, Solid State Ionics, 124, (1-2), 83, 1999.

[10] K. Piclichowski, Eur. Polym. J, 35, 27, 1999.

[11] A.M. Stephen, T.P. Kumar, N.G. Renganathan, S.Pitchumani, R. Thirunakaran, N. Muniyandi, J. Power Sources 89, 2000.

[12] M. Tang, W.R. Liau, Eur. Polym. J. 36, 2597, 2000.

[13] K. Piclichowski, I. Hamerton, Eur. Polym. J, 36, 171, 2000.

[14] F.M. Swenny, polymer blends and alloys : guid book to commercial products, Lancaster, PA ; Technomic Publishing 1988.

[15] X. Li, S.H. Goh, Y.H. Lai, ATS Wee. Polymer, 42, 5463,2001.

[16]W.K. Shiao, C.L. Lin, F.C. Chang, Polymer, 43, 3943, 2002.

[17] H.D. Wu, CCM. Ma, P.P. Chu, H.T. Tseng, C.T. Lee, Polymer 39, 2859, 1998.

[18] Z. Zhoug, Q Guo, Polymer, 38, 279, 1997.

[19] A.M. Ilarydya, J.J. Iruin, M.J. Fernandez- Berridi. Makromolecules 28, 3707, 1995.

[20] M.W. Huang, W.K. Shiao,H.D. Wu, F.C. Chang, S.Y. Fang 43, 2479, 2002.

[21] J. Wang, M.K. Cheung, Y. Mi. Polymer, 42, 2077, 2001.

[22]Y. He, N. Asakawa, Y. Inoue, Macromol Chem Phys 202, 1035, 2001.

[23] J. Brus, J. Dybal, P. Shmidt, J. Kratochvil, J. Baldrain Macromolecules 33, 6448, 2000.

[24] W.K. Shiao, S.C.Chan, F.C. Chang, Polymer, 43, 3653, 2002.

[25] Y.Y.Chien, E.M.Pearce, T.K.Kwei. Macromolecules, 21, 1616, 1988.

[26] N.Cameron, J.M.G.Cowie, R.Ferguson, J.L.Gomez Ribelles, J.Mas. Estellés. Eur Polymer.J. 38, 597, 2002.

[27] E.K.Hobbie, C.C.Han, J. Chem. Phys., 105, 738, 1996.

[28] E.P.Douglas, k. Sakurai, W.J.MacKnight, Macromolecules, 24, 6776, 1991.

[29] S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, J. Polymer.Sci. Part : A. Polym Chem, 32, 2607, 1994.

[30] S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, J. Macromol.Sci- Pure. Appl. Chem, A31, 1535,1994.

[31] S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, Polymer Adv Technol, 07, 553, 1996.

[32] S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei,E.Y.Chu, J Polymer Sci. Part : A. Polym Chem, 34, 3163, 1996.

[33] X. Qui, M. Jiang. Polymer, 35, 5084, 1994.

[34] X. Qui, M. Jiang. Polymer, 36, 3601, 1995.

[35] J.Z. Yi, S.H. Goh. Polymer 43, 4515, 2002.

[36] O. Iguerb, Thése de Magister 1998 (USTHB).

[37] C.F. Fan, B.D. Olafson , M.Blanco, Macromolecules, 25, 3667, 1992.

[38] P.J. Florry, principals of polymer chimestry, cornell. University. Press; Ithaca, New York , 1953, Ch,12, 13.

[39]T.L. Hill, Statistical Mechanics, McGraw- Hill, New York, 1956.

[40] D.K.Dewey, In: H.F.Mark, N.G.Gaylord, N.M.Bikales (Eds), Encyclopedia of Polymer Science and Technology John wiley and Sons, Inc., New York, vol 2, 1971.

[41]M.M. Coleman, J.F. Graf, PC Painter, Specific interactions and the miscibility of polymer blends, Lancaster, PA: Technomic Publishing 1991.

[42] M.M.Coleman, X.Yang, PC Painter, J.F. Graf, Macromolecules, 25, 4414, 1992.

[43] J.Y.Lee, P.C.Painter, M.M.Coleman. Macromolecules, 21, 66, 1988.

[44] L.D.Brisson, J. Polymer, 29,868,1996.

[45] X.F. Luo, X Hu, X.Y. Zhao. S.H. Goh, X.D.Li. Polymer 44, 5285,2003.

[46] J.Z. Yi, S.H. Goh. Polymer 42, 9313, 2001.

[47] J.G. Bonner, P.S. Hope, In M..J. Folkes, P.S. Hope, editors. Polymer blends and alloys. Glays gow, Blackie 46, 1993

[48] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee and K.L.Tan Polymer , Vol 39 N° 16, 3631, 1998.

[49] Sixun Zheng, Yongli.Mi, Polymer, 44, 1067, 2003.

[50] J.Z. Yi, S.H. Goh. Polymer , 44,1973, 2003.

[51] S. Saha. Eur. Polymer. J., 37, 2513, 2001

[52] M. M.Coleman, PC Painter. Prog. Polym Sci, 20, 01, 1995.

[53] M. M.Coleman, X.Yang, H. Zhang , PC Painter, K.V. Scherer. J.Polym Sci Part A : Polym Chem, 31, 2039, 1993.

[54] L.G.Parada, J.R.Isasi, I.Katime, J.Polym Sci Part B : Polym Phys, 32, 223, 1994.

[55] L.G.Parada, L.C.Cesteros, E.Meaurio, I. Katime. Macromolecul Chem Phy, 198, 2505, 1997.

[56] Vivas de Meftahi M, JMJ. Frechet, Polym, 29, 477, 1988.

[57] J.Dai, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.S.Siow. J. Polymer, 26, 905, 1994.

[58] X.Zhou, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.L.Tan, App Sci, 119, 60, 1997.

[59] L.F.Wang, E.M.Pearce, T.K.Kwei J.Polym Sci Part B : Polym Phys, 29, 619, 1991.

[60] J. Wang, M.K.Cheung, Y. Mi. Polymer, 42, 2077, 2001.

[61] H.Zhou, M. Xiang, W.Chen, M.Jiang. Macromol Chem Phys, 198, 809, 1997.

[62] S.Liu, M.Jiang, C.M.Chan, L.T.Weng. Macromolecules, 34, 3802, 2001.

[63] A.Prinos, A.Dompros, C.Panayioton. Polymer, 39, 3011, 1998.

[64] M. Xiang, M.Jiang, Y.Zhang, C.Wu, Macromolecules, 30, 5339, 1997.

[65] L.G.Parada, E.Meaurio and I.Katime. Polymer, 41,1369, 2000.

[66) X. Li, S.H. Goh, Y.H. Lai. ATS Wee. Polymer 41, 6563, 2000.

[67] E.Y.Chu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, T.F.Yeh, Y.Okamoto, Macromol Chem, Rapid Commun, 12, 01, 1991

[68] R.N.Santra, S.Roy, A.K.Bhowmick, G.B.Nando, Polym Engng Sci, 33, 1352, 1993

[69] L.Zhu, M. Jiang, L. Liu, H.Zhou, L.Fan, Y.Zhang. J.Macromol. Sci; Phys. B, 37(6), 827,1998.

[70] B.Radman, M.D.Dadmun. Polymer, 42, 1591, 2001.

[71] M. M. Coleman, GJ Pehlert, PC Painter. Macromolecules, 29, 6820, 1996.

[72] G.J. Pehlert, PC Painter,B. Veytsman, M.M. Coleman. Macromolecules, 30, 3671, 1997.

[73] Y.Hu, P.C.Painter, M.M.Coleman. Macromolecules, 31, 3394, 1998.

[74] M. M. Coleman, GJ Pehlert, X Yang, J.B. Stallman, P.C. Painter. Polymer, 37, 4753, 1996.

[75] J.M. Rodriguez- Prada and V.Percec. Macromolecules, 19, 55, 1986.

[76] E.F.Panavin and I.N. Svetlova. Vysokomol. Soedin. B15, 522, 1973.

[77] Y. Ikada, K.Yamashidi, H. Tsuji and S.H.Hyon. Macromolecules, 20, 904, 1987.

[78] D.Grenier and R.E.Prudhomme. J.Polymer. Sci; Polym Phys. Ed, 22, 577, 1984.

[79] J.Spevacek and I.F. Pierola . Macromol. Chem, 188, 861, 1987.

[80] A.Natansohn and A. Eisenberg. Macromolecules, 20, 323, 1987.

[81] J. Desbrieres and M. Rianudo. Eur. Polym.J.17. 1265, 1981.

[82] A.Nakasima and H. Sato. Biopolymer, 10, 1345, 1972.

[83] J. Smid, Y.Y.Yan and G.Challa, Eur. Polymer. J. 19, 853, 1983.

[84] I.Iliopoulos and R. Andebert. Polym. Bull, 13, 171, 1985.

[85] B.Bednar, Z.Li, H.Morawetz and J.A.Schafer. Macromolecules, 17, 1634, 1984.

[86] B.Bednar, Z.Li, Y. Huang, L.P.Chang, H.Morawetz, Macromolecules, 18, 1829, 1985.

[87] I.F.Pierola, M. Caceres, P. Caceres, M.A. Castellanos and J.Nunez . Eur. Polym. J. 24, 895, 1988.

[88] Y. Wang, Q. Guorong, H. Peng, S.Yang. Polymer, 43, 2811, 2002

[89] N.Nugay, T.Nugay, Eur Polym. J. 36, 1027, 2000.

[90] E.Tsuchida, Y. Osada and H. Ohno. Journal of Macromolecular Sci-Phy, B 17(4) 683, 1980.

[91] X. Zhou, S.H. Goh, .S.Y. Lee. Polymer 38, 5333, 1997.

[92] E. Meaurio. C. L. Cesteros and I. Katime. Polymer 39, 02, 1998.

[93] N. Abdellaoui, Thése de Magister 2002 (USTHB).

[94] K.Abe, M.Koide and E. Tsuchida. Macromolecules, 10, 1259, 1977

[95] H.Oyama and T.Nakajima. J.Polym.Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 2987, 1983.

[96] X.Zhou, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.L.Tan, App Surf. Sci in Press.

[97] X.Luo, S.H.Goh, S.Y.Lee, Macromolecules,30, 4934, 1997.

[98] A.Eisenberg, P. Smith, Z.L. Zhou, Polymer Engng Sci, 22, 929, 1982.

[99] P. Smith, A.Eisenberg, J. Polymer Sci, Poly Lett, Ed, 21, 223, 1983.

[100] T.P.Russell, R.Jerome, P.Charlier, M.Foncart, Macromolecules, 21, 1709, 1988.

[101] J.L,Velada, L.C. Cesteros, E. Meaurio and I.katime, polymer, 36,2765.1995

[102] P.D. Harding, thése de doctorat, 1998.

[103] Y. Lui, S.H. Goh, Lee SY, CHA Huan. Macromolecule 32,1967,1999.

[104] Xu Zhou ,S.H. Goh, S.Y.lee, polymer, 38.21.1997

[105] L.C ,Cesteros, J.L Velada, and I. Katime, polymer ,36,3183,1995.

[106] E.J ,Meaurio, J.L Velada , L.C Cesteros, .and I. Katime, Macromolecules, 29,4598,1996

[107] J.L,Velada,Cesteros,L.C,and Katimé,I,Macromoleculs .chem phys,29,4598,1996

[108] J.L. Velada , L.C. Cesteros, E. Meaurio and I Katime, polymer, 34,14,1995.

[109] G. bisso, P Casarino, E. Pedemonte. Thermochimica Acta,321, 81,1998.

[110] O.Olabisi, L.M.Robeson, M.T. Shaw. Polymer-Polymer. Miscibility. Academic Press New York 1979.

[111] D.R. Paul, S.Newman, Polymer blends, Academic Press New York 1978.

[112] M. Audin, R.E. Prud homme, Macromolecules, 21, 10,1988.

[113] S.W. Kuo, F.C. Chang, Macromolecules, 34, 7737, 2004.

[114] S.H. Chang,Gohgùp Yoo,D-W. Park, J.K. Lee,W.J. Cho, Polymer testing 21,123,2002

[115] L.A.Utracki. Polymer alloys and blends.Munich; Hanser 1989.

[116] M. Guo, Trends Polymer Sci, 04, 238, 1996.

[117] S.W. Kuo., F.C.Chang, Macromolecules, 34, 5224, 2001.

[118] P.T.Huang, T.K.Kwei , E.M. Perace, S.V.Levchik, J. polymer. Sci, Part A, Polym Chem, 39,841,2001.

[119] Y.Z.Yi , S.H. Goh , ATS Wee, Macromelecules, 34, 7441, 2001.

[120] X.F. Luo, S.H. Goh , S.Y. Lee, K.L. Tan, Macromolecules, 31, 3251,1998.

[121]X.D. Huang , S.H. Goh, S.Y. Lee, Z.D. Zhou, M.W. Wong, CHA Huang, Macromolecules, 32, 4327, 1999.

[122] G.R.Brannock, J.W.Barlow, D.R.Paul, J. Poly.Sci (B), Poly.Phy,28, 871, 1990.

[123] L.C.Cesteros, J.R.Isasi and I. Katime, J.Polymer. Sci : Part : B Polymer Phy., 32, 225, 1994.

[124] T.K. Kwei, J.Polymer. Sci, Polymer. Lett. Ed, 22, 307, 1984.

[125] H. A. Schneider, Makromol Chem., 189, 1941,1988.

[126] H. A. Schneider, Polymer, 30,771,1989.

[127] M.J. Breckner, H.A. Schneider, H.J. Cantow, Makromol Chem., 189, 2085,1988.

[128] H.A. Schneider, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 102, 229, 1997.

[129] H.A. Schneider. Polymer Bulletin, 40, 321, 1998.

[130] M.M.Coleman , Y. Hu, K.M. Sobkowia, P.C. Painter, J. Polymer, Sci, Part B, Polymer Physique,36, 1579,1998.

[131]P.C. Painter, B. Veytsman, S.Kurmar, S. Shenoy, J.F. Graf, ,Y.Xu, M.M.Coleman Macromolecules, 30, 932,1998.

[132] L.D.Brisson, J. Polymer, 39,793,1998.

[133] L. D. Brisson. J. Polymer, 39, 801, 1998.

[134] J.A. Moore, S.Kaur, Macromolecules, 31, 328, 1998.

[135] M.M.Coleman, P.C. Painter, App, Spectrosc, Rev, 20, 255, 1984.

[136] M. Sargent, J.L.Koering, Adv Chem, Ser, 236, 191, 1993.

[137] P. Smith, A.Eisenberg. Macromolecules, 27, 545, 1994.

[138] T.Kondo, C.Sawater, RSJ. Manley, D.G.Gray. Macromolecules, 27, 210, 1994.

[139] E.Meaurio, L.C.Cesteros, I.Kaime, Macromolecules, 30, 4567(1997).

[140] L.C. Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, Macromolecules, 26, 2323 (1993).

[141] I.S. Kochneva, V.P.Roshupkin, *Polym.Sci*, 33, 2104 (1991).

[142] F.Bouzouia, Thèse de magister, 1998 (USTHB).

[144] F.Fekarcha, Thèse de magister, 2004 (USTHB).

[145] M.Benyegzer, Thèse de magister 1999 (USTHB).

[146] Y.Marechel, Infrared Spectra of Cyclic Dimers of Carboxylic acids: The mechanics of hydrogen bonds and related problems. In vibrational spectra and structure, J.R. During, Ed.Elsevier, *Amsterdam* (1987).

[147] D.Hadzi, S.Brato, S.Vibrational Spectroscoy of the hydrogen bonding, In the hydrogen bond II, P.Schuster, G.Sandorfy, C.Eds, North Holland Pubishing.Co,London (1976).

[148] K.Elmiloudi, *Thèse de magister*, 1999 (USTHB).

[149] R. H. Mortez, P. C. Painter, M. M. Coleman, Macromolecules, 34, 8390, (2001).

[150] J. Dong, Y. Ozaki , K. Nakashima, Macromolecules, 30, 1111, (1997)

[151] H.Takahashi, K. Mamola and .J.Plyler. J. Mol. Spectrosc, 21, 217, 1966.

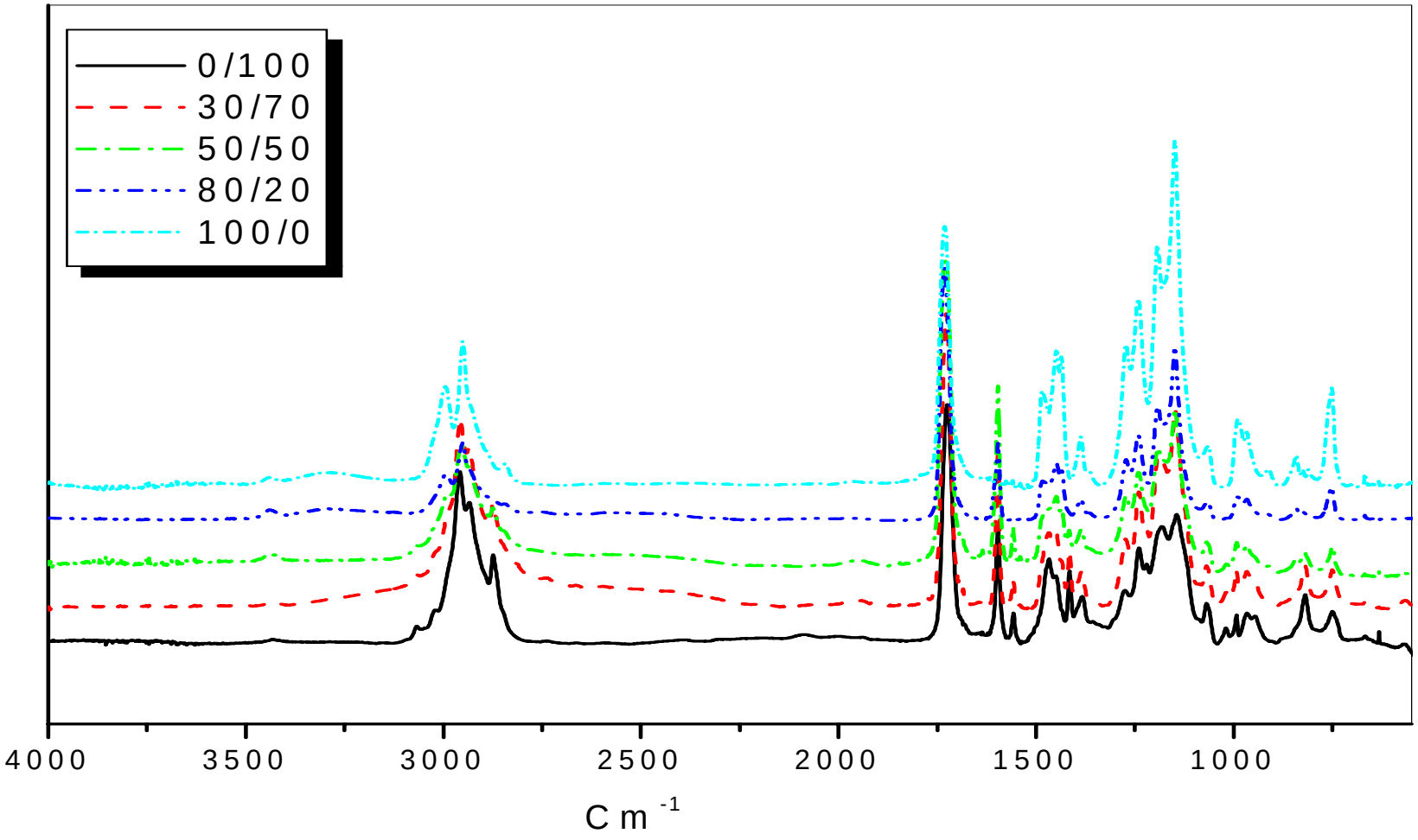
[152] L.C.Cesteros, J.L.Velada, and I.Katime. Polymer Press.

[153] J.Y.Lee, P.C.Painter and M.M.Coleman. Macromolecules. 21, 954, 1988.

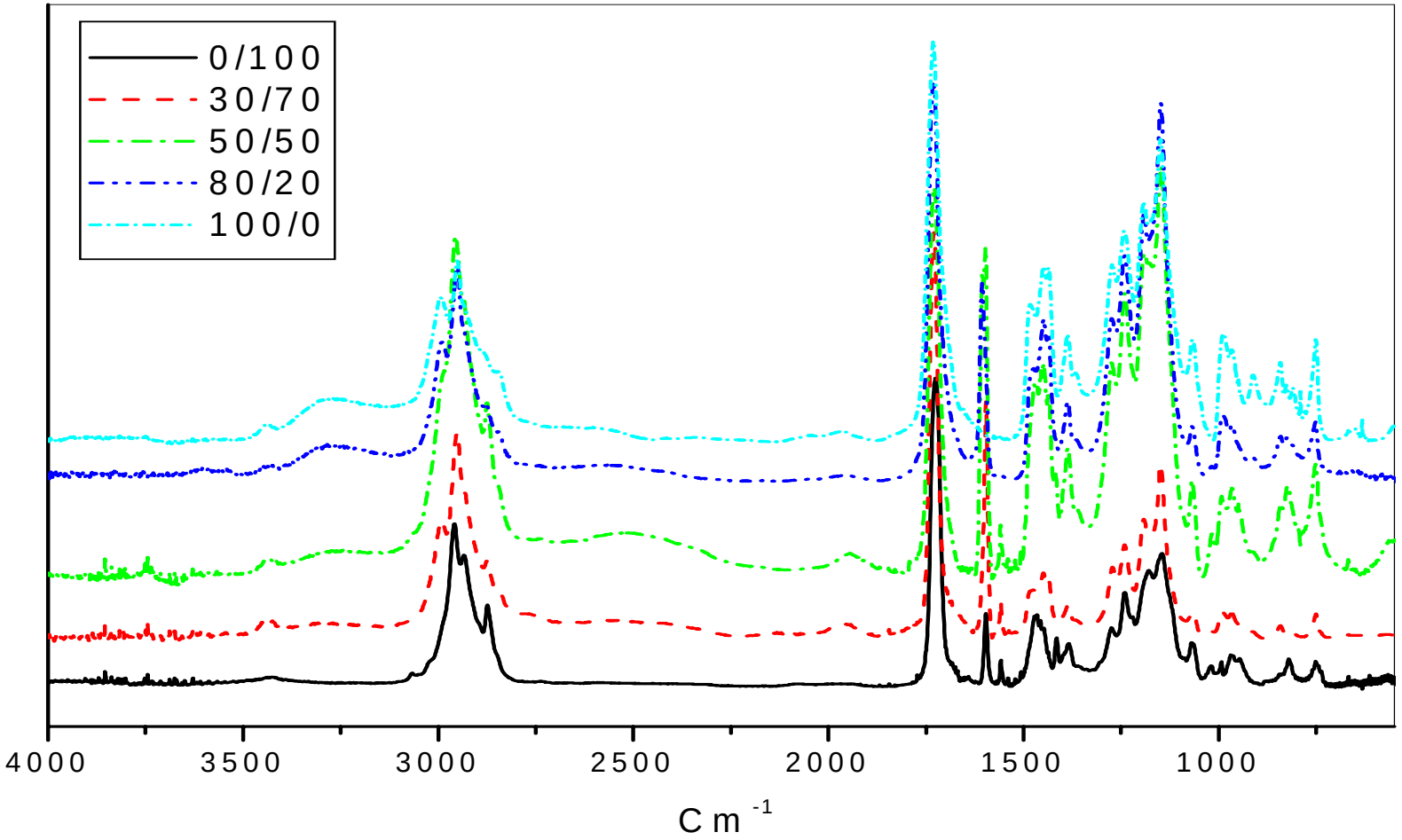
[154] S.E.Odinokov, A.A.Mashkovsky and V.P.Glazunov. Spectrochim. Acta (A) 32, 1355, 1976.

[155]L.J.Bellamy.'the infrared spectra of complex molecules', 2nd Chapman and Hall, London, Vol II, 1980.

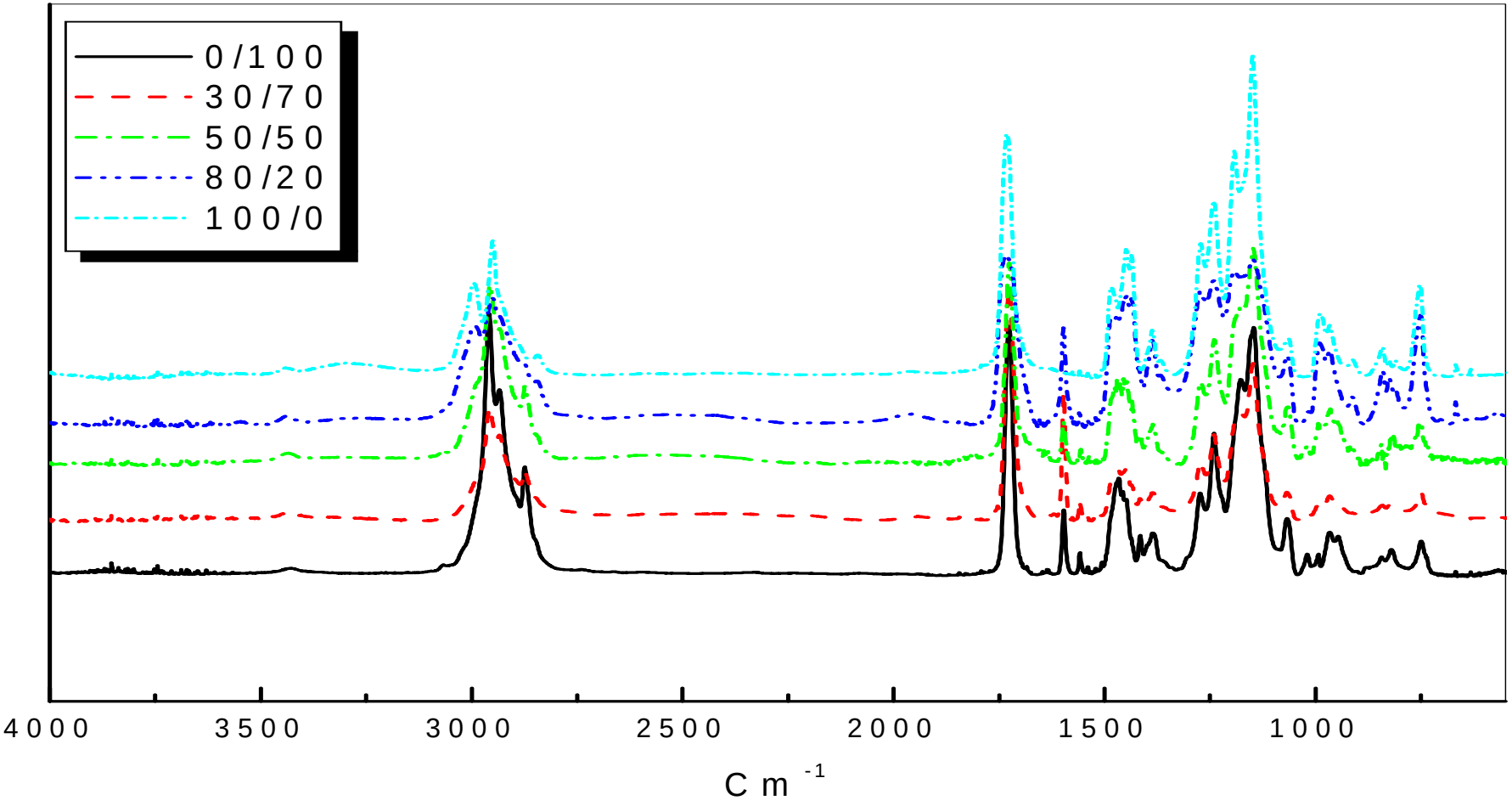
Annexe



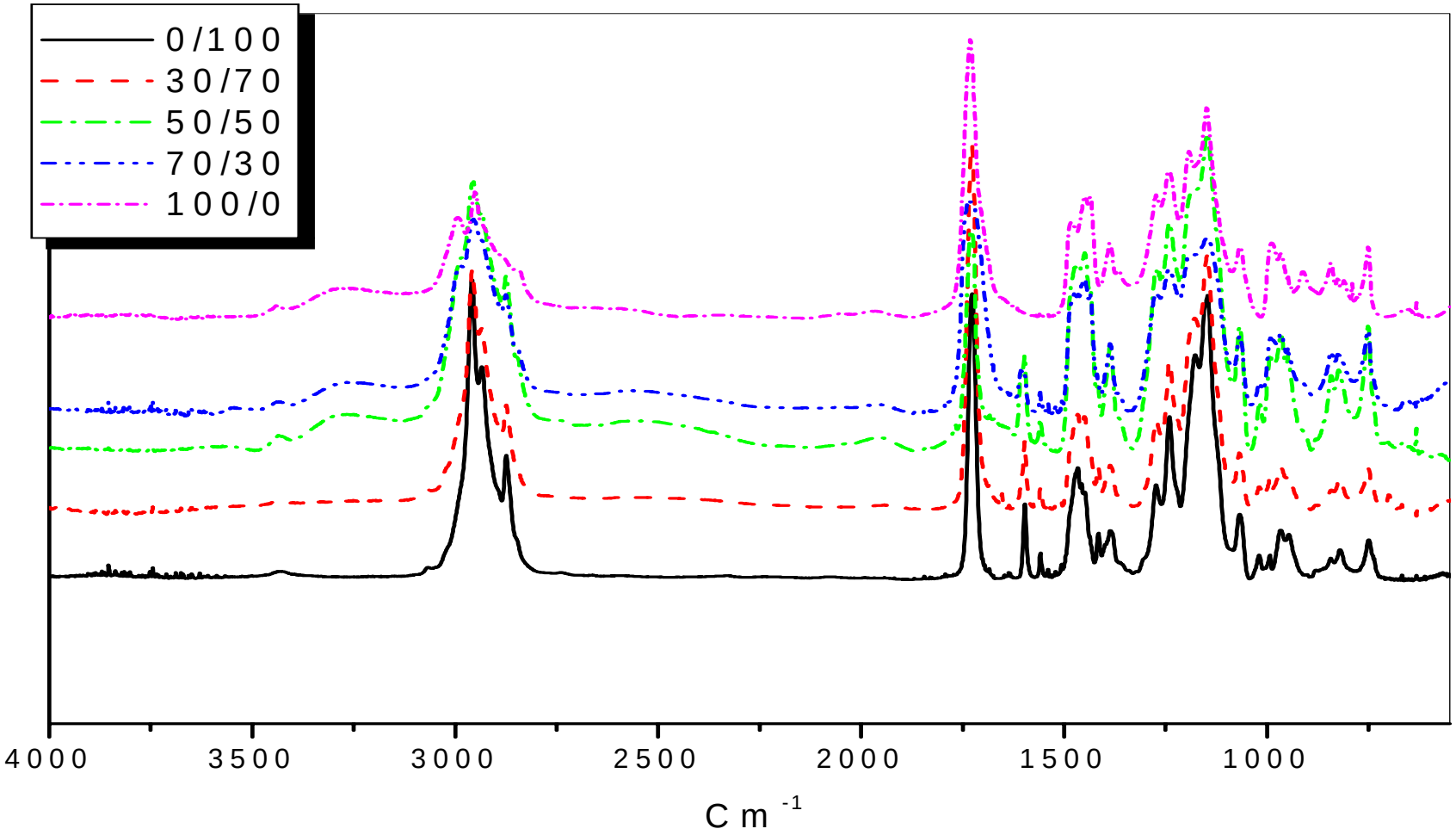
Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BMV4P-70.



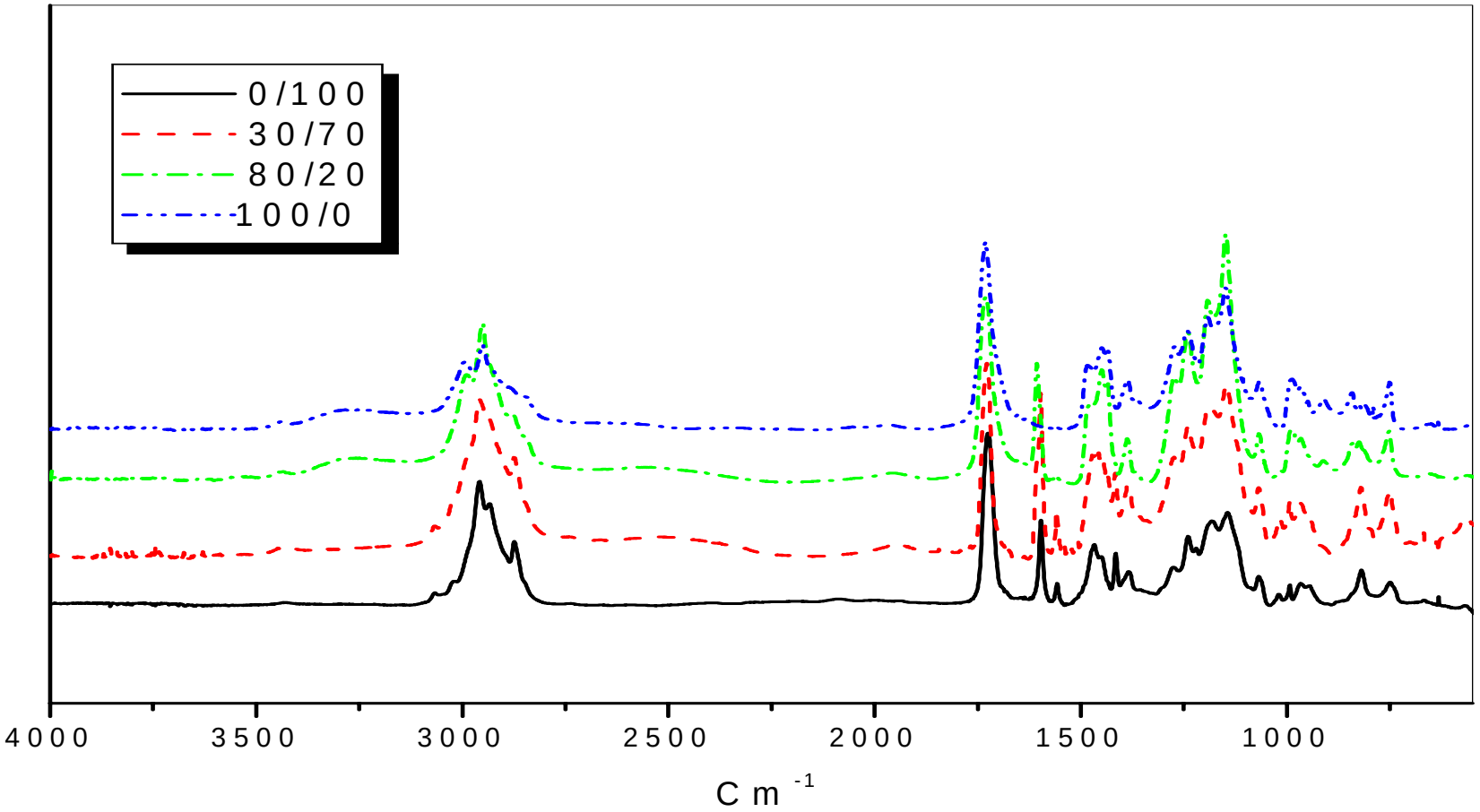
Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BMV4P-45.



Spectres FTIR des mélanges MMAA-09/ BMV4P-27.



Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BMV4P-27.



Spectres FTIR des mélanges MMAA-15/ BMV4P-70.