

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

Faculté de Chimie

Laboratoire des Matériaux Polymères

T H E S E

Présentée à l'USTHB pour l'obtention de grade de :

MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie Macromoléculaire

Par

M^{elle} Fekarcha Latifa

Thème

**ETUDE DES INTERACTIONS SPECIFIQUES AU SEIN DES MELANGES
POLY(N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE)/POLY(METHACRYLATE DE
BUTYLE-CO-ACIDE METHACRYLIQUE).**

Soutenue publiquement le 24 Avril 2004 devant le jury composé de :

M^r A. BENABOURA

Professeur à l'USTHB

Président.

M^r M.CHATER

Professeur à l'USTHB

Examinateur .

M^r A. BADJAH.H.AHMED

Professeur à l'USTHB

Examinateur .

M^{me} G.TABAK

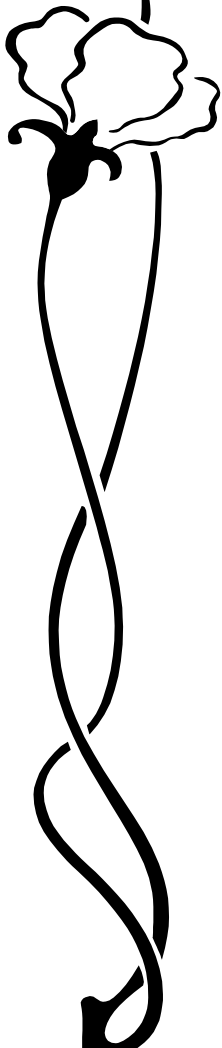
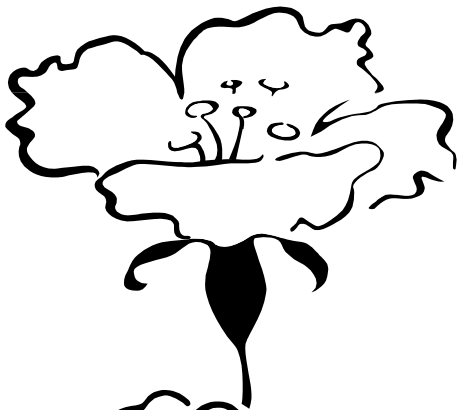
Maître de conférences à l'USTHB

Examinatrice.

M^r S.DJADOUN

Professeur à l'USTHB

Directeur de thèse .



Dédicaces

A tout ceux que j'ai
de plus chers au
monde: **Ma mère, Mon
père.**

A mon cher mari **Salah**
que je remercie pour
sa patience.

A mes chers frères et
sœurs :

**Fouzia, A.E.Madjid,
Radhia, Amal et
Redouane.**

A tous les membres de
ma belle famille.

A mes très chères
amies: **Souad et
Leila.**

A tous ceux qui me

Avant-propos

Ce travail a été effectué au laboratoire des matériaux polymères de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (**USTHB**), sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur **Saïd DJADOUN**.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide précieuse, ses conseils éclairés, ses encouragements tout au long de ce travail et pour ce qu'il a su m'apprendre.

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

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs **M.CHATER**, **Y.BADJAH.HAHMED** et Madame **G.TABAK** d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Cette thèse a pu être réalisée grâce à la collaboration des laboratoires :

- Chimie Physique **LOUVAIN-LA-NEUVE (Belgique)**, de Monsieur le Professeur **R.LEGRAS**.
- Laboratoire d'Analyse **CRD (SAIDAL)**.

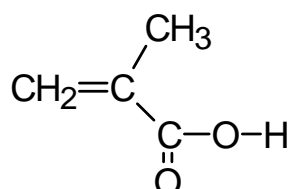
Qu'ils trouvent ma profonde gratitude.

Je remercie tous les membres de notre laboratoire pour l'ambiance qu'ils ont su créer au sein de notre laboratoire et pour leurs aides scientifiques.

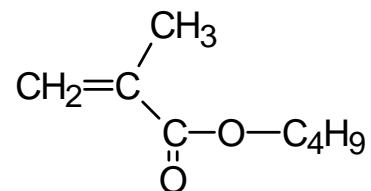
Ma reconnaissance va également à Monsieur **M.LAMRI** technicien de notre laboratoire pour son assistance technique.

NOTA

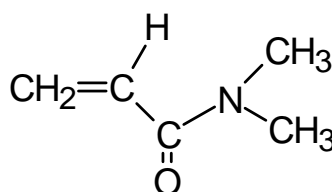
AM : Acide méthacrylique



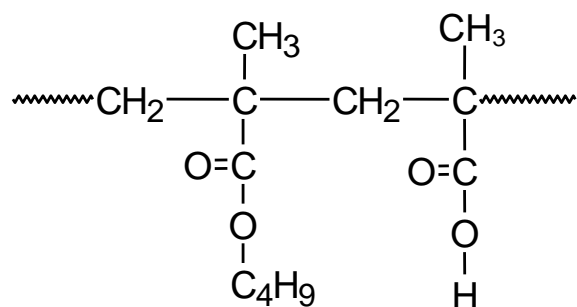
BMA : Méthacrylate de butyle



AD : N,N-diméthylacrylamide



BMAM : Poly (méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique)



SOMMAIRE

	PAGE
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : Rappels théoriques</u>	3
I.1. Théorie de Coleman	3
I.2. Miscibilité - complexation d'un mélange de polymères	4
I.3. Facteurs influençant la complexation	6
a- La nature du solvant	6
b- Les autoassociations inter et intrachaînes	7
<u>CHAPITRE II : Partie expérimentale</u>	11
II.1. Synthèses des polymères	11
II.1.1. Monomères et solvants	11
II.1.2. Synthèses	11
II.2. Caractérisations	14
II.2.1. Par dosage acidimétrie	14
II.2.2. Par viscosimétrie	14
- Détermination de la masse moléculaire moyenne du PAD	15
II.2.3. Par analyse enthalpique différentielle (DSC)	18
II.2.4. Par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	19
II.3. Tests de complexation	19
<u>CHAPITRE III : Résultats et discussion</u>	22
III.1. Etude par viscosimétrie	22
- Etude de la complexation par viscosimétrie	30
III.1.1. Dans la butan-2-one	31
III.1.2. Dans le chloroforme	36
III.1.3. Dans le THF	39

III.2. Etude de la miscibilité – complexation des mélanges de polymères par analyse enthalpique différentielle (DSC)	44
III.2.1. Système PAD/BMAM-18	45
III.2.2. Système PAD/BMAM-8	57
III.2.3. Système PAD/BMAM-25	64
III.2.4. Etude de la variation de Tg en fonction de la composition du copolymère	64
III.3. Etude des interactions spécifiques par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	68
III.3.1. Le poly (méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique)	68
III.3.2. Le poly(N,N-diméthylacrylamide)	73
III.3.3. Systèmes Binaires BMAM-18/PAD préparés dans le THF	76
III.3.4. Systèmes Binaires BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme	79
III.3.5. Effet du taux d'acide au sein du BMAM sur les interactions Intermoléculaires	91
<u>CONCLUSION</u>	93
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	95
<u>ANNEXE</u>	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
II.1	Synthèses des différents polymères.	13
II.2	Dosage des copolymères BMAM avec ses différents rapports.	14
II.3	Températures de transition vitreuses des polymères PAD, BMAM-8, BMAM-18 et BMAM-25.	18
II.4	Tests de complexation pour une concentration totale en polymères égale à 1% en poids.	21
III.1	Viscosités intrinsèques (dl/g), pentes et constantes de Huggins (K_H).	28
III.2	Viscosités intrinsèques (dl/g) et concentrations critiques (g/dl).	30
III.3	Valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges binaires PAD/BMAM-8, PAD/BMAM-18 et leurs constituants à l'état pur préparés dans la butan-2-one.	45
III.4	Températures de transition vitreuse des mélanges (T_{gM}), températures calculées par l'expression de Fox, ΔT_g et les fractions en poids corrigées W_{2c} .	54
III.5	Valeurs de T_{gM} expérimentales, théoriques et de leurs différences pour le système PAD/BMAM-8.	58
III.6	Fractions en poids corrigées, températures de transition vitreuses des copolymères BMAM expérimentales et théoriques.	65
III.7	Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du PBMA et du BMAM-18.	85
III.8	Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$) du système BMAM-18/PAD préparé dans le THF.	86
III.9	Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$) du système BMAM-18/PAD préparé dans le	87

chloroforme.

Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles
III.10 d'amide dans le domaine($1680-1545\text{ cm}^{-1}$) du système **89**
BMAM-18/PAD préparé dans le chloroforme.

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
I.1	Schéma représentatif de la relation entre la densité des liaisons hydrogène et la miscibilité/complexation d'un mélange de polymères.	6
I.2	Schéma représentatif des différentes interactions compétitives existant au sein d'un mélange de polymères.	9
I.3	Schéma représentatif des différentes interactions susceptibles de se produire au sein du mélange BMAM/PAD en solution.	10
II.1	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PAD préparé dans le méthanol à $T = 25^{\circ}\text{C}$.	17
III.1	Structures des chaînes macromoléculaires en fonction de la concentration de la solution.	23
III.2	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des différents polymères préparés dans la butan-2-one à	25
III.3	$T = 25^{\circ}\text{C}$. Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des différents polymères préparés dans	26
III.4	chloroforme à $T = 25^{\circ}\text{C}$.	27
III.5	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des différents polymères préparés dans THF à $T = 25^{\circ}\text{C}$.	33
III.6	Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids en PAD des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparés dans la butan-2-one à 25°C .	34
III.7	Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids en PAD des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/ BMAM-25 préparés dans la butan-2-one à $T=25^{\circ}\text{C}$.	35

III.8	Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids en PAD du système PAD/BMAM-8 préparé dans la butan-2-one à T=25°C.	37
III.9	Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids en PAD du système PAD/BMAM-18 préparé dans le chloroforme à T= 25°C.	38
III.10	Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-8 préparé dans le chloroforme à 25°C.	40
III.11	Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-25 préparé dans le THF à 25°C.	41
III.12	Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-25 préparé dans le THF à 25°C.	42
III.13	Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids en PAD du système PAD/BMAM-18 préparé dans le THF à T=25°C.	49
III.14	Thermogrammes de DSC du mélange BMAM-18/PAD préparé dans la butan-2-one à différentes compositions.	50
III.15	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids en PAD du mélange PAD/BMAM-18 préparé dans la butan-2-one .	55
III.16	Variation de $(Tg_m - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) \cdot W_{2c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD du système BMAM-18/PAD.	56
III.17	Variation de ΔTg du système BMAM-18/PAD en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD.	59
III.18	Thermogrammes de DSC du mélange BMAM-8/PAD préparé dans la butan-2-one à différentes compositions.	60
III.19		61

	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids en PAD du mélange BMAM-18/PAD préparé dans la butan-2-one.	62
III.20		
	Schéma représentatif des interactions intermoléculaires au sein d'un mélange de polymères.	63
III.21		
	Variation de $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) \cdot W_{2c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD du système BMAM-8/PAD.	67
III.22		
	Variation de ΔT_g du système BMAM-8/PAD en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD.	72
III.23		
	Variation de T_g du copolymère BMAM en fonction de la fraction corrigée en poids en acide méthacrylique.	72
III.24		
	Spectres FTIR des copolymères BMAM dans le domaine $1760-1690 \text{ cm}^{-1}$.	73
III.25		
	Spectres FTIR du BMAM, PBMA et de leur spectre de différence dans le domaine $1780-1680 \text{ cm}^{-1}$.	75
III.26		
	Spectres FTIR des copolymères BMAM dans le domaine $3600-2400 \text{ cm}^{-1}$.	77
III.27		
	Spectre global du poly (N,N-diméthylacrylamide).	78
III.28		
	Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le THF et de leurs constituants purs.	78
III.29		
	Spectres FTIR des mélanges BMAM-18 /PAD préparés dans le THF dans le domaine ($1780-1680 \text{ cm}^{-1}$).	79
III.30		
	Spectres FTIR de différence (mélange-PBMA) des binaires BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme dans le domaine ($1780-1680 \text{ cm}^{-1}$).	80
III.31		
	Spectres FTIR du PAD, du mélange BMAM-18/PAD (80-20) préparés dans le THF et leur différence dans le domaine ($1680-1580 \text{ cm}^{-1}$).	80
III.32		
	Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le	

III.33	chloroforme dans le domaine (1780-1680 cm ⁻¹). Spectres FTIR du BMAM-18 et des mélanges BMAM-18/PAD (40/60) préparés dans le THF et dans le chloroforme	82
III.34	dans le domaine (1780-1680 cm ⁻¹). Spectres de différence des mélanges BMAM-18/PAD (40/60)-	83
III.35	PBMA préparés dans les deux solvants dans le domaine (1780-1680 cm ⁻¹) Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans s	83
III.36	le chloroforme dans le domaine (1680-1580cm ⁻¹). Spectres FTIR du PAD et des mélanges BMAM-18/PAD	85
III.37	(60/40) préparés dans les deux solvants dans le domaine des amides. Déconvolution du spectre FTIR du BMAM-18 dans le	90
III.38	domaine (1780-1680 cm ⁻¹). Déconvolution du spectre FTIR du mélange BMAM-18/PAD (50/50) préparé dans le chloroforme dans le domaine (1680-	90
III.39	1580 cm ⁻¹). Variation de la fraction en groupements amides associés en fonction de la composition en poids en PAD des mélanges BMAM-18/PAD/chloroforme. Spectres FTIR du PAD, des mélanges BMAM-18/PAD et BMAM-25/PAD pour un rapport de (40/60) préparés dans le THF dans le domaine (1680-1580 cm ⁻¹).	92

INTRODUCTION

La complexation interpolymères a reçu un intérêt particulier durant ces dernières années. De nombreux travaux sont effectués dans ce domaine afin de développer des matériaux sous forme de " complexes interpolymères" aux propriétés spécifiques à partir de mélanges de polymères.

Il est cependant bien connu que la plupart des polymères ne sont pas miscibles. Plusieurs approches ont été utilisées les trois dernières décennies afin de résoudre ce problème. L'une de ces approches consiste à introduire de faibles quantités de groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques de nature différente constituant les mélanges. Au sein de tels mélanges, les chaînes polymériques sont réparties de manière aléatoire. L'augmentation de la densité des groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques conduit à la formation de complexes interpolymères [1-4].

La force et la densité des liaisons développées entre les constituants du mélange dépendent de la concentration totale en polymères au sein des mélanges et de la nature du solvant utilisé[5-8].

La complexation interpolymères a été étudiée par plusieurs techniques d'analyses notamment la viscosimétrie [2-3,9-13], l'analyse enthalpique différentielle (DSC)[14-17], la diffusion de la lumière [2,8] et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) [18-21].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la miscibilité et/ou la complexation des mélanges du poly (N,N-diméthylacrylamide) (PAD) et du poly (méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique) de différentes compositions en comonomère acide méthacrylique (BMAM-8, BMAM-18 et BMAM-25) dans trois solvants différents.

Dans une première étape, nous avons utilisé la viscosimétrie pour étudier qualitativement les interactions de type polymère–solvant et polymère–polymère au sein des mélanges (PAD/ BMAM/solvant).

Dans une deuxième étape, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été utilisée pour étudier ces systèmes, en mettant à profit les diverses approches de Kwei et de Schneider[15,17,22-25].

Dans une dernière étape, nous avons utilisé la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) pour étudier qualitativement et quantitativement les interactions spécifiques. L'étude des interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les constituants du mélange (PAD/BMAM) a été effectuée qualitativement dans différents domaines à partir de la mise en évidence des modifications des bandes caractéristiques par déplacement, élargissement, rétrécissement et/ou apparition des nouvelles bandes. La méthode de déconvolution, nous a permis de quantifier ces interactions par le calcul des fractions relatives aux groupements associés et libres des groupements spécifiques dans les mélanges binaires.

CHAPITRE I

Rappels Théoriques

CHAPITRE I**RAPPELS THEORIQUES****I.1 Théorie de Coleman :**

M.Coleman, P.C.Painter et leurs collaborateurs [26-35] ont développé un nouveau modèle dit « Modèle d'association de Coleman et Painter », à partir du modèle classique de Flory et Huggins [36-40], en tenant compte de la miscibilité des polymères induite par liaisons hydrogène. Ils ont considéré dans l'élaboration de leur modèle qui ne s'applique que dans certains cas, que le mélange est constitué d'un polymère accepteur de proton, susceptible de former des liaisons hydrogène, avec un deuxième constituant donneur et accepteur de proton. Ceci lui permet de s'autoassocier pour former des dimères (B_2) et des multimères (B_n). L'énergie libre d'un tel mélange (ΔG_M) est alors donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \frac{\phi_A}{M_A} \text{Ln } \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \text{Ln } \phi_B + \phi_A \phi_B \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec :

ΔG_M : Energie libre du 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.

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

- Les deux premiers termes représentent l'entropie de configuration du mélange. Celle-ci est toujours positive dans le cas des systèmes à hautes masses moléculaires.
- Le troisième terme, dit contribution physique, représente la chaleur de mélange (ΔH_M). Ce terme fait intervenir le paramètre d'interaction χ en absence d'interactions spécifiques. Ce paramètre purement énergétique, n'est valable que pour les molécules non polaires. Il s'exprime en fonction des paramètres de solubilité de Hilderbrand [41].

La chaleur de mélange est affectée d'un signe positif pour la majeure partie des solutions macromoléculaires. Ceci indique que ce terme est défavorable à la miscibilité.

- Le terme ($\Delta G_H/RT$) , dit "contribution chimique", dépend des liaisons hydrogène et essentiellement de la force relative des autoassociations par rapport aux interassociations.

La miscibilité d'un mélange de polymères est favorable lorsque les interactions interconstituants sont plus fortes que les autoassociations. Ce terme est géré aussi par la densité et la nature des groupements fonctionnels dans le mélange.

Selon ces différents termes, la miscibilité d'un mélange de polymères est dominée par un équilibre entre le troisième et le quatrième terme de l'équation (I.1) ci-dessus.

D'autres travaux [42], ont montré que la connectivité des chaînes macromoléculaires et l'encombrement stérique s'ajoutent aux facteurs limitant le nombre de contacts intermoléculaires.

I.2- Miscibilité-Complexation d'un mélange de polymères :

Les polymères contenant dans leurs structures chimiques des groupements donneurs de protons comme le poly (acide carboxylique), les polyphénoliques et les polyhydroxyliques peuvent développer des interactions spécifiques avec des polymères accepteurs de protons tels que les polyamides, les poly (vinylpyridines), les

poly (alkyl méthacrylates), les polyacrylates, etc, donnant lieu à des mélanges miscibles ou encore à des complexes interpolymères.

La miscibilité des mélanges de polymères est conditionnée essentiellement par le densité et la nature des groupements spécifiques, ainsi que leur accessibilité aux interactions intermoléculaires [14,18,43-44]. Cette miscibilité est traduite par la formation d'une seule phase homogène contenant les deux polymères en solution.

De nombreuses recherches ont montré que l'introduction progressive de groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques d'un mélange de paires de polymères non-miscibles peut induire la miscibilité de ces binaires[1-4,45-46]. Il est donc possible de réaliser la transition miscibilité-complexation en augmentant la densité des groupements spécifiques au sein des mélanges polymériques.

S.Liu et ses collaborateurs[7] ont montré que l'introduction des groupements carboxyliques au sein du polystyrène (poly styrène monocarboxylique MCPS et poly styrène dicarboxylique DCPS) provoque une complexation de ces derniers avec le poly(4-vinylpyridine)(P4VP).

La complexation interpolymères est une association entre deux polymères différents à travers de fortes interactions spécifiques de type : liaisons hydrogène, ion-ion et acide-base,etc. Il se produit une séparation associative de deux phases. Une phase contenant le précipité formé en équilibre avec l'autre diluée ne contenant pratiquement que du solvant.

Les complexes interpolymères tels que : complexes à liaisons hydrogène[48-51], stéréocomplexes[52-54] et complexes à transfert de charges [55-56] sont les plus étudiés en chimie macromoléculaire.

La complexation induite par liaisons hydrogène peut être représentée par la figure (I.1) [57-58].

L.Zhu et ses collaborateurs ont montré que l'introduction d'un faible taux de (P-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl)- α -méthyl styrène (HFMS) (1-2% en mole) au sein du polystyrène , induit la miscibilité de ce dernier avec les poly(alkyl

méthacrylates) initialement non-miscibles [59-61]. Ce même système forme des complexes interpolymères pour des taux plus élevés en (HFMS)[62-63].

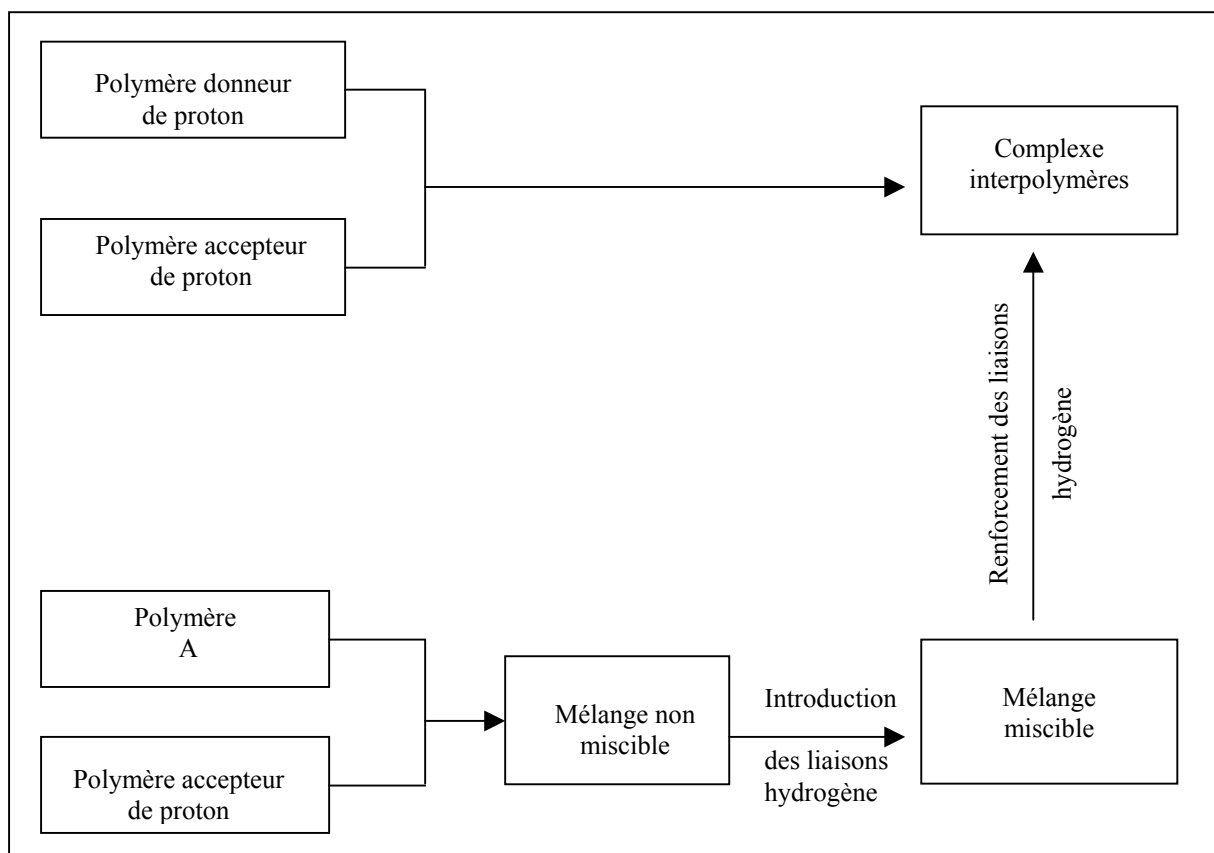


Figure I.1 : Schéma représentatif de la relation entre la densité des liaisons hydrogène et la miscibilité/complexation d'un mélange de polymères.

I.3- Facteurs influençant la complexation :

a)- La nature du solvant :

Le solvant est considéré comme l'un des facteurs les plus importants dans la complexation interpolymères[2-3,14]. Il peut développer des interactions de même degré ou de degrés différents de type polymère-solvant avec les constituants du mélange.

I.Katime et ses collaborateurs ont montré, que les mélanges des polymères poly(mono-n-alkyl itaconate)/poly(vinylpyridine) forment des complexes de polymères dans le méthanol, alors que dans la pyridine, ils donnent lieu à des mélanges miscibles [42]. Ceci est essentiellement dû à la tendance de la pyridine à

développer des liens avec le polyacide, ce qui empêche la formation de complexes dans ce solvant.

Une étude similaire a été effectuée sur les mélanges constitués de poly(vinylphenol) (PVPH) et des polybases suivantes: poly(N,N-diméthylacrylamide)(PAD), poly(éthyl-oxazoline)(PEOX) et poly(vinylpyrrolidone)(PVPO) préparés dans différents solvants. Les résultats de cette étude ont montré que la nature du solvant influait énormément sur la complexation intermoléculaires [64]. Cependant, J.Dai et ses collaborateurs ont montré que le (PVPH) forme des complexes avec le poly(4-vinylpyridine)(P4VP), le poly(2-vinylpyridine)(P2VP) et le poly(styrène-co-2-vinylpyridine)(ST2VPY) dans l'éthanol et pas dans le DMF[65].

Le degré de solvation des chaînes macromoléculaires influe sur la conformation de ces dernières, et par conséquent sur l'accessibilité des groupements spécifiques, la longueur et la force des liaisons hydrogène.

b)- Les autoassociations inter et intrachânes:

Les polymères contenant dans leurs structures chimiques des groupements donneurs et accepteurs de protons peuvent développer des autoassociations inter et intrachânes. Ceci limite le nombre des groupements accessibles aux interactions intermoléculaires.

L.G.Parad et ses collaborateurs ont montré que le binaire poly(alcool vinylique)(PVAL)/poly(éthyl oxazoline)(PEOX) est non-miscible quelle que soit la composition de ce mélange. Ceci est attribué à la présence de fortes autoassociations au sein du (PVAL), alors que le copolymère poly(acétate de vinyl-co-alcool vinylique)(ACAL) a formé un mélange miscible avec le (PEOX) pour des taux en groupement hydroxyle supérieures à 8% [44].

M.Jiang et ses collaborateurs [66] ont regroupé ces différents facteurs défavorables à la complexation interpolymères sous une seule expression, décrivant l'énergie totale de complexation en fonction de la force des interactions interpolymères (E_{AD}), celle des interactions solvant-polymère (E_{SP}) et des autoassociations notées (E_{DD}).

L'énergie gouvernant la complexation est donnée par l'expression suivante:

$$E_{\text{comp}} = E_{\text{AD}} - (E_{\text{SP}} + E_{\text{DD}}) \dots\dots\dots(I.2)$$

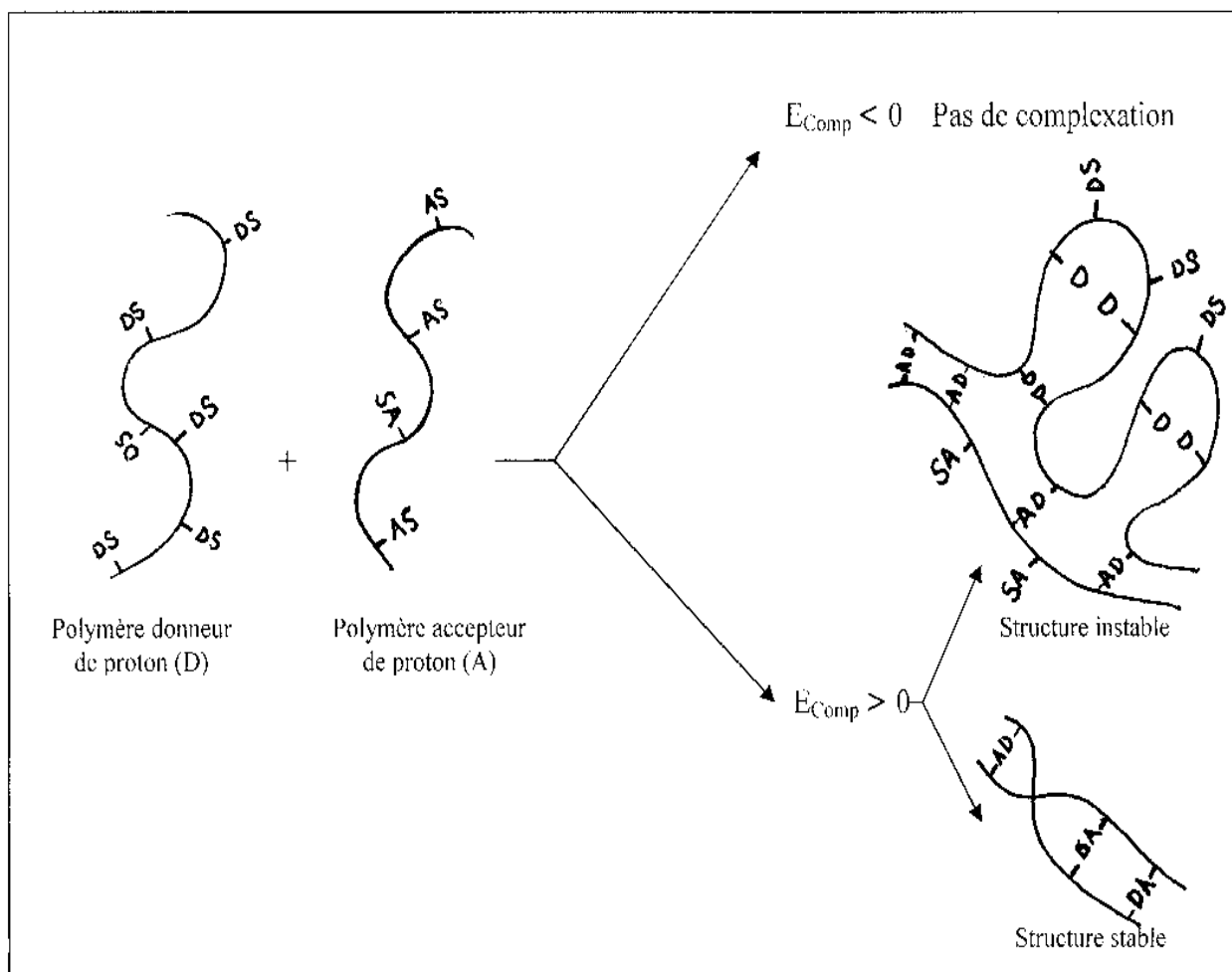
La complexation interpolymères ne peut avoir lieu que si l'énergie de la complexation est supérieure à zéro.

Il est connu, qu'à partir d'une certaine valeur critique de groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques, une séparation de phase est réalisée [2-3]. Ceci est attribué à l'augmentation des liaisons hydrogène entre le polymère donneur de protons et le polymère accepteur de protons, provoquant une augmentation de E_{AD} . La complexation n'est possible que si E_{AD} dépasse les deux facteurs défavorables E_{SP} et E_{DD} .

Le schéma représenté dans la figure (I.2), résume les interactions compétitives existant au sein d'un mélange de polymères.

Dans le cas où E_{DD} est comparable aux autres forces E_{AD} et E_{SP} , un pourcentage de groupements donneurs de protons participe aux autoassociations, ce qui réduit le nombre des sites interactionnels et par conséquent la densité des liaisons intermoléculaires. Un complexe de structure instable et soluble est obtenu dans ce cas. Sa composition est différente du rapport (1/1). Cependant, les fortes interactions polymère-solvant peuvent détruire ces autoassociations et libérer certains groupements donneurs de protons [2-3].

Le complexe stable est caractérisé par la formation d'un précipité insoluble dans le solvant où les deux polymères sont mélangés. La densité et la force des liaisons hydrogène interpolymères sont plus fortes que celles développées dans le cas de complexes solubles et des mélanges miscibles. L'affinité entre les différentes chaînes au sein de ces complexes fait que les segments se combinent pour former des paires[62].



Les différentes interactions susceptibles de se produire dans le cas de notre étude sont représentées dans la figure (I.3).

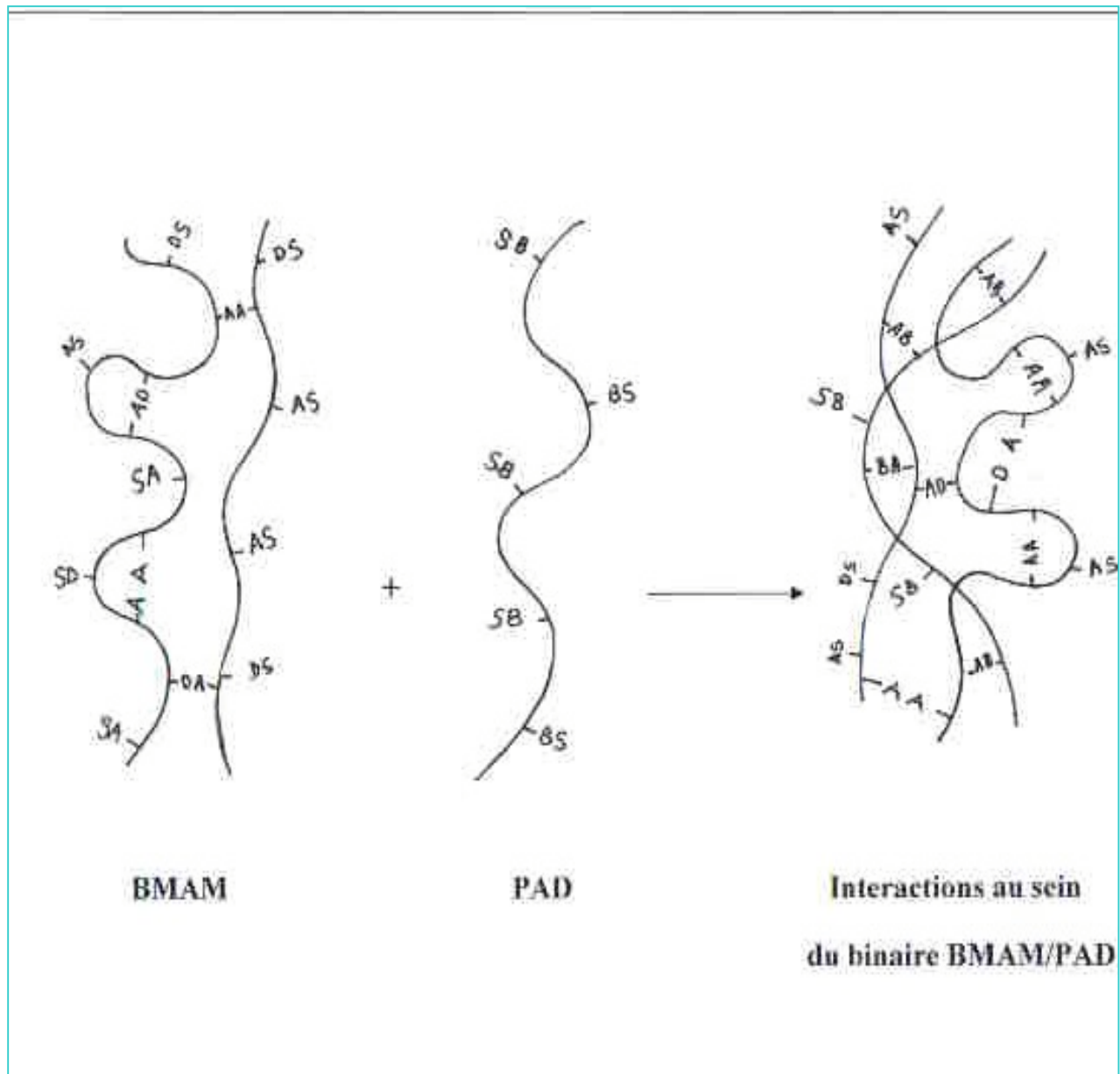


Figure (I.3) : Schéma représentatif des différentes interactions susceptibles de se produire au sein du mélange BMAM/PAD en solution.

D, A: Groupement carbonyle de l'ester et acide carboxylique au sein du BMAM.

B: Groupement amide au sein du PAD.

D-A: Représentent les interactions de type ester-acide.

A-A : Représentent les interactions de type acide-acide.

A-B: Représentent les interactions de type acide-amide.

D-S, D-A et B-S : Représentent les interactions de type polymère-solvant.

CHAPITRE II

Partie Expérimentale

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1 Synthèses des polymères :

II.1.1 Monomères et solvants :

Le N,N-diméthylacrylamide a été purifié par distillation sous pression réduite avant son utilisation .

L'Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) utilisé comme initiateur pour la réaction de polymérisation a été recristallisé à partir d'une solution de méthanol .

Les solvants et les précipitants tels que la butan-2-one 99.6% (Aldrich), le tetrahydrofurane THF 99.5 % (Aldrich), le méthanol 99.8 % (Prolabo), le chloroforme 99-99.6 % (Prolabo), l'hexane 98 % (Prolabo) et le dioxanne 99.5% (Riedel-Dehaène) ont été utilisés sans purification préalable. Certains produits ont été recyclés et réutilisés .

II.1.2 Synthèses :

Le poly (N,N-diméthylacrylamide) (PAD) a été synthétisé par voie radicalaire, en solution, à une température de 55°C, utilisant l'AIBN comme agent amorceur .

Des quantités appropriées de monomère, de solvant et d'amorceur ont été introduites dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. Un barbotage de la solution par un courant d'azote est effectué pendant une vingtaine de minutes afin de déplacer l'oxygène de l'air vers l'extérieur du réacteur. Le ballon contenant le mélange réactionnel est ensuite introduit dans un bain thermostaté.

La réaction est arrêtée par refroidissement rapide à l'eau de robinet .
L'homopolymère est ensuite récupéré par précipitation dans un excès de non solvant de volume 8 fois plus que celui de la solution polymérique. Une redissolution dans un solvant adéquat suivie d'une deuxième précipitation sont effectuées afin d'assurer une bonne purification du polymère obtenu. Ce dernier est séché dans une étuve à vide (à 40°C) pendant plusieurs jours jusqu'à obtenir un poids constant.

Les copolymères de type poly (méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique) de différentes compositions (BMAM-8, BMAM-18, BMAM-25) ont été synthétisés au sein de notre laboratoire et caractérisés par spectroscopie FTIR et par dosage acidimétrie [67].

Les copolymères poly (méthacrylate de butyle -co- acide méthacrylique) ont été synthétisés en solution par voie radicalaire, dans le dioxanne, utilisant l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) comme agent initiateur à 60°C.

Ces copolymères ont été récupérés après une précipitation dans le méthanol ou l'éther de pétrole, et séchés sous vide à 40°C pendant trois jours.

Les copolymères BMAM ont été repurifiés et recharacterisés avant leur utilisation dans ce travail .

Le tableau (II.1) regroupe les conditions de synthèses du PAD, du BMAM-8, du BMAM-18 et du BMAM-25.

Tableau 1: Synthèses des différents polymères.

	AD (g)	BMA (g)	AMA (g)	Masse Totale (g)	AIBN (g)	Solvant	T (°C)	Temps (mn)	Précipitant	Rendement en masse
PAD	70	-	-	70	0.04	Dioxane (48 ml)	55	13	Hexane (1425 ml)	15 %
BMAM-8	-	190.45	9.92	200.37	0.2	Dioxane (48 ml)	60	60	Méthanol (2530 ml)	13.46 %
BMAM-18	-	180.08	19.95	200.03	0.2	Dioxane (48 ml)	60	60	Méthanol (2530 ml)	12.31 %
BMAM-25	-	170.01	30.06	200.07	0.2	Dioxane (48 ml)	60	60	Méthanol (2530 ml)	14.61 %

II.2 Caractérisations :

II.2.1 Par dosage acidimétrie:

Les copolymères BMAM ont été dosés par acidimétrie au sein de notre laboratoire [67] afin de déterminer leurs compositions en acide méthacrylique. La tableau (II.2) regroupe les pourcentages molaires en comonomères (AM) et (BMA) théoriques et ceux obtenus par dosage acidimétrique.

Tableau II.2 : Dosage des copolymères BMAM avec ses différents rapports.

Copolymères	Pourcentage des comonomères dans le mélange (en moles)		Pourcentage des comonomères dans le copolymère (en moles)	
	BMA	AM	BMA	AM
BMAM-8	92	8	91.67	8.33
BMAM-18	84.44	15.55	81.87	18.13
BMAM-25	77.41	22.58	75.38	24.62

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

II.2.2 Par viscosimétrie :

Des solutions contenant chacun des polymères ont été préparées dans la butan-2-one, dans le chloroforme et dans le tétrahydrofurane (THF) de concentration 0.5 g/dl. Les viscosités réduites de ces solutions ainsi que celles des concentrations plus faibles obtenues par une dilution ont été mesurées à l'aide d'un tube capillaire de

type Ubbelohde d'un viscosimètre automatique de type AVS 350, maintenu dans un bain thermostaté à 25°C.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ ont été déterminées par extrapolation à dilution infinie de la viscosité réduite en fonction de la concentration à partir de la relation de Huggins[68] :

$$\eta_{\text{red}} = [\eta]_H + K_H [\eta]_H^2 C \quad \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

où :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \approx \frac{t - t_0}{t_0 C} \quad \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Avec :

C : Concentration de la solution (g/dl) .

η : Viscosité absolue de la solution .

η_0 : Viscosité absolue du solvant .

$[\eta]_H$: Viscosité intrinsèque de Huggins .

K_H : Constante de Huggins .

t : Temps d'écoulement de la solution.

t_0 : Temps d'écoulement du solvant .

◆ Détermination de la masse viscosimétrique moyenne du PAD :

La masse moléculaire moyenne d'un polymère non ramifié peut être déterminée par analyse viscosimétrique utilisant la formule empirique de Mark [69]–Houwink-Sakurada [70] suivante :

$$[\eta] = K M^a \quad \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Avec:

K et a: Paramètres caractéristiques d'un système polymère-solvant à une température donnée .

M : Masse moléculaire viscosimétrique moyenne du constituant pur .

[η] : Viscosité intrinsèque de la solution .

Le choix du solvant dépendra de la nature du polymère et des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink-Sakurada.

Une solution contenant le poly (N,N-diméthylacrylamide) a été préparée dans le méthanol de concentration 0.5 g/dl. Les viscosités réduites de cette solution ainsi que celles des concentrations plus faibles obtenues par une dilution de la solution mère ont été mesurées d'une manière usuelle.

La courbe donnée par la figure (II.1) représente la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration. La viscosité intrinsèque est déduite à partir de l'équation de Huggins (II.1) par une extrapolation à dilution infinie .

$$[\eta] = 1.1987 \text{ dl/g} = 119.87 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Connaissant :

$$K = 17.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$$

et

$$a = 0.68$$

$$\overline{M}_V = 4.36 \cdot 10^5 \text{ g/mole}$$

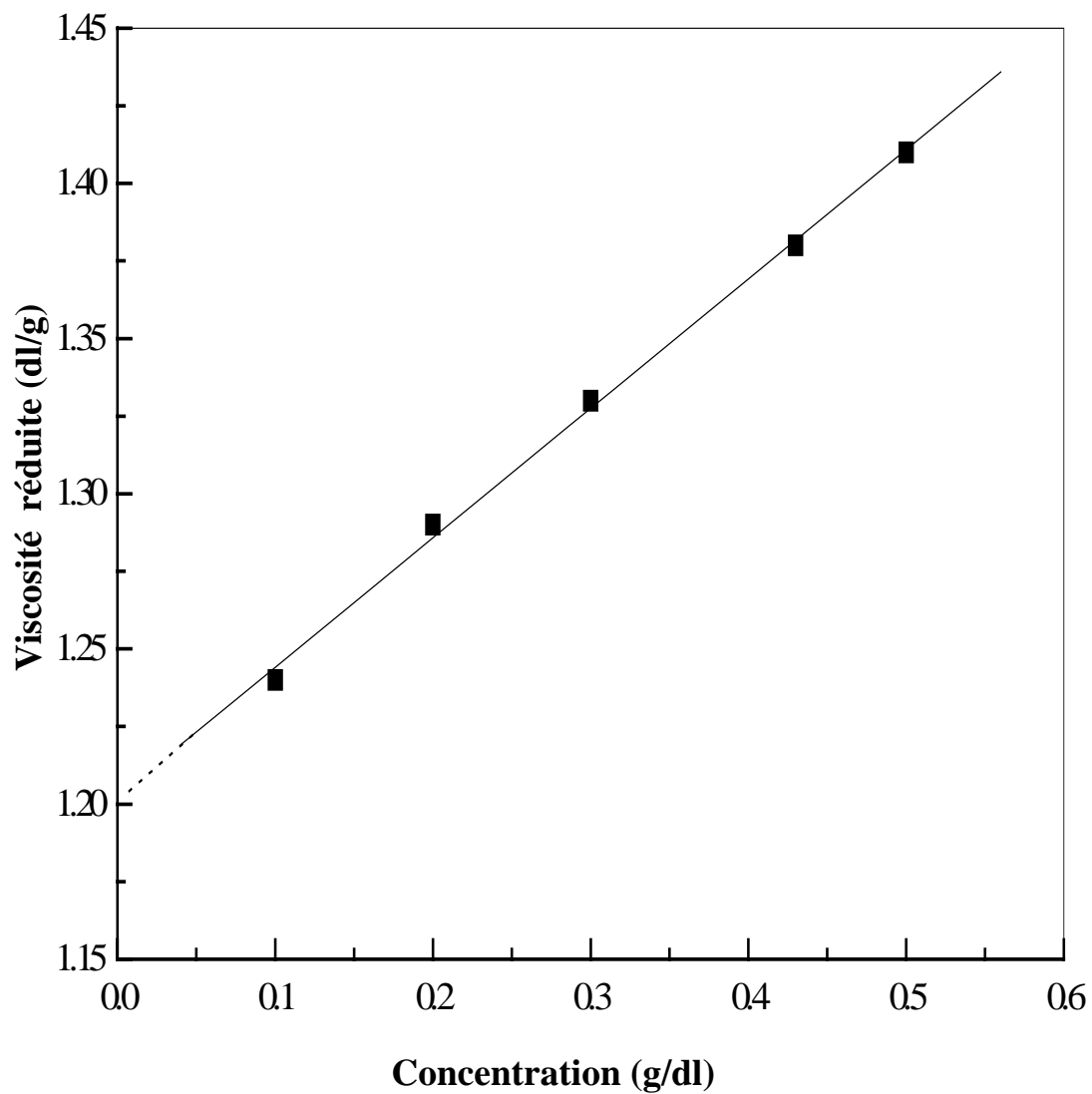


Figure II.1:

**Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du
PAD préparé dans le méthanol
à $T = 25^{\circ}\text{C}$.**

II.2.3 Etude par analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Des mélanges binaires PAD/BMAM-8, PAD/BMAM-18, PAD/BMAM-25 et leurs constituants purs ont été préparés à partir de solutions dans la butan-2-one de concentration 10 g/dl. Les films et les précipités obtenus sont séchés à l'air libre pendant quelques heures avant de les introduire dans une étuve à vide à 40°C pendant trois jours.

Un appareil d'analyse enthalpique différentielle de type Mettler Toledo Star System a été utilisé pour mesurer les températures de transition vitreuse (Tg) avec une vitesse de chauffe de 20 °C/mn sous courant d'azote, dans l'intervalle de température [-20°C , +150°C] .

Les températures de transition vitreuses de ces polymères sont données dans le tableau (II.3).

Tableau II.3 : Températures de transition vitreuse des polymères PAD, BMAM-8, BMAM-18 et BMAM-25.

Polymère	Tg (K)
PAD	370
BMAM-8	329
BMAM-18	349
BMAM-25	379

A partir de ces Tg, l'étude du système BMAM-25/PAD par DSC conventionnelle serait a priori difficile étant donné que les Tg de ces constituants sont très proches. L'étude de ces mélanges ne serait possible que si ces derniers développent de fortes interactions donnant lieu à des complexes de Tg nettement plus élevées que celles des constituants purs.

Notre étude a montré que les thermogrammes de DSC des mélanges BMAM-25/PAD ont manifesté une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celles des deux constituants purs, ce qui indique, que les interactions développées au sein de ces mélanges ne sont pas aussi fortes pour induire des Tg élevées comparées à celles des constituants purs.

II.2.4 Par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les échantillons pour analyse (FTIR) des polymères et de leurs mélanges miscibles sont préparés sous forme des films minces étalés sur des pastilles de KBr spectroscopique à partir de solutions diluées de concentration (2 à 3 % w/v), puis séchés dans une étuve à vide à 40°C pendant plusieurs jours afin d'éliminer les traces de solvant et d'humidité.

L'étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Nicolet 550, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 60 afin d'obtenir des spectres infra-rouge d'une assez bonne qualité et avec une absorbance maximale se situant dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est applicable.

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

II.3 Tests de complexation :

Des quantités appropriées de PAD et de BMAM ont été dissoutes dans la butan-2-one, dans le chloroforme et dans le THF.

Les solutions préparées à partir de l'homopolymère basique ont été ensuite mélangées avec celles contenant chacun des copolymères acide BMAM-8, BMAM-18 et BMAM-25.

L'examen des résultats obtenus (tableau II.4) permet de distinguer trois types de comportements de la solution après-mélange :

Les solutions résultant de la paire PAD/BMAM-8 préparées dans la butan-2-one et le chloroforme ont manifesté des phases homogènes, alors que celles du THF ont donné naissance à deux phases hétérogènes.

Les solutions PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparées dans la butan-2-one donnent lieu à deux phases distinctes quelle que soit la composition des deux mélanges : La première est constituée d'un précipité tandis que l'autre phase, de faible viscosité est majoritairement constituée de solvant.

Le précipité obtenu est un complexe interpolymères résultant des interactions de type liaisons hydrogène entre les groupements complémentaires acide carboxylique et amide. Un phénomène similaire a été observé avec les systèmes poly (styrène-co-acide itaconique)/poly (styrène-co-4-vinylpyridine) (SAI-13/SV4P-15) préparé dans le chloroforme [71], poly (méthacrylate de 2-(N,N-diméthyle) amino éthyle)/poly (styrène-co-acide méthacrylique) (PMAD/SAM-22), poly (styrène-co-méthacrylate de 2-(N,N-diméthyle) amino éthyle) (SMAD-21/SAM-22) et poly (styrène-co-méthacrylate de 2-(N,N-diméthyle) amino éthyle)/poly (styrène-co-acide méthacrylique) SMAD-12/SAM-22 préparés dans la butan-2-one et dans le THF [72].

Par ailleurs, le système PAD/BMAM-18 préparé dans le chloroforme et dans le THF et le mélange PAD/BMAM-25 préparé dans le THF ne manifestent aucune complexation apparente en formant une seule phase homogène.

Cette étude préliminaire montre bien l'effet du solvant sur la formation de phase homogène, hétérogène ou complexation.

Les solvants choisis ont des pouvoirs de solvation et de formation de liaisons hydrogène différents.

Tableau II.4 : Tests de complexation pour une concentration totale en polymères égale à 1% en poids.

Solvant Mélange	Butan-2-one	Chloroforme	THF
<u>PAD/BMAM-8</u>			
20 / 80	PHM	PHM	PHT
40 / 60	PHM	PHM	PHT
50 / 50	PHM	PHM	PHT
60 / 40	PHM	PHM	PHT
80 / 20	PHM	PHM	PHT
<u>PAD/BMAM-18</u>			
20 / 80	C	PHM	PHM
40 / 60	C	PHM	PHM
50 / 50	C	PHM	PHM
60 / 40	C	PHM	PHM
80 / 20	C	PHM	PHM
<u>PAD / BMAM-25</u>			
20 / 80	C	*	PHM
40 / 60	C	*	PHM
50 / 50	C	*	PHM
60 / 40	C	*	PHM
80 / 20	C	*	PHM

PHM : Phase homogène.

PHT: Phase hétérogène.

C : Complexe.

* : BMAM-25 est insoluble dans le chloroforme.

CHAPITRE III

Résultats et Discussion

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1 Etude par viscosimétrie :

La viscosimétrie demeure une technique très pratique et assez répandue en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. C'est d'ailleurs, la méthode la plus ancienne permettant d'évaluer les masses moléculaires moyennes et les dimensions macromoléculaires (R_G , L^2) [73]. En plus, ces données expérimentales sont très rapidement exploitables par ce procédé.

La mise en solution d'un échantillon macromoléculaire s'accompagne, en effet d'un accroissement très important de la viscosité de la solution ainsi obtenue, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet l'étude de comportement des chaînes macromoléculaires en solution, aussi bien pour un mélange binaire (polymère A/solvant) [74-75] que pour un mélange ternaire (polymère A/polymère B/solvant) [76-77].

Utilisant la viscosimétrie, nous tenterons d'étudier les interactions spécifiques interpolymères susceptibles d'avoir lieu au sein des solutions des mélanges binaires PAD/BMAM préparés dans la butan-2-one, dans le chloroforme et dans le tétrahydrofurane (THF).

Mais avant d'entamer la discussion des résultats obtenus, il nous semble judicieux d'apporter quelques informations sur l'effet de la concentration sur les chaînes macromoléculaires.

Nous distinguons cinq structures différentes (figure II.1):

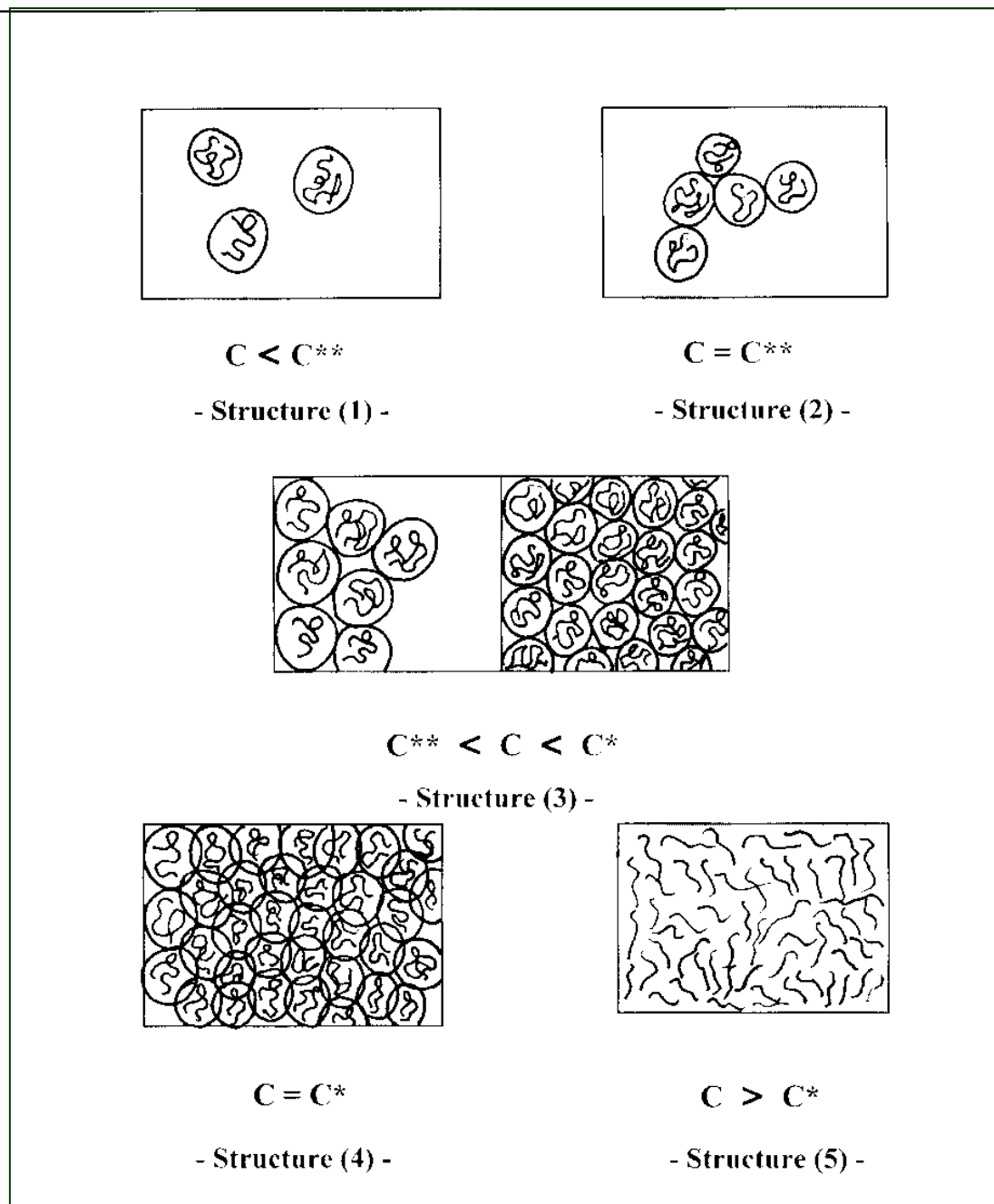


Figure III.1:

Structures des chaînes macromoléculaires en fonction de la concentration de la solution.

Telles que:

c^{**} : Concentration critique définie par Peterson et Fixman [78], qui limite les solutions très diluées des solutions diluées.

c^* : Concentration critique définie par Simha [79], qui limite les solutions diluées des solutions semi-diluées.

Dans le cas des solutions très diluées, les chaînes macromoléculaires se trouvent sous une forme très étendue (bâtonnet) où le volume hydrodynamique d'une chaîne macromoléculaire est important, alors les chaînes macromoléculaires occupent pratiquement tout le volume de la solution (structure 2), ce qui empêche tout type d'interactions intermoléculaires. Dondos et Tsitsillianis [80-81] ont pu montrer que la théorie de Peterson et Fixman n'est valable qu'à des concentrations supérieures à c^{**} .

Dans le cas des solutions semi-diluées ou concentrées, les chaînes macromoléculaires se trouvent sous forme d'agrégats, appelés également gels et entraînent une augmentation de la viscosité du mélange à cause du haut degré d'interpénétration des chaînes (structure 5).

Dans le cas des solutions diluées, les chaînes macromoléculaires sont sous forme de particules compactes (structure 3), la solution est caractérisée par une faible viscosité.

Il est alors important de choisir la concentration adéquate pour mener à bien l'étude viscosimétrique envisagée.

Simha a exprimé c^* comme étant l'inverse de la viscosité intrinsèque donnée par la relation suivante:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \dots\dots\dots(III.1)$$

Les figures (III.2 – III.4) illustrent les tracés des données expérimentales

(η_{red}) en fonction de la concentration du PAD et des copolymères BMAM dans la butan-2-one, le chloroforme et le THF.

Le tableau (III.1) regroupe les valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$, des pentes et des constantes de Huggins des différentes solutions polymériques.

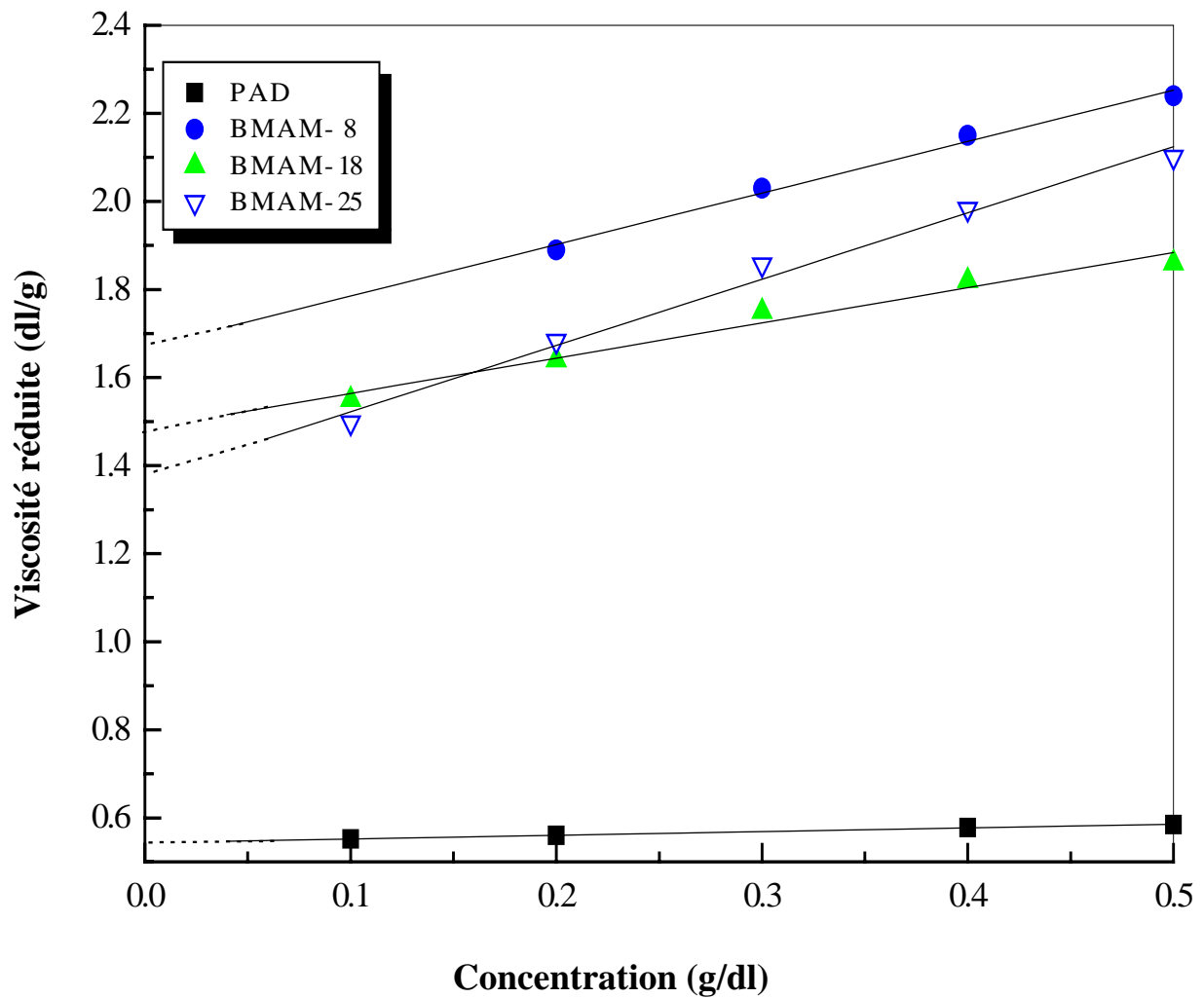


Figure III.2:

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des différents polymères préparés dans la butan-2-one à T = 25°C.

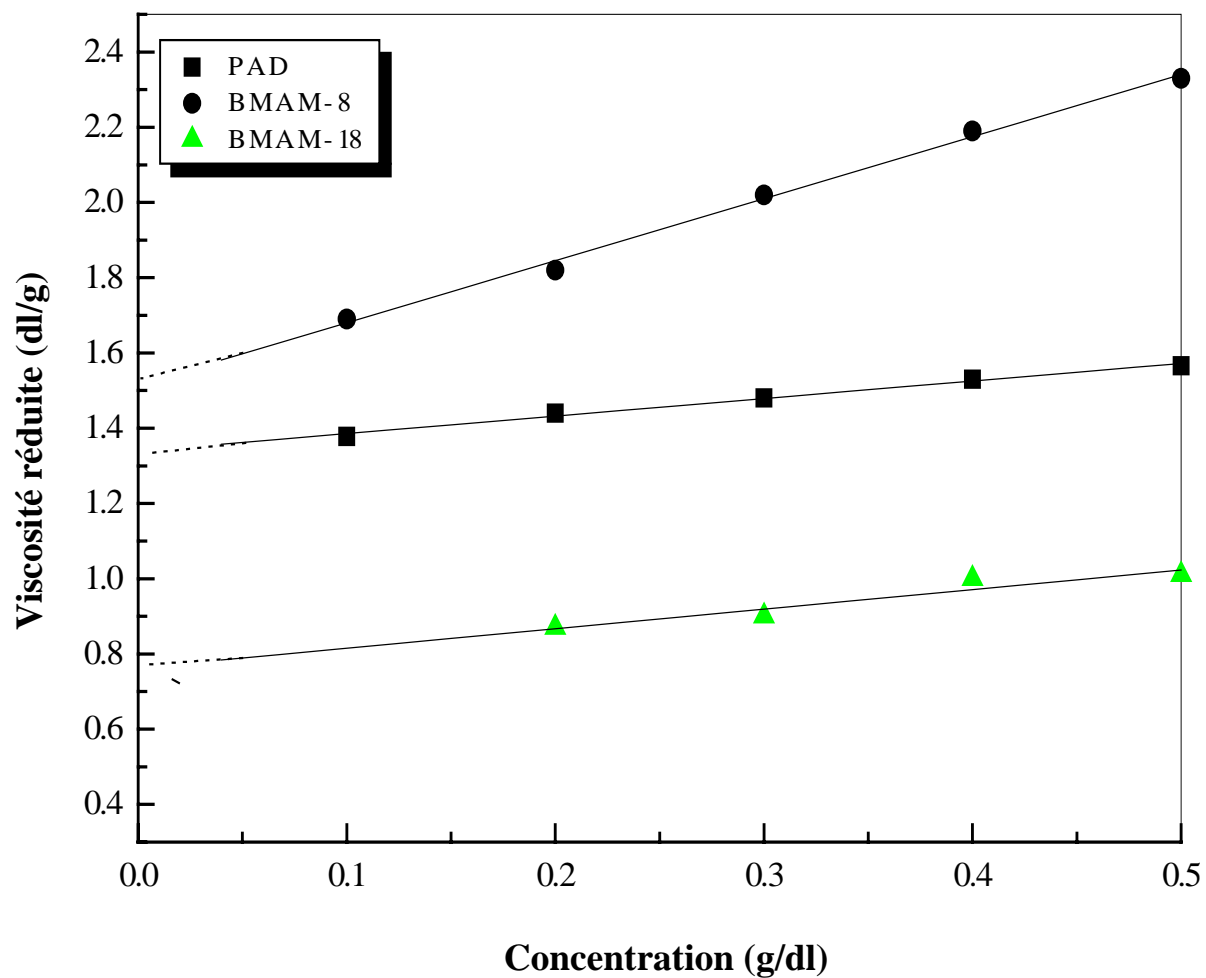


Figure III.3:

**Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration
des différents polymères préparés dans le chloroforme
à $T = 25^{\circ}\text{C}$.**

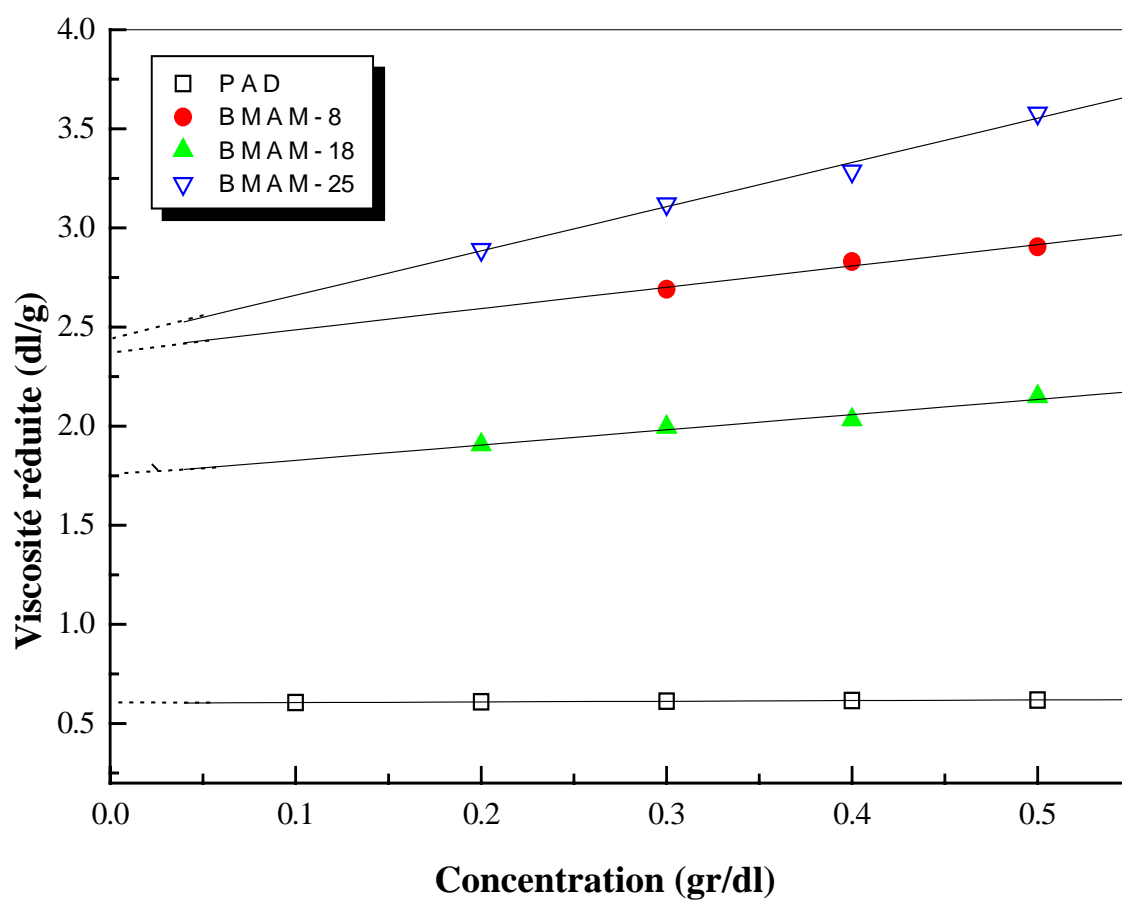


Figure III.4 :

**Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration
des différents polymères préparés dans THF
à T = 25°C.**

Tableau (III.1): Viscosités intrinsèques (dl/g), pentes et constantes de Huggins (K_H).

Solvant	Polymère	$[\eta]$ (dl / g)	Pente	K_H
Butan-2-one	PAD	0.543	0.084	0.284
	BMAM-8	1.668	1.17	0.420
	BMAM-18	1.497	0.823	0.369
	BMAM-25	1.371	1.506	0.801
Chloroforme	PAD	1.328	0.48	0.272
	BMAM-8	1.517	1.602	0.696
	BMAM-18	0.763	0.520	0.893
	BMAM-25	*	*	*
THF	PAD	0.603	0.033	0.091
	BMAM-8	2.378	1.076	0.190
	BMAM-18	1.827	0.641	0.192
	BMAM-25	2.43	2.23	0.377

* BMAM-25 est insoluble dans le chloroforme.

Le tableau (III.2) regroupe les valeurs des viscosités intrinsèques et les concentrations critiques calculées à partir de la relation de Simha des polymères PAD, BMAM-8, BMAM-18 et BMAM-25 dans les trois solvants.

La viscosité d'une solution macromoléculaire n'est en réalité qu'une résistance des chaînes macromoléculaires à l'écoulement, elle dépend de la forme et des dimensions moyennes des chaînes macromoléculaires ainsi que de la nature du solvant utilisé[2-3,10,42].

L'étude viscosimétrique des copolymères BMAM montre que les valeurs des viscosités intrinsèques diminuent lorsque la composition en comonomère acide méthacrylique augmente au sein du copolymère. Ceci est dû à l'augmentation

progressive des autoassociations inter et intrachânes, entraînant une réduction des dimensions moyennes des chaînes macromoléculaires et provoquant une diminution de la viscosité intrinsèque.

Notons ici que la valeur de la viscosité intrinsèque du copolymère BMAM-25 est plus élevée que celle du BMAM-8 et BMAM-18 dans le THF. Ceci traduit la présence de fortes interactions de type polymère-solvant. Les chaînes macromoléculaires du BMAM-25 se trouvent sous une forme plus étendue dans le THF avec des dimensions moyennes élevées.

Utilisant la formule de Huggins, nous avons pu déterminer les constantes de Huggins (K_H) caractéristiques des interactions de type (polymère-solvant). Plus la valeur de la constante (K_H) est proche de l'intervalle [0.3 – 0.4] plus le solvant est bon. Par ailleurs les mauvais solvants ont des constantes (K_H) supérieures à 0.7 [73].

La butan-2-one et le THF peuvent être considérés comme de meilleurs solvants pour les différents polymères étudiés que le chloroforme. La constante (K_H) dans ce dernier augmente lorsque le taux en acide méthacrylique augmente au sein du copolymère BMAM jusqu'au BMAM-25 qui est insoluble dans ce solvant.

Les autoassociations acide-acide sont favorisées dans ce solvant.

Tableau (III.2): Viscosités intrinsèques (dl/g) et concentrations critiques (g/dl).

solvant polymère	Butan-2-one		Chloroforme		THF	
	$[\eta]$	c^*	$[\eta]$	c^*	$[\eta]$	c^*
PAD	0.543	1.840	1.328	0.753	0.603	1.66
BMAM-8	1.668	0.600	1.517	0.660	2.378	0.420
BMAM-18	1.467	0.680	0.763	1.310	1.827	0.547
BMAM-25	1.372	0.729	-	-	2.43	0.411

• Etude de la complexation par viscosimétrie :

Un mélange de polymères miscibles est caractérisé par la formation d'une seule phase homogène. Les chaînes macromoléculaires sont indépendantes et ayant des conformations statistiques à distributions radiales approximativement gaussienne (pelote statistique). Ces conformations sont plus au moins déployées suivant la nature de solvant et la température de milieu[73]. La composition d'un mélange miscible est prédéterminée et correspond pratiquement aux fractions en constituants mis en mélange.

La variation linéaire de la viscosité réduite d'un mélange de polymères en fonction de la composition caractérise la miscibilité [9,12,13,82-83].

L'introduction de groupements spécifiques au sein de chaînes de polymères non miscibles ou miscibles augmente progressivement la densité des interactions spécifiques de type liaison hydrogène. Les fortes interactions intermoléculaires

produisent un changement de la forme indépendante des chaînes macromoléculaires à un complexe interpolymères[2]. Ce phénomène est rencontré dans des systèmes constitués de polymères ayant au sein de leurs chaînes une haute densité en groupements complémentaires (accepteur/ donneur de proton).

Les très fortes associations développées entre le polymère donneur de proton (polyacide) et le polymère accepteur de proton (polybase) donnent naissance à des complexes macromoléculaires selon l'équilibre suivant :



Les complexes interpolymères sont insolubles dans les solvants dans lesquels les constituants sont initialement dissous. Leur stabilité dépend de la masse moléculaire moyenne des constituants du mélange, la conformation des chaînes macromoléculaires, la densité des liaisons hydrogène, la composition du mélange, la température, la concentration de la solution et la nature du solvant utilisé.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes contentés d'étudier l'effet des autoassociations, de la nature du solvant et de la densité des liaisons hydrogène sur la complexation du système PAD/BMAM.

De ce fait, des solutions de concentration 0.1 g/dl, contenant les mélanges PAD/BMAM à différentes compositions et dans différents solvants ont été préparées afin de mesurer leurs viscosités réduites. Ces mesures ont été effectuées 24 heures après la mise en solution des constituants macromoléculaires.

III.1.1. Dans la butan-2-one:

Les tests qualitatifs de la complexation ont montré que les systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparés dans la butan-2-one ont donné lieu à des complexes interpolymères insolubles, tandis que le binaire PAD/BMAM-8 a formé un mélange miscible dans ce solvant.

La figure (III-5) présente la variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la composition en poids en PAD des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparés dans la butan-2-one.

Une déviation négative importante de la viscosité réduite par rapport à la moyenne arithmétique des viscosités réduites des constituants purs est observée dans le cas de ces mélanges. Ceci met en évidence la formation d'interactions attractives interconstituants à l'origine de la complexation produite.

En effet, les fortes interactions attractives intermoléculaires entraînent une réduction importante de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, ce qui diminue par conséquent le volume hydrodynamique et provoque une perte de viscosité[2-3,66,71-72]. Le complexe formé a une structure stable, ce qui explique la formation d'un précipité juste après avoir mélangé les deux constituants purs.

La différence entre la viscosité mesurée des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparés dans la butan-2-one et celle calculée à partir de la moyenne arithmétique (notée $\Delta\eta$) est représentée en fonction de la fraction en poids en PAD (figure III-6). Ces systèmes ont montré deux minima correspondants aux compositions (0.4) et (0.5) respectivement. Ces compositions sont attribuées à la stœchiométrie du complexe polymérique formé (Fixed Mean Stoichiometry FMS) exprimant la composition réelle du complexe[84].

En effet, Le taux élevé en comonomère acide méthacrylique au sein du copolymère BMAM-25 provoque de fortes autoassociations inter et intrachânes. Ceci réduit le nombre de groupements carboxyliques accessibles aux interactions intermoléculaires, ce qui nécessite un taux élevé en PAD pour former un complexe interpolymères. Bien que, le BMAM-18 développe des autoassociations moins importantes que celles développées au sein du BMAM-25, l'accessibilité des groupements carboxyliques aux interactions intermoléculaires est importante. Ce qui nécessite un plus faible pourcentage en PAD pour former un complexe interpolymères et par conséquent une plus faible valeur du FMS.

La variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la composition observée dans le cas du mélange PAD/BMAM-8 préparé dans la butan-2-one (figure III- 7), confirme la miscibilité de ce mélange.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir des tests qualitatifs de complexation.

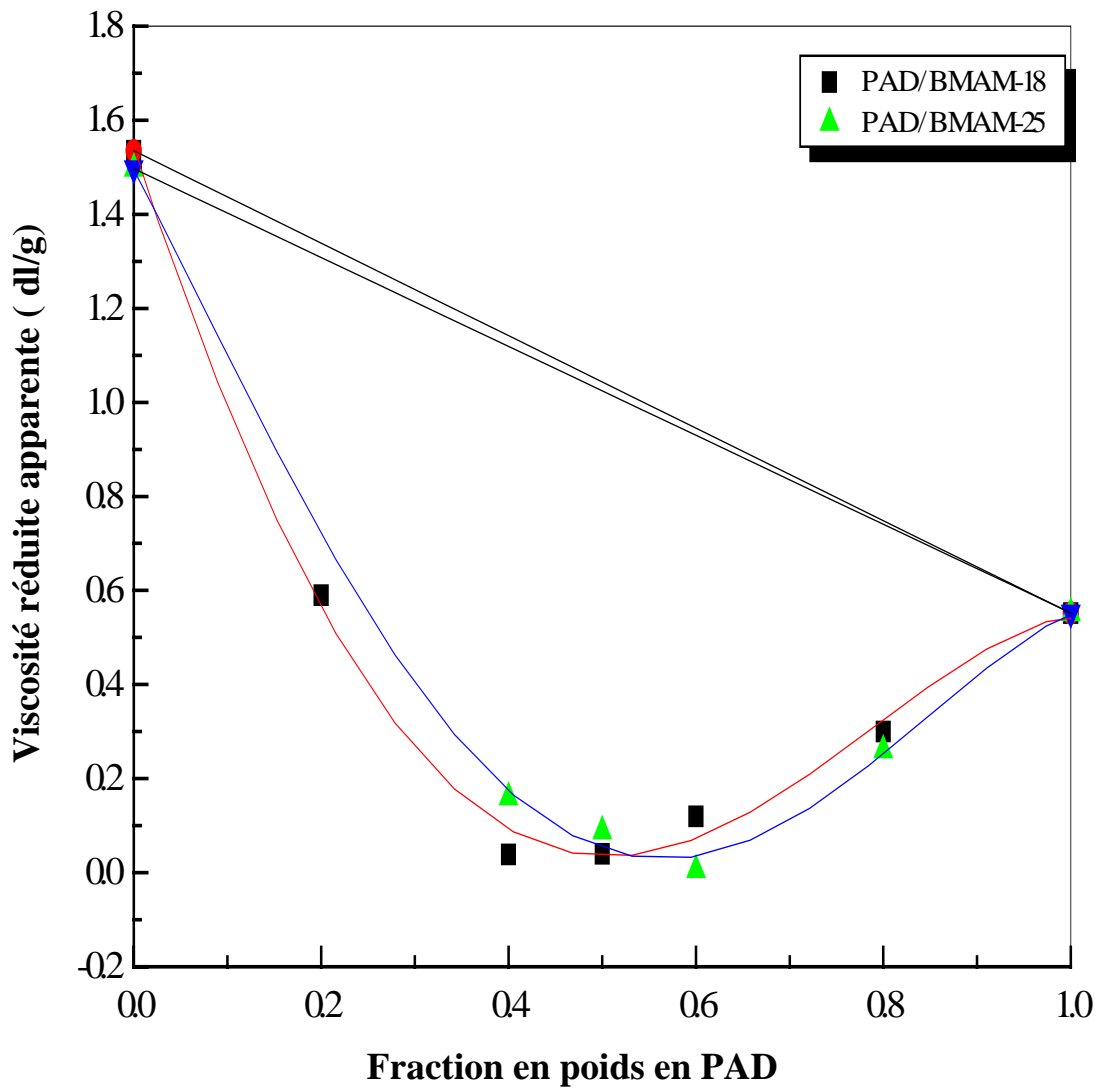


Figure III-5 :

Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids en PAD des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/BMAM-25 préparés dans la butan-2-one à 25°C.

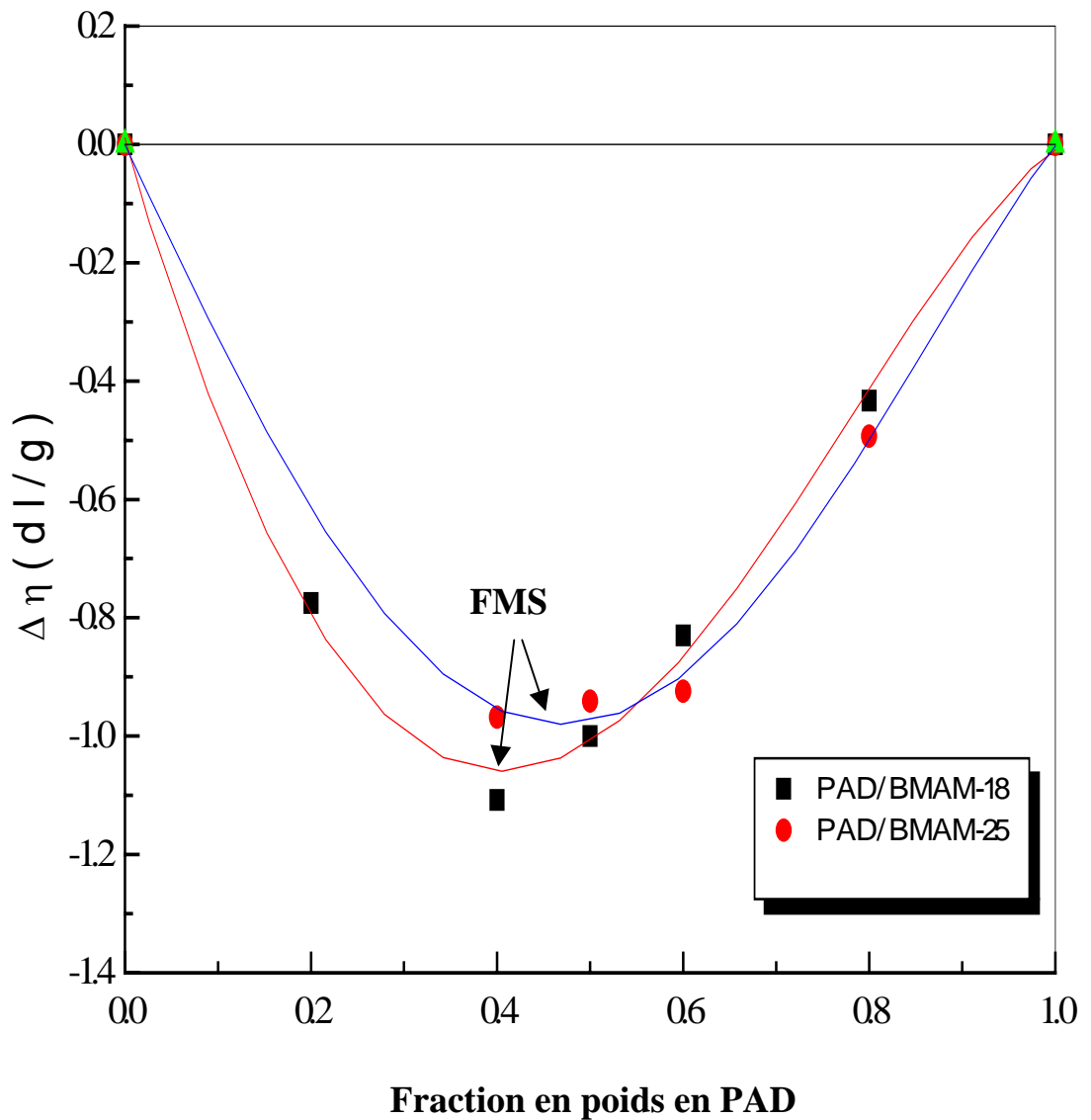


Figure III- 6 :

Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids en PAD des systèmes PAD/BMAM-18 et PAD/ BMAM-25 préparés dans la butan-2-one à 25°C.

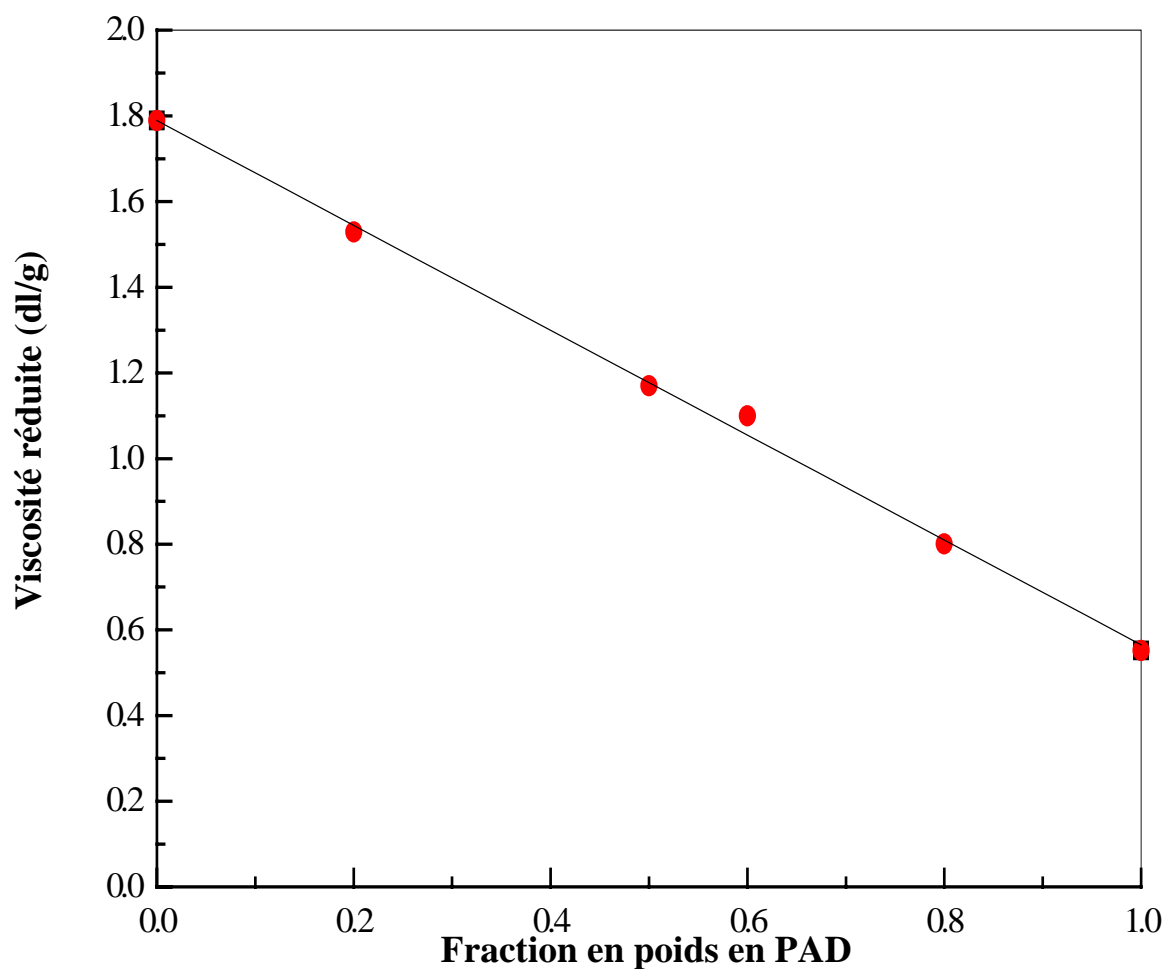


Figure III- 7 :

Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids en PAD du système PAD/BMAM-8 préparé dans la butan-2-one à 25°C.

III.1.2. Dans le chloroforme :

La variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids en PAD observée dans le cas du mélange PAD/BMAM-18 préparé dans le chloroforme, confirme la miscibilité de ce mélange.

Par ailleurs, le mélange PAD/BMAM-8 préparé dans le chloroforme a montré une déviation positive pour les compositions riches en constituant acide, et une déviation négative pour les compositions riches en constituant basique (figure III-9). La déviation positive s'explique par la formation d'un complexe interpolymères instable caractérisé par des interactions spécifiques faibles[5-8], alors que la déviation négative caractérise la formation d'un complexe stable. Il y a formation de complexes de nature et de stabilité différentes[2].

Les résultats obtenus, pour les mélanges riches en constituant basique, ne traduisent pas les tests de complexation, car les solutions polymériques préparées pour les tests de complexation sont plus concentrées que celles préparées pour l'étude viscosimétrique.

Il est clair que le copolymère BMAM-8 a formé un complexe avec le PAD dans le chloroforme alors que le mélange BMAM-18/PAD a donné lieu à un mélange miscible dans le même solvant, bien que la densité en groupements carboxyliques au sein du BMAM-18 soit plus élevée que celle du BMAM-8. A partir des valeurs des constantes de Huggins, nous constatons que les chaînes macromoléculaires du BMAM-8 sont sous forme plus étendue que celles du BMAM-18 dans le chloroforme, ceci induit un nombre de groupements carboxyliques plus accessibles aux interactions spécifiques au sein du BMAM-8.

L'étude du mélange BMAM-25/PAD préparé dans le chloroforme n'a pu être menée à cause de l'insolubilité du BMAM-25 dans ce solvant.

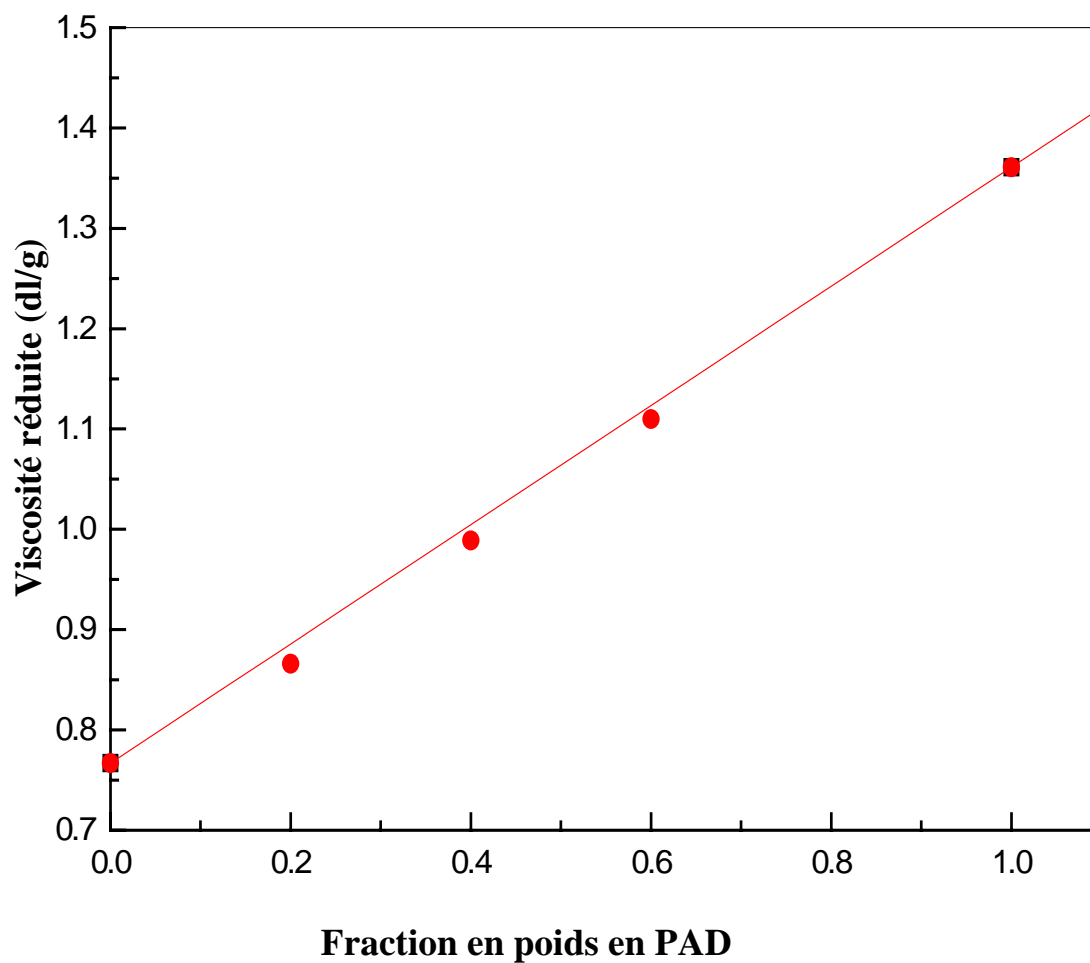


Figure III-8 :

Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids en PAD du système PAD/BMAM-18 préparé dans le chloroforme à 25°C.

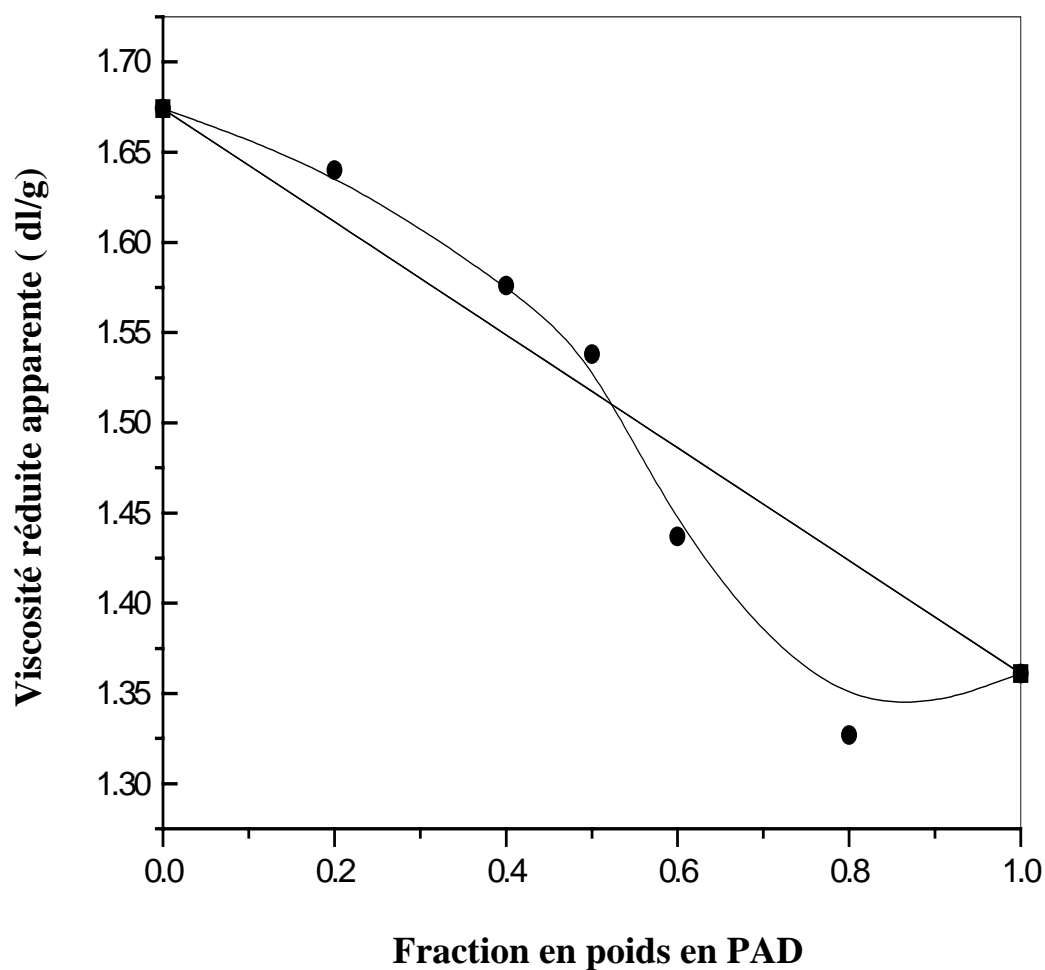


Figure III-9 :

Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-8 préparé dans le chloroforme à 25°C.

III.1.3. Dans le THF :

Le tetrahydrofurane (THF) est un solvant peu polaire et accepteur de protons. Il peut s'associer avec un polymère acide à travers des liaisons hydrogène. Au sein d'un mélange de polymères, les interactions de type (polymère-solvant) rentrent en compétition avec les interactions de type (polymère-polymère)[2-3,50,62-63].

La variation de la viscosité réduite apparente PAD/BMAM-25 préparé dans le THF, en fonction de la fraction en poids en PAD a montré une faible déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique des viscosités des constituants du mélange. Cette dernière est moins importante que celle observée dans la butan-2-one (figure III-10). Ceci est attribué à la présence d'associations compétitives de type solvant – acide dans le THF, négligeables dans la butan-2-one. La valeurs du FMS obtenue pour ce système dans le THF est égale à 0.4. La diminution du FMS dans ce solvant par rapport à celle obtenue dans le butan-2-one est attribuée à la réduction du nombre de sites interactionnels à cause des interactions solvant-polymère dans le THF. Ce résultat n'est pas en accord avec les tests qualitatifs de complexation étant donné que cette dernière dépend de la concentration totale en polymères.

Le système PAD/BMAM-18 a donné lieu à un complexe soluble dans le THF, caractérisé par la déviation positive de la viscosité réduite apparente par rapport à la moyenne arithmétique (figure III-12). Plus la fraction en poids en PAD augmente au sein de ce mélange, plus la tendance à former un mélange miscible est importante.

Le faible taux d'acide contenu dans le BMAM-8 et la bonne solvatisation des deux constituants du mélange BMAM-8/PAD, comme observée à partir des faibles valeurs de la constante de Huggins, expliquent la non miscibilité de cette paire dans le THF.

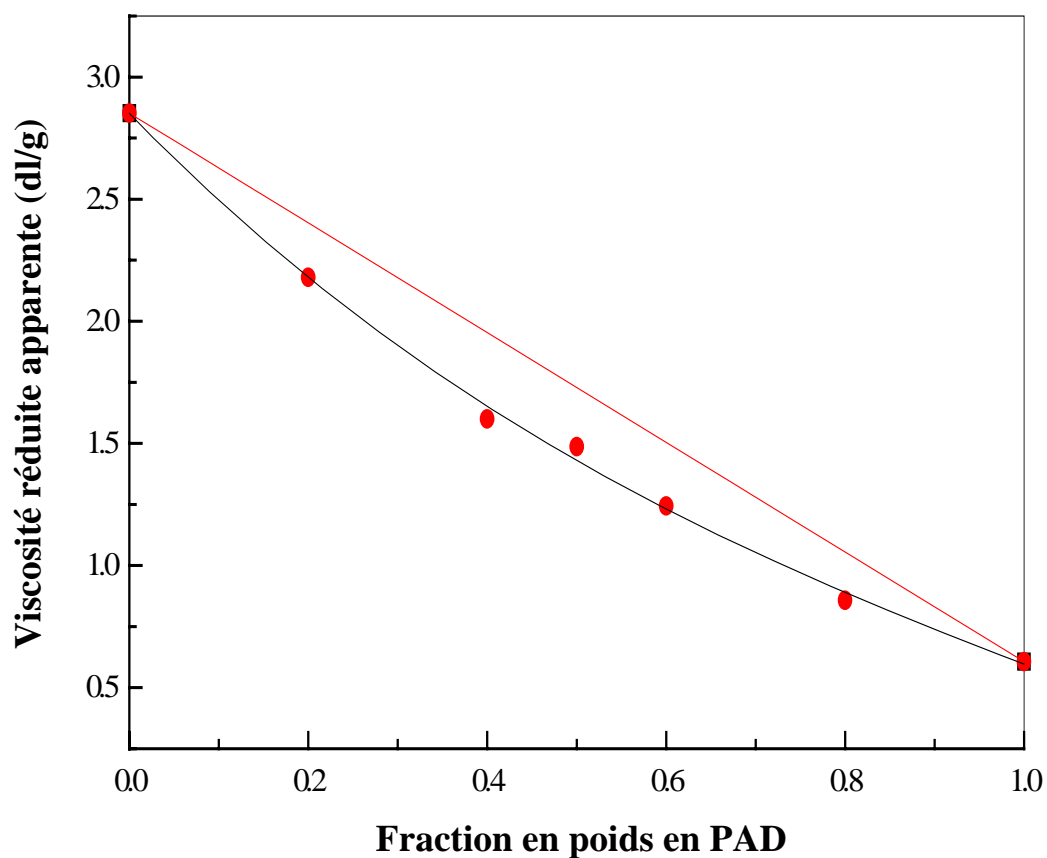


Figure III-10:

Variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-25 préparé dans le THF à 25°C.

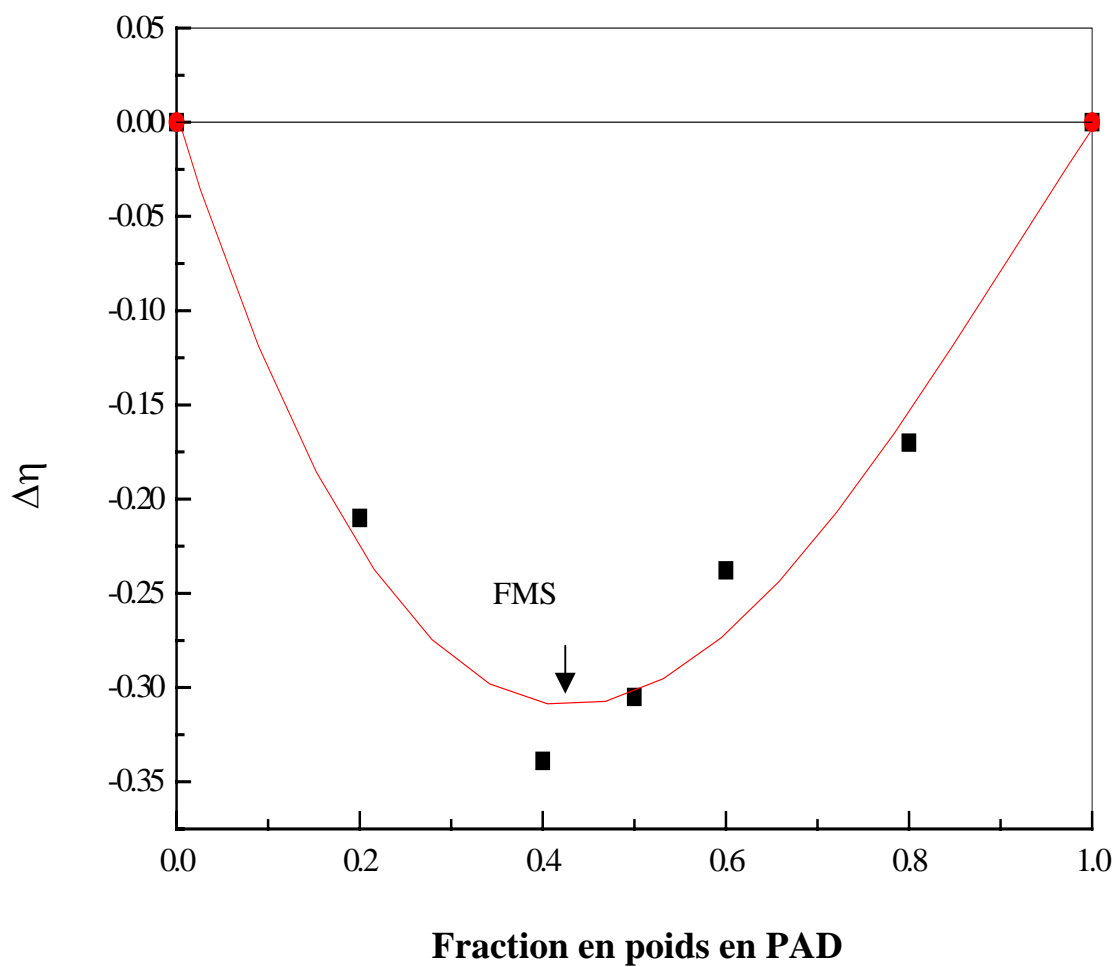


Figure III.11:

Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du système PAD/BMAM-25 préparé dans le THF à 25°C

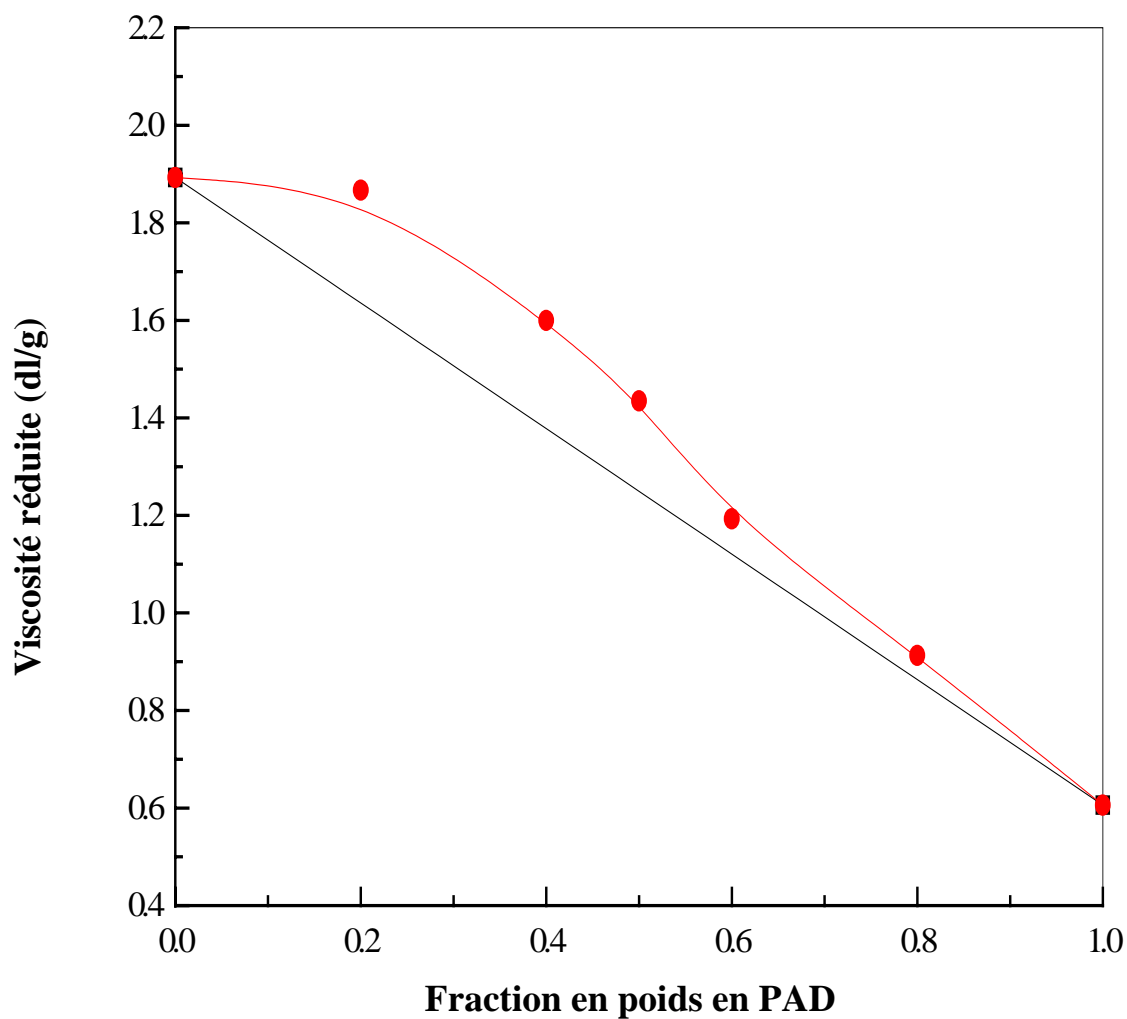


Figure III.12 :

Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids en PAD du système PAD/BMAM-18 préparé dans le THF à 25°C.

L'étude viscosimétrique des binaires BMAM/PAD dans les trois solvants, nous a permis de tirer les conclusions suivantes.

La tendance des polymères à former des complexes interpolymères diminue lorsque le taux des groupements fonctionnels diminue au sein du mélange. Cette réduction de densité de groupements se traduit par la diminution de l'importance de la déviation négative.

Le taux élevé de la densité des groupements fonctionnels n'implique pas nécessairement la formation de complexes interpolymères. Ceci est clair dans le cas des solutions préparés dans le chloroforme. Le degré de solvataion influe énormément sur la forme des chaînes macromoléculaires et par conséquent sur le nombre et la force des liaisons hydrogène.

La nature du solvant utilisé a un effet important sur le terme énergétique global. Le solvant peut contribuer défavorablement à la miscibilité et à la formation de complexes interpolymères dans le cas où les interactions de type polymère-solvant sont importantes.

III.2- Etude de la miscibilité - complexation des mélanges de polymères par analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle est l'une des techniques qui permet d'interpréter qualitativement la miscibilité et la non miscibilité de mélanges binaires ou ternaires des polymères à partir des thermogrammes de DSC, à condition que la différence entre les Tg des constituants purs soit supérieure à 20°C.

L'apparition d'une seule température de transition vitreuse notée (Tg), intermédiaire entre les valeurs de Tg de chacun des constituants purs, indique la miscibilité de ce mélange. Un mélange non miscible est alors caractérisé par l'apparition de deux températures de transition vitreuses propres à chaque constituant du mélange.

De ce fait, nous avons mené une étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous a permis d'interpréter la miscibilité des mélanges de polymères à partir des thermogrammes de DSC.

Le tableau (III-3) regroupe les valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges binaires PAD/BMAM-8 et PAD/BMAM-18 préparés dans la butan-2-one et celles des constituants à l'état pur.

Tableau III-3 : Valeurs des températures de transition vitreuse des mélanges binaires PAD/BMAM-8, PAD/BMAM-18 et de leurs constituants à l'état pur préparés dans la butan-2-one.

Les systèmes	Tg (°C)
<u>PAD/BMAM-8</u>	
1/0	97
0.7/0.3	90
0.5/0.5	81
0.3/0.7	59
0/1	56
<u>PAD/BMAM-18</u>	
1/0	97
0.8/0.2	99
0.6/0.4	95
0.5/0.5	93
0.4/0.6	92
0.2/0.8	85
0/1	76

III.2.1)- Système PAD/ BMAM-18:

La figure (III-13) représente les thermogrammes de (DSC) des films des polymères PAD, BMAM-18 et des coprécipités de leurs mélanges binaires préparés dans la butan-2-one. Les thermogrammes de ces derniers montrent une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celles des constituants purs PAD et BMAM-18. Elle augmente au fur et à mesure que la composition en poids en PAD

augmente au sein du mélange.

La température de transition vitreuse d'un mélange de polymères dépend du volume spécifique, de la flexibilité des chaînes macromoléculaires et de la composition du mélange. Ces différents facteurs sont regroupés dans l'expression de Gordon –Taylor[85] donnée par la formule suivante :

$$T_{g_m} = \frac{W_1 T_{g_1} + K W_2 T_{g_2}}{W_1 + K W_2} \dots\dots\dots(III.2)$$

Avec :

$T_{g_m}, T_{g_1}, T_{g_2}$: Température de transition vitreuse du mélange et de ses deux constituants purs (1) et (2) .

W_1, W_2 : Fraction en poids des polymères (1) et (2) .

K : Paramètre spécifique au mélange étudié.

Où :

$$K = \frac{\rho_1 \Delta\alpha_2}{\rho_2 \Delta\alpha_1} = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$$

Avec:

ρ_i et $\Delta\alpha_i$: Densité et coefficient d'expansion du constituant i .

ΔC_{pi} : Chaleur spécifique du constituant i .

Cette approche a été améliorée par Kwei [22], par l'ajout d'une nouvelle constante, dite constante de Kwei et notée q . Cette constante permet de quantifier l'intensité des interactions spécifiques au sein d'un mélange. Il a été reporté dans la littérature, que la valeur positive de q traduit la miscibilité d'abord puis la

complexation interpolymères.

Des travaux effectués dans notre laboratoire, ont montré que les binaires poly(styrène-co-méthacrylate de 2-(N,N-diméthyle) amino éthyle)/poly(styrène-co-acide méthacrylique) (SMAD-12/SAM-5), (SMAD-15/SAM-15) et le poly(méthacrylate de 2-(N,N-diméthyle) amino éthyle)/poly(styrène-co-acide méthacrylique) (PMAD/SAM-22) développaient des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène. Ces interactions ont été quantifiées par la constante de Kwei dont les valeurs de q sont égales à 4, 44 et 128 respectivement. Il est à noter que le premier binaire est miscible, alors que les deux autres forment des complexes intermoléculaires[72]. Ceci montre que la valeur de q est proportionnelle à la densité des liaisons hydrogène.

L.G.Parad et ses collaborateurs ont montré également, que le paramètre q est lié directement au nombre de groupements fonctionnels susceptibles de développer des interactions intermoléculaires et aux autoassociations inter et intrachânes[44,86].

Le tracé des températures de transition vitreuses en fonction de la fraction en poids du PAD (figure III-14), présente une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des Tg des constituants purs. Cette déviation met en évidence l'existence d'interactions spécifiques entre les constituants du mélange.

L'approche de Kwei est donnée par l'expression :

$$T_{g_m} = \frac{W_1 T_{g_1} + K W_2 T_{g_2}}{W_1 + K W_2} + q W_1 W_2 \dots\dots\dots(III.3)$$

Où :

T_{g_m} , T_{g_1} , T_{g_2} : Température de transition vitreuse du mélange et de ses deux constituants purs (1) et (2) .

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

K et q : Paramètres ajustables, proportionnels à l'intensité des interactions spécifiques de nature liaison hydrogène.

Avec :

$$\Delta C_p(\text{PAD}) = 0.25 \text{ j.K}^{-1}$$

$$\Delta C_p(\text{BMAM-8}) = \Delta C_p(\text{BMAM-18}) = 0.23 \text{ j.K}^{-1}$$

$$\Rightarrow K(\text{PAD/BMAM-8}) = K(\text{PAD/BMAM-18}) = 1.08 \approx 1$$

Pour un système à fortes interactions spécifiques on assimile $K=1$ et l'équation simplifiée devient :

$$Tg_m = W_1 Tg_1 + W_2 Tg_2 + q W_1 W_2 \dots\dots\dots(III.4)$$

.

Dans le cas du mélange PAD/BMAM-18 préparé dans la butan-2-one la valeur de q est déduite tout simplement par un lissage de la courbe $Tg = f(W_2)$ (figure III.14); cette valeur est égale à 28.

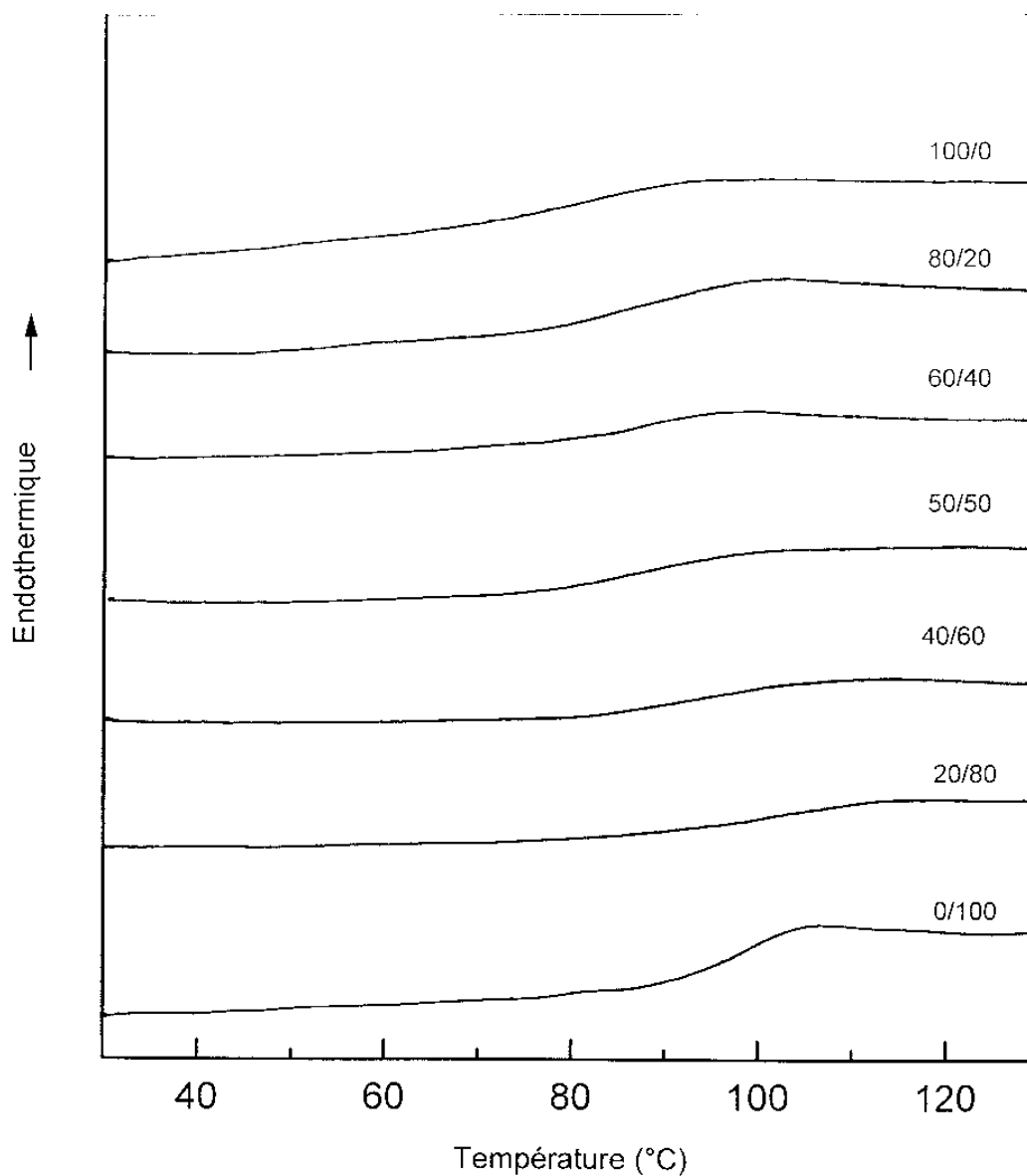


Figure III-13 :

Thermogrammes de DSC du mélange BMAM-18/PAD préparé dans la butan-2-one à différentes compositions.

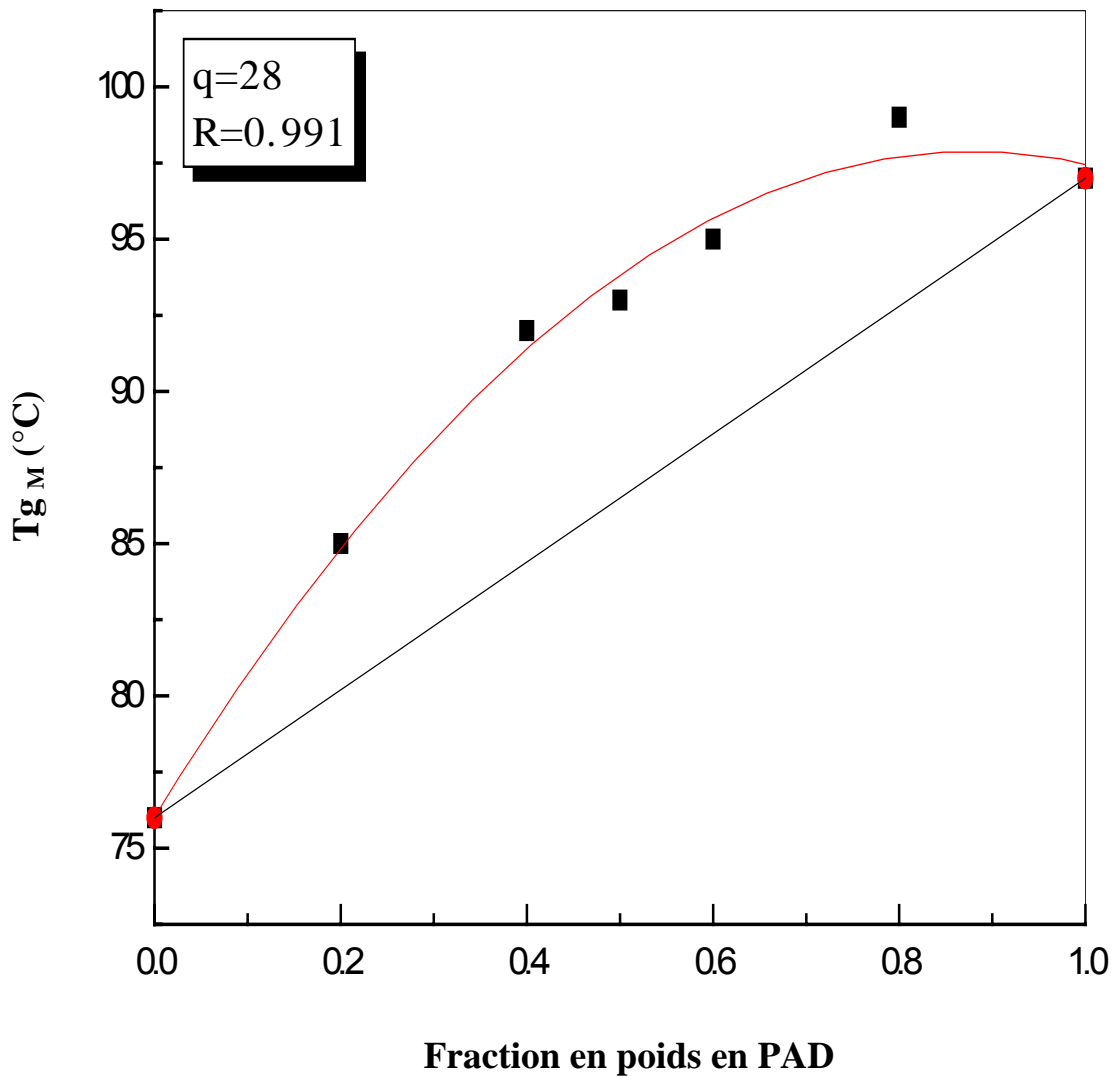


Figure III.14 :

Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids en PAD du mélange PAD/BMAM-18 préparé dans la butan-2-one .

H.A.Schneider a proposé une autre équation de 3^{ème} ordre[15,17,23-25] décrite par l'expression suivante :

$$\frac{Tg_m - Tg_1}{Tg_2 - Tg_1} = (1 + K_1) W_{2c} - (K_1 + K_2) W_{2c}^2 + K_2 W_{2c}^3 \dots\dots\dots(III.5)$$

Avec :

$$W_{2c} = \frac{W_2 Tg_1}{W_1 Tg_2 + W_2 Tg_1} \quad \text{et} \quad K = \frac{\rho_1 \Delta\alpha_2}{\rho_2 \Delta\alpha_1}$$

Tel que :

W_{2c} : Fraction en poids du constituant (2) de Tg la plus élevée.

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

Tg_1, Tg_2 : Températures de transition vitreuses des polymères (1) et (2).

ρ_1, ρ_2 : Densités des polymères (1) et (2).

K_1, K_2 : Constantes proportionnelles à l'intensité des interactions intra et intermoléculaires .

Dans le cas d'un système ne développant aucune interaction spécifique, les constantes K_1 et K_2 sont nulles et l'équation (III.5) devient :

$$\frac{T_{g_m} - T_{g_1}}{(T_{g_2} - T_{g_1}) W_{2c}} = 1 \dots\dots\dots(III.6)$$

Toute déviation par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1 indique la présence d'interactions spécifiques au sein du mélange.

La figure (III.15) représente la variation de $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) W_{2c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD du système BMAM-18/ PAD préparé dans la butan-2-one.

Ce tracé a révélé une déviation positive par rapport à l'horizontale en toute composition, confirmant l'existence d'interactions spécifiques au sein de ce mélange, responsables de la formation d'un complexe entre le PAD et le BMAM-18 dans la butan-2-one.

T.G.Fox[87] a remplacé la constante K dans l'expression de Gordon-Taylor par la quantité T_{g_1}/T_{g_2} , et a défini une nouvelle expression de T_{g_m} , appelée température de transition vitreuse de Fox et donnée par l'expression suivante :

$$T_{g_{mfox}} = \frac{T_{g_1} \cdot T_{g_2}}{W_1 T_{g_2} + W_2 T_{g_1}} \dots\dots\dots(III.7)$$

Schneider a montré que toute déviation positive du tracé de la différence de température de transition vitreuse (T_{g_M}) du mélange et de celle exprimée par la relation de Fox, en fonction de la fraction corrigée W_{2c} du constituant à T_g élevée caractérise la présence d'interactions spécifiques au sein du mélange [15,17].

$$\Delta T_g = T_{g\ M} - T_{g\ Fox} \dots\dots\dots(III.8)$$

Où:

$T_{g\ M}$: Température de transition vitreuse du mélange.

$T_{g\ Fox}$: Température de transition vitreuse donnée par l'expression de Fox.

ΔT_g s'exprime également en fonction des constantes K_1 et K_2 de la manière suivante:

$$\Delta T_g = (T_{g2} - T_{g1}) [K_1 W_{2c} - (K_1 + K_2) W_{2c}^2 + K_2 W_{2c}^3] \dots\dots\dots(III.9)$$

Avec:

W_{2c} : Fraction en poids corrigée du constituant à T_g élevée (dans notre cas c'est le PAD).

Le tableau (III.4) regroupe les valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges binaires et de ses constituants purs déterminées à partir des thermogrammes de DSC, les températures calculées à partir de l'expression de Fox, la différence entre elles (ΔT_g) et les fractions corrigées W_{2c} .

Où:

$$T_{g2} = 97^\circ\text{c} \quad \text{et} \quad T_{g1} = 76^\circ\text{c}$$

Le tracé de $\Delta T_g = f(W_{2c})$ montre une déviation positive par rapport à l'horizontale (figure III.16), ce qui traduit la présence de fortes interactions interpolymères de type liaison hydrogène entre les groupements amide du (PAD) et les groupements carboxyliques au sein du copolymère BMAM-18.

Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus par la méthode de Kwei.

Tableau (III.4): Températures de transition vitreuse des mélanges (T_{gM}), températures calculées par l'expression de Fox, ΔT_g et les fractions en poids corrigées W_{2c} .

PAD/BMAM-18	$T_{gM}(K)$	$T_{gFox}(K)$	ΔT_g	W_{2c}
1 / 0	370	370	0	1
0.8 / 0.2	372	366	+6	0.79
0.6 / 0.4	368	361	+7	0.58
0.5 / 0.5	366	359	+7	0.48
0.4 / 0.6	365	357	+8	0.38
0.2 / 0.8	362	353	+9	0.19
0 / 1	349	349	0	0

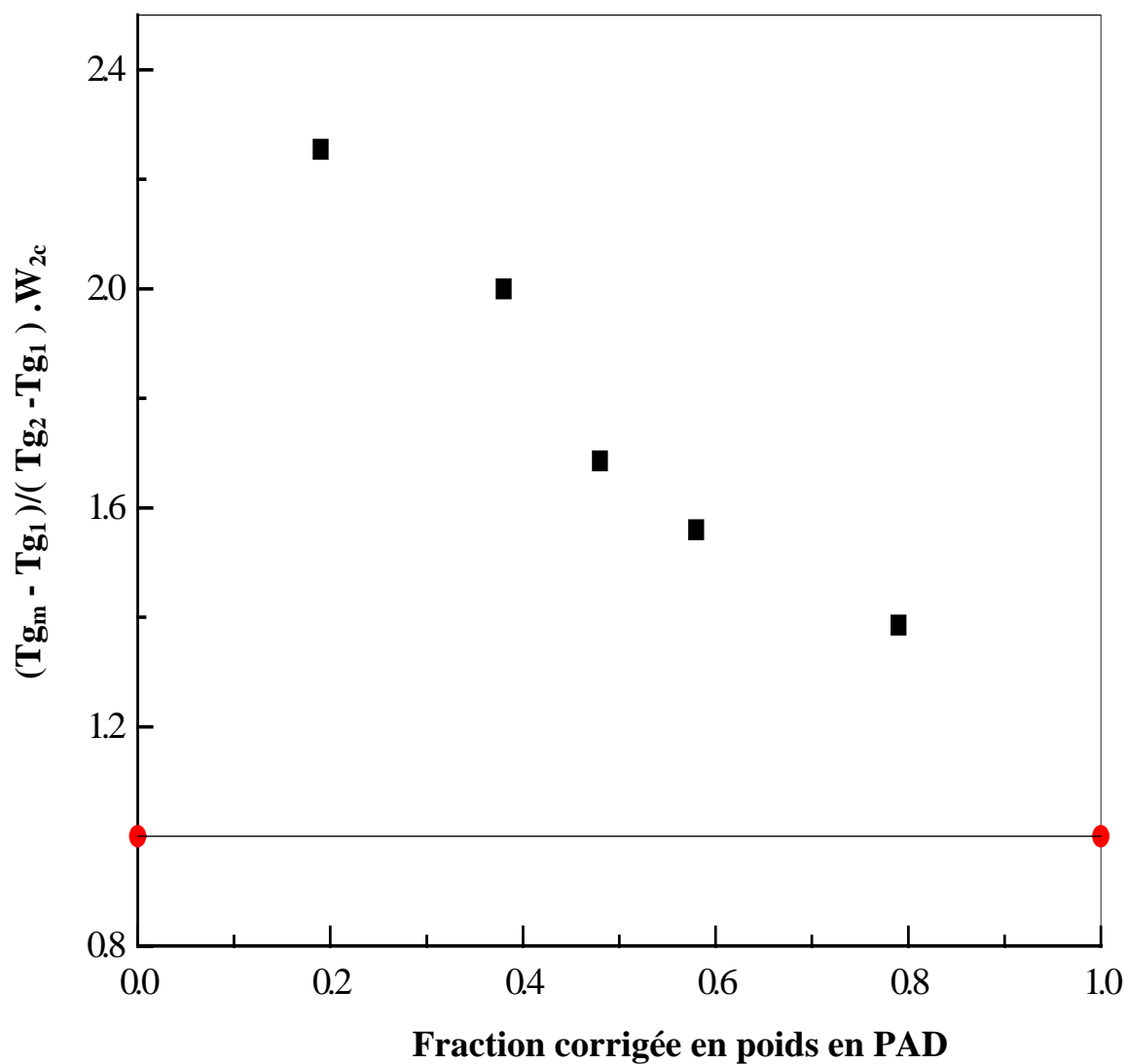


Figure III-15 :

Variation de $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) \cdot W_{2c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD du système BMAM-18/PAD.

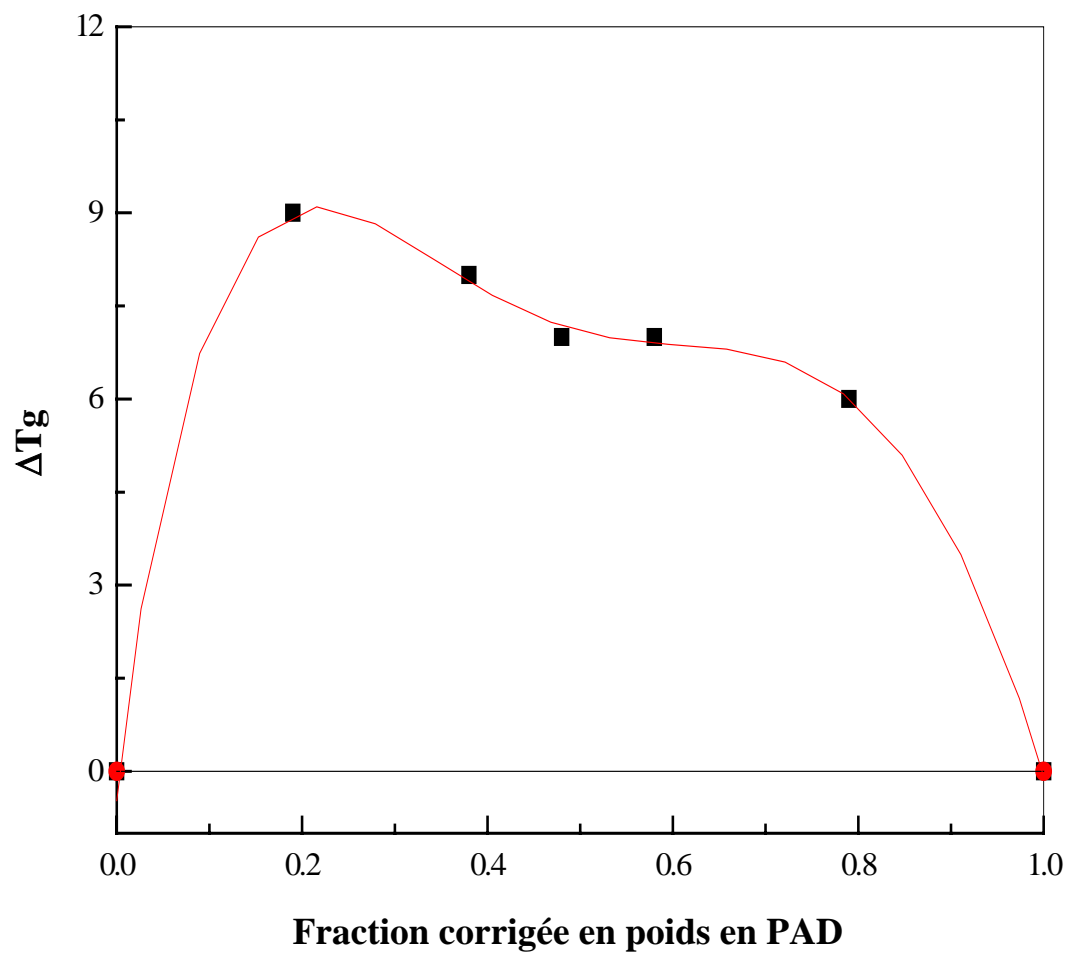


Figure III-16 :

Variation de ΔT_g du système BMAM-18/PAD en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD.

III.2.2.)- Système PAD/BMAM-8

Les thermogrammes de (DSC) des films des polymères PAD, BMAM-8 et de leurs mélanges à différentes compositions ont manifesté une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celles des deux constituants purs (figure III.17). Ceci confirme qualitativement la miscibilité de ces mélanges.

Le tracé des températures de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en PAD est sous la forme d'un (S) (figure III.18). Une déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique est relevée pour les compositions riches en constituant acide et une déviation positive pour les compositions riches en constituant basique.

La déviation du tracé des températures de transitions vitreuse par rapport à la moyenne arithmétique est attribuée à la déviation du volume libre par rapport à la linéarité. Ce dernier est relié à la flexibilité des chaînes macromoléculaires au sein d'un mélange de polymères [8].

En effet, les fortes interactions attractives intermoléculaires entraînent une réduction de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, 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.

Les chaînes macromoléculaires sont plus flexibles en présence de faibles interactions spécifiques. Ceci provoque une diminution de Tg [8].

Les deux types d'interactions sont représentées dans le figure (III.19).

L.Zhu et ses collaborateurs ont montré que le tracé des températures de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en PS(t-OH)-38 des mélanges binaires poly(styrène-co-(2-hydroxypropan-2-yle)styrène)/poly(méthacrylate de butyle-co-vinyle-4-pyridine), préparés dans la butan-2-one, est sous la forme d'un (S) pour les taux en pyridine inférieurs à 45 % en mole. Lorsque le taux en pyridine est

supérieur à 45 % en mole, le tracé $T_g = f(W \%)$ dévie positivement [2]. Ceci explique l'effet de la densité des groupements spécifiques sur la force des liaisons hydrogène.

L'application de la théorie de Schneider a également montré une déviation positive de la courbe $(T_{gM} - T_{g1}) / (T_{g2} - T_{g1}) \cdot W_{2c}$ par rapport à la droite d'ordonnée à l'origine égale à 1 pour les compositions riches en constituant basique, et une déviation négative pour la composition riche en constituant acide (figure III.20).

Le tableau (III.5) regroupe les valeurs de T_{gM} expérimentales, celles calculées à partir de la relation de Fox ainsi que celles de leurs différences.

Le tracé de ΔT_g en fonction de la fraction en poids corrigée en PAD a révélé les mêmes résultats que ceux obtenus par Kwei et par Schneider (figure III.21).

Tableau (III.5) : Valeurs de T_{gM} expérimentales, théoriques et de leurs différences pour le système PAD/BMAM-8.

PAD/BMAM-8	T_{gM} (K)	$T_{g_{Fox}}$ (K)	ΔT_g	W_{2c}
1/0	370	370	0	1
70/30	363	357	+6	0.67
50/50	354	348	+5	0.47
30/70	332	340	-8	0.27
0/100	329	329	0	0

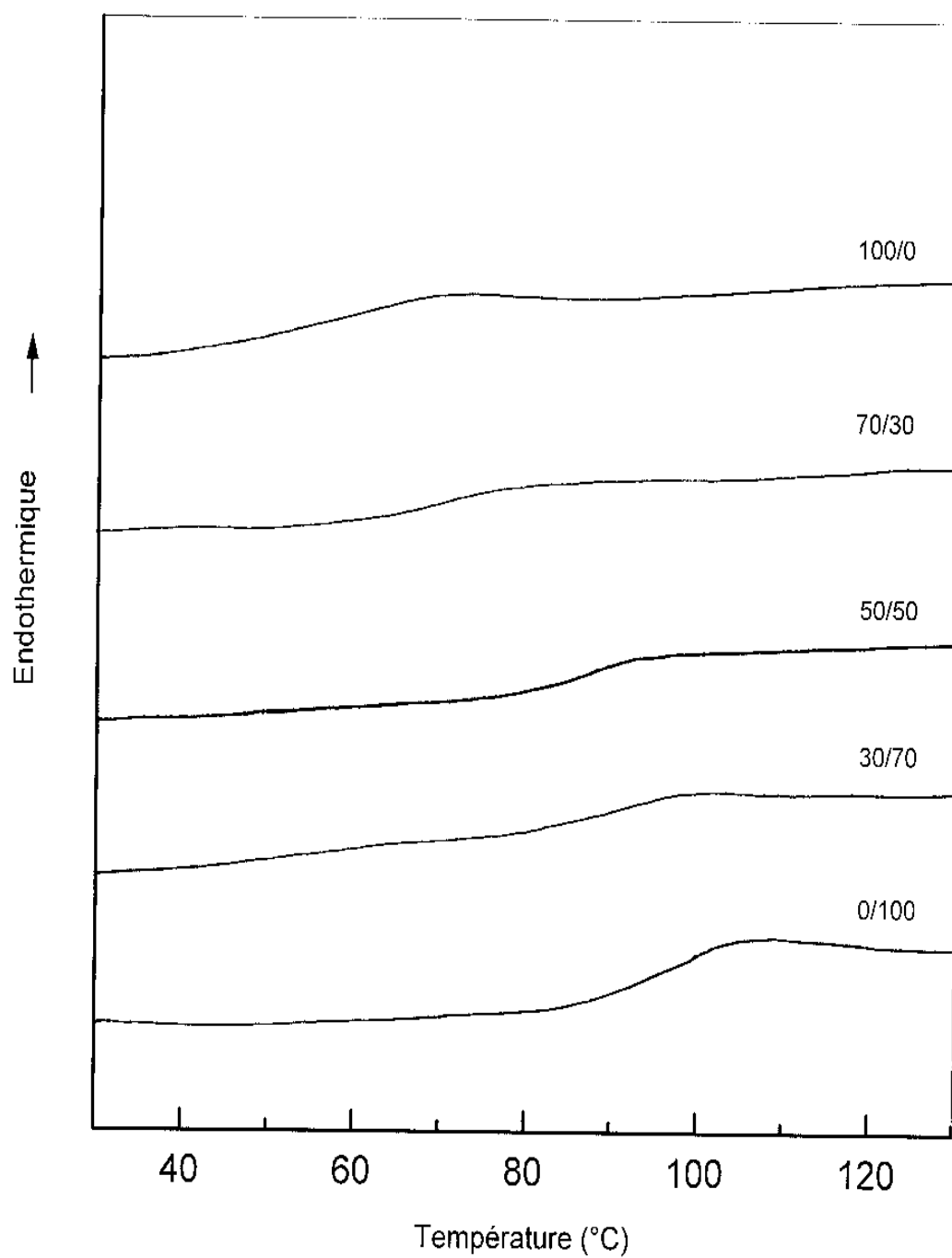


Figure III-17 :

Thermogrammes de DSC du mélange BMAM-8/PAD préparé dans la butan-2-one à différentes compositions.

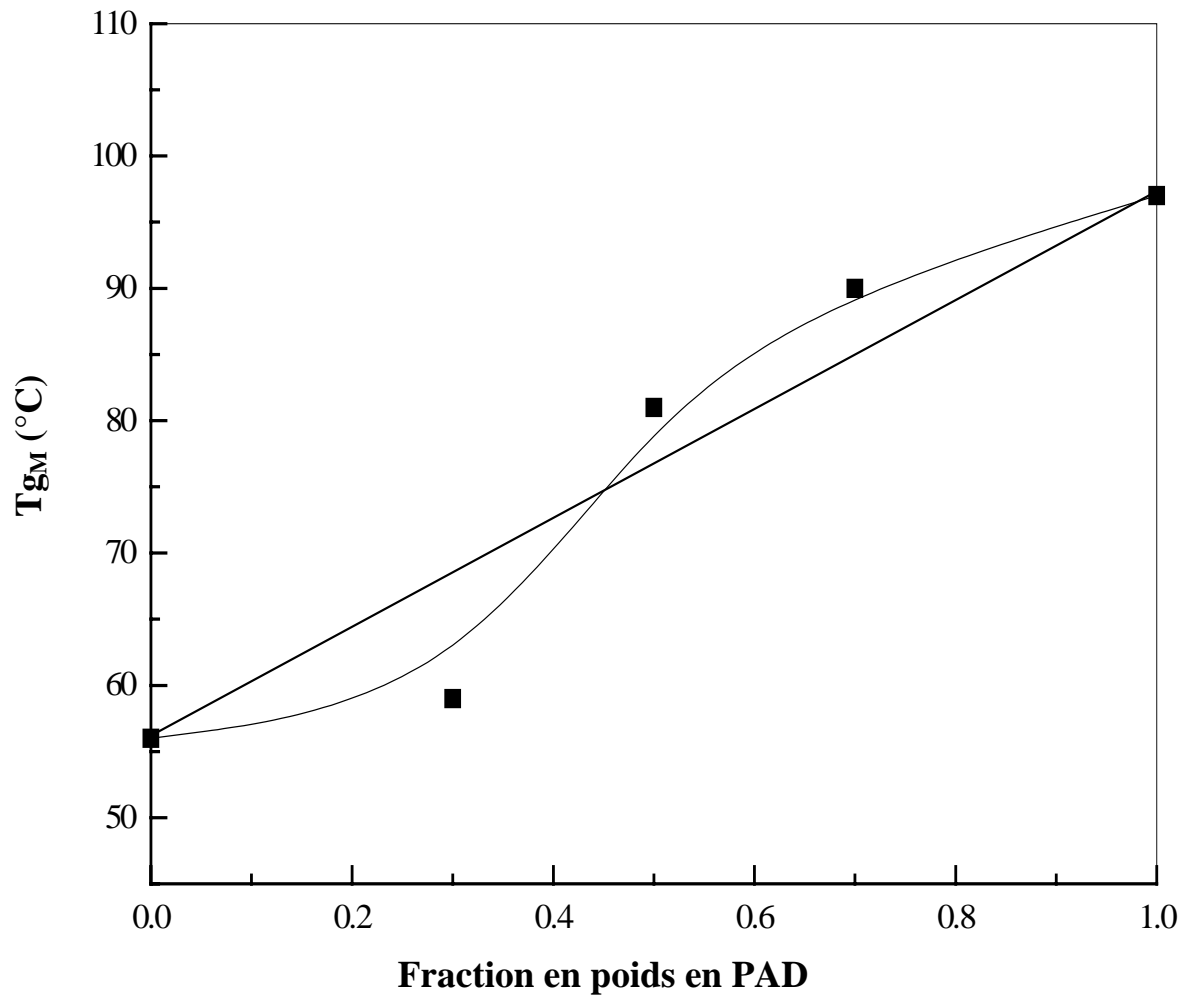


Figure III.18 :

Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids en PAD du mélange BMAM-8/PAD préparé dans la butan-2-one.

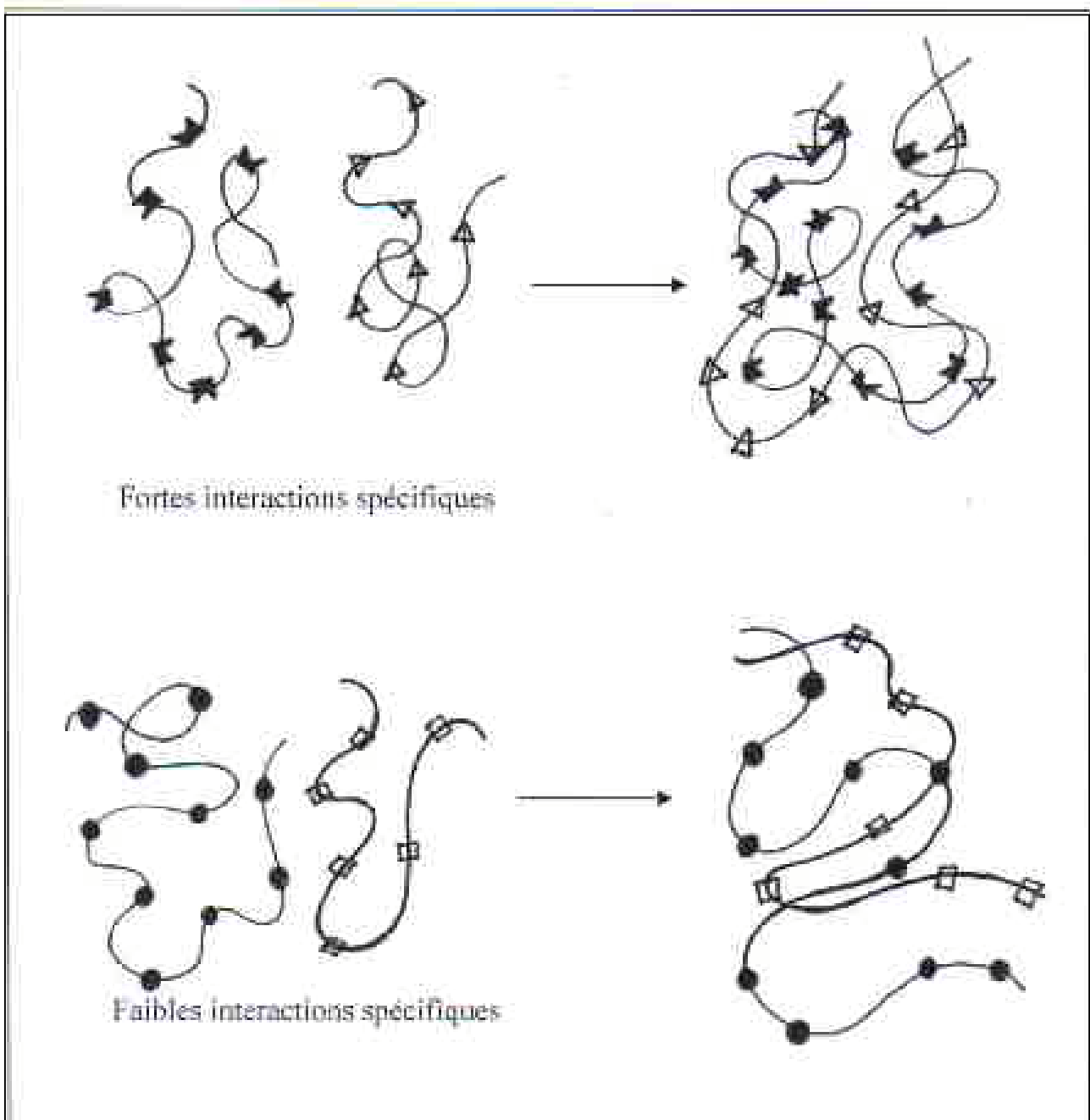


Figure III.19 :

Schéma représentatif des interactions intermoléculaires au sein d'un mélange de polymères.

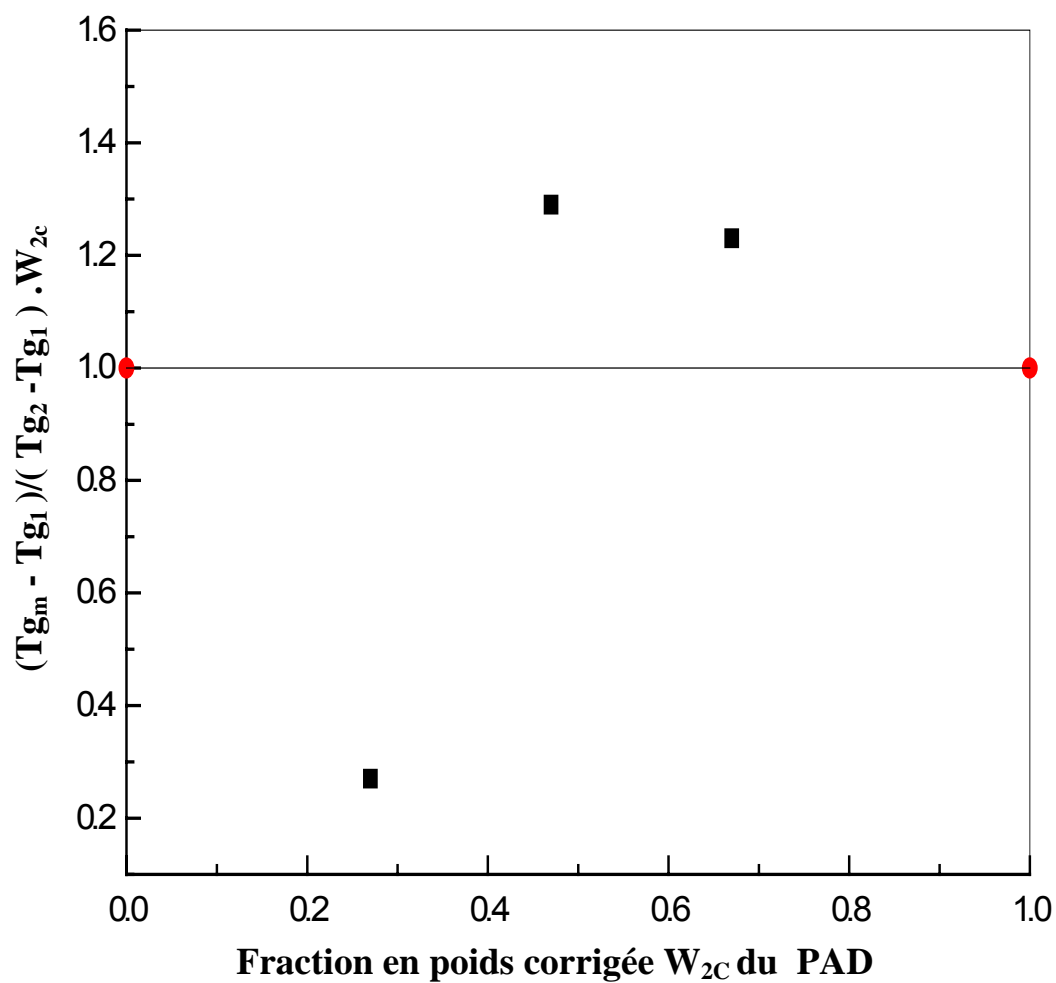


Figure III-20 :

Variation de $(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) \cdot W_{2c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD du système BMAM-8/PAD.

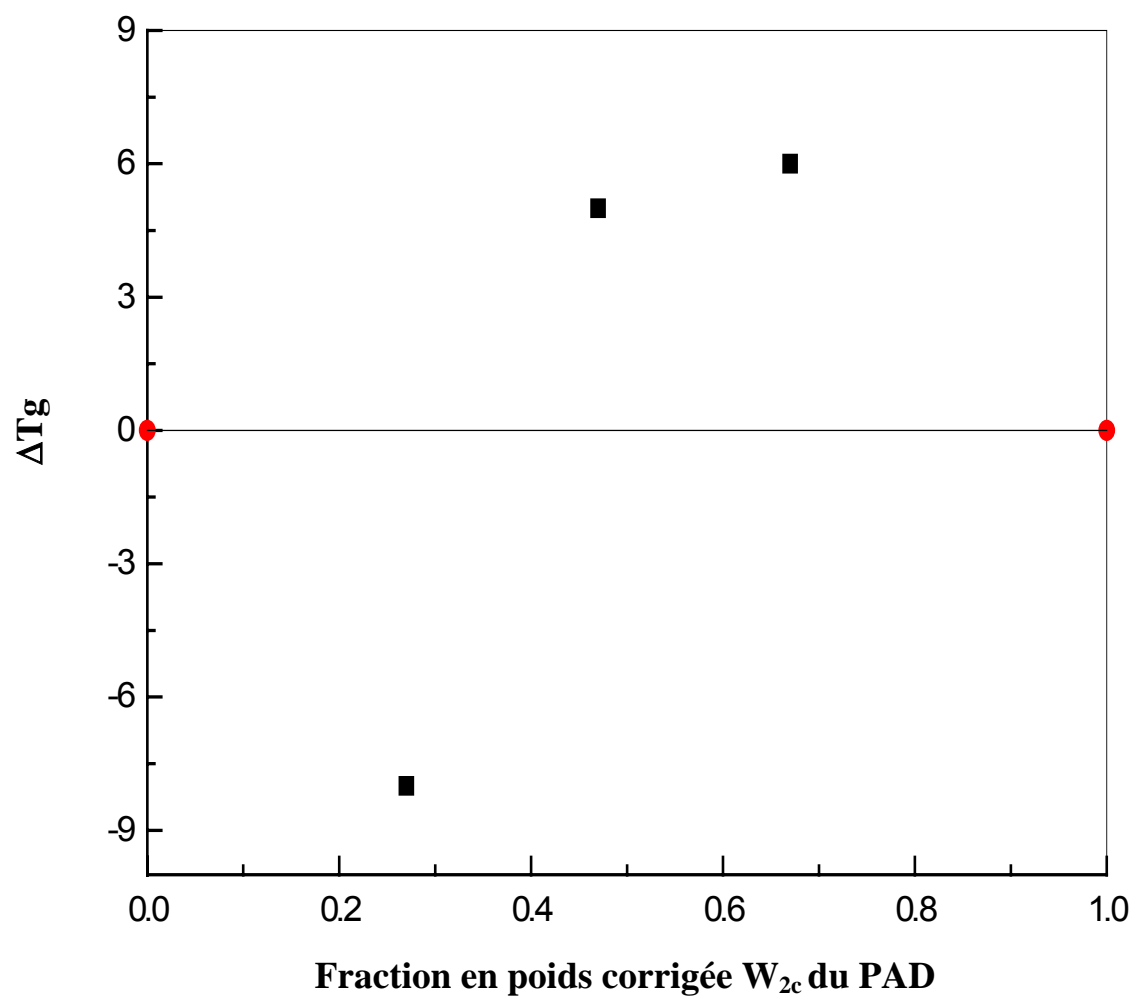


Figure III-21 :

Variation de ΔT_g du système BMAM-8/PAD en fonction de la fraction en poids corrigée W_{2c} du PAD.

III.2.3.)- Système BMAM-25/PAD :

Les valeurs des températures de transition vitreuses du PAD et du BMAM-25 (tableau II.3) sont très proches. Les thermogrammes de DSC de leurs mélanges ont manifesté une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celles des deux constituants purs. Ce qui indique, que les interactions développées au sein de ces mélanges ne sont pas aussi fortes pour former des complexes de Tg nettement supérieurs à celles des constituants purs.

III.2.4.)- Etude de la variation de Tg en fonction de la composition du copolymère :

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

$$T_g = W_{1c}T_{g1} + W_{2c}T_{g2} + K^1W_{1c}W_{2c} + K^2W_{1c}W_{2c}^2 \dots\dots\dots(III.9)$$

Où :

T_{g1} , T_{g2} : Températures de transition vitreuses des homopolymères 1 et 2 respectivement.

W_{ic} : Fraction en poids corrigée du constituant i .

K^1 , K^2 : Paramètres proportionnels aux forces d'interaction au sein du copolymère.

Avec:

W_{2c} : Fraction en poids corrigée du constituant à Tg élevée.

Dans le cas d'un copolymère ne développant aucune interaction, les constantes K^1 et K^2 sont nulles et l'équation (III.9) devient :

$$T_g = W_{1c}T_{g1} + W_{2c}T_{g2} \dots\dots\dots(III.10)$$

Le tableau (III.6) regroupe les valeurs des fractions en poids corrigées, les valeurs des températures de transition vitreuses de chaque homopolymère ainsi que celles du mélange déterminées expérimentalement et théoriquement.

Avec:

$$T_g (\text{PBMA}) = 293\text{K} \quad \text{et} \quad T_g (\text{PAM}) = 501\text{K}$$

Tableau III.6 : Fractions en poids corrigées, températures de transition vitreuses des copolymères BMAM expérimentales et théoriques.

%en mole	% en poids		W_{1c}	W_{2c}	$T_{g_{th}}$ (K)	$T_{g_{ex}}$ (K)
	BM - AM					
BMAM-8	0.95	0.05	0.97	0.03	299	329
BMAM-18	0.90	0.10	0.94	0.06	305	349
BMAM-25	0.85	0.15	0.91	0.09	312	379

La déviation positive du tracé des températures de transitions vitreuses (T_g) du copolymère en fonction de la fraction en poids de l'un de ses comonomères est une évidence de la présence des interactions entre les différents unités monomériques au sein de ce copolymère.

Le tracé des températures de transition vitreuses expérimentales des copolymères BMAM en fonction de la fraction en poids corrigée du (AM) montre une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des températures de transitions vitreuses des homopolymères PAM et PBMA. Ceci est caractéristique d'une formation des liaisons inter et intrachânes au sein du copolymère (associations acide-acide et acide-ester) (figure III.22).

Des observations similaires ont été rapportées par G.R.Brannock et ses collaborateurs[14] pour les copolymères poly(styrène-co-acide acrylique) (SAA) de différentes compositions.

La miscibilité des mélanges (BMAM-8/PAD) a été confirmée par la linéarité de la viscosité réduite, alors que la déviation négative du tracé des viscosités réduites apparentes en fonction de la composition dans le cas du binaire (BMAM-18/PAD) préparé dans ce solvant traduit la formation de complexe intermoléculaires. L'étude de ces deux binaires dans ce solvant par (DSC) a prouvé également que les interactions intermoléculaires au sein du binaires (BMAM-18/PAD) sont plus fortes que celles développées au sein du mélange (BMAM-8/PAD).

Les résultats de ces études ont montré que le taux d'acide méthacrylique au sein du copolymère BMAM a un effet considérable sur la force des interactions intermoléculaires.

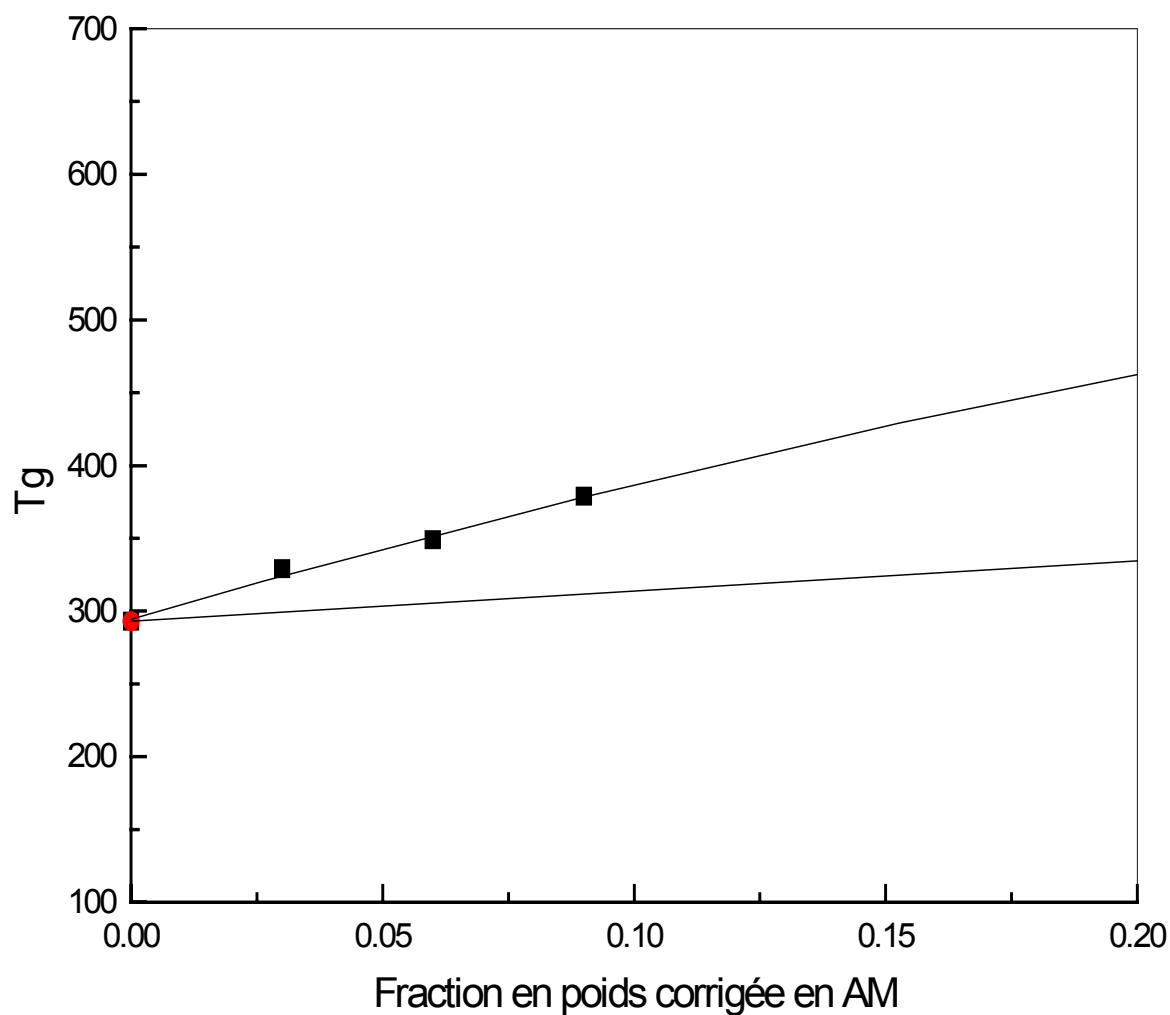


Figure III.22:

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

III.3-Etude des interactions spécifiques par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des techniques les plus sensibles qui permettent de caractériser qualitativement et quantitativement les interactions inter et intramoléculaires développées au sein d'un mélange de polymères.

Afin de mettre en évidence la présence d'interactions spécifiques de type acide – ester, acide-acide et acide-amide nous avons mené une étude qualitative et quantitative de mélanges binaires BMAM/PAD préparés dans deux solvants différents par cette technique (FTIR).

D'après la structure chimique des polymères étudiés, nous avons défini les domaines d'étude les plus importants suivants :

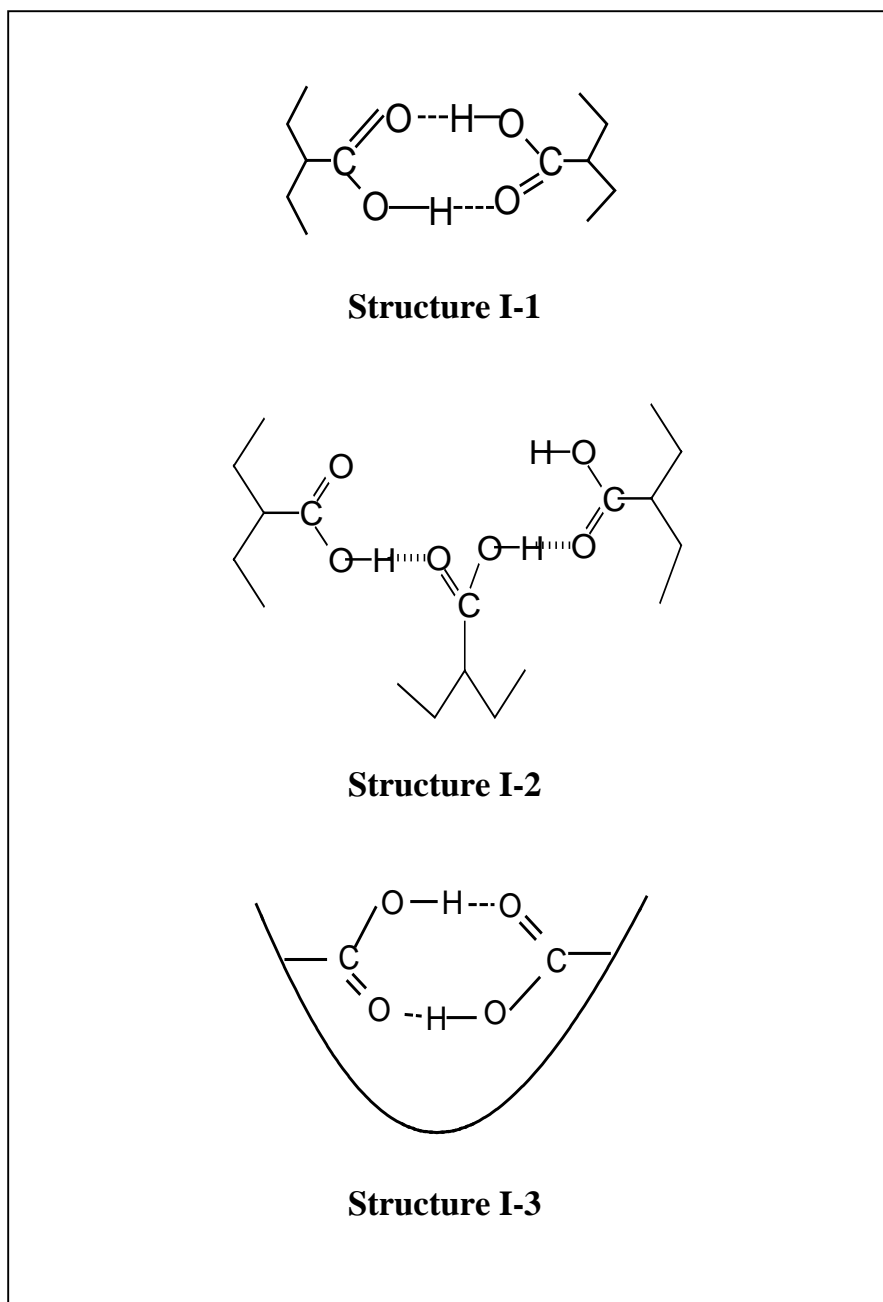
- Domaine 1680 – 1580 cm^{-1} : relatif aux vibrations d'élongation ν_e (C=O) des carbonyles d'amide.
- Domaine 1760 – 1670 cm^{-1} : relatif aux vibrations d'élongations ν_e (C=O) des carbonyles.
- Domaine 3700 – 3100 cm^{-1} : relatif aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyliques.

Les spectres globaux des différents polymères et leurs mélanges de différentes compositions se trouvent en annexe.

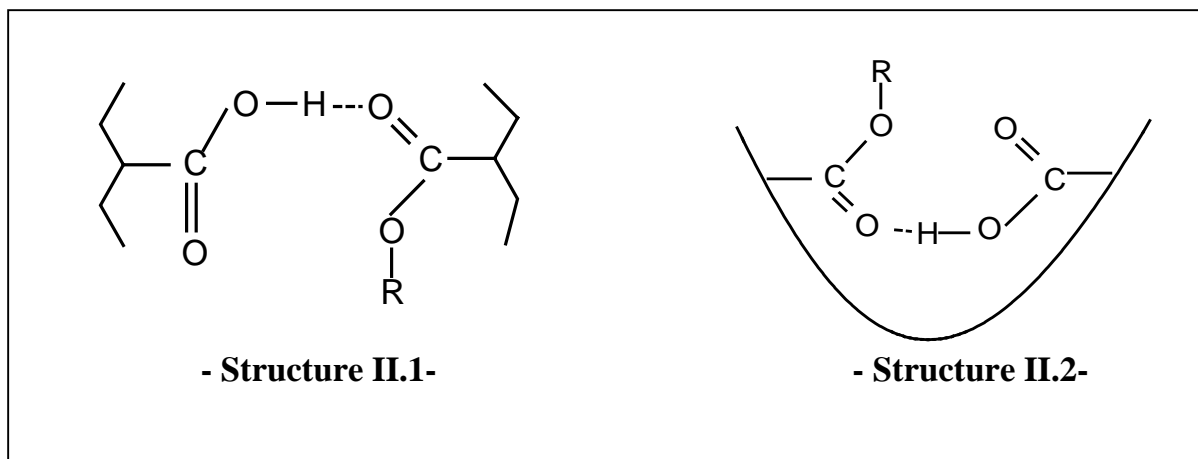
III.3.1) Le poly (méthacrylate de butyle –co- acide méthacrylique) :

Les poly (méthacrylate de butyle -co- acide méthacrylique) contiennent dans leurs structures chimiques deux groupements fonctionnels différents : des groupements carbonyles de l'ester, accepteurs de protons et des groupements carboxyliques connus comme étant des donneurs et accepteurs de protons, susceptibles de former des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

Les autoassociations susceptibles de se former peuvent être représentées sous les formes suivantes :



Cependant, les groupements carboxyliques peuvent s'associer avec les carbonyles de l'ester à travers des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires donnant lieu aux structures (II-1) et (II-2) respectivement :



L'examen des spectres FTIR des copolymères BMAM a révélé l'existence de plusieurs bandes de vibration distribuées dans deux régions d'intérêt :

-La région 1760 – 1690 cm⁻¹ :

On observe dans cette région deux bandes de vibration, la première localisée à 1700 cm⁻¹ relative aux vibrations d'élongation ν_e (C=O) des groupements carbonyles (C=O) des acides carboxyliques associés sous forme des dimères inter acides ou d'associations de type acide-ester [26,71-72,89-92]. La deuxième bande très intense localisée à 1730 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements (C=O) de l'ester (figure III.23) [21,43-44,92-94]. L'élargissement de la bande des carbonyles observé avec l'augmentation du taux d'acide méthacrylique au sein du copolymère BMAM traduit la présence d'une troisième bande de plus faible intensité localisée autour de 1742 cm⁻¹, caractéristique des groupements carboxyliques libres [71,91-92]. Cette bande n'est pas apparente à cause de son recouvrement avec celle relative aux carbonyles de l'ester de plus forte amplitude.

La soustraction du spectre de poly (méthacrylate de butyle)(PBMA) de celui du BMAM permet de confirmer la présence des groupements acide méthacrylique au sein de ce copolymère (figure III.24). Cette opération a été effectuée en faisant varier le facteur de soustraction jusqu'à disparition de la bande caractéristique des groupements carbonyles de l'ester.

- La région 3600 – 2400 cm⁻¹ :

Dans ce domaine (figure III.25), plusieurs bandes et pics sont présents. Nous ne discuterons que ceux qui présentent un intérêt dans le cadre de cette étude :

- Une bande satellite de faible amplitude localisée aux alentours de 2600 cm⁻¹ est attribuée aux acides dimériques [95].
- Un pic de faible intensité observé autour de 3440 cm⁻¹ caractéristique de l'over-tone de la vibration des groupements carbonyles de l'ester libre [67,92,96].
- Une bande large apparaissant à 3275 cm⁻¹ est a priori attribuée aux interactions acide-ester inter et intramoléculaires au sein du BMAM (structures II-1 et II-2), son amplitude augmente avec le taux d'acide.

Des bandes similaires ont été observées avec le poly (méthacrylate de méthyle –co- acide méthacrylique) à 3275 cm⁻¹ par Kochniva et ses collaborateurs [91], et pour le mélange poly (styrène –co- acide méthacrylique)/poly (méthacrylate d'éthyle) à 3272 cm⁻¹[67].

Une étude menée au sein de notre laboratoire[67] confirme que, dû à une gêne stérique, les copolymères BMAM forment plutôt des associations acide-ester intramoléculaires (structure II.2).

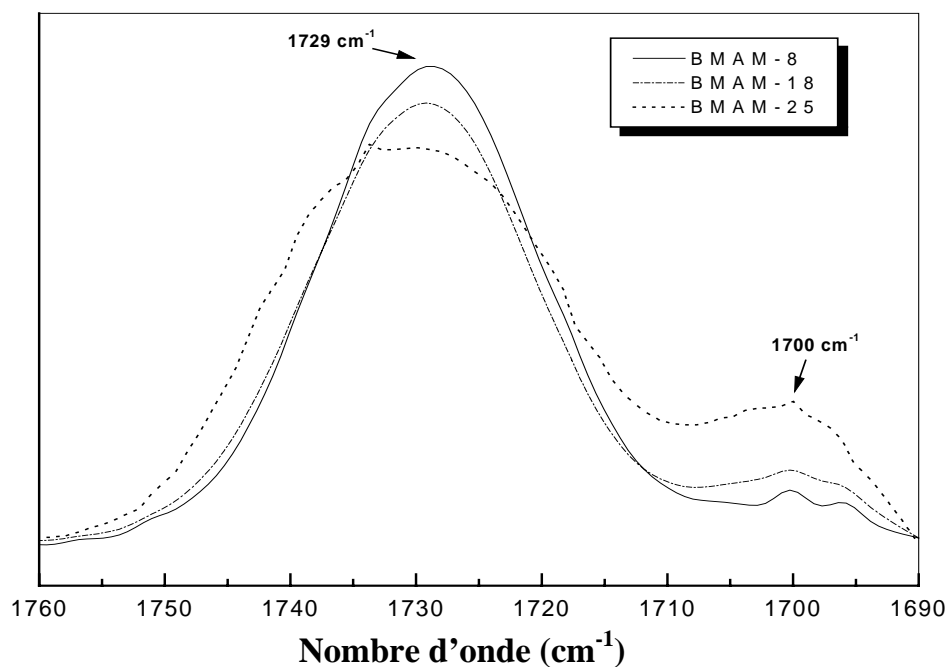


Figure III.23 :

Spectres FTIR des copolymères BMAM dans le domaine 1760-1690 cm^{-1} .

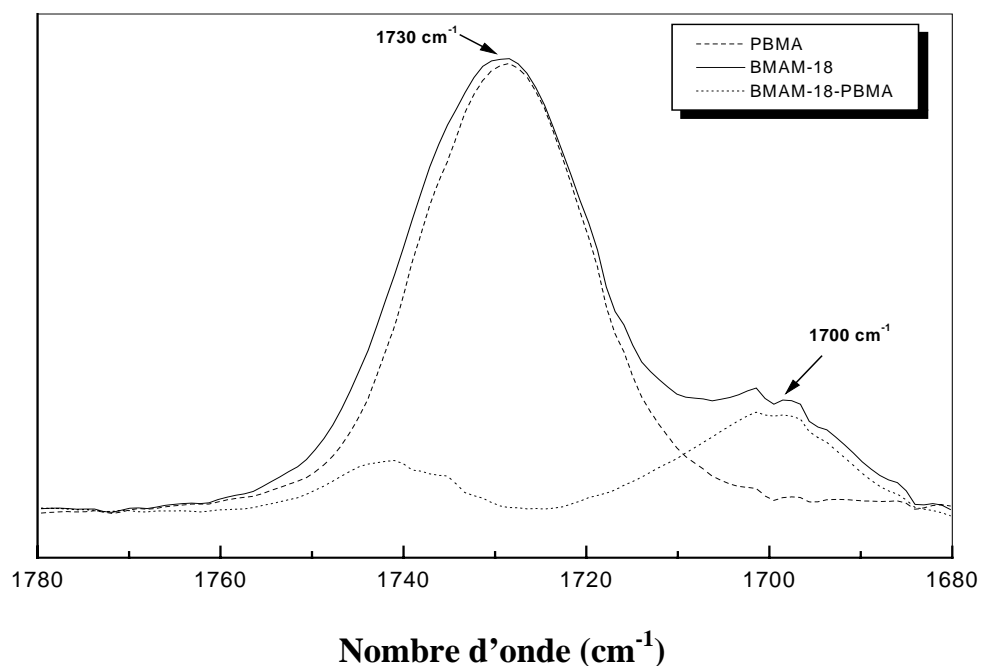


Figure III.24 :

Spectres FTIR du BMAM, PBMA et de leur spectre de différence dans le domaine 1760-1690 cm^{-1} .

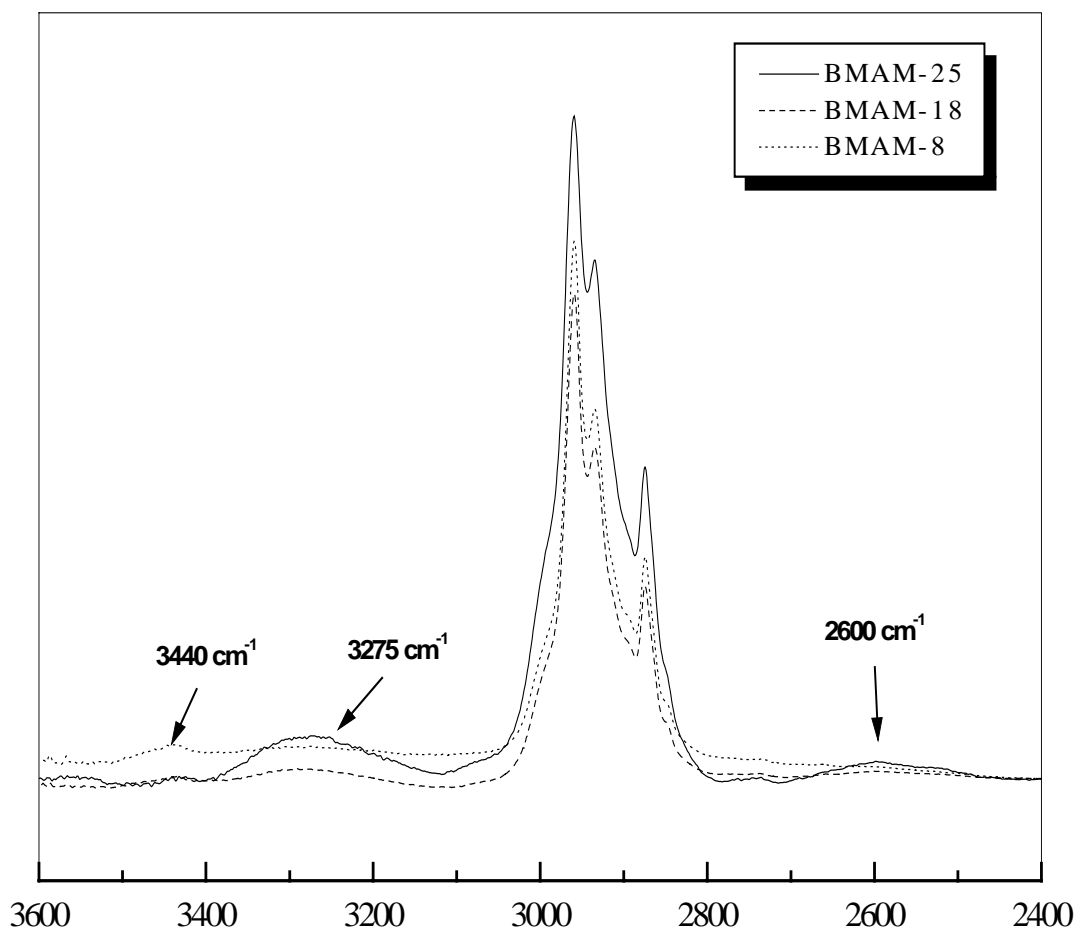


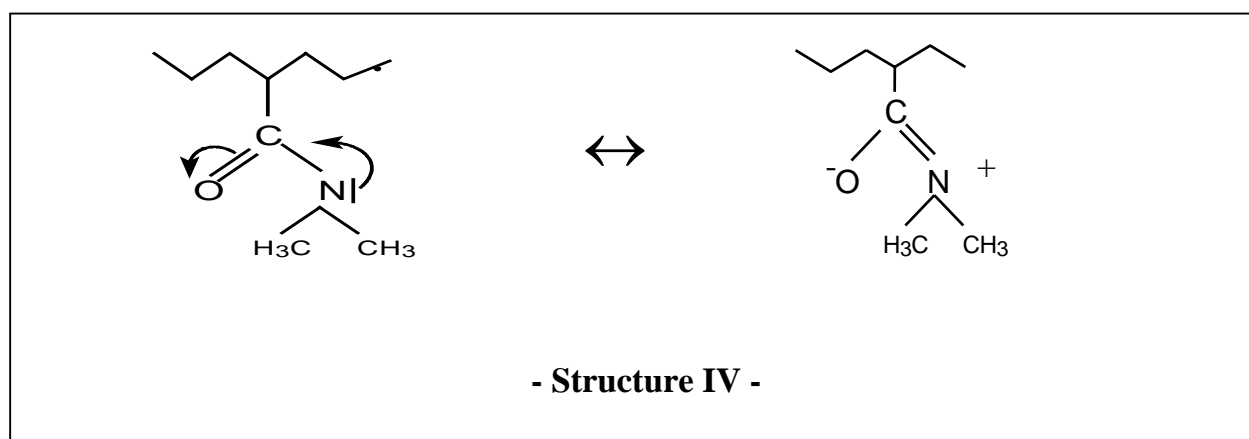
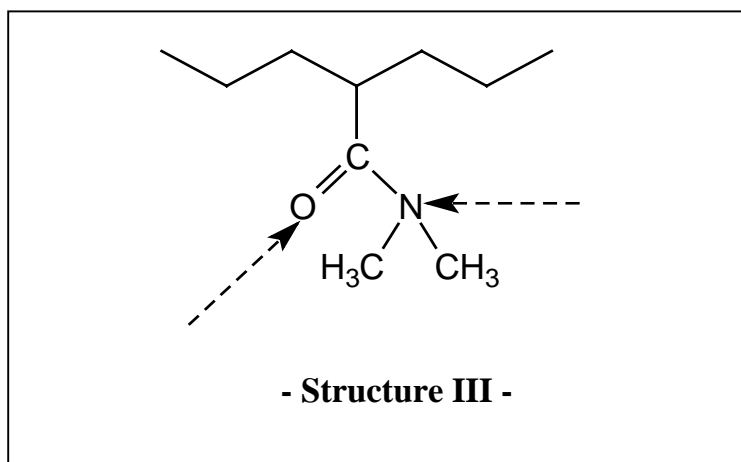
Figure III.25 :

Spectres FTIR des copolymères BMAM dans le domaine 3600-2400 cm^{-1} .

III.3.2) Le poly (N,N-diméthylacrylamide):

Le poly (N, N-diméthylacrylamide) est caractérisé par une bande de vibration principale propre aux carbonyles $\nu_e(\text{C}=\text{O})$ de la fonction amide à 1640 cm^{-1} (figure III-26). Il contient dans sa structure chimique deux sites interactionnels accepteurs de protons (structure III), les carbonyles de l'amide et l'atome d'azote susceptibles de s'associer avec un polyacide à travers des liaisons hydrogène pour former des mélanges miscibles ou des complexes interpolymères. Les interactions avec l'atome

d'azote sont négligeables due à un effet stérique et à la délocalisation du doublet libre d'azote donnant lieu à un autre forme mésomère donnée par la structure (IV) .



L'examen du spectre FTIR du PAD permet aussi de distinguer d'autres pics de faible intensité : à 1399 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} et 1138.8 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons carbone-azote (C-N) de la fonction amide.

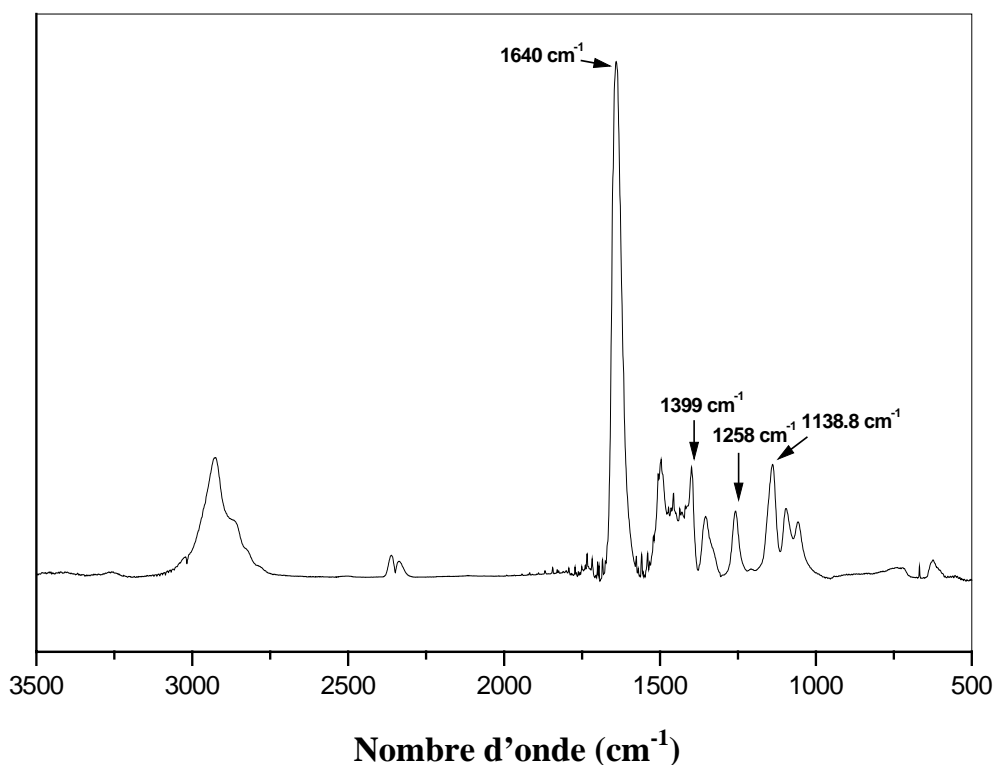


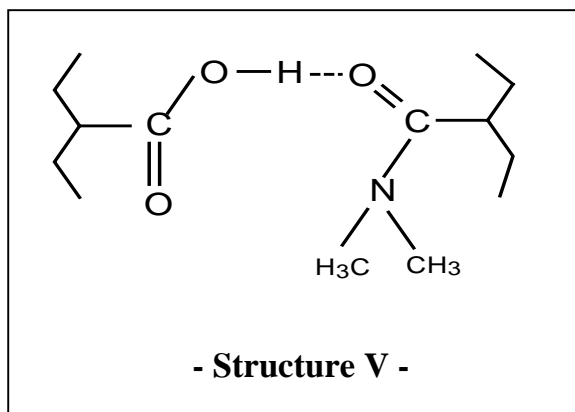
Figure III-26 :

Spectre global du poly (N,N-diméthylacrylamide).

Nous nous proposons dans ce qui suit d'analyser dans une première étape qualitativement les interactions spécifiques de type liaison hydrogène au sein du mélange PAD/BMAM-18, en considérant le déplacement, l'élargissement et/ou l'apparition de nouveaux pics comme preuve de l'existence de ces interactions.

Les spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le THF et dans le chloroforme et des mélanges BMAM-25/PAD préparés dans le THF sont illustrés dans la partie annexe.

Les principales interactions qui se développent en mélangeant le BMAM au PAD sont représentées par la structure (V).



La nature du solvant dans lequel sont préparés ces mélanges influence-t-elle sur ces interactions ? Ceci sera développé dans ce qui suit, en étudiant le comportement de ces mélanges dans deux solvants.

III.3.3) Systèmes binaires BMAM-18/PAD préparés dans le THF :

La figure (III.27) représente les spectres FTIR de quelques mélanges du système PAD/BMAM-18 préparés à partir de solution dans le THF dans le domaine ($3700-3100\text{ cm}^{-1}$). Une augmentation progressive de l'intensité de la bande à 3440 cm^{-1} est observée au fur et à mesure que la composition en PAD augmente au sein de ces mélanges. Ceci traduit la rupture des liaisons hydrogène de type acide – ester et acide-acide au sein du copolymère BMAM-18 au profit des interactions acide-amide, comme également observée par la diminution de la bande à 3275 cm^{-1} .

Le PAD n'absorbe pas dans le domaine ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$), son ajout progressif au sein de ces mélanges entraîne la rupture des autoassociations de type acide-acide et acide-ester comme mis en évidence par la diminution relativement faible de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} (figure III.28). L'élargissement de la bande localisée à 1729 cm^{-1} est attribué à l'apparition d'une nouvelle bande sous forme d'un épaulement très faible autour de 1717 cm^{-1} caractéristique des carbonyles libérés (sous les deux formes). La rupture des associations acide-ester entraînerait également une augmentation de la bande caractéristique des carbonyles de l'ester.

La soustraction du PBMA met en évidence la présence de trois bandes à 1700 cm^{-1} , 1717 cm^{-1} et 1742 cm^{-1} . Les deux dernières sont respectivement attribuées aux groupements libérés et libres (figure III.29).

Un faible déplacement de la bande localisée à 2600 cm^{-1} vers les nombres d'ondes les plus faibles est observé. Ceci caractérise également la faible rupture des groupements carboxyliques dimériques.

L'introduction du copolymère BMAM-18 au sein du mélange BMAM-18/PAD a provoqué un élargissement et un déplacement de la bande des carbonyles d'amide libre vers les nombres d'ondes les plus faibles et variant avec la composition (figure III.30). Ceci est une évidence de la présence d'une nouvelle bande enfouie sous la bande principale, due aux interactions attractives, de type liaisons hydrogène développées entre les carbonyles d'amide et les groupements carboxyliques.

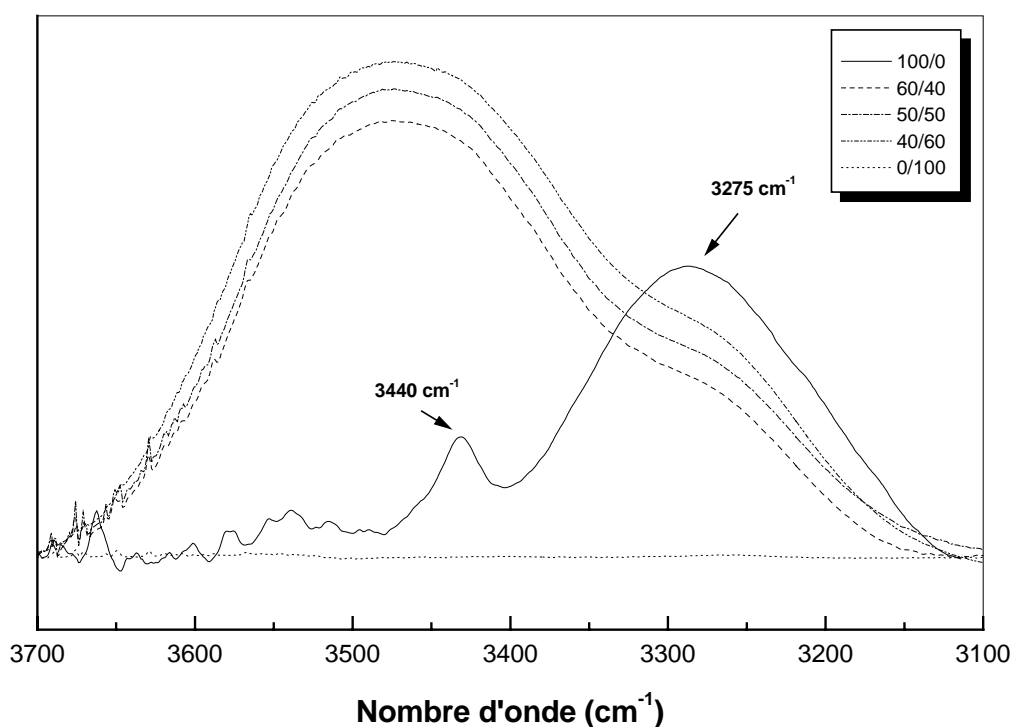


Figure III.27 :

Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le THF et de leurs constituants purs.

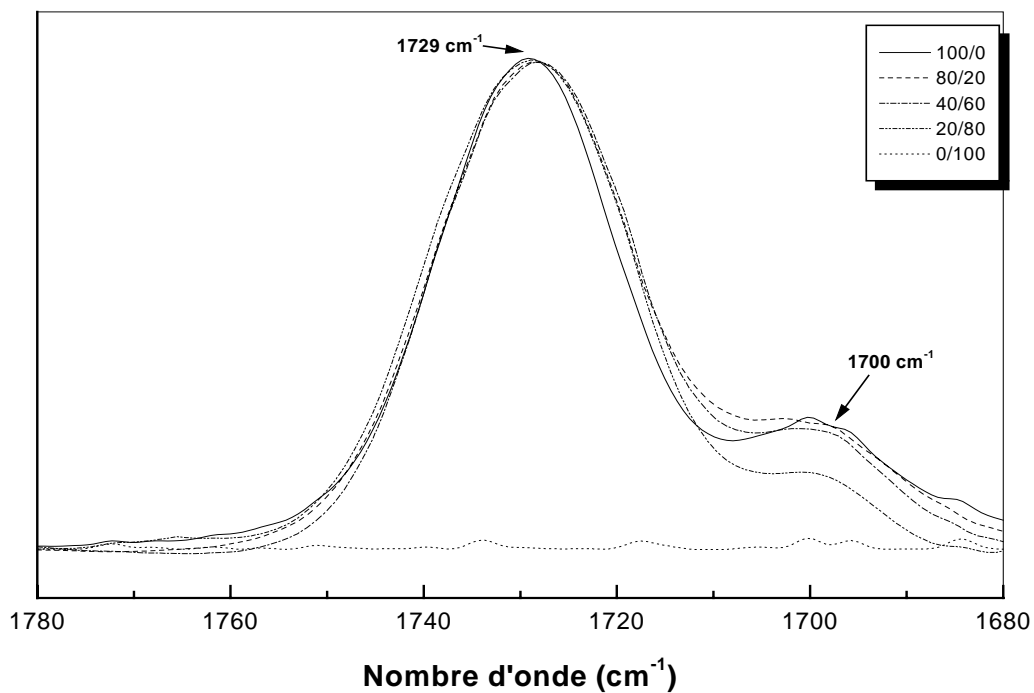


Figure III.28 :
Spectres FTIR des mélanges BMAM-18 /PAD préparés dans le THF dans le domaine ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$).

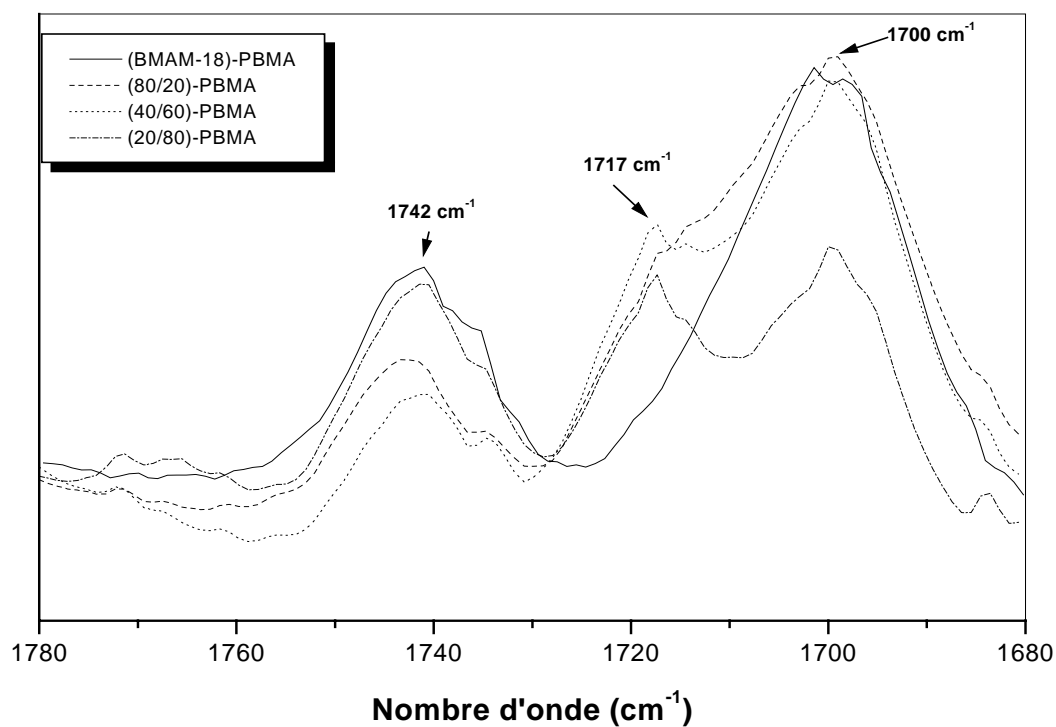


Figure III.29 :
Spectres FTIR de différence (mélange-PBMA) des binaires BMAM-18/PAD préparés dans le THF dans le domaine ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$).

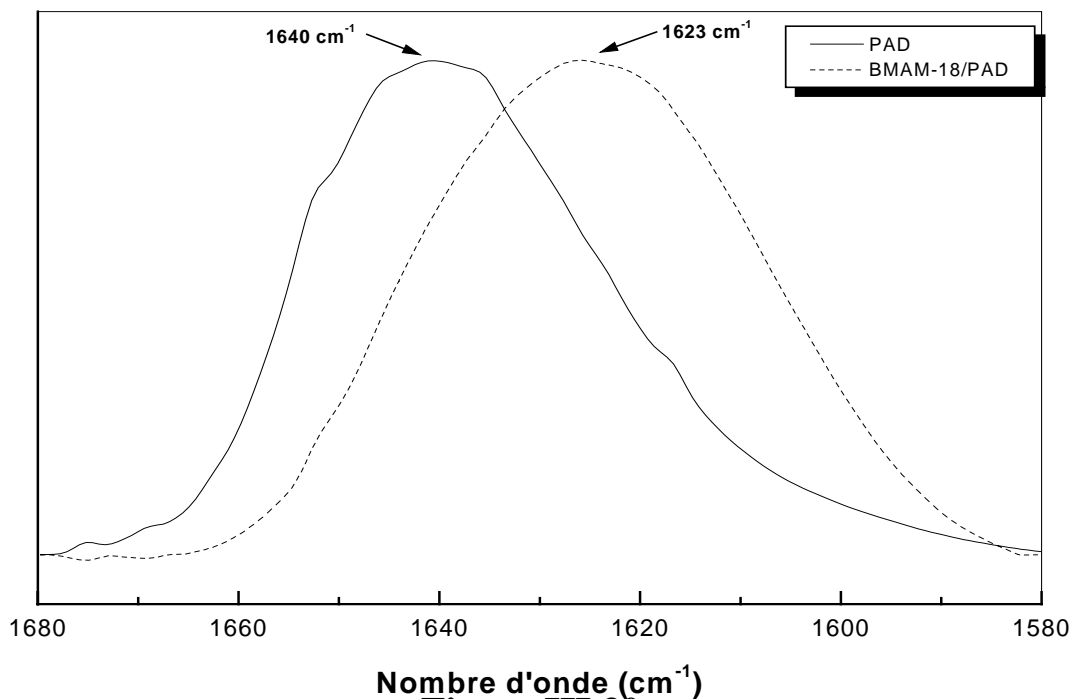


Figure III.30 :

Spectres FTIR du PAD et du mélange BMAM-18/PAD (80-20) préparés dans le THF dans le domaine ($1680\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$).

III.3.4) Systèmes binaires PAD/BMAM-18 préparés dans le chloroforme :

L'analyse qualitative des spectres FTIR des mélanges PAD/BMAM-18 préparés dans le chloroforme dans le domaine ($2650\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$) montre que la bande caractéristique des groupements carboxyliques dimériques, localisée à 2600 cm^{-1} a subi un déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles plus important dans ce solvant que celui constaté dans le cas des mélanges préparés dans le THF. Ceci indique que la perturbation des groupements carboxyliques dimériques est plus importante quand le chloroforme est utilisé comme solvant.

Une diminution importante de la bande localisée à 1700 cm^{-1} accompagnée d'un élargissement sont observés avec ces mélanges (figure III.31). Ceci peut être attribué à la dissociation des autoassociations inter et intrachânes. L'élargissement de la bande vers les nombres d'ondes les plus bas est dû à la présence d'une nouvelle bande intermédiaire caractérisant les groupements carbonyles d'acide libérés participant aux interactions acide-amide.

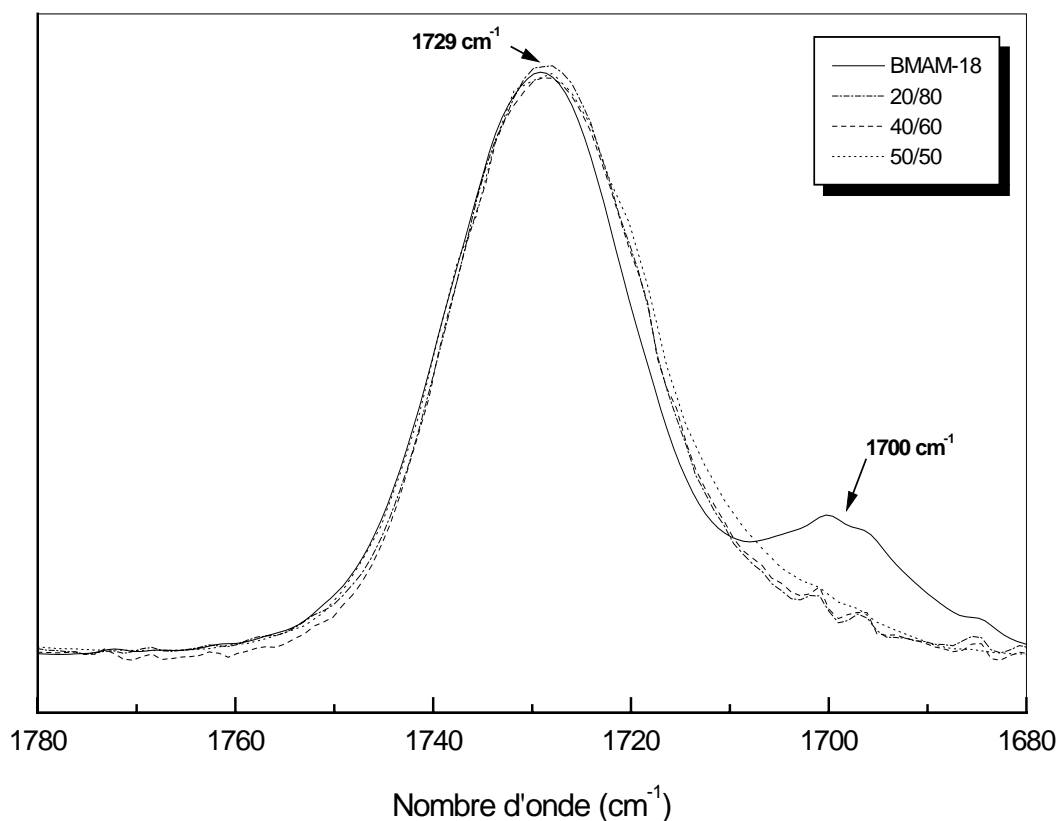


Figure III.31 :

Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme dans le domaine ($1780\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$).

Une comparaison qualitative du spectre relatif au mélange BMAM-18/PAD préparé dans le chloroforme à celui préparé dans le THF de même rapport (figure III.32) montre une fois de plus une perturbation de la bande des dimères plus

importante utilisant le chloroforme comme solvant. Ceci est confirmé par la persistance de la bande localisée à 1700 cm^{-1} dans le cas des mélanges préparés dans le THF.

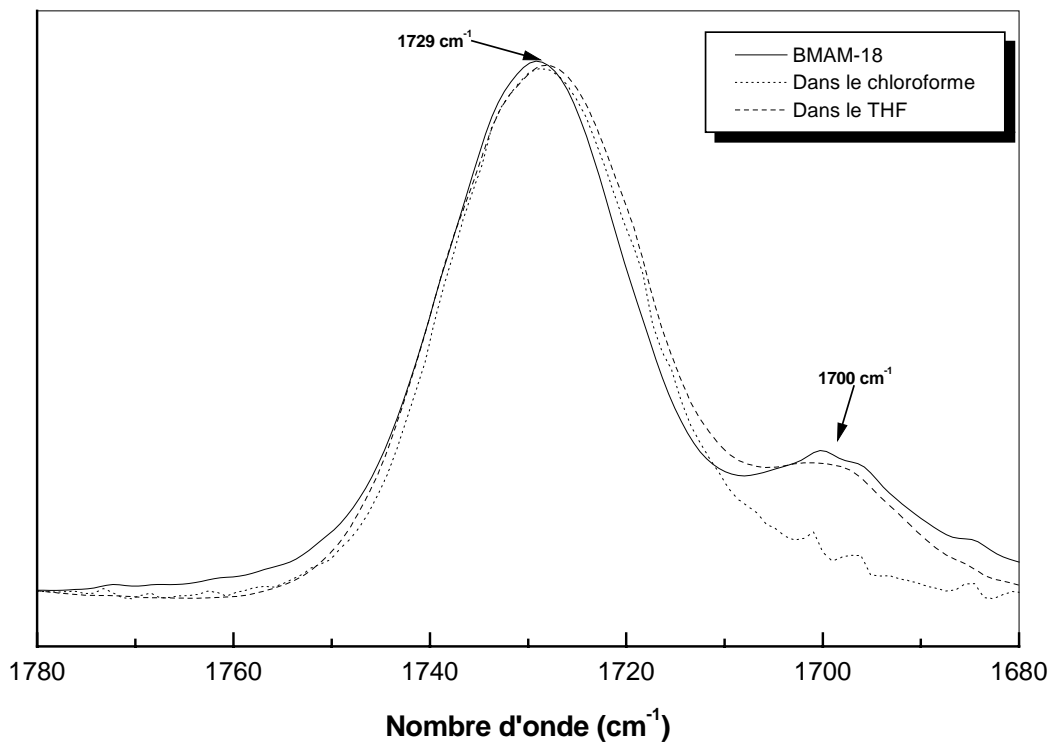


Figure III.32:

Spectres FTIR du BMAM-18 et des mélanges BMAM-18/PAD (40/60) préparés dans le THF et dans le chloroforme dans le domaine ($1780\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$).

La comparaison des spectres de différence des mélanges BMAM-18/PAD (40/60)-PBMA préparés dans les deux solvants, confirme la présence de groupements carbonyles d'acide libérés plus importante dans le cas du chloroforme. La figure (III.33) illustre ce résultat.

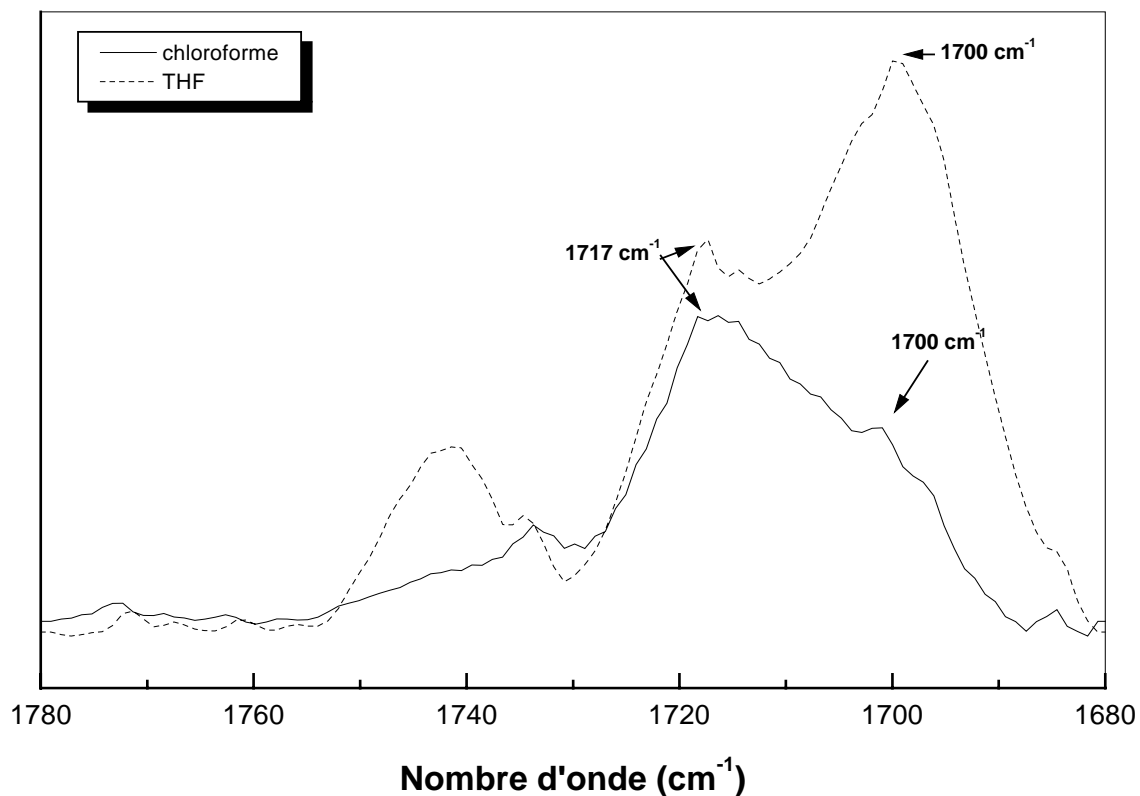


Figure III.33 :

Spectres de différence des mélanges BMAM-18/PAD (40/60)-PBMA préparés dans les deux solvants dans le domaine ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$).

La figure (III.34) illustre les spectres FTIR de ces mélanges dans le domaine des amides. Un déplacement de la bande des amides vers les nombres d'ondes les plus faibles plus important que celui constaté dans le cas des mélanges préparés dans le THF est observé. Ceci est a priori attribué à la présence de plus fortes interactions de type acide-amide dans le chloroforme.

La figure (III.35) montre à titre d'exemple les spectres du mélange BMAM-18/PAD (60/40) préparés à partir des deux solvants dans le domaine ($1680-1580\text{ cm}^{-1}$).

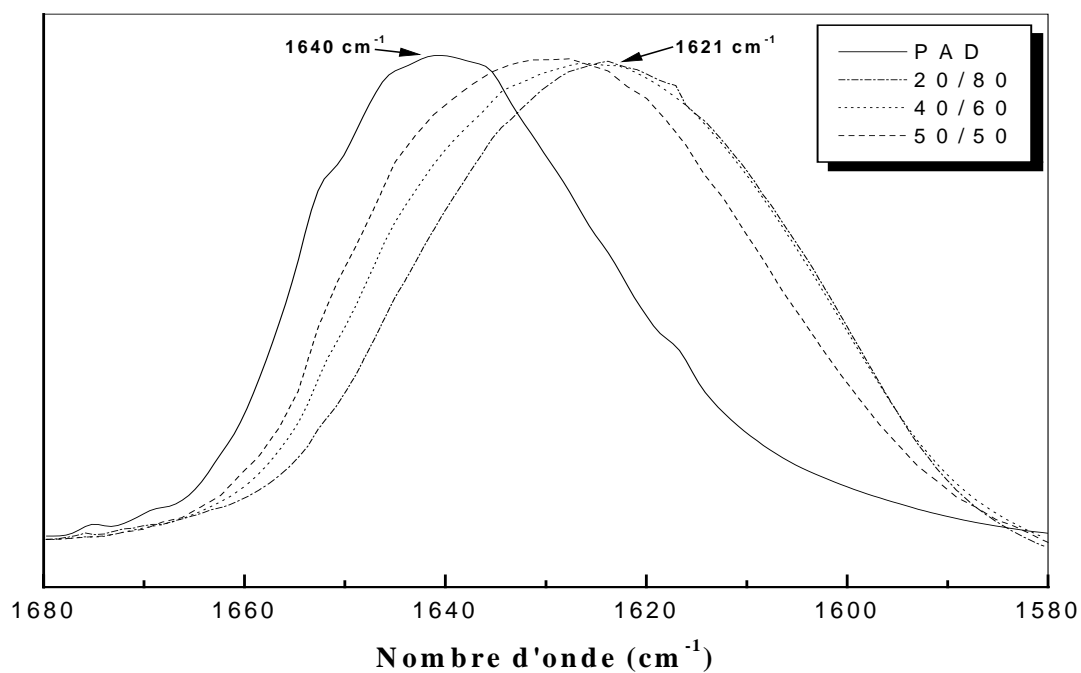


Figure III.34 :

Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme dans le domaine (1680-1580 cm^{-1})

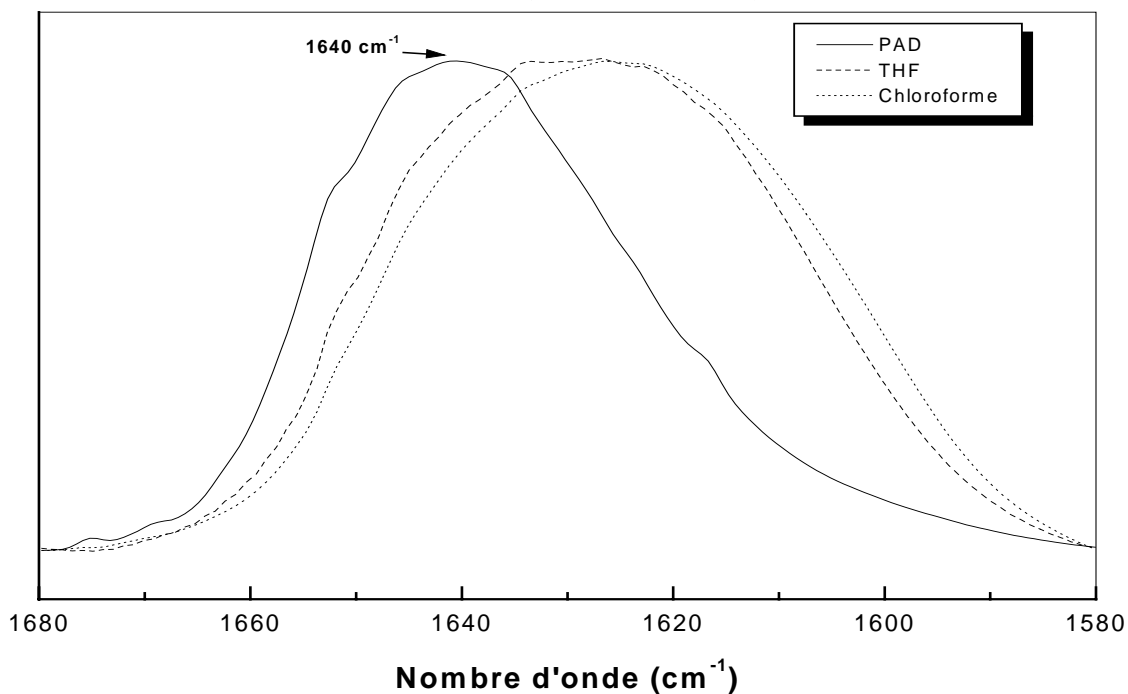


Figure III.35 :

Spectres FTIR du PAD et des mélanges BMAM-18/PAD (60/40) préparés dans le THF et dans le chloroforme dans le domaine (1680-1580 cm^{-1})

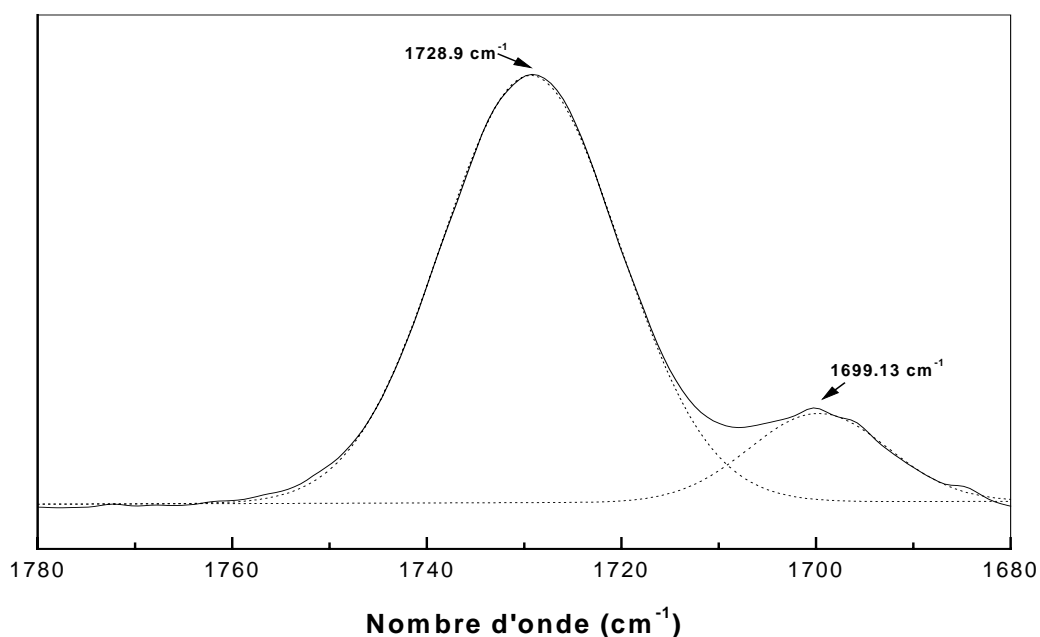
L'examen qualitatif des spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD obtenus à partir des solutions préparées dans la chloroforme et dans le THF nous a permis de déduire que ces mélanges développent de plus fortes interactions dans le cas où le chloroforme est utilisé comme un solvant.

Afin de confirmer les résultats qualitatifs, nous nous sommes proposés de déconvoluer les spectres FTIR des mélanges PAD/BMAM-18 préparés dans le THF et dans le chloroforme dans les domaines ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$), et de comparer les fractions des groupements associés et libres des mélanges binaires préparés à partir des deux solvants.

Une tentative de déconvolution a été menée dans le domaine ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$). Nous avons en premier lieu considéré le 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 (gaussienne), nous a permis d'avoir le meilleur facteur de corrélation et les informations concernant les pics élémentaires, telles que: la position, la largeur à la mi hauteur et la surface relative.

Avant de mener la déconvolution des spectres relatifs aux mélanges, il est important de connaître la position et la largeur à la mi hauteur des bandes élémentaires existant dans le spectre du copolymère BMAM-18. La figure (III.24) montre bien que le spectre de ce copolymère est constitué principalement par les bandes caractéristiques des groupements carbonyles de l'ester et celle des interactions acide-acide et acide-ester.

Les résultats obtenus à partir du spectre FTIR du PBMA dans le domaine des carbonyles peuvent être utilisés comme des données de base dans la déconvolution du spectre FTIR du BMAM-18. La figure (III.36) représente la déconvolution du spectre FTIR du BMAM-18 dans la région ($1780-1680\text{ cm}^{-1}$). Le tableau (III.7) regroupe les nombres d'ondes, les largeurs à la mi hauteur et les surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du PBMA et du BMAM-18.

**Figure III.36 :**

Déconvolution du spectre FTIR du BMAM-18 dans le domaine (1780-1680 cm⁻¹)

Tableau III.7: Nombres d'ondes, largeurs à la mi hauteur et surfaces relatives des bandes élémentaires au sein des spectres FTIR du PBMA et du BMAM-18.

	Nombre d'onde (cm⁻¹)	Largeur à la mi hauteur	Surface relative
PBMA	1728.9	21.45	22.28
BMAM-18	1728.88	21.64	22.30
	1699.13	20.45	4.83

Il est à noter que la bande à 1699.13 cm⁻¹ est caractéristique des interactions acide-acide et acide-ester au sein du BMAM.

La bande caractérisant la présence de groupements carboxyliques monomériques de faible surface relative n'a pas été considérée.

- Le domaine 1780-1680 cm⁻¹ :

Les schémas précédents illustrent les différentes interactions susceptibles de se développer en mélangeant le BMAM-18 au PAD. Une déconvolution décrivant toutes ces interactions dans ce domaine reste difficile à cause du recouvrement des différentes bandes. Une étude semi quantitative peut seulement être menée.

Les résultats semi quantitatifs de la déconvolution des spectres FTIR relatifs aux mélanges PAD/BMAM-18 préparés dans le THF et dans le chloroforme sont regroupés dans les tableaux (III.8) et (III.9) respectivement. Les différentes fractions sont données en termes de surfaces relatives.

Tableau III.8 : Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles (1780-1680 cm⁻¹) du système BMAM-18/PAD préparé dans le THF.

BMAM-18/PAD	Carbonylés libres + carboxyliques libérés		Dimères + interactions acide-ester		%carbonylés libres + carboxyliques libérés	% dimères + interactions acide-ester
	N.d'onde (cm ⁻¹)	Largeur	N.d'onde (cm ⁻¹)	Largeur		
100-0	1729.38	21.64	1699.13	20.45	0.82	0.18
80-20	1728.68	22.79	1699.60	18.76	0.84	0.16
60-40	1729.30	25.10	1698.70	18.50	0.83	0.17
40-60	1729.10	27.58	1699.00	16.58	0.87	0.13
20-80	1728.7	24.17	1699.21	12.75	0.93	0.07

Tableau III.9 : Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles (1780-1680 cm^{-1}) du système BMAM-18/PAD préparé dans le chloroforme.

	Carbonylés libres + carboxyliques libérés		Dimères + interactions acide-ester		%carbonylés libres + carboxyliques libérés	% dimères + interactions acide-ester
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur		
60-40	1729.29	26.7	1702.30	29.57	0.83	0.17
50-50	1728.51	22.9	1704.76	20.87	0.91	0.09
40-60	1728.5	22.18	1705.2	20.03	0.93	0.07
20-80	1728.48	21.69	1705.63	14.67	0.99	0.01

L'analyse de ces résultats montre d'une part, un léger déplacement et un élargissement de la bande des esters libres, plus important autour du rapport (1/1). Cet élargissement vers les nombres d'ondes les plus faibles est dû à la présence de groupements carboxyliques libérés suite aux interactions acide-amide quantifiées par l'augmentation de la fraction de cette bande.

La bande des groupements carboxyliques dimériques a d'autre part subi un rétrécissement et une diminution progressive de son intensité au fur et à mesure que la fraction en poids en PAD augmente au sein du mélange. Cette diminution est plus importante dans le chloroforme que dans le THF. Ceci montre que la rupture des associations acide-acide/acide-ester est plus importante dans le cas des mélanges préparés dans le chloroforme que ceux préparés dans le THF.

Les différences observées après déconvolution confirment les résultats viscosimétriques. Cette étude par FTIR a permis de mettre en évidence l'effet du solvant même après son évaporation malgré une durée de séchage prolongée.

- **Le domaine 1680-1580 cm⁻¹ :**

Le copolymère BMAM-18 est transparent dans le domaine (1680-1580 cm⁻¹). De ce fait, nous avons effectué une déconvolution des spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme dans ce domaine.

Dans le domaine des carbonyles d'amides, nous avons observé une bande large constituée d'un recouvrement de deux bandes élémentaires. L'une attribuée aux carbonyles d'amide libre et l'autre aux carbonyles d'amide associé. La résolution de cette bande par la méthode de la déconvolution nous a permis d'analyser quantitativement les interactions spécifiques au sein du mélange BMAM-18/PAD par la détermination de fractions des groupements amides libres et associés à partir de la relation ci-dessous [31,91].

$$F_F^{C=O} = \frac{A_F}{A_F + A_H (\epsilon_F / \epsilon_H)} \dots\dots\dots(III.11)$$

Et

$$F_F^{C=O} + F_H^{C=O} = 1$$

Avec:

$F_F^{C=O}$, $F_H^{C=O}$: Fractions relatives aux carbonyles d'amide libre et associé.

A_F , A_H : Surfaces relatives aux bandes de vibration des carbonyles d'amide libres et associés.

ϵ_i : Coefficient d'absorptivité molaire des espèces correspondants.

Dans le cas du système étudié, le rapport (ϵ_F / ϵ_H) est égal à (1/1.6) [32,100].

Les résultats de la déconvolution assistée des spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme sont représentés dans les tableaux (III.10) et (III.12) respectivement.

Tableau III.10 : Résultats de la déconvolution assistée de la bande des carbonyles d'amide dans le domaine (1680-1545 cm^{-1}) du système BMAM-18/PAD préparé dans le chloroforme.

	Carbonylés d'amide libre		Carbonylés d'amide associé		%carbonylés d'amide libre	%carbonylés d'amide associé
	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur	N.d'onde (cm^{-1})	Largeur		
BMAM-18/PAD						
20-80	1638.50	25.69	1618.35	37.74	0.28	0.72
40-60	1641.70	22.11	1620.90	41.30	0.21	0.79
50-50	1643.34	19.03	1624.60	40.58	0.20	0.80
60-40	1644.90	20.43	1623.00	45.17	0.21	0.79

La figure (III.37) représente un exemple de la déconvolution d'un spectre FTIR du mélange BMAM-18/PAD (50/50) préparé dans le chloroforme dans le domaine (1680-1580 cm^{-1}).

Comme on peut le remarquer sur la figure (III.38), la fraction des amides associés augmente rapidement dès l'introduction du BMAM-18 pour atteindre un plateau.

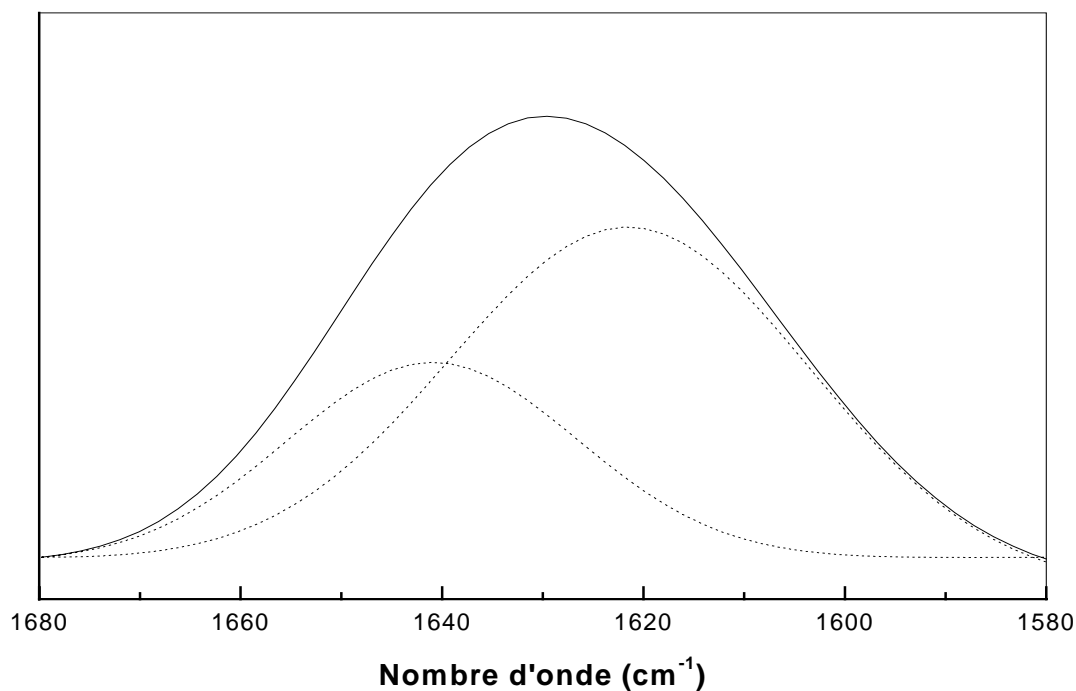


Figure III.37:

Déconvolution du spectre FTIR du mélange BMAM-18/PAD (50/50) préparé dans le chloroforme dans le domaine (1680-1580 cm^{-1}).

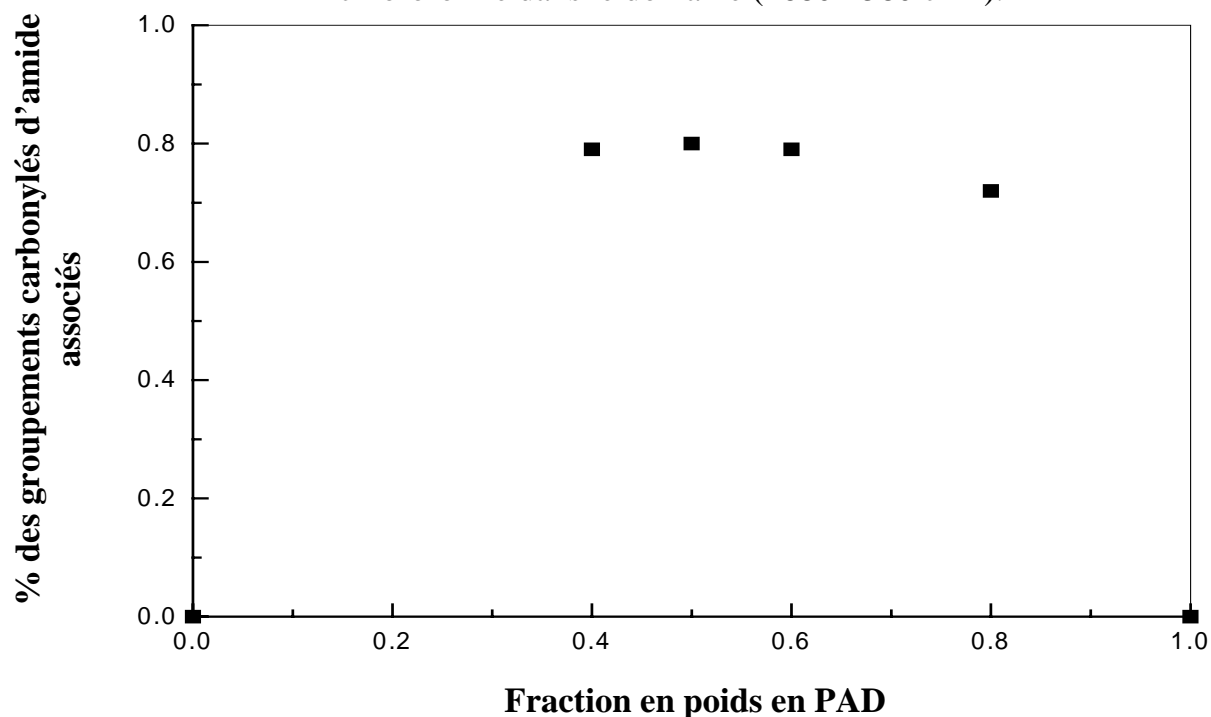


Figure III.38 :

Variation de la fraction en groupements amides associés en fonction de la composition en PAD des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme.

III.3.5 Effet du taux d'acide au sein du BMAM sur les interactions intermoléculaires :

Plusieurs spectres des mélanges BMAM-18/PAD et BMAM-25/PAD préparés à partir du THF ont été enregistrés à des temps de séchage différents. Les tentatives de déconvolution n'étaient pas reproductibles. Les résultats étaient différentes, malgré que les éventuelles interactions BMAM/THF étaient absentes. Ces dernières se manifestent par l'absence des dimères carboxyliques à 1700 cm^{-1} au profit d'une nouvelle bande à 1722 cm^{-1} [71].

Dans ce qui suit, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la composition en acide méthacrylique au sein du BMAM sur la force des interactions intermoléculaires.

De ce fait, nous avons effectué une étude comparative entre les spectres des mélanges BMAM-25/PAD et BMAM-18/PAD préparés dans le THF pour des rapports similaires.

La figure (III.39) représente une comparaison entre les spectres FTIR des mélanges BMAM-25/PAD et BMAM-18/PAD pour une composition de (40/60), préparés dans le même solvant dans le domaine ($1680\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$).

L'examen qualitatif de ces spectres montre que la bande caractéristique du mélange BMAM-25/PAD a subi un déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles plus important que celui du mélange BMAM-18/PAD. Ceci traduit la présence de plus fortes interactions spécifiques au sein du mélange BMAM-25/PAD. La densité des interactions spécifiques augmente avec l'élévation du taux d'acide méthacrylique au sein du BMAM.

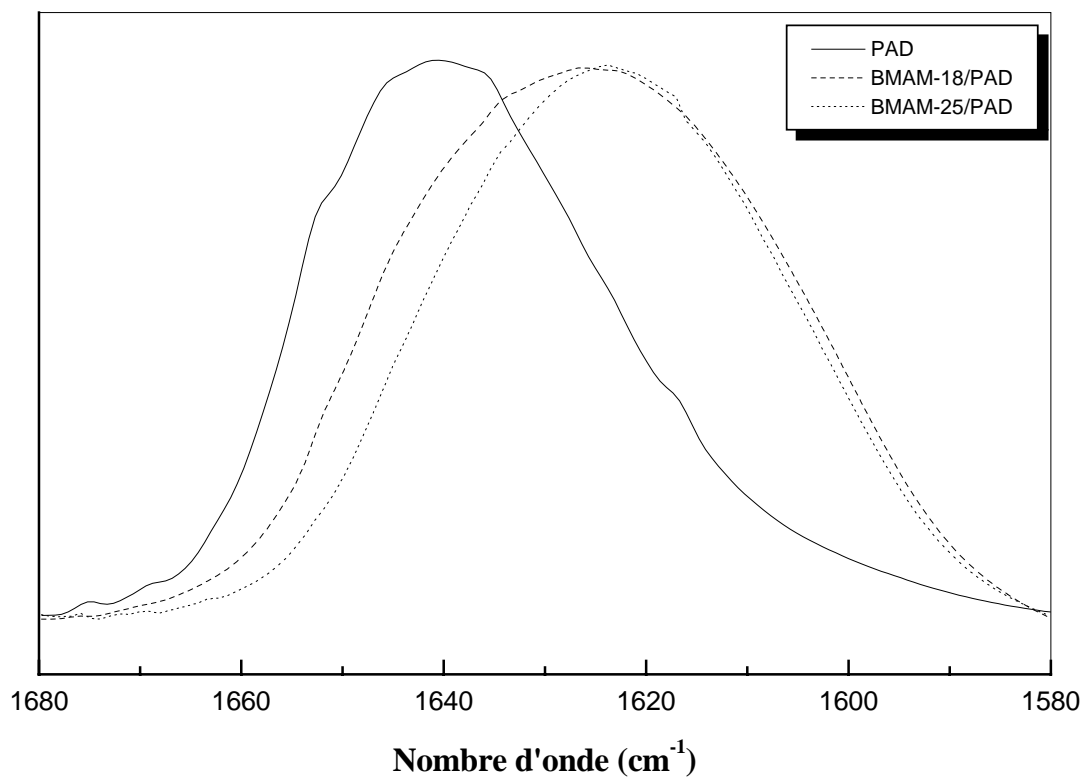


Figure III.39 :

Spectres FTIR du PAD, des mélanges BMAM-18/PAD et BMAM-25/PAD pour un rapport de (40/60) préparés dans le THF dans le domaine (1680-1580 cm⁻¹).

Conclusion

CONCLUSION

L'étude viscosimétrique des mélanges BMAM/PAD dans les différents solvants montre que :

- La densité en groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques influe énormément sur la complexation intermoléculaires. Ceci explique la formation de complexes interpolymères dans le cas des mélanges BMAM-25/PAD et BMAM-18/PAD préparés dans la butan-2-one, alors que le mélange BMAM-8/PAD est miscible dans le même solvant.
- Le degré de solvation influe énormément sur la forme des chaînes macromoléculaires et par conséquent sur le nombre et la force des liaisons hydrogène.
- Le solvant peut contribuer défavorablement à la miscibilité et à la complexation interpolymères. Ceci est mis en évidence dans le cas des mélanges préparés dans le THF.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- La température de transition vitreuse du copolymère BMAM augmente en fonction du taux d'acide méthacrylique, Ceci est due à la présence des interactions inter et intrachânes de type acide-acide et acide-ester au sein de ce copolymère.
- La déviation positive des températures de transition vitreuses des mélanges BMAM-18/PAD par rapport à leur moyenne arithmétique traduit la présence de fortes interactions spécifiques de type liaison hydrogène.

- La déviation négative des Tg observée dans le cas du mélange BMAM-8/PAD est attribuée à de faibles interactions intermoléculaires et à la flexibilité des chaînes macromoléculaires provoquant une augmentation du volume libre .

les approches de Kwei et Schneider ont permis de quantifier les interactions spécifiques de type liaison hydrogène à l'origine de la complexation.

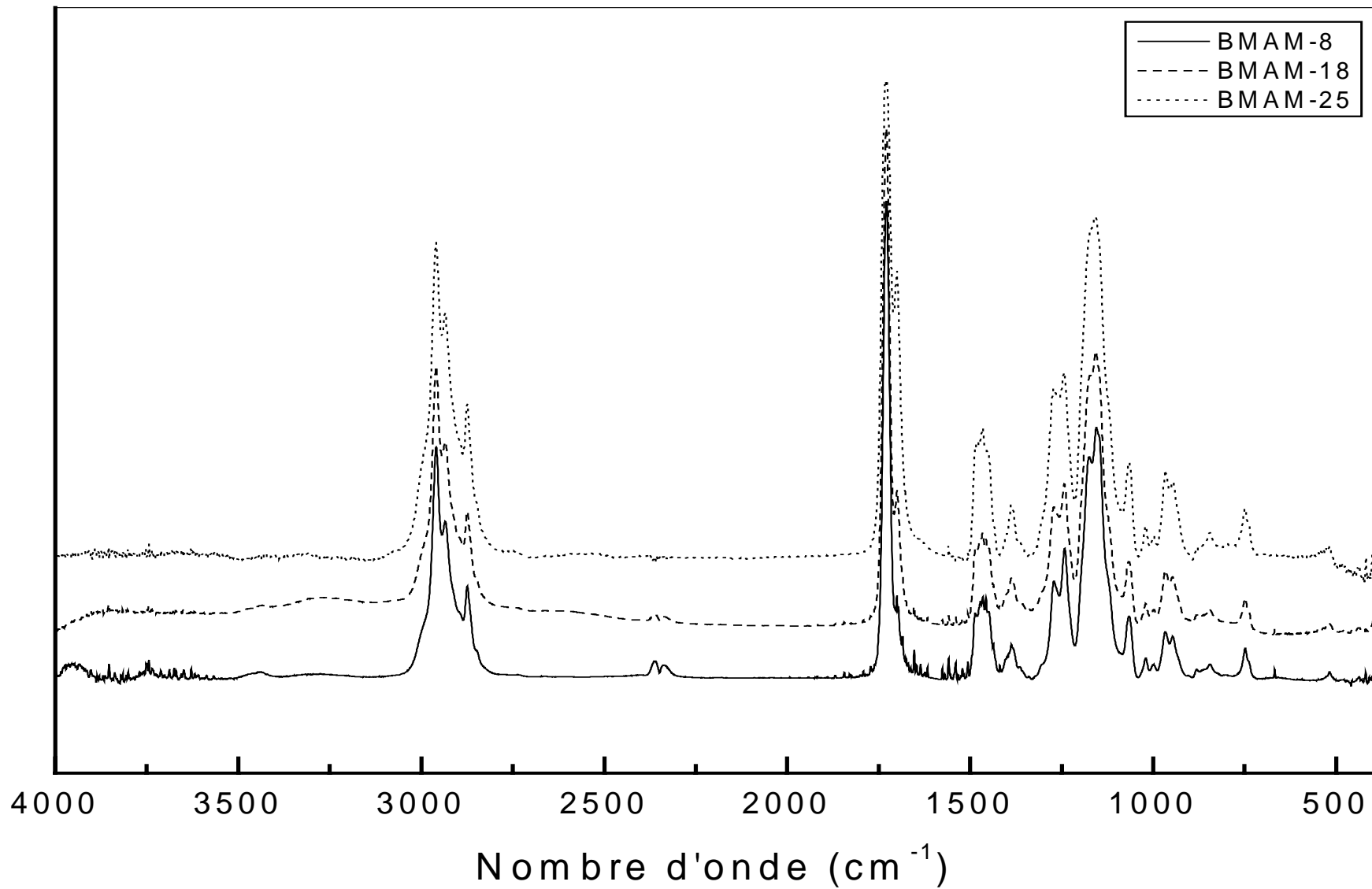
La spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier a confirmé la présence de plus fortes interactions spécifiques de type liaison hydrogène au sein des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme, qualitativement à partir des élargissements des bandes de vibration des groupements carbonyles d'ester et d'amide, rétrécissement et diminution progressive de l'intensité de la bande caractéristique des associations acide-acide/acide-ester au fur et à mesure que la composition en PAD augmente au sein de ces mélanges.

L'étude quantitative par FTIR des interactions acide-amide à l'origine de la complexation, utilisant la méthode de la déconvolution, montre que la fraction d'amide associé augmente avec la composition en copolymère acide.

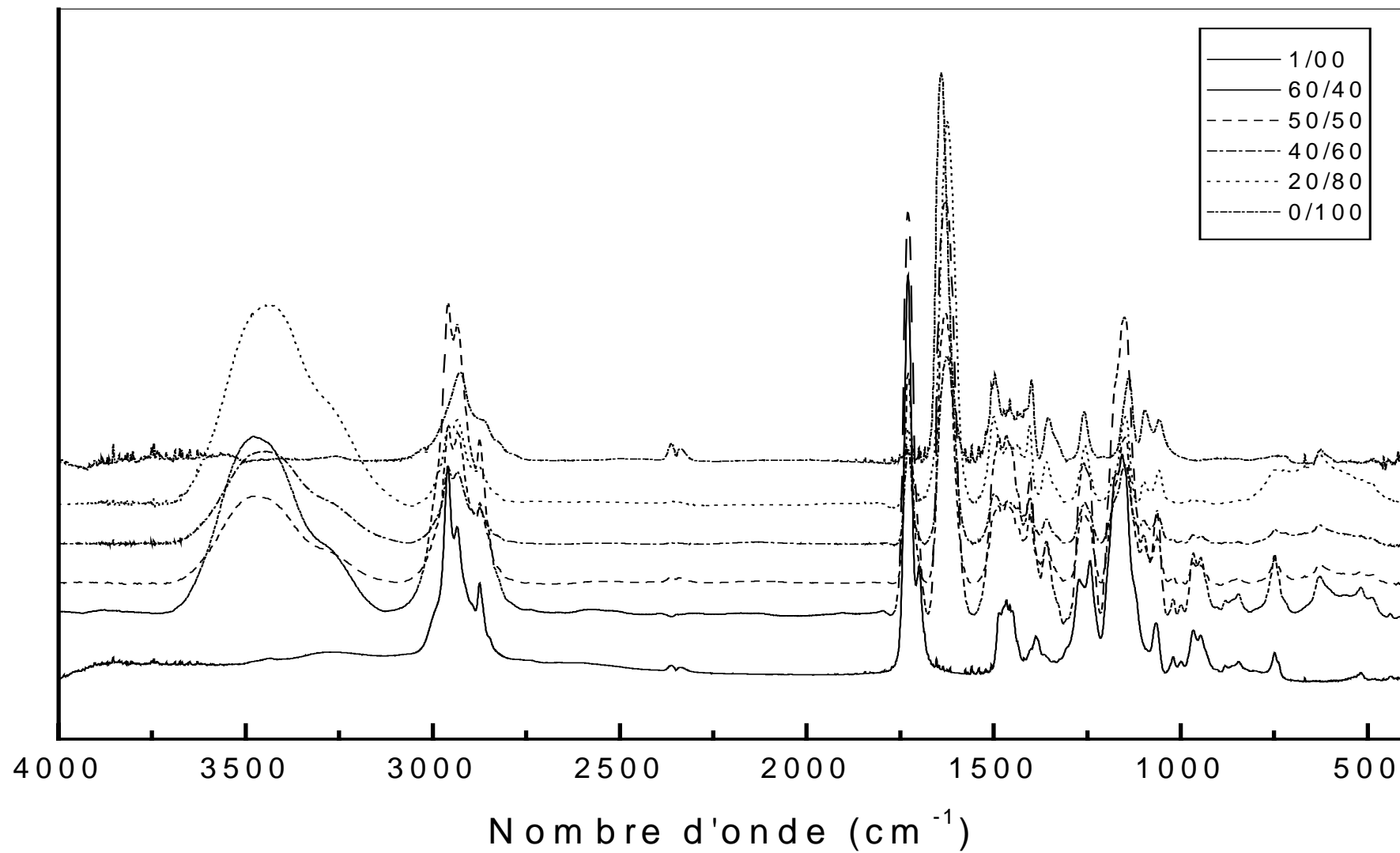
L'influence du solvant sur la complexation a été mis en évidence par les différentes techniques de viscosimétrie, DSC et FTIR.

Annexe

Spectres FTIR des copolymères BMAM



Spectres FTIR des mélanges BMAM-18/PAD préparés dans le chloroforme



BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.O.Ahn, B.U.Nam, M.Lee, H.M.Jeon, *Polymer*, 38(6), 577(1997).
- [2] L.Zhu, M.Jiang, L.Liu, H.Zhou, L.Fan, Y.Zhang, *Macromol.Sci.Phy*, B37(6), 805(1998).
- [3] L.Zhu, M.Jiang, L.Liu, H.Zhou, L.Fan, Y.Zhang, *Macromol.Sci.Phy*, B37(7), 827(1998).
- [4] S.H.Goh, S.Y.Leong, C.L.Leong, *Polym.Sci*, 44, 199(1992).
- [5] G.Zhang, S.Liu, H.Zhao, M.Jiang, *Mat.Sci and Eng*, C(10), 155(1999).
- [6] G.Zhang, M.Jiang, L.Zhu, C.Wu, *Polymer*, 42, 151(2001).
- [7] S.Liu, G.Zhang, M.Jiang, *Polymer*, 40, 5449(1999).
- [8] S.Liu, Q.Pan, J.Jiang, J.Xie, *Polymer*, 41, 6919(2000).
- [9] H.Yang, R.Cheng, F.Xue, W.Fu, *Eur.Poly.J*, 38, 1703 (2002).
- [10] Y.Pan, P.Zhu, S.Wang, Y.Zeng, Q.Guo, *Eur.Polym.J*, 34(9), 1303(1998).
- [11] P.Zhu, *Eur.Polym.J*, 33(3),411(1997).
- [12] H.Yang, P.Zhu, M.Huang, S.Ma, Y.Wang, *Eur. Polym.J*, 36,949(2000).
- [13] H.Yang, P.Zhu, S.Wang, , Q.Guo, *Eur. Polym.J*,34(3/4), 463(1998).
- [14] G.R.Brannock, J.W.Barlow, D.R.Paul, *J. Poly.Sci (B), Poly.Phy*,28, 871(1990).
- [15] H.A.Schneider, *Poly.Bulletin*, 40, 321(1998).
- [16] W.Hsu, C.Yeh, *J.App.Poly.Sci*, 75,1313(2000).
- [17] H.A.Schneider, *J.Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, 102, 229(1997).
- [18] L.Dean, J.Brisson, *Polymer*, 39(4), 793(1998).
- [19] L.Dean, J.Brisson, *Polymer*, 39(4), 801(1998).
- [20] L.Dean, J.Brisson, *Macromolecules*, 29, 868(1996).
- [21] E.Meario, L.C.Cesteros, I.Kaime, *Macromolecules*, 30, 4567(1997).
- [22] K.Kwei, *J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed*, 22, 307(1984).
- [23] H.A.Schneider, *Macromol.Chem*, 189, 1941(1988).
- [24] H.A.Schneider, *Polym*, 30, 771(1989) .

- [25] M.Brechner, H.A.Schneider, H.J.Cantow, *Macromol.Chem*,189, 2085 (1988).
- [26] M.M.Coleman, J.F.Graf, P.C.Painter, *Specific Interactions and The Miscibility of Polymer Blends, Lancaster, PA*(1991).
- [27] M.M.Coleman,, P.C.Painter, *Prog. Polym. Sci* (1995).
- [28] M.M.Coleman, X.Yang, P.C.Painter , J.F.Graf, *Macromolecules*, 25, 4414 (1992).
- [29] P.C.Painter , J.F.Graf, M.M.Coleman, *J.Chem.Phy*, 92,6166 (1990).
- [30] J.F.Graf, M.M.Coleman, P.C.Painter, *J.Chem.Phy*, 95,6710 (1991).
- [31] P.C.Painter, Y.Park, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 21, 66 (1988).
- [32] C.J.Serman, Y.Xu, P.C.Painter, M.M.Coleman, *Polymer*, 32, 516(1991).
- [33] P.C.Painter, Y.Park, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 22, 580 (1989).
- [34] M.M.Coleman, C.J.Serman, D.E.Bhagwagar, P.C.Painter, *Polymer*, 31,1185 (1990).
- [35] D.E.Bhagwagar, P.C.Painter, M.M.Coleman, *Macromolecules*, 27, 7139 (1994).
- [36] P.J.Flory, *J. Chem.Phy*, 9, 660 (1941).
- [37] M.L.Huggins, *J.Chem.Phy*, 9, 440 (1941).
- [38] P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry; Cornell. University. Press; Ithaca. N.Y* (1953).
- [39] P.J.Flory, *An. Pev of Phy. Chem*, 2, 383 (1951).
- [40] M.L.Huggins, *Ann.N.Y. Acad.Sci*, 41, 1 (1942).
- [41] J.H.Hilderbrand, R.L.Scoll, *The solubility of non electrolytes, 3rd ed, ACS Monograph Series* (1950).
- [42] J.Valada, C.Cesteros, I.Katime, *Macromol.Chem.Phy*, 197, 2247 (1996).
- [43] C.Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, *Macromolecules*, 26, 2323 (1993).
- [44] L.G.Parada, L.C.Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, *Macromolecules* (1997).
- [45] S.Ting, E.Pearce, T.K.Kwei, *J. Polym.Sci. Lett .Edd* , 18, 201 (1980).
- [46] S.Ting, B.Bulkin, E.Pearce, T.K.Kwei, *Polymer. Sci, Polym.Chem.Ed*, **19, 1451** (1981).
- [48] M.Jiang, W.Chen, T.Yu, *Polymer*, 32, 984 (1991).

- [49] E.Tsuchida, K.Abe, Adv, *Polym.Sci*, 45, 1(1992)
- [50] M.Jiang, X.Qiu, W.Qin, L.Fei, *Macromolecules*, 28, 730 (1995).
- [51] X.Qiu, M.Jiang, *Chemical.J.Chines. Univ*, 14, 1625 (1993).
- [52] G.Challa, *In: Lemstra P(eds) Integration of fundamental polymer science and technology, 5, Elsiver Applid Sci, London*, 85 (1990).
- [53] E.J.Vorenkamp, G.Galla, *Polymer*, 22, 1705 (1981).
- [54] E.J.Vorenkamp, F.Bosscher, G.Galla, *Polymer*, 20, 50 (1979).
- [55] J.R.Parada, V.Percec, *Macromolecules*, 19, 55 (1986).
- [56] C.G.Bazuin, M.Plante, S.K.Varshney, *Macromolecules*, 30, 2618 (1997).
- [57] M.Jiang, *Macromol, Symp*, 118, 377 (1997).
- [58] M.Jiang, M.Li, L.Liu, M.Xiang, L.Zhu, *Macromol.Sump*, 124, 135 (1997).
- [59] X.Cao, M.Jiang, T.Yu, *Macromol.Chem*, 190, 117 (1989).
- [60] M.Jiang, X.Cao, W.Chen, H .Xiao, X.Jin, T.Yu, *Macromol.Chem, Macromol. Symp*, 38, 161 (1990).
- [61] M.Jiang, , W.Chen, T.Yu, *Polymer*, 32, 984 (1991).
- [62] X.Qiu, M.Jiang, *Polymer*, 35 5084 (1994).
- [63] X.Qiu, M.Jiang, *Polymer*, 36, 3601 (1995).
- [64] L.Wang, E.Pearce ; T.K.Kwei, J.Polym.Sci B, *Polym.Phy*, 22, 1813 (1991).
- [65] J.Dai, S.Goh, S.Lee, K.Siow, *Polymer*, 26, 905 (1994).
- [66] M.Jiang, M.Li, M.Xiang, H.Zhou, *Adv, Polym.Sci*, 146, 121 (1999).
- [67] F.Metref, *Thèse de doctorat en cours*.
- [68] M.L.Huggins, *J.Am.Chem.Soc*, 64, 2716 (1942).
- [69] H.Mark, *Der Feste Korper, Hirzel,Leipzig* (1938).
- [70] R.Howink, *J.Prakt, Chem*, 157, 15 (1940).
- [71] M.Benyegzer, *Thèse de magister* 1999 (USTHB).
- [72] N.Abdellaoui, *Thèse de magister* 2002 (USTHB).
- [73] G.Champetier, R.Buvet, J.Néel, P.Sigwalt, *Chimie Macromoléculaire (II), Hermann,Paris* (1972).
- [74] L.Bouderiche, *Thèse de magister* 2002 (USTHB).

- [75] D.Papanagopoulos, A.Dondos, *Polymer*, 36, 369 (1995).
- [76] A.Habi, S.Djadoun, *Eur.Polym.J*, 35,483 (1999).
- [77] P.Zhu, P.P.Wang, *Eur.Polym.J*, 33, 411 (1997).
- [78] J.M.Peterson, M.Fixman, *J.Chem.Phys*, 39, 333(1982).
- [79] R.Simha, R.F.Boyer, *J.Chem.Phys*, 37, 1003 (1962).
- [80] A.Dondos,C.Tsitsilianis, G.Staikos, *Polymer*, 30. 1690 (1989).
- [81] A.Dondos,C.Tsitsilianis, *Polymer. International*, 28. 151 (1992).
- [82] W.R.Krigbaum, F.T.Wall, *J.Polym.Sci*, 5, 805 (1950).
- [83] A.K.Kulshreshtha, B.P.Singh, Y.N.Sharma, *Eur.Polym.J*, 24, 33 (1988).
- [84] I.Iliopoulos, L.Halary, R.Audebert, *J.Polym.Sci, Polym.Chem*,26, 275 (1988).
- [85] M.Gordon, J.S.Taylor, *J.Appl.Chem.USSR*, 2, 493 (1952).
- [86] L.G.Parada, L.C.Cesteros, E.Meaurio, I.Katime, *Polymer*, 39 1019 (1998).
- [87] T.G.Fox, *Bull.Am.Phy.Soc*, 1, 123 (1956).
- [88] H.A.Schneider, *Polymer*, 38(6), 1323 (1997).
- [89] 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).
- [90] D.Hadzi, S.Brato, *S.Vibrational Spectroscopy of the hydrogen bonding, In the hydrogen bond II*, P.Schuster, G.Sandorfy, *C.Eds, North Holland Publishing.Co,London* (1976).
- [91] K.Elmiloudi, *Thèse de magister*, 1999 (USTHB).
- [92] I.S.Kochneva, V.P.Roshupkin, *Polym.Sci*, 33, 2104 (1991).
- [93] F.Bouzouia, *Thèse de magister*, 1998 (USTHB).
- [94] R.Bouyahia, *Thèse de magister*, 1998 (USTHB).
- [95] W.H.Jo, C.H.Cruz, D.R.Paul, *J.Polym.Sci, Part B, Polym.Phys*, 27, 1057 (1989).
- [96] V.P.Roshupkin, B.V.Ozerkovsk, G.V.Koroleo, *Vysokomol.Soyed*, 17(A), 679 (1975), *Polym.Sci,U.S.S.R*, 17(3), 784 (1975).