

N° d'ordre : 31 /2013-M / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARIBOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté à pour l'obtention du diplôme de : MAGISTER

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par M^r HAMBLI Sofiane

THEME

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DE MELANGES
DE POLYMERES.**

Soutenu publiquement le 02/ 07 /2013 devant le jury composé de :

M ^r C. CHELGHOUM	Professeur à	l'U.S.T.H.B	Président
M ^r S. DJADOUN	Professeur à	l'U.S.T.H.B	Directeur de Mémoire
M ^r S. SEBIH	Professeur à	l'U.S.T.H.B	Examineur
M ^r K. ELMILOUDI	Maitre de conférence/A à	U.H.B.C	Examineur

DEDICACES

A mes chers parents que Dieu les protège

A mes chers frères et sœurs.

A ma chère épouse.

*A mon adorable fils **Younes.***

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier, le Bon Dieu, le Tout Puissant, de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour atteindre ce but.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Polymères de la faculté de chimie (USTHB), sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur **Saïd DJADOUN**. Je tiens à lui adresser tout particulièrement mes vifs remerciements et ma reconnaissance de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir encadré et surtout pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Je lui suis reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce travail et de la disponibilité dont il a pu faire preuve malgré son état de santé critique. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **Chaabane CHELGHOUM** (USTHB) pour avoir accepté d'honorer de sa présence et de présider le Jury.

Je remercie vivement Monsieur **Saïd SEBIH**, Professeur à la faculté de chimie (USTHB) et Monsieur **Khaled ELMILOUDI**, Maître de Conférences (UHBC), pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en prenant part à ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à M^{lle} **Souad KADI**, M^{lle} **Radhia BOUYAHIA** et M^{me} **Naima AROUS** pour leurs aides et leurs encouragements.

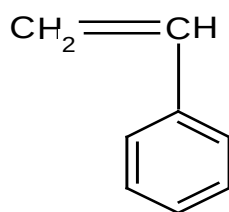
Un grand merci à Monsieur **Ahmed MOKRANE**, Directeur de l'Entreprise National des Peintures pour son aide.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Kamel OUAAD** pour les analyses qu'il nous a faites pendant son stage à Nice, je tiens à lui témoigner toute ma gratitude.

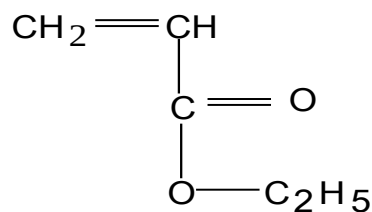
Mes remerciements vont également à tous les membres du Laboratoire des Matériaux Polymères.

NOTA

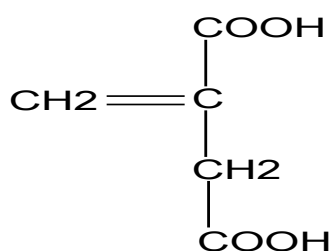
Les monomères :



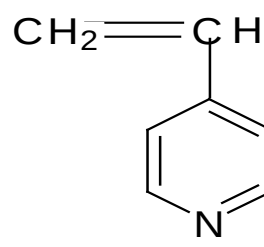
Styrène: (S)



Acrylate d'éthyle: (EA)

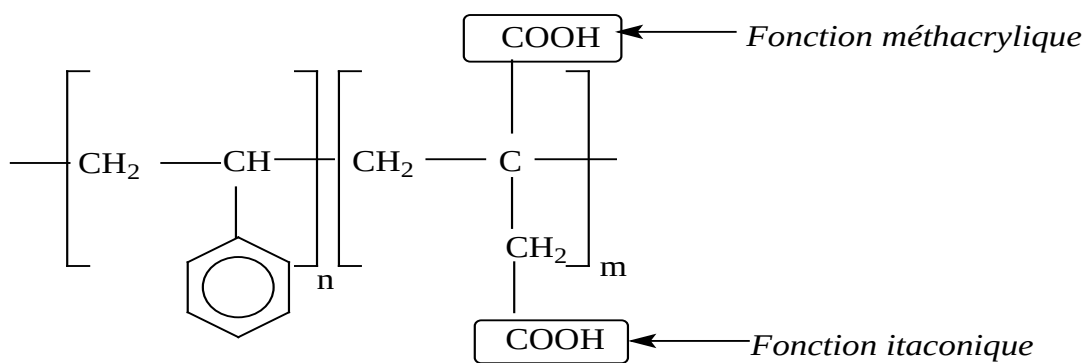


Acide Itaconique :(AI)

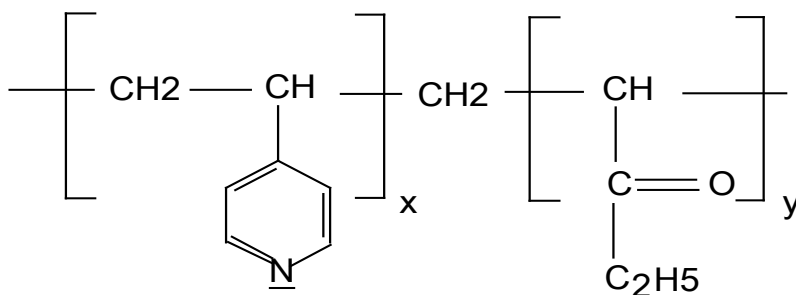


4-Vinyl pyridine: (4-VP)

Les copolymères :



Poly (styrène-co-acide itaconique): (SAI)



Poly (4-Vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle): (4-VPEA)

	<u>Sommaire</u>	<u>Page</u>
Introduction		1
	Références bibliographiques	2
Chapitre I	Partie théorique	3
	Références bibliographiques	8
Chapitre II	Partie expérimentale	10
	II-1-Monomères et solvants	10
	II-2-Synthèses des polymères	10
	II-3-Characterisations	12
	II-3-a-Par spectroscopie Ultra Violette UV	12
	II-3-b- Etude par calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	17
	II-3-c-Analyse Thermogravimétrique (ATG)	18
	II-4-Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR	21
	II-5-Tests de compatibilité	26
	Références bibliographiques	
Chapitre III	Résultats et discussion	27
	III-1-Tests de compatibilité	27
	III-2- Etude du comportement thermique par ATG	29
	III-2-1- Comportement thermique des différents copolymères	29
	2-1-a- Les copolymères 4-VPEA-y	29
	2-1-b- Copolymère SAI-x	33
	III-2-2 - Comportement thermique des mélanges SAI-x/4VPEA-y	36
	2-2-a- Mélanges SAI-9/4-VPEA-64	36
	- SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 70/30)	39
	- SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 50/50)	44
	- SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 30/70)	47
	2-2-b- Mélange SAI-9/4-VPEA-44	51
	2-2-c- Mélanges SAI-17/4-VPEA-44	54
	III-3Etude des interactions par analyse enthalpique différentielle (DSC)	58
	III-3-1 Système SAI-9/4-VPEA-64	59
	III-3-2 Système SAI-9/4-VPEA-44	61

III-4-Etude Cinétique	66
III-4-1 Méthode de Tang et al	67
-Mélange 70/30	70
-Mélange 50/50	71
-Mélange 30/70	72
III-4-2 Méthode d'Ozawa	73
III-5 Spectroscopie FTIR	77
III-5-1 Les copolymères	77
a-Copolymères SAI-x	77
b-Copolymères 4-VPEA-y	79
III-5-2 Etude des interactions au sein des mélanges SAI-x/4-VPEA-y	79
III-5-3 Etude quantitative des interactions dans les mélanges SAI-x/4-VPEA-y	84
Références bibliographiques	86
Conclusion	87
ANNEXE	

	<u>Liste des tableaux</u>	<u>Page</u>
Tableau II-1	Conditions de synthèses des différents polymères.	11
Tableau II-2	Compositions en moles des différents copolymères	17
Tableau II-3	Valeurs des températures de transition vitreuses (T _g) des polymères.	18
Tableau II-4	Températures de dégradation des copolymères et leurs résidus à 500 °C déterminés par ATG.	21
Tableau III-1-1	Résultats des tests qualitatifs des systèmes SAI-9/4-VPEA-y.	28
Tableau III-1-2	Résultats des tests qualitatifs du système binaire (SAI-17/4-VPEA-44).	28
Tableau III-2-1	Paramètres thermogravimétriques des copolymères 4-VPEA-y.	30
Tableau III-2-2	Températures T _d dans la première étape de dégradation et T _d _{max} des copolymères SAI-9 et SAI-17.	33
Tableau III-2-3	Températures de dégradation dans le premier domaine (130-320 °C) des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges.	39
Tableau III-2-4	Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélange 70/30.	41
Tableau III-2-5	Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélange 50/50	44
Tableau III-2-6	Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélange 30/70.	47
Tableau III-2-7	Les paramètres thermogravimétriques qualitatifs de mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports.	50
Tableau III-2-8	paramètres thermogravimétriques qualitatifs de mélange SAI-9/4-VEA-44 de différents rapports.	54
Tableau III-2-9	paramètres thermogravimétriques de mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports.	55
Tableau III-3-1	Températures de transition vitreuses de mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différentes compositions.	60
Tableau III-3-2	valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-64.	62
Tableau III-3-3	Températures de transition vitreuses du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différentes compositions.	64
Tableau III-3-4	valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-64.	66
Tableau III-4-1	Energies d'activation des copolymères SAI-9 et 4-VPEA-44 à différents α .	76

Tableau III-4-2 Energies d'activation apparentes du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports.	77
Tableau III-5-1 Déconvolution du système (SAI-17/4-VPEA-44) dans la région 1650-1570 cm^{-1} . Utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les N d'ondes des bandes de styrène.	87

	<u>Liste des figures</u>	<u>Page</u>
Figure II-1	Courbe d'étalonnage de poly (4-vinyl pyridine) à 257 nm dans le chloroforme spectroscopique.	12
Figure II-2	Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-77 de concentration 0,05g/l dans le chloroforme spectroscopique.	13
Figure II-3	Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-64 de concentration 0,05 g/l dans le chloroforme spectroscopique.	14
Figure II-4	Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-44 de concentration 0,05 g/l dans le chloroforme spectroscopique.	15
Figure II-5	Courbe d'étalonnage du polystyrène à 262 nm dans le THF spectroscopique.	16
Figure II-6	Spectre d'absorption UV du SAI-9 et SAI-17 de concentration 0.3 g/l dans le THF Spectroscopique.	16
Figure II-7	Evolution de la perte en masse en fonction de la température des copolymères 4-VPEA-y et SAI-x.	19
Figure II-8	Variation de la dérivée première en fonction de la température (dTG/dT) des copolymères 4-VPEA-y (x=77, 64 et 44) et SAI-9.	20
Figure II-9	Spectre FTIR du SAI-9 dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	22
Figure II-10	Spectre FTIR du SAI-17 dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	23
Figure II-11	Spectre FTIR du 4-VPEA-64 dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	24
Figure II-12	Spectre FTIR du 4-VPEA-44 dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	25
Figure III-2-1	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du copolymère 4VPEA-y.	31
Figure III-2-2	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du copolymère 4-VPEA-y.	32
Figure III-2-3	Evolution de la perte en masse et de la dérivée première en fonction de la température du copolymère SAI-9.	34
Figure III-2-4	Evolution de la perte en masse en fonction de la température des copolymères SAI-9 et SAI-17.	35
Figure III-2-5	Variation de la dérivée première en fonction de la température des copolymères SAI-9 et SAI-17.	35
Figure III-2-6	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.	37

Figure III-2-7	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.	38
Figure III-2-8	illustration de la méthode de déconvolution sur la dérivée en fonction de la température, du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de composition 70/30.	40
Figure III-2-9	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du SAI-9, du 4-VPEA-64 et de leur mélange SAI-9 /4VPEA-64 de rapport (70/30) préparés à partir du THF.	42
Figure III-2-10	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (70/30) préparés à partir du THF.	43
Figure III-2-11	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9,4-VPEA-64 et le rapport (50/50) préparés à partir du THF.	45
Figure III-2-12	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (50/50) préparés à partir du THF.	46
Figure III-2-13	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9, 4-VPEA-64 et le rapport (30/70) préparés à partir du THF.	48
Figure III-2-14	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (30/70) préparés à partir du THF.	49
Figure III-2-15	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.	52
Figure III-2-16	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports dans le le THF.	53
Figure III-2-17	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.	56
Figure III-2-18	Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.	57
Figure III-3-1	Thermogrammes de DSC du système SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.	60

Figure III-3-2	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du SAI-9.	62
Figure III-3-3	Thermogrammes de DSC du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports préparés à partir du THF.	64
Figure III-3-4	Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du SAI-9.	65
Figure III-4-1	Thermogrammes ATG et d(TG) du SAI-9 dans le THF aux différentes Vitesses de chauffe.	66
Figure III-4-2	Thermogrammes ATG et d(ATG) du 4-VPEA-44 dans le THF aux différentes vitesses de chauffe.	66
Figure III-4-3	Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différentes vitesses de chauffe (Mélange 30/70).	67
Figure III-4-4	$\ln(\beta/T^{1,894661})$ en fonction de $1/T$ des copolymères SAI-9, 4-VPEA-x et de leurs mélanges en fonction de la conversion (α), déterminés utilisant l'approche de Tang et al.	68
Figure III-4-5	Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélanges en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.	69
Figure III-4-6	variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leur mélange (70/30) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.	70
Figure III-4-7	Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélange (50/50) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.	71
Figure III-4-8	Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélange (30/70) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.	72
Figure III-4-9	Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de $1/T$ des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges.	74
Figure III-4-10	Variation de l'énergie d'activation (E_a) en fonction de ($\alpha = 20$ à 80%) du SAI-9, 4VPEA-44 et de leurs mélanges SAI-9/4VPEA-44 de différents rapports, selon la méthode d'Ozawa.	76

Figure III-5-1	Spectre FTIR du SAI-17, 4-VPEA-44 et de leur mélange (80/20) dans le domaine 1780-1550 cm^{-1} .	81
Figure III-5-2	Spectres FTIR du SAI-17, du 4-VPEA-44 et du système SAI-17/4VPEA-44 (rapport 30/70) dans la région (2800-2400) cm^{-1} .	82
Figure III-5-3	Spectres de soustraction des mélanges SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports dans le domaine 1650-1570 cm^{-1} .	83
Figure III-5-4	Variation de la fraction en aire des pyridines en fonction de la composition dans le mélange SAI-17/4-VPEA-44.	85

INTRODUCTION

Introduction

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés chimiques et mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et à leur légèreté en dépit de leur haut poids moléculaire.

Mélanger deux polymères de propriétés complémentaires entre eux en vue d'élaborer un matériau aux propriétés nouvelles ou améliorées, une approche simple et moins onéreuse que de synthétiser de nouveaux polymères, suscite encore un intérêt particulier pour les industriels et les académiciens. Malheureusement, dans la plupart des cas, les polymères ne se mélangent pas et les matériaux ainsi élaborés sont hétérogènes et de propriétés généralement non améliorées. Ceci s'explique d'un point de vue thermodynamique par une variation positive de l'enthalpie libre de mélange.

Considérant la faible variation d'entropie de mélange, le développement d'un nombre suffisant d'interactions spécifiques efficaces entre les chaînes polymériques de nature différente au sein d'un mélange, permet la préparation de matériaux sous forme de mélanges de polymères miscibles ou de complexes inter polymères [1-5].

La littérature reporte cependant que plusieurs facteurs affectent le développement de telles interactions [6-8].

Dans le cadre de la continuité de nos activités de recherches dans ce domaine [9-11], nous nous sommes alors intéressés dans la première partie de ce mémoire, à l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux polymères en mélangeant à différentes proportions des poly(styrene-co-acide itaconique) (SAI-x) (avec x : taux d'acide itaconique relativement bas) et des poly (4-vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle) (4-VPEA-y) (y : taux de 4-vinyl pyridine assez élevé).

Nous nous proposons d'étudier dans une deuxième étape le comportement de phases des mélanges des différents systèmes d'abord qualitativement en solution utilisant le THF et le chloroforme comme solvants de pouvoir de formation de lien hydrogène différent puis à l'état solide par thermogravimétrie et Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Nous analyserons ensuite par spectroscopie FTIR les interactions spécifiques susceptibles de se développer entre les groupements fonctionnels antagonistes au sein de ces mélanges polymériques et étudierons l'influence de ces interactions sur le comportement thermique des matériaux élaborés.

Nous examinerons l'effet de la différence notable entre les taux d'acide itaconique et de 4-vinyl pyridine incorporés au sein des chaînes polymériques sur le comportement de phases et la stabilité thermique des matériaux élaborés.

Dans une dernière partie de ce mémoire, nous déterminerons les énergies d'activation apparentes des copolymères et de quelques mélanges utilisant les approches de W.Tang [12] et de Flynn-Wall-Ozawa [13] et interpréterons le comportement thermique des matériaux ainsi élaborés.

Références bibliographiques :

- [1] M.Jiang, M. Li, M.Xiang,H. Zhou, Adv.Polym.Sci., 146, 121, (1999)
- [2] Y.He , B.Zhu , Y.Inoue. Prog Polym Sci., 29,1021-51, (2004)
- [3] F. Yang, Z. Li, Z. Qiu, J. Appl. Polym. Sci.,123, 2781, (2012)
- [4] L. Zhu, L. Li, X. Yang, R. Yu, S. Zheng, J. Macromolecular Sci. Part B: Physics, 51,368, (2012).
- [5] S. W. Kuo, C. J. Chen, Macromolecules, 44, 7315, (2011).
- [6] E.Eastwood, S. Viswanathan, C.P. O'Brien, D. Kumar, M. D. Dadmun, Polymer, 46, 3957, (2005).
- [7] J. Z. Yi, S. H. Goh, Polymer, 42, 9313, (2001).
- [8] M. Wang, M. Jiang, F. Ning, D. Daoyong Chen, S. Liu, H. Duan, Macromolecules 35,5980, (2002).
- [9] K. ElMiloudi K, S. Djadoun , J Polym Sci Part B:Polym Phys., 47, 923, (2009).
- [10] A.S. Hadj Hamou, S. Djadoun, J.Appl.Polym.Sci., 103, 1011, (2007)
- [11] R. Bouyahia ,F. Metref , S. Djadoun, J. Therm. Anal.Cal., 106, 924, (2011).
- [12] W.Tang, Y.H.Liu, H. Zhang, C. Wang, Thermochim Acta., 408, 39, (2003).
- [13] T.Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38: 1881, (1965).
- [14] IM Kalogeras, W. Brostow , J Polym Sci Part B:Polym.Phys., 47 , 80, (2009).

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

I-Rappels théoriques:

I-1- Comportement de phases :

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de phases des mélanges de polymères. A cet effet, nous allons rappeler quelques notions théoriques, déjà faites au sein de notre laboratoire [1-4].

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

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

Où :

ΔS_M est l'entropie du mélange, elle est de faible contribution dans le cas des polymères à haut poids moléculaires.

ΔH_M est l'enthalpie du mélange, elle dépend de l'énergie d'inter échange [2,3]

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

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

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

La miscibilité de ces systèmes peut être induite par des forces répulsives entre les chaînes d'un même copolymère, ou par la présence d'interactions spécifiques [3,4].

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

I-2-1-Théorie de Flory Huggins :

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

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

L'équation de Flory-Huggins est donnée par l'expression suivante:

$$\Delta G_M / RT = \phi_A / M_A \cdot \ln \phi_A + \phi_B / M_B \cdot \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (2)$$

Où:

ΔG_M : Variation de l'enthalpie libre de mélange.

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

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

χ : Paramètre d'interaction polymère/polymère, définit par les force physiques.

Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité, δ_A et δ_B des polymères A et B dont la différence $\Delta\delta$ prédit la miscibilité du système binaire.

$$\chi = V_B / RT (\delta_A - \delta_B)^2, \quad V_B \text{ est le volume de référence.}$$

V_B : Volume de référence.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température (Kelvin).

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

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

I-2-2- Théorie de Coleman :

Cette théorie définit le phénomène de miscibilité des mélanges binaires de polymères lié aux interactions spécifiques de type liaison hydrogène [5]. Coleman et al. ont développé un modèle, dit « association de Coleman et de Painter », où l'enthalpie libre de mélange d'un système binaire de polymères possédant des groupements spécifiques susceptibles de développer des interactions de type liaison hydrogène, est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_M / RT = [\underbrace{\phi_A/M_A \cdot \ln \phi_A + \phi_B/M_B \cdot \ln \phi_B}_{\text{I}}] + \underbrace{\chi \phi_A \phi_B}_{\text{II}} + \underbrace{(\Delta G_H / RT)}_{\text{III}} \quad (3)$$

I

II

III

Où :

ΔG_M : Enthalpie libre de mélange.

ΔG_H : Enthalpie libre provenant des liaisons hydrogène.

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

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

χ : Paramètre d'interaction de Flory.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

De la formule de l'enthalpie libre de mélange, on peut dire que :

- 1- Pour les polymères de haut poids moléculaire (M_A et M_B grands), le terme (I) tend vers zéro
- 2- Le terme (II) représente la contribution physique « faible », décrite par la théorie de Flory-Huggins, qui fait intervenir le paramètre d'interaction « χ » en absence d'interactions spécifiques.
- 3- La contribution chimique ($\Delta G_H / RT$) due aux interactions spécifiques de type de liaison hydrogène, est un terme favorable à la miscibilité.
- 4- Le terme ΔG_H , tel que défini par Coleman et ces collaborateurs, permet de quantifier les liaisons hydrogène : c'est-à-dire à mesurer leur distribution au sein du mélange à une certaine concentration et une certaine température.

La plupart des paires de polymères ne se mélangent pas. Les interactions spécifiques développées entre les constituants d'un mélange de polymères sont à l'origine de la formation de matériaux miscibles ou de complexes interpolymères.

La complexation interpolymère a suscité un intérêt considérable expérimentalement et théoriquement pendant des années, en raison de son importance significative dans la compréhension des processus biologiques et auto-assemblage des molécules, ainsi que dans l'élaboration de nouveaux matériaux assemblés [6].

Il est bien connu que la liaison hydrogène joue un rôle essentiel dans la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des fluides polaires. Ainsi, dans le domaine des mélanges de polymères, une paire de polymères non miscibles peut être transformée en miscible, en améliorant leur compatibilité thermodynamique et leur complexation par l'amélioration de la densité en liens hydrogène [7].

Afin d'assurer la miscibilité d'un mélange de polymères par des interactions spécifiques de type liaison hydrogène, il faut que l'un des polymères possède un site donneur de protons (D) et l'autre polymère un site accepteur de protons (A). [6,8].

En effet, M.JIANG et ses collaborateurs [10] ont montré que le polystyrène est immiscible avec le poly (méthacrylate de n- butyle co-4-vinyl pyridine) (BMV4P) contenant 50 % en mole

en 4VP. L'introduction de 1.8 % de groupement carboxylique dans la chaîne du polystyrène le rend miscible. Ce même système BMV4P-50 / CPS (mono-carboxy polystyrène) forme des complexes interpolymères pour des taux en groupement acide supérieurs à 7 % en moles.

Plusieurs facteurs influent sur la miscibilité des mélanges polymériques.

Le solvant joue un rôle important sur le comportement des mélanges polymériques [6].

L'étude menée par Muniz et al [11] sur la miscibilité du système PMMA/PVAc a révélé que ce système est miscible dans le chloroforme à 30 et à 50 °C, mais cependant non miscible dans le N,N-Diméthyl formamide (DMF) dans les mêmes conditions.

La tacticité et la rigidité des chaînes de polymère influent sur la miscibilité de paire de polymères [9].

Il est bien connu que les polymères donneurs de protons sont capables de s'auto associer [13]. Une compétition entre les auto associations et les inter associations susceptibles de se développer entre les polymères donneurs et accepteurs de protons défavoriserait la formation d'un complexe interpolymères. Dans ces conditions, l'expression entraînant la complexation polymère-polymère s'écrit selon la relation suivante [5,12]:

$$E_{\text{complexation}} = E_{AD} - E_{SP} - E_{DD} \quad (4)$$

Avec :

E_{DD} : la force d'autoassociations.

E_{AD} : la force de liaison entre une paire de polymères donneur et accepteur de protons

(A : Polymère accepteur, D : Polymère donneur).

E_{SP} : la force de liaison entre le solvant et le polymère (S : Solvant, P : Polymère).

Dans un mélange de polymères, constitué d'un polymère accepteur de protons et d'un donneur de protons, développant des auto associations, le complexe n'a lieu que quand la force favorable à la complexation (E_{AD}) surmonte le terme défavorable à la complexation ($E_{SP} + E_{DD}$).

Dans un solvant inerte qui ne développe pas d'interactions spécifiques avec les deux polymères constituant le mélange binaire, la complexation est directement liée à la densité des groupements spécifiques susceptibles de développer des interactions de type liaison hydrogène entre les différentes chaînes polymériques. Le passage d'un mélange non miscible à un système miscible puis à un complexe polymérique, peut être effectué en augmentant le taux en groupements spécifiques acido-basiques dans les différentes chaînes polymériques des deux constituants du mélange binaire [14].

Il est rapporté dans la littérature qu'en raison de la présence de fortes interactions spécifiques interpolymères de type liaison hydrogène, des mélanges miscibles ou de complexes interpolymères sont formés lorsque les poly (acide carboxyliques) sont mélangés avec le poly (vinylpyridine) [15]

La paire PS/PEA est connue non miscible [16]. L'introduction de groupements fonctionnels capables de développer des interactions au sein de ces chaînes s'est avérée nécessaire pour induire sa miscibilité ou encore sa complexation.

En effet, Macknight a démontré par la technique de fluorescence et par viscosimétrie que l'incorporation d'acide sulfonique dans le PS et de la 4-vinyl pyridine dans le PEA induit la complexation ionique du système SPS/4-VPEA [17].

Références bibliographiques :

- [1] R. Bouyahia, Thèse de Doctorat, USTHB (2013).
- [2] R.A. Emmett, Ind. Eng.Chem, 36, 730, (1979).
- [3] P.J. Floy, Principle of chemical chemistry, Cornell university Press, Ithaca, NY chapter.12. (1953)
- [4] C. Benmouhoub, Thèse de Magister, USTHB (2005).
- [5] M. Jiang, M. Li, M. Xiang, H. Zhou, Adv. Polym. Sci, 146, 120, (1999).
- [6] G. Zhang, M. Jiang, L. Zhu, C. Wu, Polym., 42, 151, (2001).
- [7] F. Torrens, V. Soria, A. Codoñer, C. Abad, A. Campos., Eur. Polym. J., 42, 2807, (2006).
- [8] X. Qiu, M. Jiang, Polymer, 35, 5084, (1994).
- [9] Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, Prog. Polym. Sci., 29, 1021, (2004).
- [10] L. Zhu, M. Jiang, L. Liu, H. Zhou, L. Fan, Y. Zhang, J. Macromol. Sci. Phys. B, 37 (6), 827, (1998).

- [11] E.G. Crispim, I.T.A. Schuquel, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Polymer, 41, 933, **(2000)**.
- [12] E. Tsuchida, K. Abe, Adv. Polym. Sci., 45, 1, **(1982)**.
- [13] G. Zhang, S. Liu, H. Zhao, M. Jiang, G. Materials Science and Engineering C 10, 155, **(1999)**.
- [14] J. Z. Yi, S. H. Goh, Polymer, 42, 9313, **(2001)**.
- [15] N. Abdellaoui, Thèse de Magister, Faculté de Chimie, USTHB, **(2002)**.
- [16] Y. Pan, F. Xue, Eur. Polym.J., 37,247, **(2001)**.
- [17] K.N.Bakeev, W.J. Macknight. Macromolecules., 24, 4575, **(1991)**.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II- Partie expérimentale :

II-1-Monomères et solvants :

L'acrylate d'éthyle (EA) et le 4-vinyl pyridine (4-VP) ont été purifiés par distillation à pression réduite.

L'Azo-Bis-Iso butyroNitrile (AIBN) utilisé comme amorceur a été purifié par recristallisation dans le méthanol. Le Tétrahydrofurane (THF) (Fluka), la Butan-2-one (Sigma), le Dioxanne (Fluka), le Chloroforme (Fluka) et l'Heptane (Prolabo) de pureté supérieure à 99,5% ont été utilisés comme solvants et précipitants sans purification préalable.

II-2-Synthèses des polymères :

Les poly (4-vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle) (4-VPEA), ont été synthétisés par voie radicalaire en solution à une température de 60 °C, utilisant l'AIBN comme amorceur. Le temps de réaction de chaque copolymère est consigné dans le **Tableau II-1**.

Les solutions obtenues sont ensuite ramenées à la température ambiante par refroidissement avec l'eau courante du robinet.

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

Les poly (styrène-co-acide itaconique) ont été synthétisés et caractérisés au sein de notre laboratoire [1]. Ces derniers ont été purifiés par dissolution dans le dioxanne et reprécipitation dans l'heptane.

Les polymères synthétisés ont été séchés à l'air libre puis dans une étuve sous vide à 60°C, pendant une semaine.

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

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

Polymère	Monomères				Amorceur (g) $\times 10^{-3}$ (mol)	Solvant	précipitant	T (mn)	T(C °)	TC (%)
	S (ml)	AI (g) (mol)	4VP (g) (mol)	EA (g) (mol)						
P4VP	-	-	43,2 0,41	-	AIBN 0,430 2,6	Méthanol	Toluène	240	75	25
SAI-9	112,7	2,12 0,016	-	-	PBO 0,244 1,10	Dioxanne	Heptane	390	70	26
SAI-17	97,88	2,12 0,016	-	-	AIBN 0,115 0,70	Dioxanne	Heptane	300	60	15
4-VPEA-77	-	-	24 0,23	56 0,56	AIBN 0,08 0,49	Butan-2-one	Heptane	70	60	6
4-VPEA-64	-	-	30 0,29	70 0,70	AIBN 0,08 0,49	Butan-2-one	Heptane	140	60	12
4-VPEA-44	-	-	10 0,09	90 0,90	AIBN 0,08 0,49	Butan-2-one	Heptane	190	60	14

TC : Taux de conversion.

II-3- Caractérisations :

II-3-a- Par spectroscopie Ultra Violette UV :

Le pourcentage en 4-vinyl pyridine dans le copolymère 4-VPEA a été déterminé à partir de la courbe d'étalonnage du poly (4-vinyl pyridine) dans le chloroforme à 257 nm (**figure II-1**) et du maximum d'absorption du poly (4-VPEA) (**figures II-(2-3-4)**), sachant que le motif EA n'absorbe pas dans ce domaine.

Le pourcentage en comonomère styrène dans le copolymère SAI a été déterminé par spectroscopie UV à partir de la courbe d'étalonnage du polystyrène dans le THF spectroscopique (**figure II-5**), et du maximum d'absorption du poly (SAI) dans le THF à 262 nm (**figure II-6**), sachant que le motif AI n'absorbe pas dans ce domaine.

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV de type JASCO V-630, muni d'une cellule de quartz de 1cm de parcours.

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

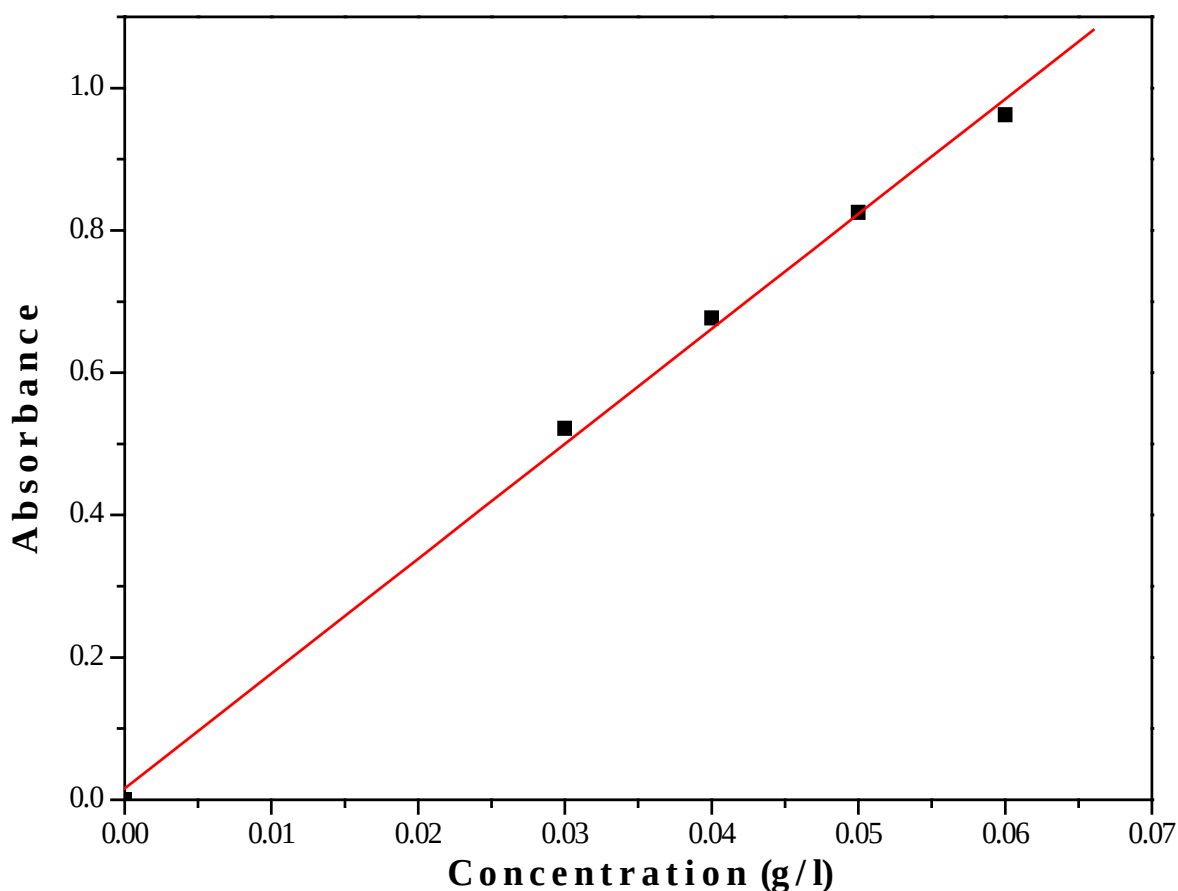


Figure (II-1) : Courbe d'étalonnage de poly (4-vinyl pyridine) à 257 nm dans le chloroforme spectroscopique.

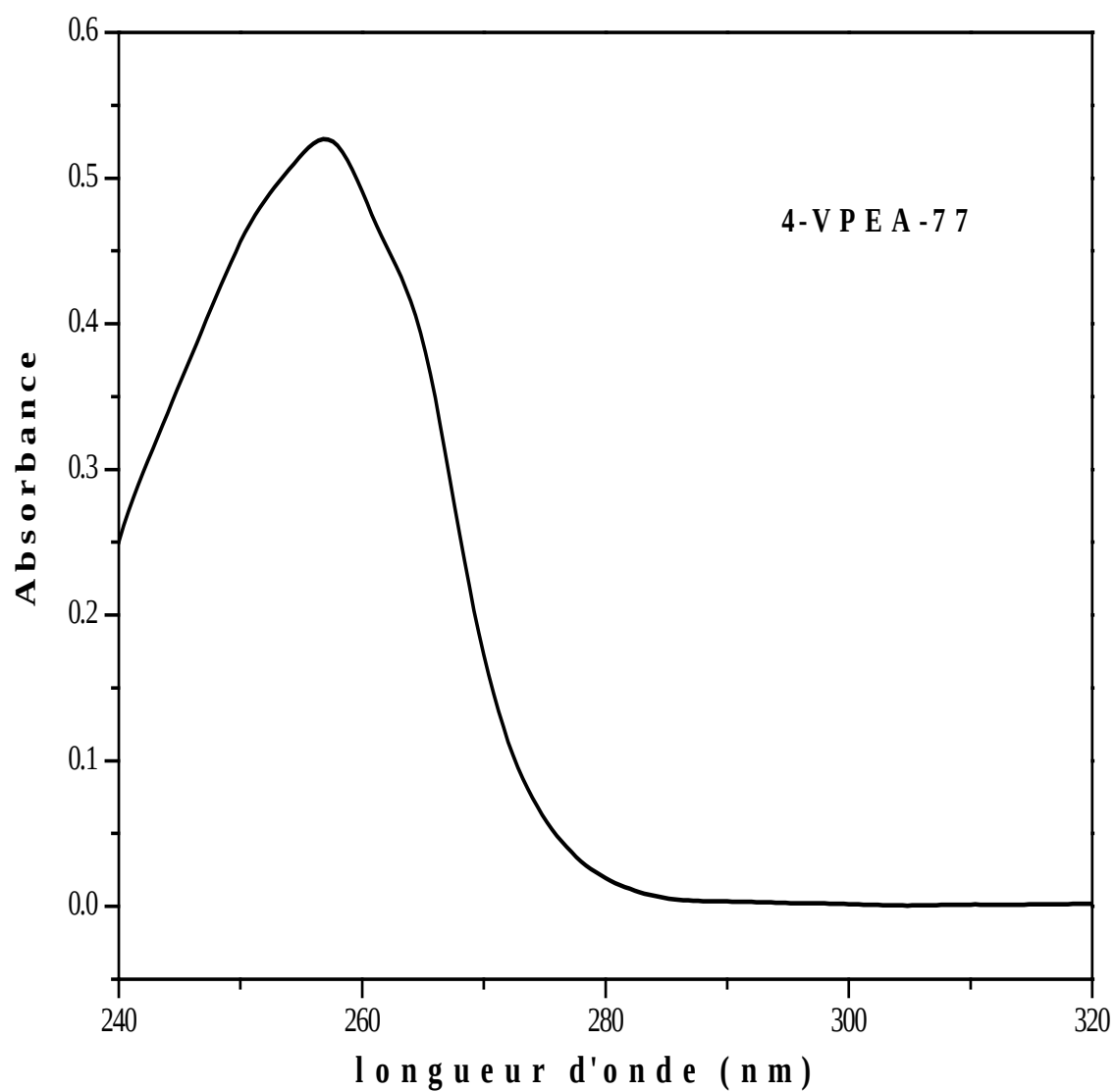


Figure (II-2): Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-77 de concentration 0,05g/l dans le chloroforme spectroscopique.

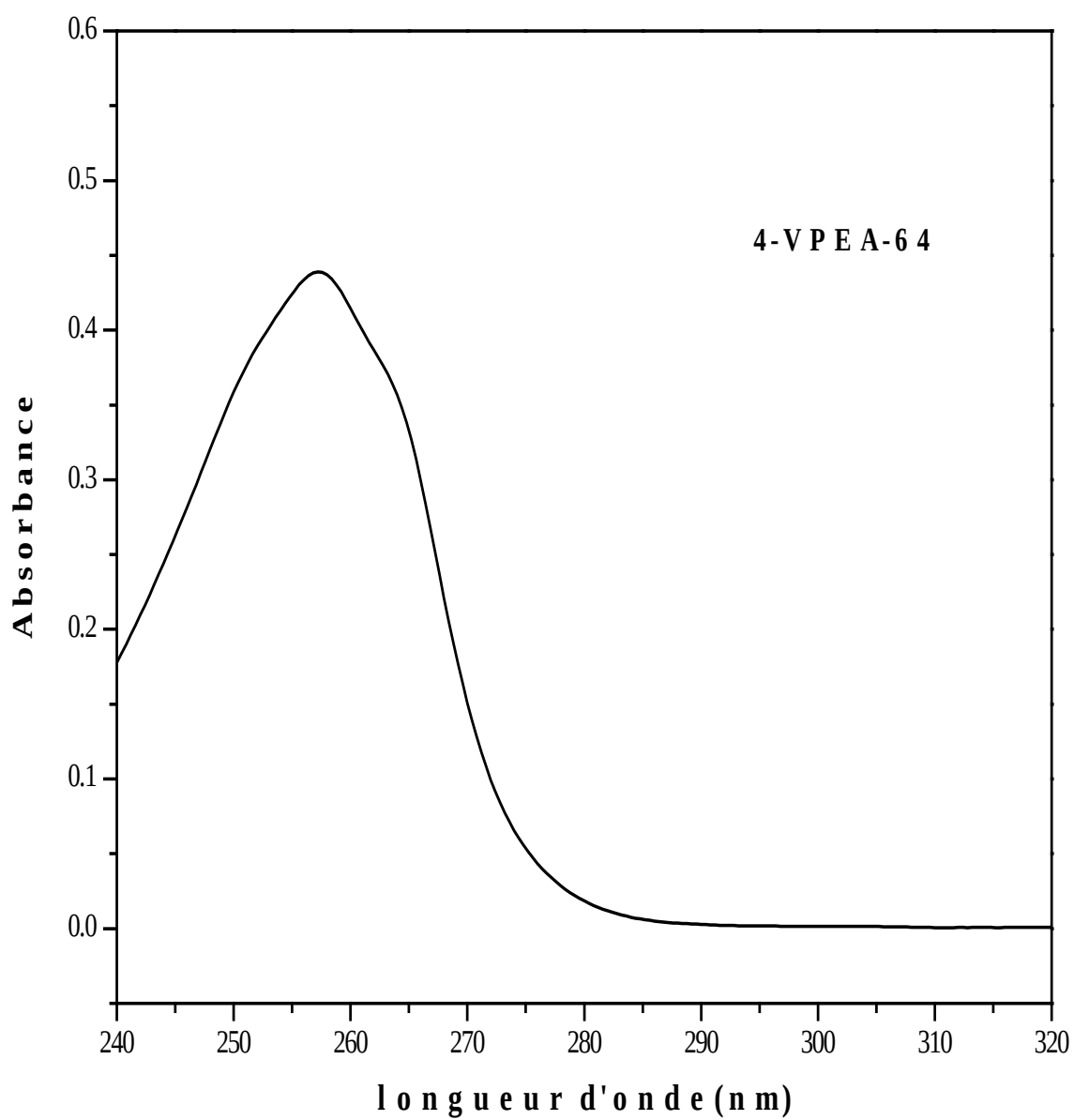


Figure (II-3) : Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-64 de concentration 0,05 g/l dans le chloroforme spectroscopique.

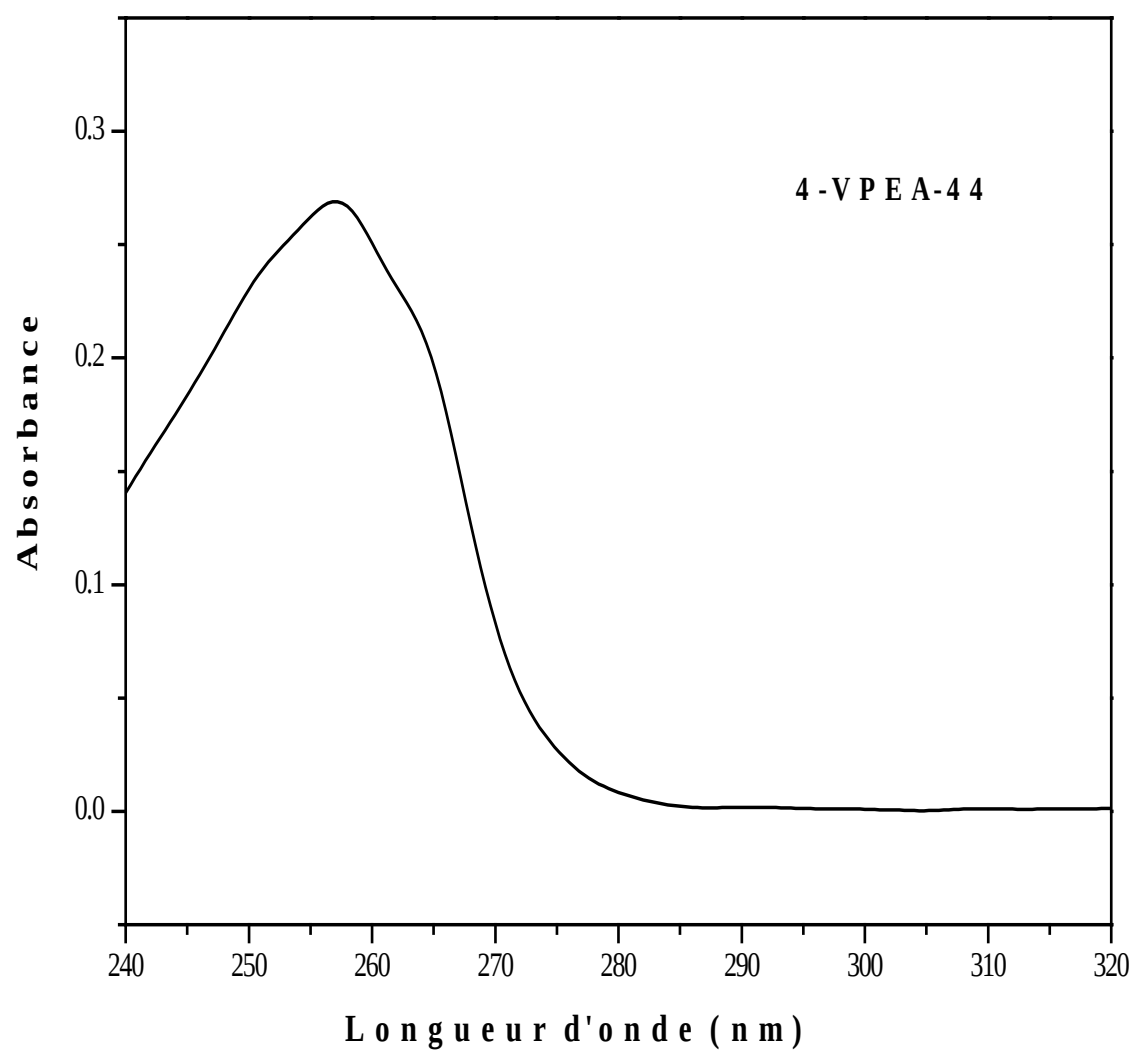


Figure (II-4): Spectre d'absorption UV du 4-VPEA-44 de concentration 0,05 g/l dans le chloroforme spectroscopique.

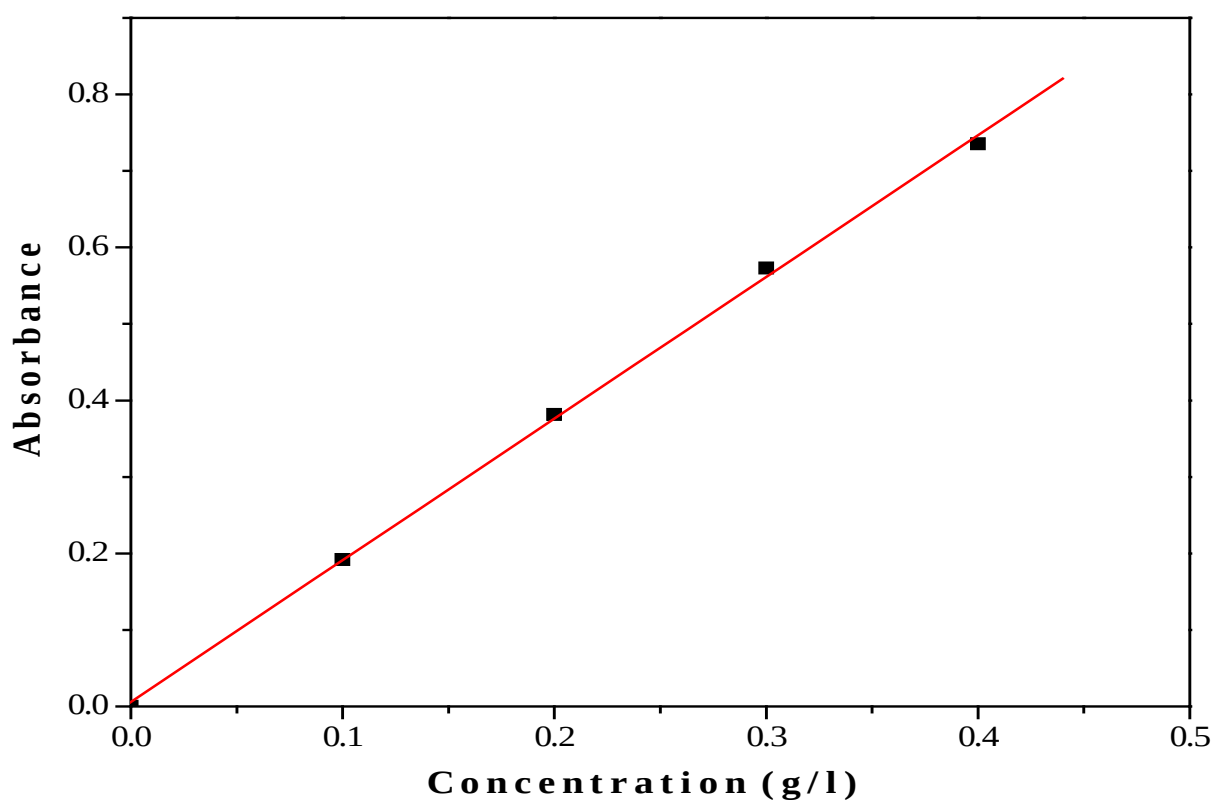


Figure (II-5): Courbe d'étalonnage du polystyrène à 262 nm dans le THF spectroscopique.

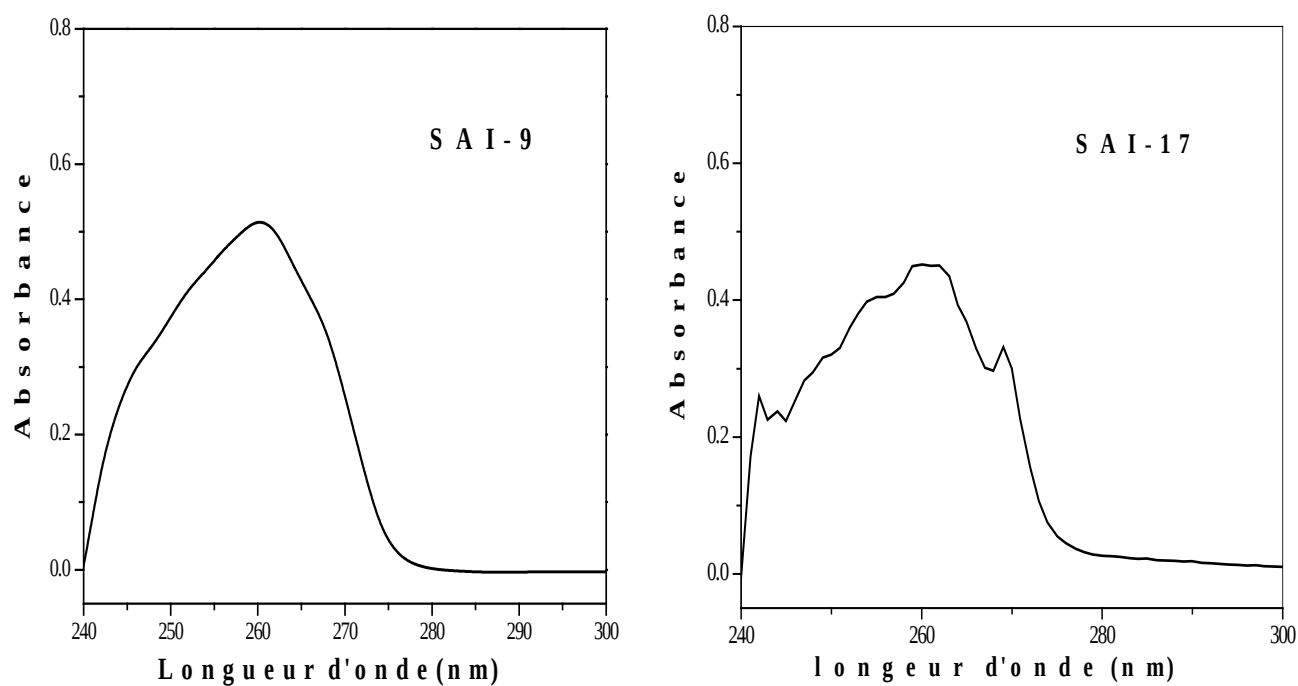


Figure (II-6): Spectre d'absorption UV du SAI-9 et SAI-17 de concentration 0.3 g/l dans le THF Spectroscopique.

Tableau (II-2) : Compositions en moles des différents copolymères.

Copolymères	EA	4VP	AI	S
4-VPEA-77	23	77	-	-
4-VPEA-64	36	64	-	-
4-VPEA-44	56	44	-	-
SAI-9	-	-	9	91
SAI-17			17	83

S : Styrène.

4VP : 4-Vinyl pyridine.

AI : Acide itaconique.

EA : Acrylate d'éthyle.

II-3-b-Etude par calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

Des solutions de polymères : 4-VPEA-64, 4-VPEA-44, SAI-9 et de leurs mélanges binaires SAI-9/4-VPEA-64, SAI-9/4-VPEA-44 ont été préparées dans le tétrahydrofurane (THF). Ces solutions de concentration fixée à 10% en poids par volume (0.1g/cm^3) ont été étalées sur des plaques teflon. Les films obtenus ont été séchés à l'air libre puis dans une étuve à vide à 60°C pendant plusieurs jours.

Les températures de transition vitreuses T_g des copolymères SAI-X, 4-VPEA-Y et de leurs mélanges sous forme de films ont été déterminées, à l'aide d'un appareil de type Metler toledo 821 à une vitesse de chauffe de 20°C/min sous azote atmosphère dans le domaine de température 0 à 140°C .

La T_g est prise dans le deuxième balayage au point médian de la capacité calorifique de transition entre les points supérieur et inférieur de déviation du liquide et des lignes extrapolées des températures.

Les températures de transition vitreuses (T_g) des différents polymères sont reportées dans le **tableau (II-3) :**

Tableau (II-3) : Valeurs des températures de transition vitreuses (Tg) des polymères.

Polymère	Tg (°C)
SAI-9	91
SAI-17	90
4-VPEA-64	65
4-VPEA-44	23

II-3-c)- Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

Afin d'étudier le comportement thermique des différents copolymères synthétisés et de leurs mélanges binaires, nous avons mené une étude thermogravimétrique, à l'aide d'un appareil ATG Q500 TA instrument. Les thermogrammes ATG ont été enregistrés avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un courant d'azote et dans un domaine de température allant de 30 à 550°C.

Nous nous sommes également intéressés, dans le cadre de ce travail, à l'étude cinétique par analyse thermogravimétrique (ATG) à différentes vitesses de chauffe, des différents copolymères et leurs mélanges binaires, utilisant la méthode d'Ozawa et de Tang et al.[10,11] Ces méthodes permettent de déterminer les énergies d'activation apparentes.

Des solutions de polymères (0.1g/cm³): du SAI-9, 4-VPEA-y (y = 77, 64 et 44) et de leurs mélanges binaires de différents rapports ont été préparées par dissolution dans le Tetra hydrofurane (THF) ,étalées sur des plaques téflon puis séchées dans une étuve sous vide pendant plusieurs semaines à une température de 60 °C.

Les températures de dégradation (Td) des copolymères déterminées à partir des maxima des pics dans les thermogrammes dTG/dT sont regroupées dans le **tableau (II-4)**.

Les thermogrammes ATG et dTG/dT ainsi obtenus sont représentés dans les **figures (II-7, II-8)** respectivement.

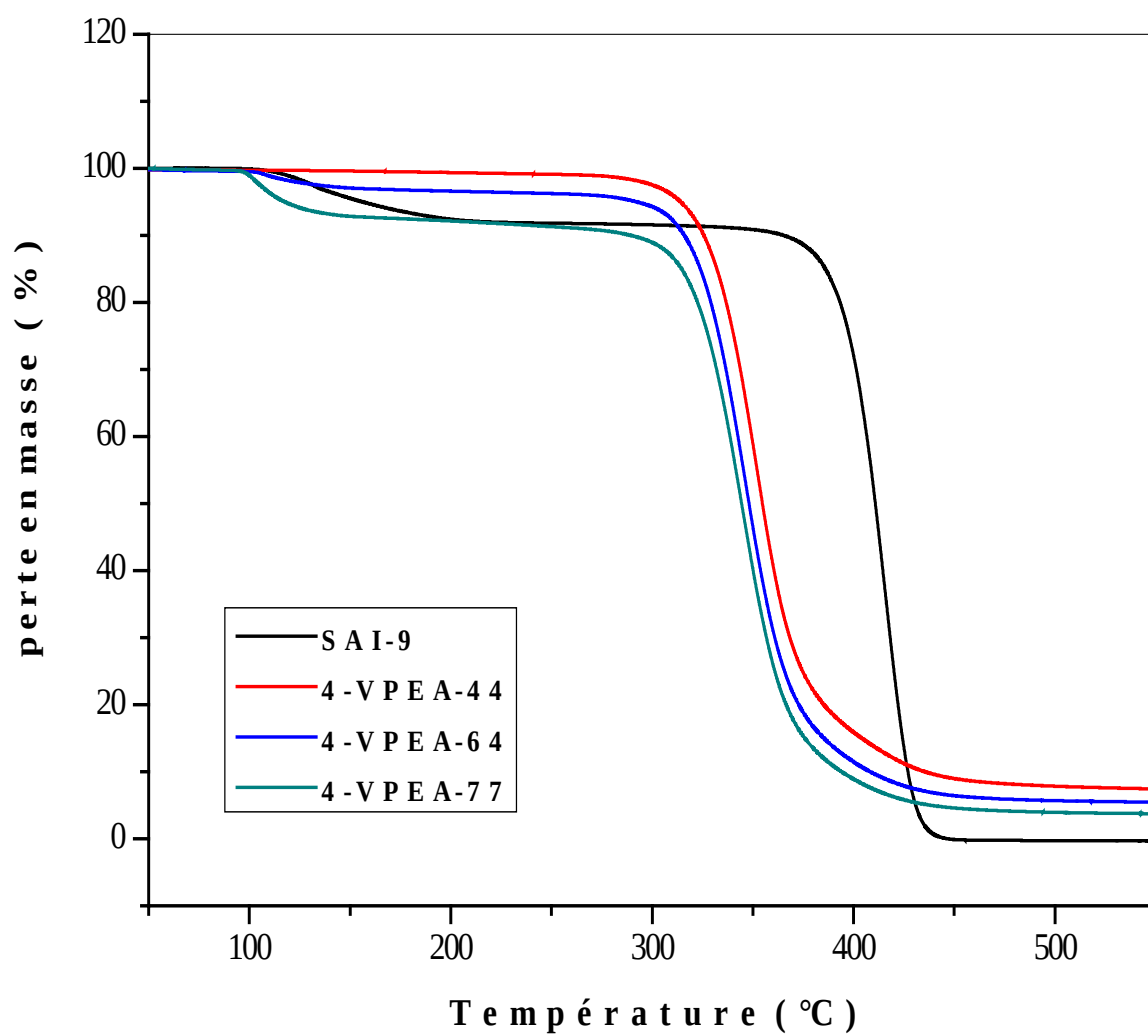


Figure (II-7): Evolution de la perte en masse en fonction de la température des copolymères 4-VPEA-y et SAI-x.

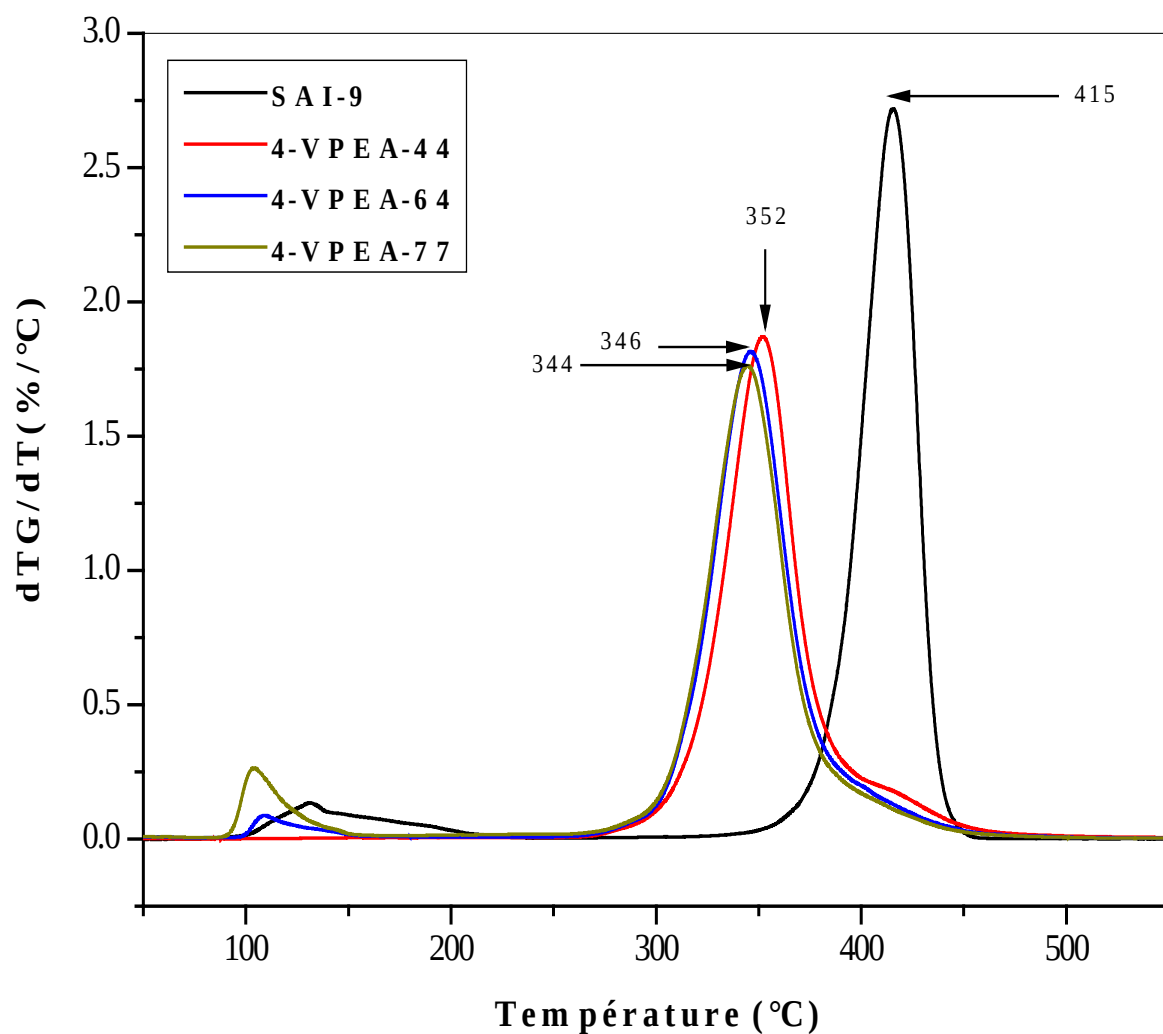


Figure (II-8): Variation de la dérivée première en fonction de la température (dTG/dT) des copolymères 4-VPEA-y ($y=77, 64$ et 44) et SAI-9.

Tableau II-4: Températures de dégradation des copolymères et leurs résidus à 500 °C déterminés par ATG.

copolymères	T (max) (°C)	Résidu à 500 °C (%)
SAI-9	415	0.2
4-VPEA-77	344	4.5
4-VPEA-64	346	6
4-VPEA-44	352	8

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

L'analyse qualitative de ces polymères a été effectuée par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de type Nicolet Avatar 330 moyennant un nombre de balayages égal à 64 et une résolution de 2 cm⁻¹.

Des quantités appropriées des polymères SAI-9, SAI-17, 4-VPEA-64 et 4-VPEA-44 ont été dissoutes dans le tétra hydrofurane (THF). Toutes ces solutions ont été préparées à une concentration de 3% (poids/volume), puis étalées sous forme de films sur des pastilles de KBr spectroscopique. Après séchage à température ambiante, ces pastilles sont introduites dans une étuve sous vide à 45°C pendant plusieurs jours pour éliminer toutes traces de solvant et d'humidité.

Les figures ci-dessous présentent les spectres globaux des différents polymères.

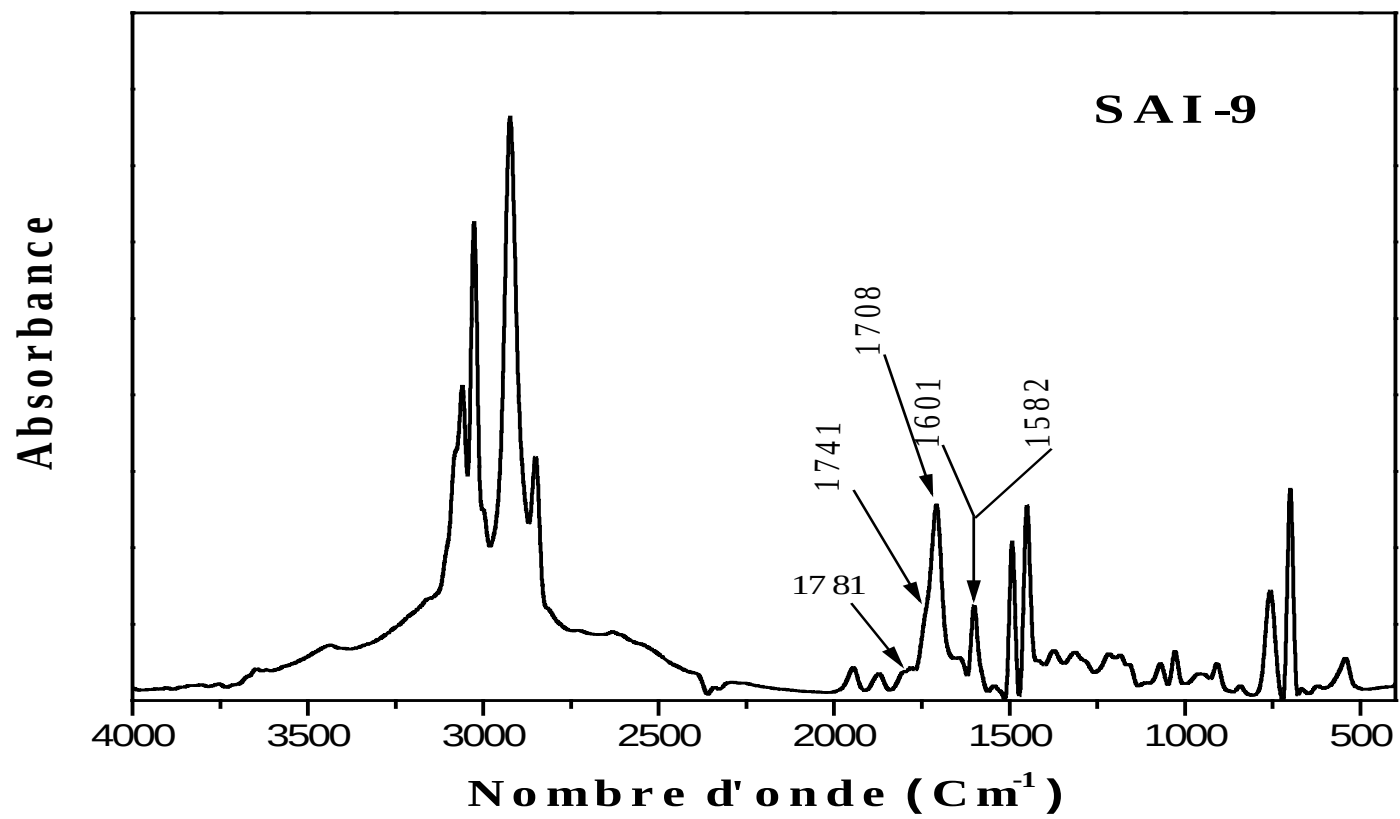


Figure II-9: Spectre FTIR du SAI-9 dans le domaine 4000-500 cm^{-1} .

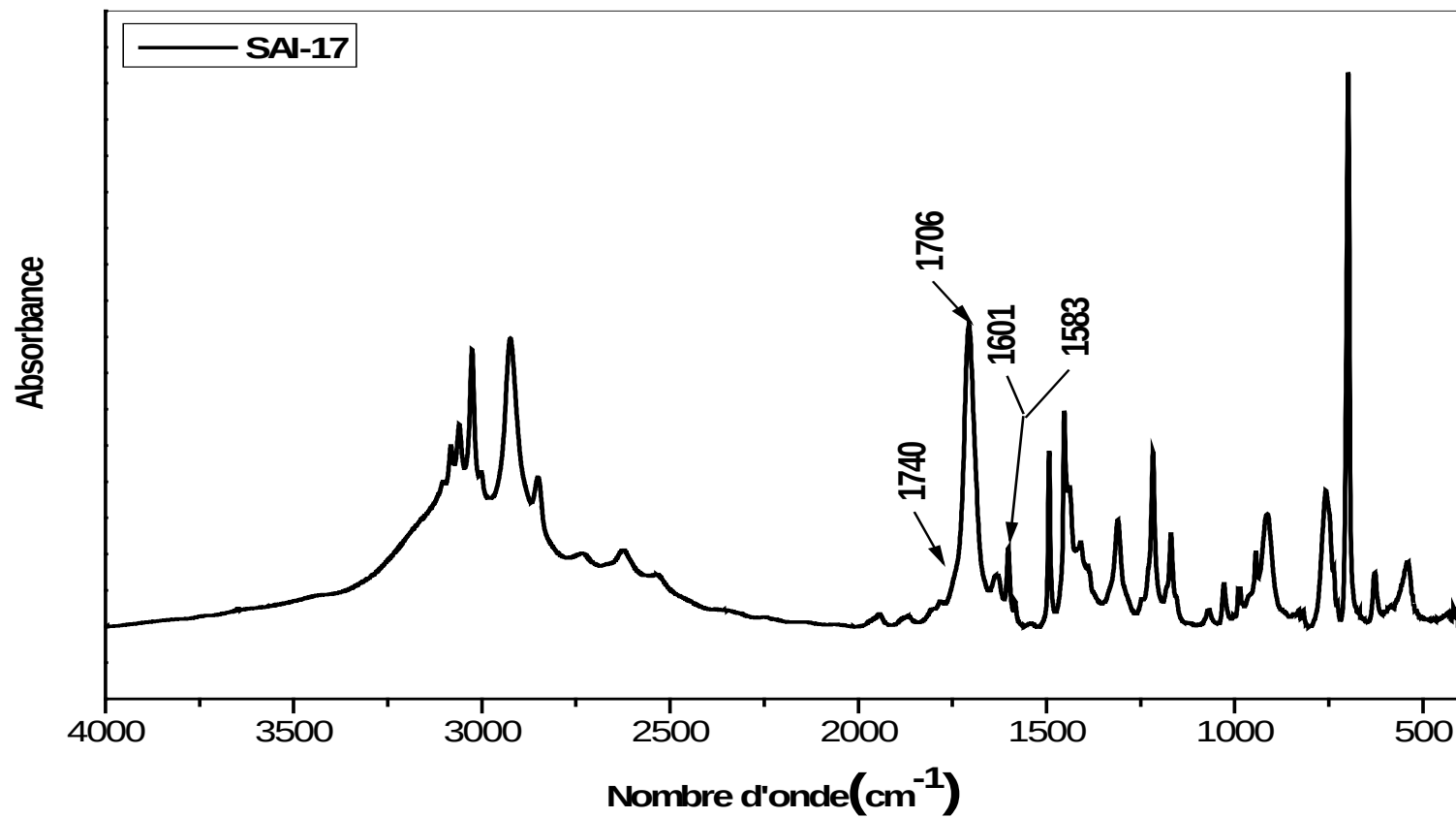


Figure II-10: Spectre FTIR du SAI-17 dans le domaine 4000-500 cm^{-1} .

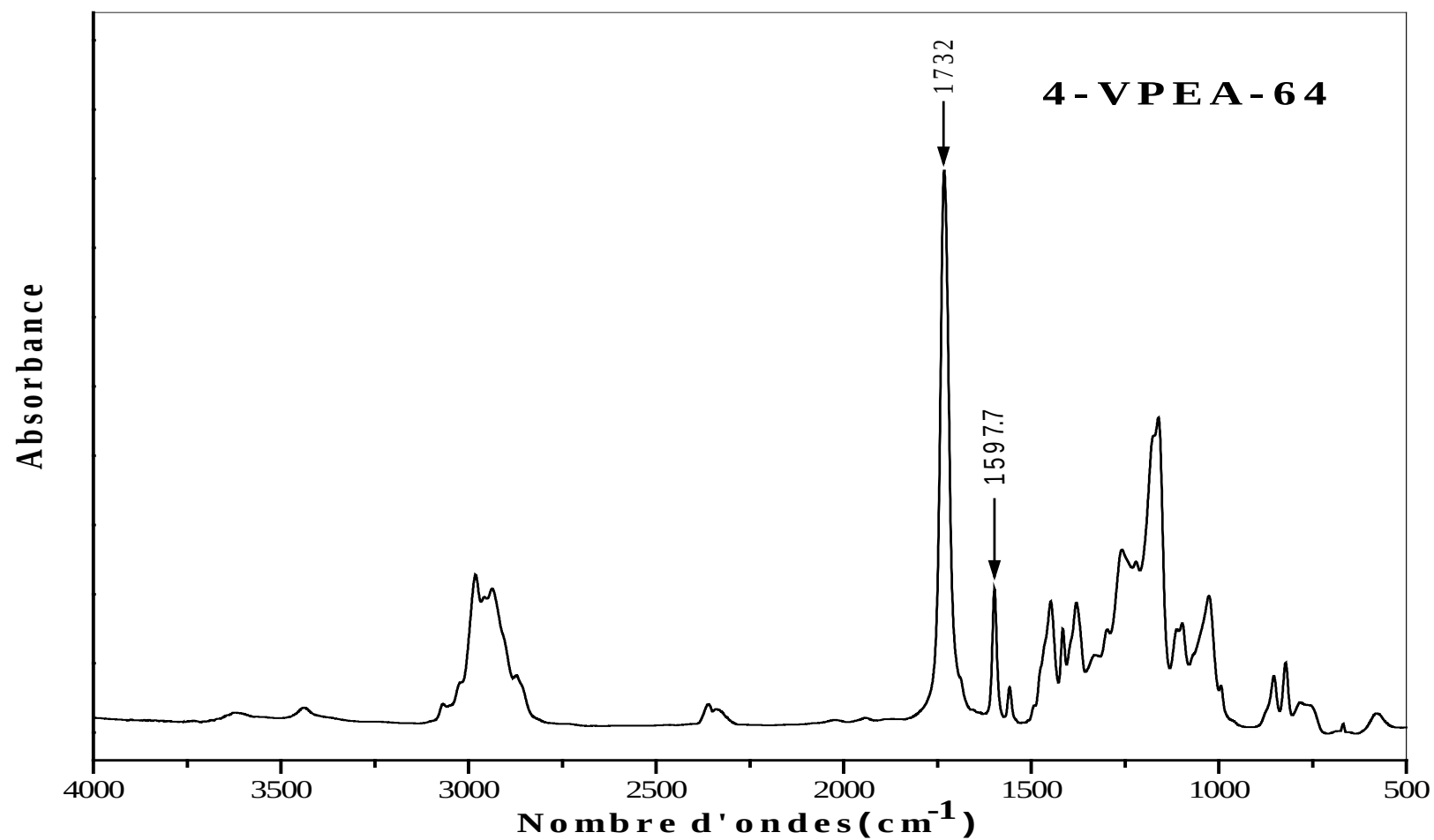


Figure II-11: Spectre FTIR du 4-VPEA-64 dans le domaine 4000-500 cm^{-1} .

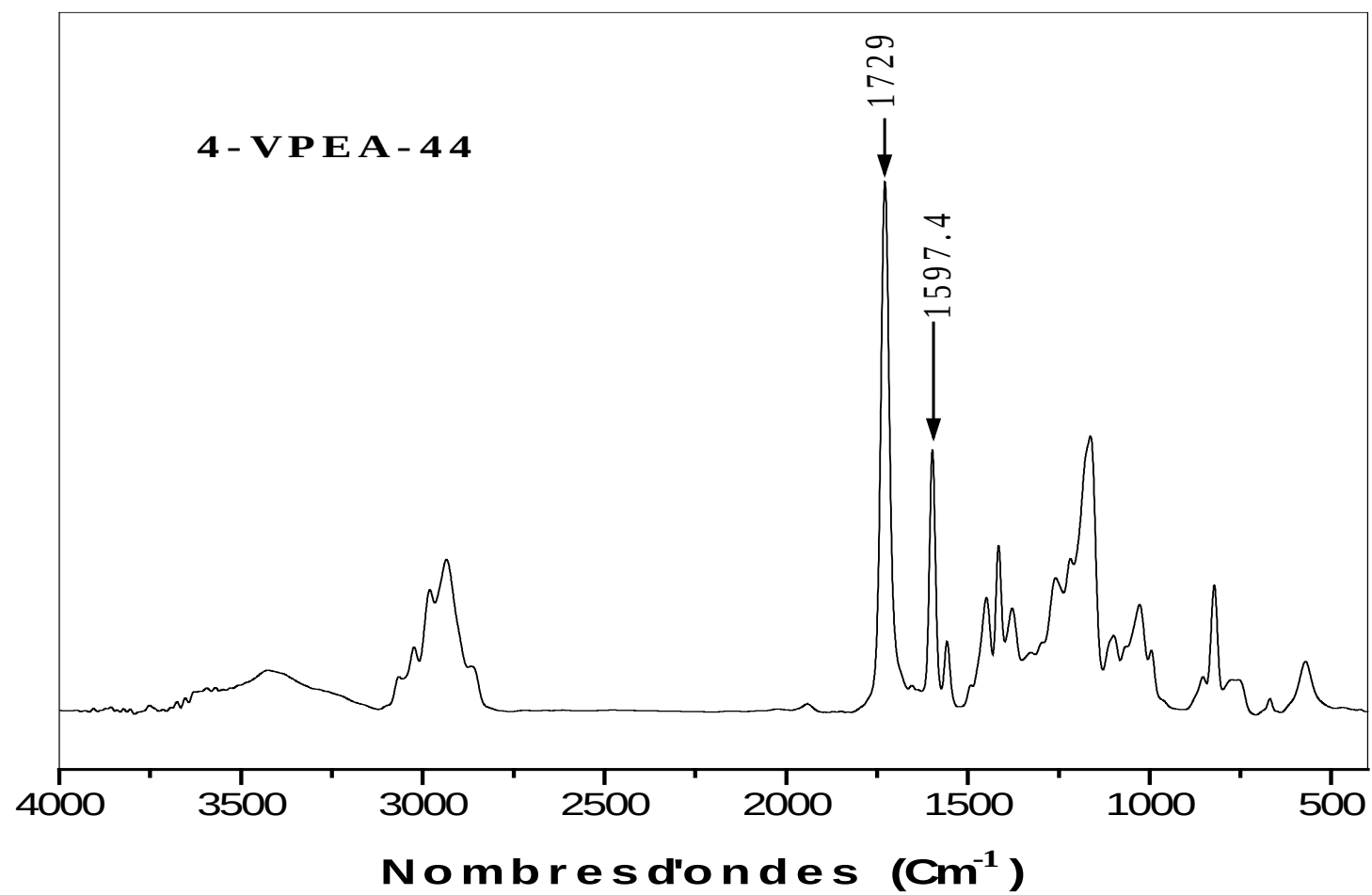


Figure II-12: Spectre FTIR du 4-VPEA-44 dans le domaine 4000-500 cm^{-1}

II-5-Tests de compatibilité:

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

Avant d'entamer une étude quantitative du comportement des mélanges binaires, nous avons effectué des tests préliminaires de compatibilité des mélanges SAI-9/4-VPEA-44 et SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports dans THF et le chloroforme comme solvants communs.

L'observation à l'œil nu d'une séparation de phases en solution et d'un film opaque à l'état solide est indicateur de l'incompatibilité d'un mélange binaire.

Par ailleurs, la complexation inter polymères est caractérisée par une séparation en deux phases : une phase diluée, contenant majoritairement le solvant, et une autre phase contenant un matériau hautement inter associé sous forme de précipité ou de gel.

CHAPITRE III

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

ETUDE PAR ATG

III-1-Tests de compatibilité :

Les tests de compatibilité et de complexation ont été réalisés de la manière suivante :

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

Une étude qualitative du comportement des mélanges binaires de polymères a été effectuée à partir des tests préliminaires de compatibilité des systèmes SAI-9/4-VPEA-44 et SAI-9/4-VPEA-64 dans THF et le chloroforme comme solvants communs et du système SAI-17/4-VPEA-44/THF.

L'observation qualitative à l'œil nu d'une séparation de phases en solution et d'un film opaque à l'état solide peut a priori traduire une non miscibilité du mélange de polymères.

Par ailleurs, la formation de complexes interpolymères hautement associés peut elle aussi donner lieu à une séparation du mélange en deux phases : une phase diluée, contenant majoritairement le solvant et une autre contenant principalement les deux polymères inter-associés sous forme de précipité ou de gel. Un mélange de deux polymères est considéré qualitativement comme miscible s'il forme une seule phase homogène en présence d'un solvant et un film transparent à l'état solide quelle que soit sa composition initiale.

Les mélanges SAI-9/4-VPEA-44 et SAI-9/4-VPEA-64 se comportent différemment dans ces solvants.

Alors qu'une seule phase homogène en présence du THF et un film légèrement opaque à l'état solide après son évaporation sont observés avec ces deux systèmes quel que soit le rapport des deux constituants du mélange, deux phases et un film transparent sont observés avec ces systèmes dans les mêmes conditions, utilisant le chloroforme comme solvant commun.

L'augmentation d'unités acide itaconique au sein des chaînes polymériques du SAI de 9 à 17 moles % a conduit à un comportement de phases du système SAI-17/4-VPEA-44 différent du précédent. En effet, deux phases et un film opaque sont observés avec les mélanges contenant 50% et plus de SAI-17 lorsque le THF est le solvant commun. Une seule phase homogène et un film légèrement opaque sont cependant observés en présence d'un excès de copolymère basique (4-VPEA-44).

Les **tableaux III-1-1** et **III-1-2** regroupent les observations relatives aux différents systèmes SAI-x/4-VPEA-y, faites après 24 heures de dissolution.

Tableau (III-1-1) : Résultats des tests qualitatifs des systèmes SAI-9/4-VPEA-y.

Système	Solvant utilisé		Aspect à l'état solide	
	THF	Chloroforme	THF	Chloroforme
SAI-9/4-VPEA-64				
70/30	1 Ph	2 Ph	L O	T
50/50	1 Ph	2 Ph	L O	T
30/70	1 Ph	2 Ph	L O	T
SAI-9/4-VPEA-44				
70/30	1 Ph	2 Ph	L O	T
50/50	1 Ph	2 Ph	L O	T
30/70	1 Ph	2 Ph	L O	T

L O : légèrement opaque.

Op : Opaque.

Ph : Phase.

T : Transparent.

Tableau (III-1-2) : Résultats des tests qualitatifs du système binaire (SAI-17/4-VPEA-44).

Système	En solution dans le THF : 0,1g/cm ³	Aspect à l'état solide
SAI-17/4VPEA-44		
80/20	deux phases	Op
70/30	deux phases	Op
50/50	deux phases	Op
30/70	Une phase	LO

III-2- Etude du comportement thermique par ATG

L'élaboration de matériaux polymères ayant des propriétés améliorées et thermiquement stables a connu une attention particulière. L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'étude des propriétés thermiques des polymères.

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail, à l'étude par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères SAI-9, SAI-17, 4-VPEA-y et de leurs mélanges binaires. La comparaison des thermogrammes ATG des copolymères à ceux de leurs mélanges nous permettra d'examiner les interactions spécifiques mises en jeu entre les groupements fonctionnels antagonistes au sein des mélanges polymériques et leurs influence sur la stabilité thermique des matériaux élaborés.

III-2-1- Comportement thermique des différents copolymères :

2-1-a- Les copolymères 4-VPEA-y :

Les **figures III-2-1** et **III-2-2** représentent la perte de masse en % en fonction de la température et la dérivée première $d(TG)$ par rapport à la température du copolymère 4-VPEA-y ($y = 44, 64$ et 77) sous forme de film respectivement.

Le processus de dégradation du copolymère 4-VPEA-44 se fait comme suit : une légère perte de masse de 1% est enregistrée entre 200 et 280 °C avant qu'une chute brutale de cette dernière ne soit observée à partir de 320 °C. La température de dégradation, déterminée à partir du maximum de pic de la courbe $d(TG)$ en fonction de température, se situe à 352 °C. Un épaulement est observé à une température de 409 °C. Ce dernier peut être attribué à la dégradation des séquences de l'unité 4-vinyl pyridine au sein des copolymères (4-VPEA-y). La température de dégradation maximale du poly (4-vinyl pyridine) se situe à 415 °C [1,2].

En portant de 56 à 36% la composition en acrylate d'éthyle au sein des chaînes du 4-VPEA, le copolymère 4-VPEA-64 reste stable jusqu'à une température de 105 °C où l'on enregistre une perte de masse d'environ 4 % dans le domaine 105 – 295 °C (**figure III-2-1**). La température de dégradation maximale de ce copolymère est située à 346 °C.

En diminuant de 36 à 23% la composition en acrylate d'éthyle au sein des chaînes du (4-Vinyl pyridine-co- acrylate d'éthyle), le processus de dégradation se fait en deux étapes dans le domaine 100 - 450 °C: la première d'environ 7% se produisant entre 100 et 240 °C est attribuée

à une perte d'eau adsorbée, augmentant avec le pourcentage en 4-VP au sein des chaînes polymériques. La deuxième étape qui commence à partir de 290 °C est identique à celle des autres copolymères et se traduit par une température de dégradation maximale située à 344 °C. Un épaulement similaire est détecté à 405 °C.

L'étude de la stabilité thermique du copolymère (4-vinyl pyridine -co- acrylate d'éthyle) de différentes compositions (56, 36 et 23 en acrylate d'éthyle), montre que l'augmentation de la densité en groupements 4-vinyl pyridine au sein des chaînes du copolymère (4-vinyl pyridine -co- acrylate d'éthyle) serait responsable de cette diminution de la température de dégradation maximale et agirait comme catalyseur facilitant la dégradation. Des résultats similaires ont été observés par Diab et al [2] pour le copolymère poly (acrylate de méthyle-co-4-vinyl pyridine) où l'augmentation de la composition en 4-vinyl pyridine au sein des chaînes provoque une diminution de la température maximale de dégradation. Un résidu de 4.5-8 %, variant légèrement avec la densité en groupement 4-vinyl pyridine au sein des copolymères, est mis en évidence à 500 °C.

Les paramètres thermogravimétriques des copolymères 4-VPEA sont regroupés dans le **tableau III-2-1**.

Tableau III-2-1 : Paramètres thermogravimétriques des copolymères 4-VPEA-y.

Polymère	Etape1 (ΔT_1)	Etape2 (ΔT_2)	Epaulement / ΔT_3	$T_{d_{max}}$ (°C)	Résidu (%) à 500 °C
4-VPEA-44	-	320-500	409-455	352	8
4-VPEA-64	-	315-480	408-455	346	6
4-VPEA-77	100-240	313-480	400-451	344	4.5

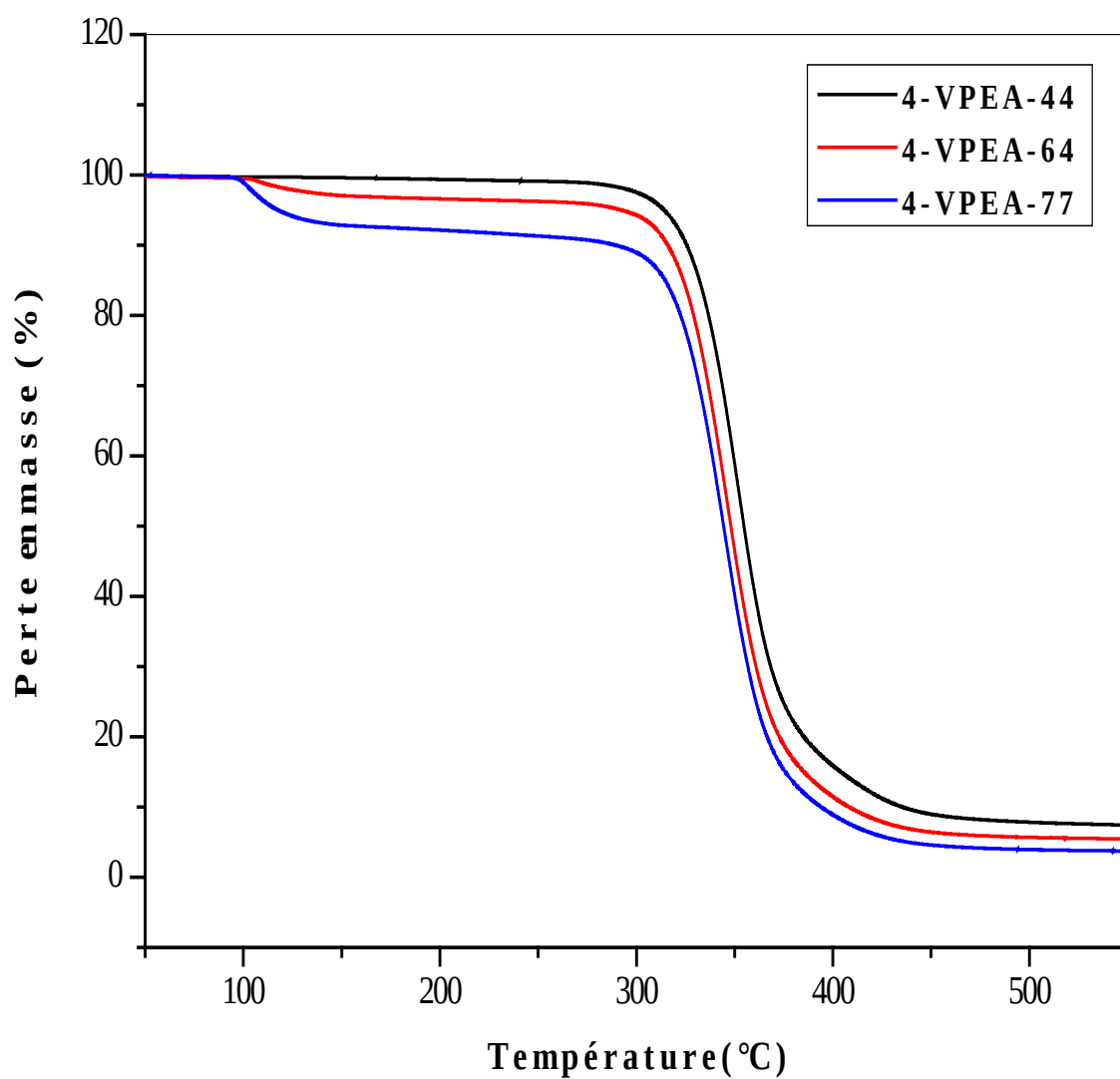


Figure III-2-1 : Evolution de la perte en masse en fonction de la température du copolymère 4-VPEA-y.

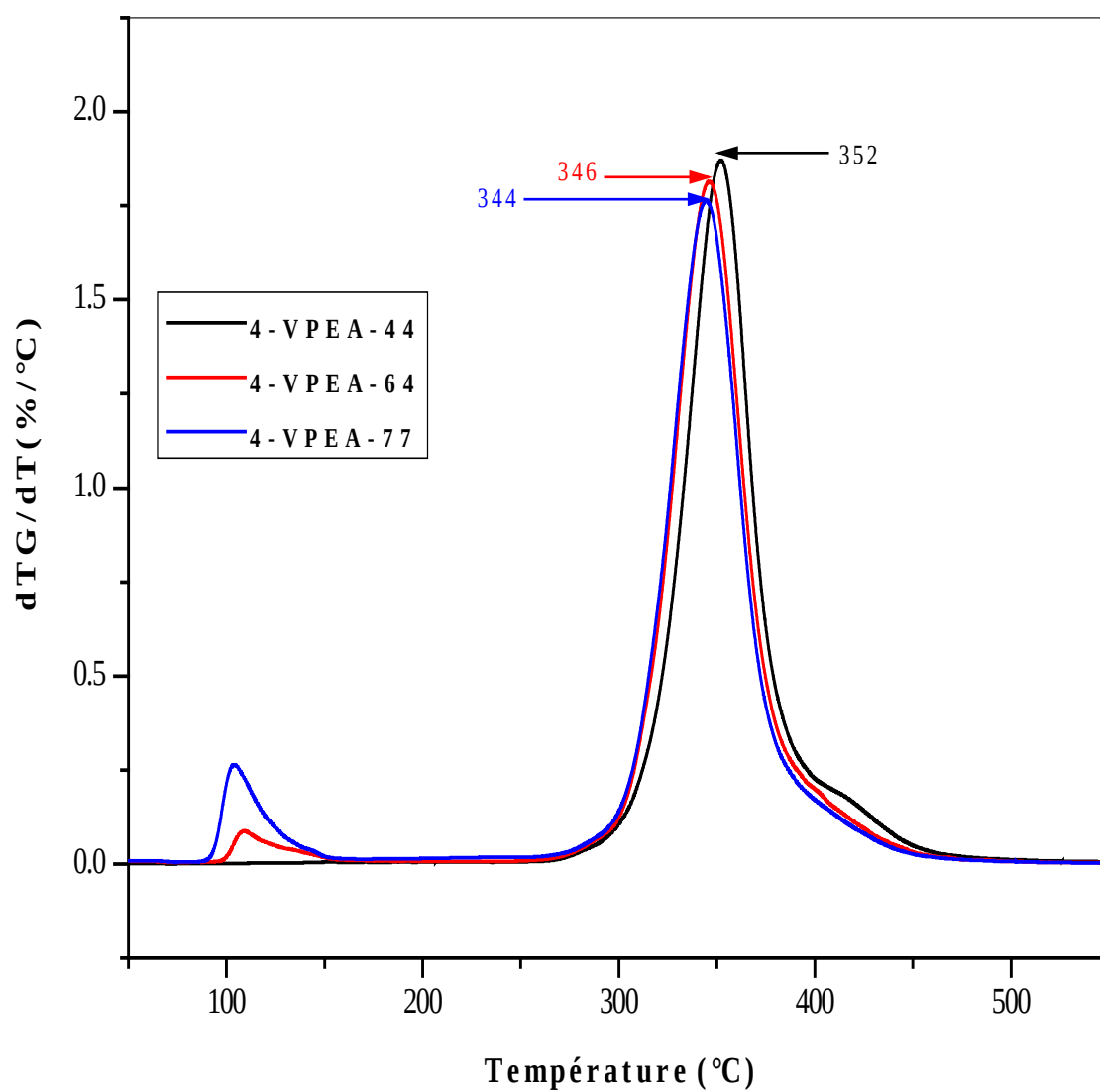


Figure III-2-2 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du copolymère 4-VPEA-y.

2-1-b- Copolymère SAI-x :

La **figure III-2-3**, représentant la perte de masse en % et la dérivée première $d(TG)$ en fonction de la température (de 25 à 550 °C) de copolymère SAI-9 sous forme de film, montre que le processus de dégradation du copolymère SAI-9 se fait de la manière suivante : dans le domaine 100-230 °C, le thermogramme ATG enregistre une perte de masse d'environ 8 %, est attribuée à une adsorption d'eau par les groupements hydrophiles de l'acide itaconique. Une perte de masse progressive d'environ 2 % est également observée dans l'intervalle de température 350-375 °C avant qu'une chute brutale de celle-ci ne se produise. La température de dégradation correspondant au maximum du tracé $d(TG)$ en fonction de la température du SAI-9 est de 415 °C.

Les **figures III-2-4** et **III-2-5** illustrent à titre comparatif les thermogrammes ATG et leurs dérivées premières $d(TG)$ en fonction de la température du copolymère SAI-9 et du SAI-17 synthétisé au sein de notre laboratoire [3].

La **figure III-2-4** met en évidence une stabilité thermique jusqu'à 80 °C dans le cas du SAI-17 et une légère perte en masse enregistrée dans le domaine 80 – 110°C. Dans la première étape de dégradation (**figure III-2-4**), on remarque un décalage du thermogramme du SAI-17 vers les températures les plus élevées par rapport à celui du SAI-9. Une perte en masse de 6% est observée dans le domaine [100 - 162 °C] correspondant à l'eau adsorbée, suivie par une autre perte de 6% entre 162 et 240 °C caractérisant la formation d'anhydrides cycliques [4]. Cette perte en masse du SAI-17 est plus importante que celle du SAI-9 dans le même domaine qui peut s'expliquer par l'augmentation de la densité en groupements itaconiques dans le SAI-17 formant plus d'anhydrides. La température de dégradation maximale du SAI-17 (406 °C) est inférieure à celle du SAI-9 (415 °C). Le **tableau III-2-2** résume les paramètres thermogravimétriques des deux copolymères (SAI-9 et SAI-17).

Tableau III-2-2 : Températures T_d dans la première étape de dégradation et $T_{d_{max}}$ des copolymères SAI-9 et SAI-17.

copolymère	T_{d_1} (° C)	T_{d_2}	$T_{d_{max}}$
SAI-9	132	191(épaulement)	415
SAI-17	156	175	406

T_{d_1} : température de dégradation dans le domaine 120 – 162° C

T_{d_2} : température de dégradation dans le domaine 162 – 230° C

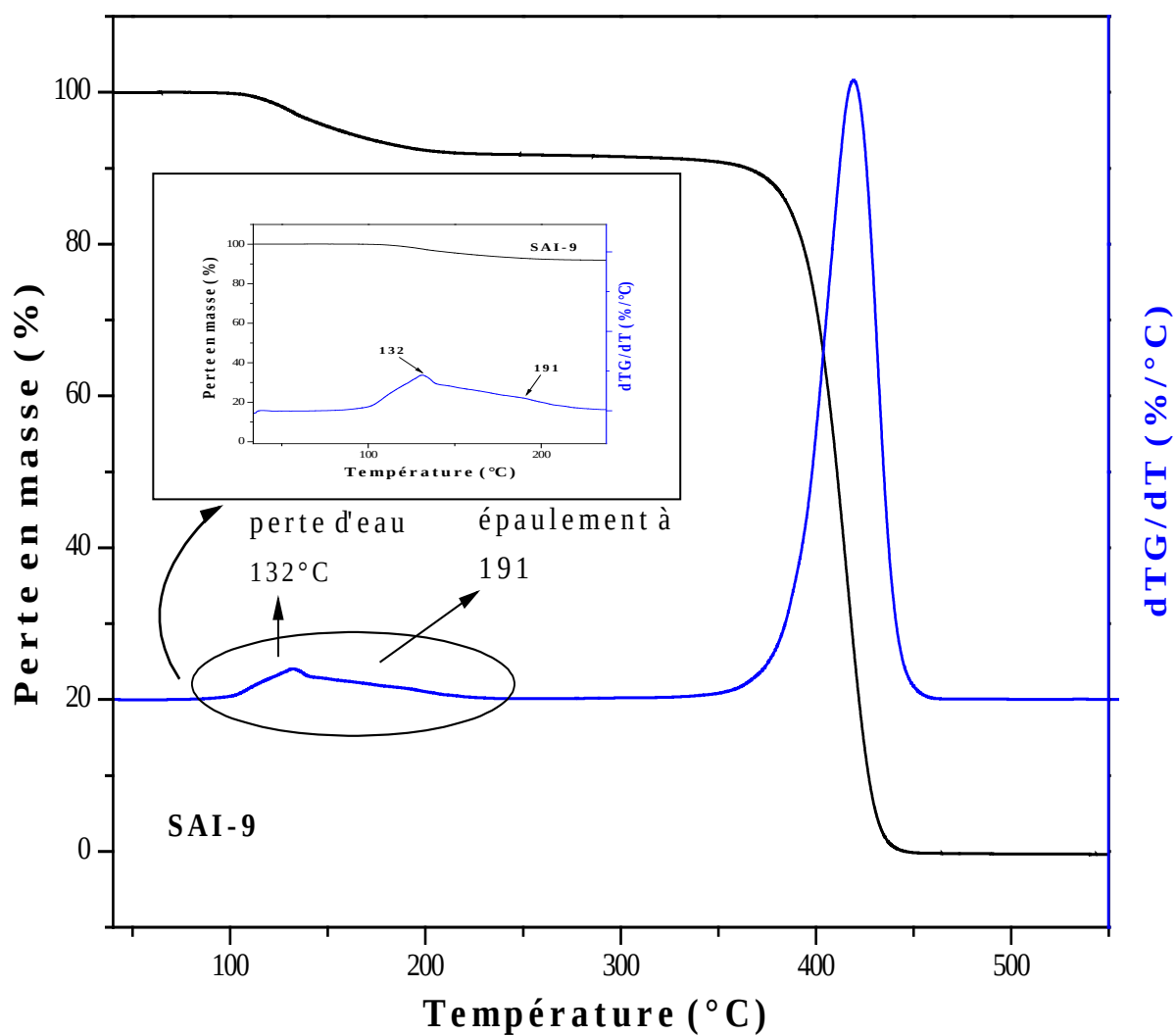


Figure III-2-3 : Evolution de la perte en masse et de la dérivée première en fonction de la température du copolymère SAI-9.

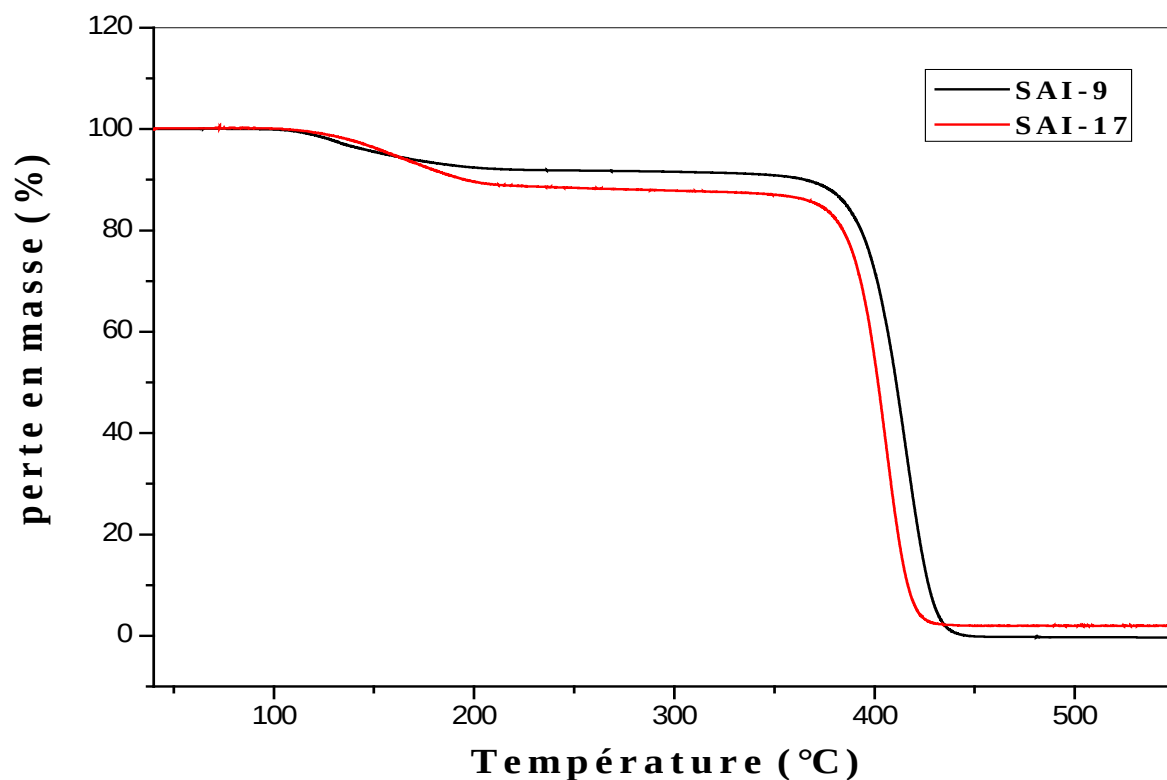


Figure (III-2-4): Evolution de la perte en masse en fonction de la température des copolymères SAI-9 et SAI-17.

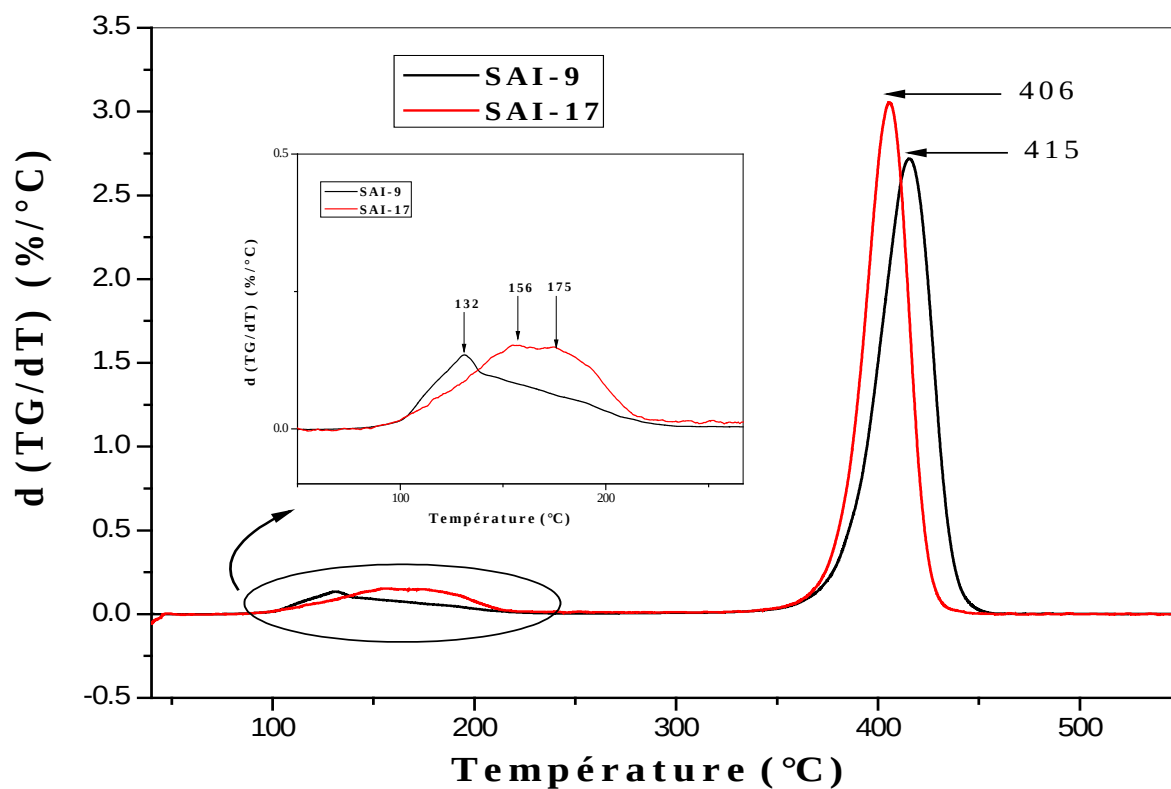


Figure III-2-5 : Variation de la dérivée première en fonction de la température des copolymères SAI-9 et SAI-17.

III-2-2 - Comportement thermique des mélanges SAI-x/4-VPEA-y :

Une étude de la stabilité thermique des copolymères et leurs mélanges SAI-x/4-VPEA-y ($x = 9$ et 17), ($y = 44$ et 64) de différentes compositions en copolymère a été menée sous forme des films obtenus par dissolution des mélanges dans le THF de concentration totale fixée à 10% en poids par volume ($0.1\text{g}/\text{cm}^3$).

2-2-a- Mélanges SAI-9/4-VPEA-64

Le processus de dégradation se fait d'une manière générale en trois étapes. Les **figures III-2-6** et **III-2-7**, illustrent les tracés de la variation de la perte de masse et de la dérivée première $d(TG)$ en fonction de la température des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges binaires SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports.

La première étape de dégradation de ces mélanges (**figure III-2-6**) met en évidence la présence d'interactions spécifiques entre les groupements acide itaconique et les groupements pyridine à partir du décalage du T_{onset} vers les températures les plus élevées [4].

Le tableau **III-2-3** regroupe les températures de dégradation de ces mélanges et leurs $T_{d_{\text{max}}}$ dans ce domaine de température.

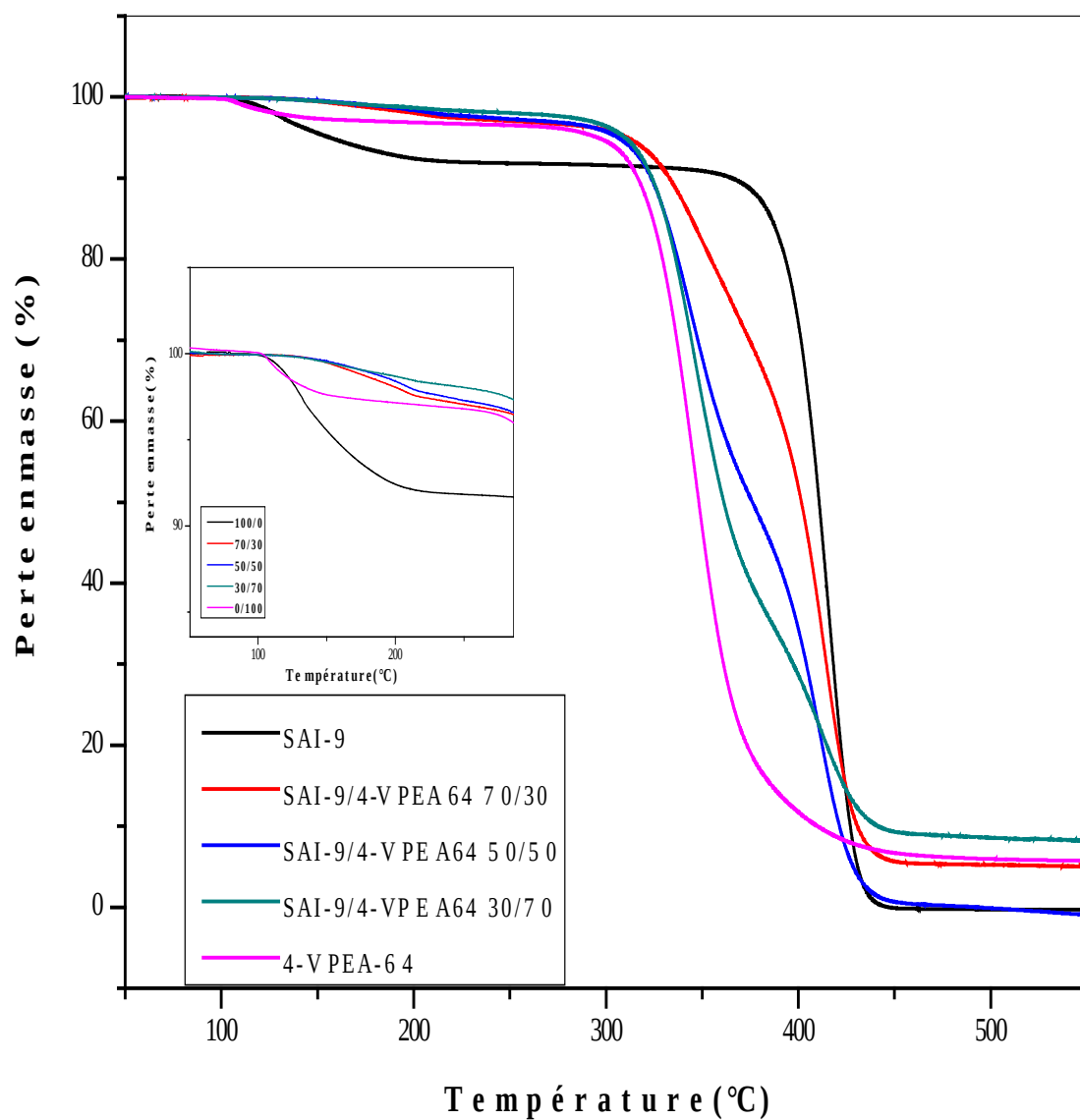


Figure (III-2-6): Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.

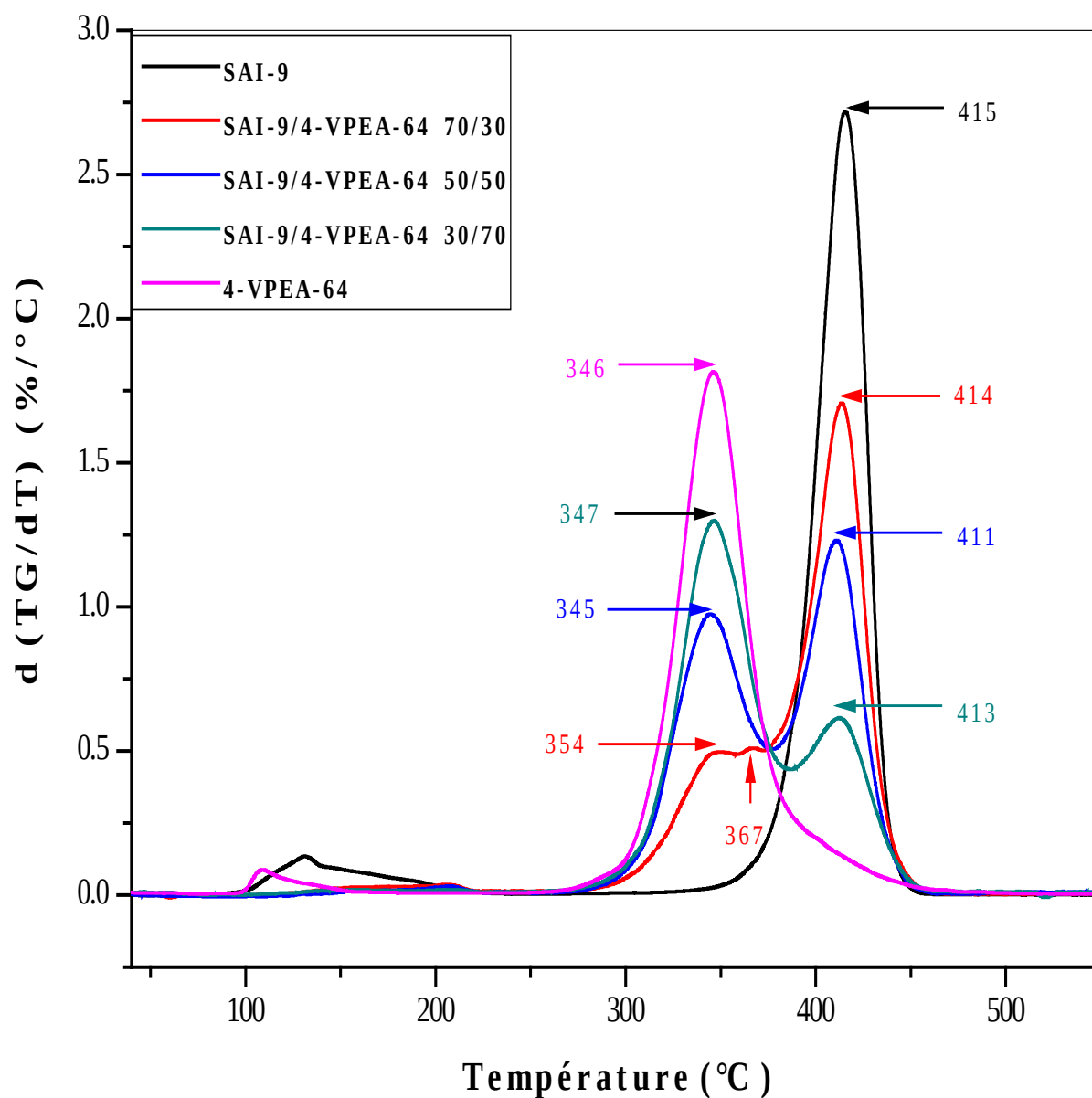


Figure III-2-7: Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.

Tableau III-2-3 : Températures de dégradation dans le premier domaine (130-320 °C) des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges.

Copolymères/Mélanges	T ₂ (° C)	T ₃ (° C)
SAI-9	132	191
70/30	156	207
50/50	156	205
30/70	158	-
4-VPEA-64	-	-

T₂ (° C): Températures de dégradation dans le domaine 100-170°C

T₃ (° C): Températures de dégradation dans le domaine 170-240°C

SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 70/30) :

Domaine 130 - 320 °C :

La **figure III-2-9** illustre les thermogrammes ATG des deux copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et de leur mélange 70/30. La perte de masse d'environ 7%, observée avec le SAI-9 dans ce domaine, diminue avec l'ajout du copolymère 4-VPEA-64. En effet, la variation de la perte de masse en fonction de la température de ce mélange affiche un palier jusqu'à 127°C, retardé par rapport au copolymère SAI-9. Une perte de masse d'environ 3% uniquement est observée entre 127 °C et 220 °C. Comme le montre la **Figure III-2-10** représentant la variation de la dérivée première en fonction de la température, le pic observé à 132 °C avec le SAI-9, caractéristique de l'eau adsorbée a tendance à disparaître. Deux nouveaux pics sont cependant observés avec ce mélange. Le premier apparaissant à 156 °C et le deuxième à 207 °C. Une très légère perte de masse d'environ 1%, avant qu'une chute brutale de la perte de masse ne se produise est observée dans le domaine 220-290 °C. Un décalage important du T_{onset} vers les températures les plus élevées est observé. La T_{5%} de ce mélange est supérieure à celle des deux constituants purs.

Ces observations indiquent une amélioration de la stabilité thermique de ce mélange (70/30) dans ce domaine de température, comparé au constituant SAI-9 qui serait due à la présence d'interactions spécifiques entre les deux constituants du mélange qui retardent la formation d'anhydrides présents en plus faible quantité au sein des mélanges et variant légèrement avec la composition initiale du mélange.

Domaine 320 - 450 °C :

Alors que la dégradation principale de chacun des deux constituants purs se fait en une seule étape entre 320 °C et 450 °C, sans aucun recouvrement comme l'illustre la **figure III-2-10**, la dérivée première du mélange (70/30) confirme un processus de dégradation de ce dernier différent de celui des constituants purs. En effet, une bande relativement large, traduisant une certaine hétérogénéité dans cet intervalle de dégradation est observée. La présence de trois températures de dégradation dans ce domaine, déterminées par la méthode de déconvolution utilisant la fonction gaussienne, confirme la dégradation de nouvelles espèces au sein de ce mélange, formées par interactions entre les deux copolymères **Figure III-2-8**.

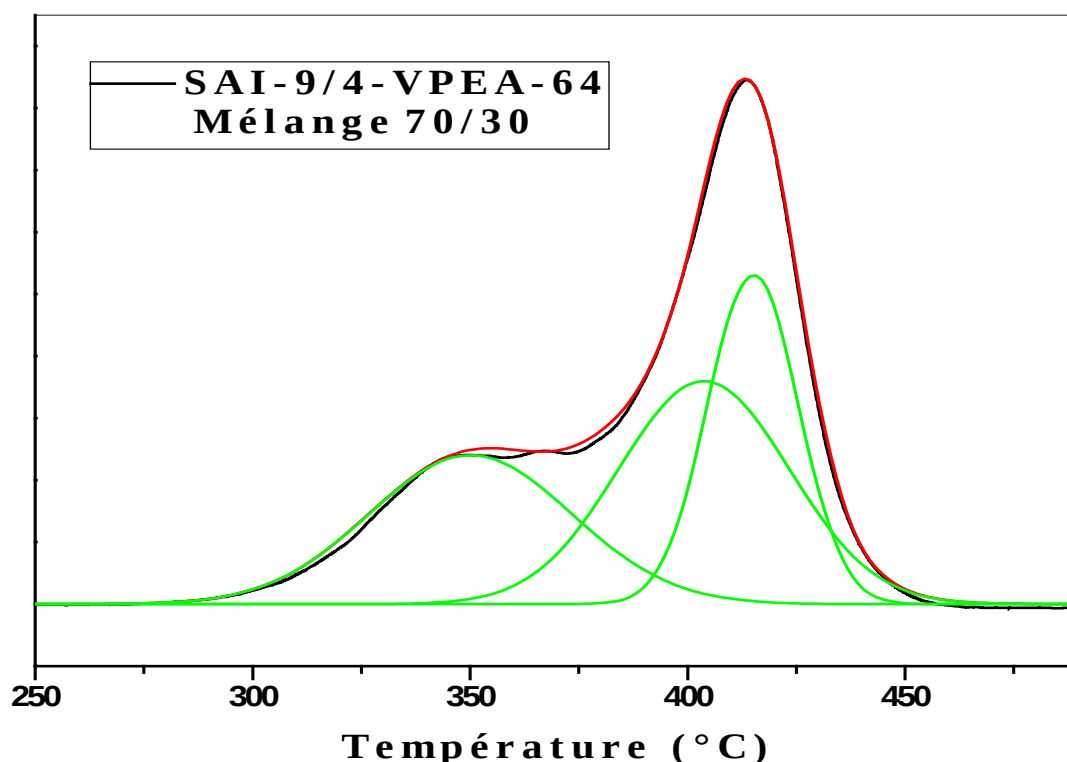


Figure III-2-8: illustration de la méthode de déconvolution sur la dérivée en fonction de la température, du mélange SAI-9/4-VPEA-64 de composition 70/30.

La première température de dégradation T_{d1} à 350 °C, déduite de la dérivée première (**Figure III-2-10**), est supérieure à celle du constituant pur 4-VPEA-64, observée à 346 °C. La deuxième (T_{d2}) apparaissant à 367 °C, est intermédiaire de celles des deux constituants purs (346 °C et 415 °C). La troisième température de dégradation maximale, pratiquement similaire à celle du SAI-9 au sein de ce mélange, se situe à 414 °C.

La fraction du mélange dégradée est inférieure à celle de la moyenne arithmétique des deux constituants purs indiquant une amélioration de la stabilité thermique de ce mélange.

La dégradation de ce mélange est retardée par rapport à celle du copolymère 4-VPEA-64 dans tout le domaine de température. Le résidu de ce mélange à 500 °C diminue légèrement (6 % à 5.2 %) par rapport à celui du 4-VPEA-64.

Les paramètres thermogravimétriques sont résumés dans le tableau III-2-4.

Tableau III-2-4 : Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélange 70/30 :

Polymères/mélange	T_1 (° C)	T_2 (° C)	T_{d1} (° C)	T_{d2} (° C)	$T_{d_{max}}$ (° C)
SAI-9	132	191(épaulement)	-	-	415
70/30	156	207	350	367	414
4-VPEA-64	-	-	-	-	346

T_1 et T_2 : Températures des maxima des pics dTG/dT dans le premier domaine (130-320 °C).
 T_{d1} , T_{d2} : Températures de dégradation déduites des maxima des pics dTG/dT dans le deuxième domaine (entre 320 et 450 °C).
 $T_{d_{max}}$: Température de dégradation maximale.

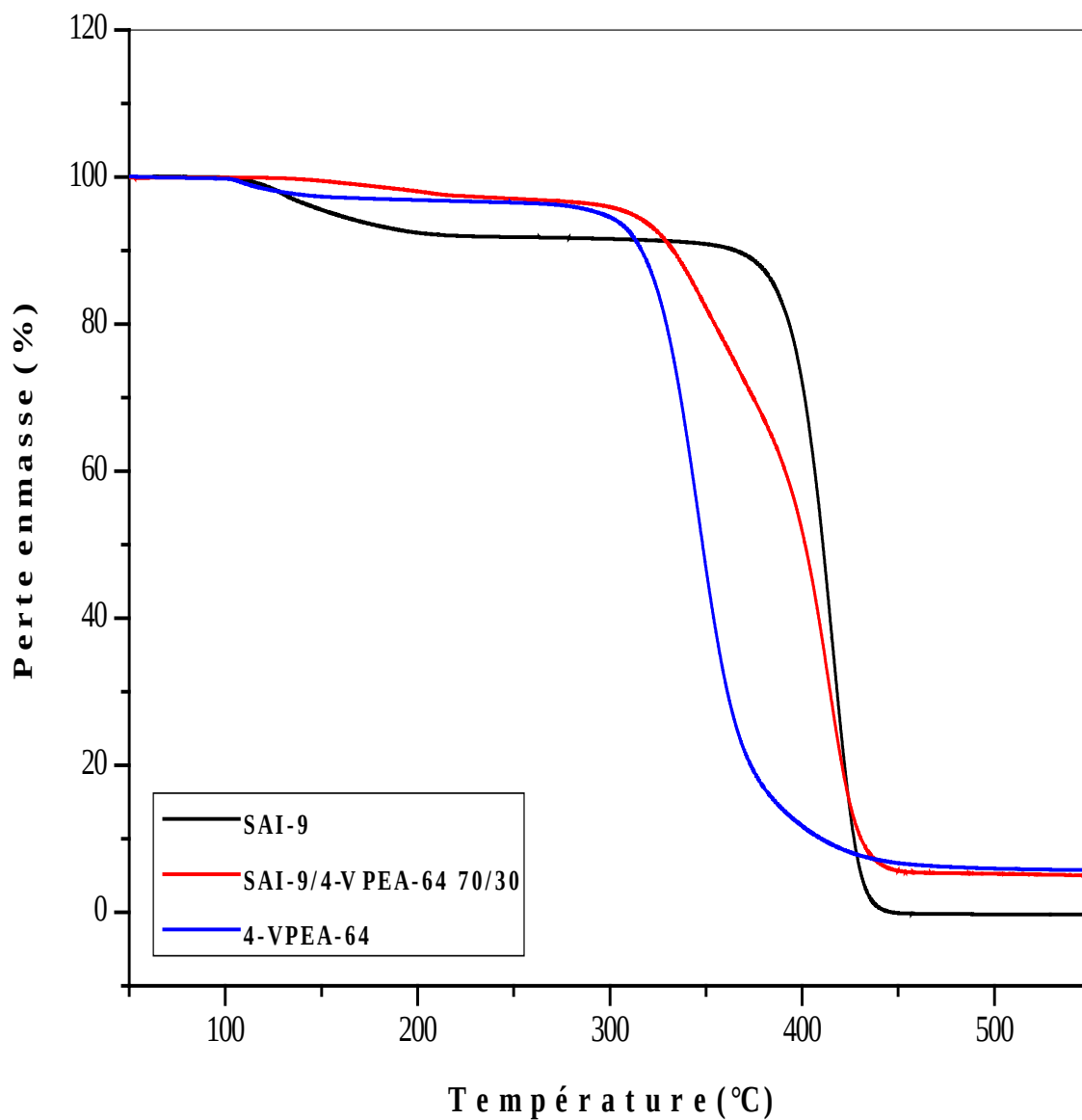


Figure III-2-9: Evolution de la perte en masse en fonction de la température du SAI-9, du 4-VPEA-64 et de leur mélange SAI-9 /4VPEA-64 de rapport (70/30) préparés à partir du THF.

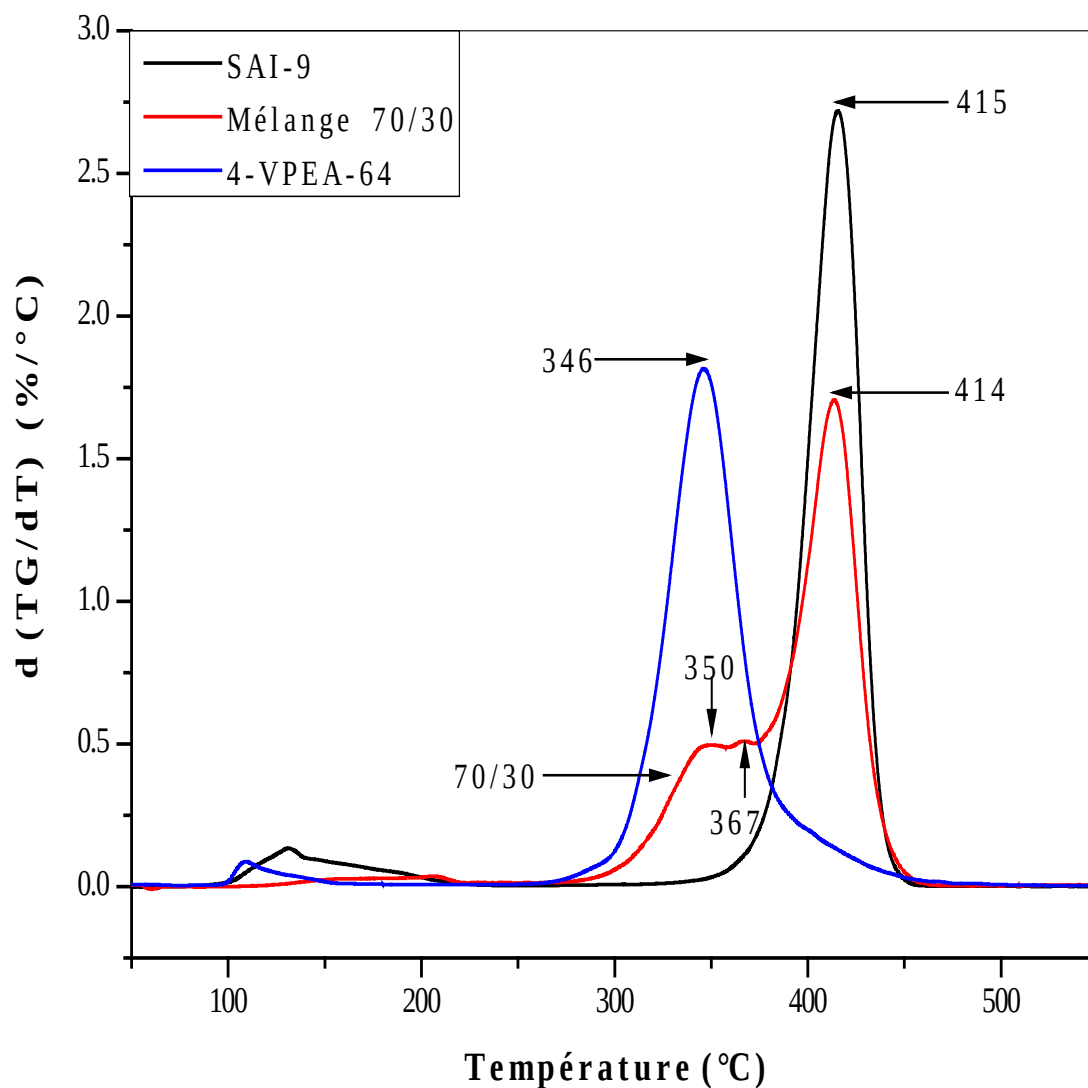


Figure III-2-10 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (70/30) préparés à partir du THF.

SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 50/50) :

De la même manière que précédemment, les **figures III-2-11** et **III-2-12** représentent la perte en masse et la dérivée première en fonction de la température du binaire SAI-9/4-VPEA-64 mélange (50/50). Nous remarquons que ce mélange reste stable jusqu'à une température de 130 °C. Une perte de masse d'environ 3%, inférieure à celle du SIA-9, est alors enregistrée dans le domaine 131-245 °C. Le thermogramme $d(TG)/dT$ montre deux températures de dégradation T_2 et T_3 caractérisées par un épaulement à 156 °C, de plus faible intensité comparé à celui observé avec le mélange précédent (70/30) et d'un maximum à 205 °C attribué à la formation d'anhydrides.

L'analyse du thermogramme TG de ce mélange (50/50), montre un retard dans le début de dégradation (195°C) et une température de dégradation ($T_{5\%}$) supérieure à la moyenne arithmétique de celles des deux constituants purs, indicative de la présence d'interactions spécifiques.

Le tracé de la dérivée première en fonction de la température dans le deuxième domaine de dégradation met en évidence la présence de deux températures de dégradation : la première ($T_{d1} = 345$ °C) pratiquement identique à celle du premier constituant pur 4-VPEA-64 (346 °C) alors que la deuxième apparaissant à 411 °C n'est que légèrement inférieure à celle du SAI-9.

Comme précédemment la dégradation de ce mélange dans le premier domaine de température (correspond à une perte de masse d'environ 5%) subit un retard par rapport à celle du copolymère 4-VPEA-64.

Le **tableau III-2-5** regroupe les paramètres thermogravimétriques du mélange 50/50 et des copolymères purs SAI-9 et 4-VPEA-64.

Tableau III-2-5 : Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélange 50/50 :

Polymères/mélange	T_1	T_2	T_3	T_{d1}	T_{dmax}
SAI-9	132	191(épaulement)	-	-	415
50/50	-	156	205	345	411
4-VPEA-64	-	-	-	-	346

T_1 T_2 , T_3 : Températures de dégradation des maxima des pics dTG/dT dans le premier domaine.

Td: Températures de dégradation des maxima des pics dTG/dT dans le deuxième domaine.

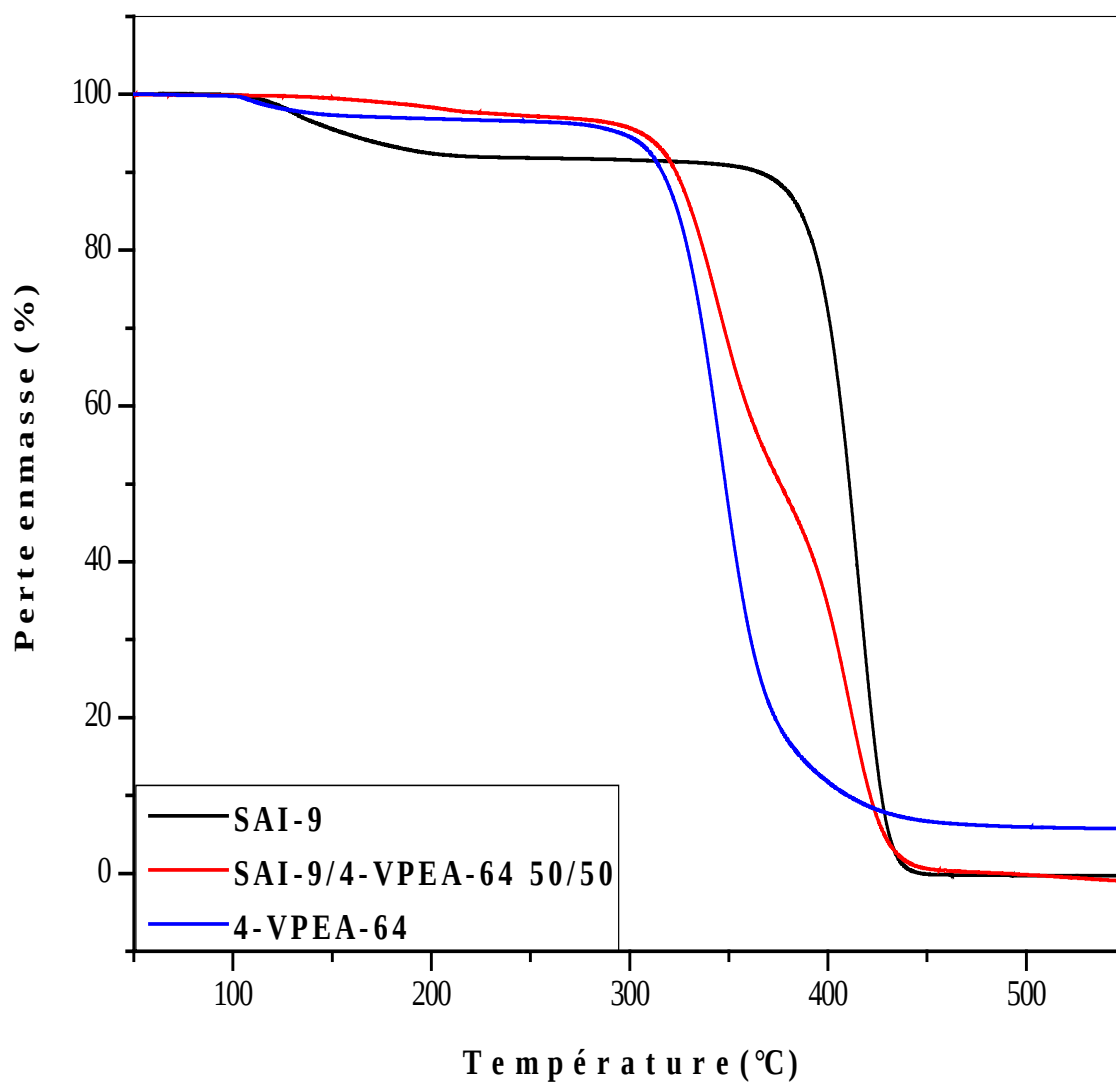


Figure III-2-11 : Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9,4-VPEA-64 et le rapport (50/50) préparés à partir du THF.

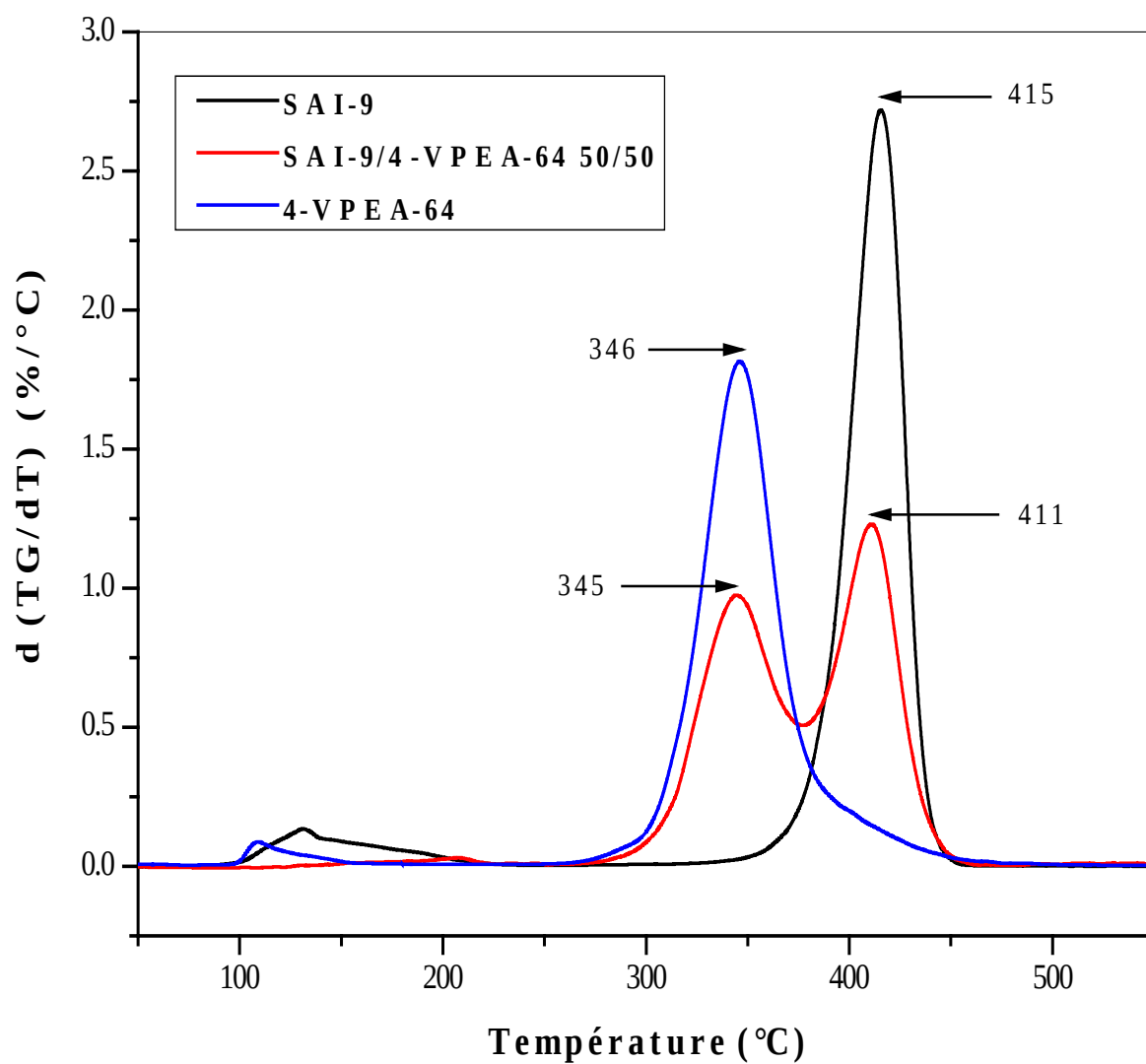


Figure III-2-12: Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (50/50) préparés à partir du THF.

SAI-9/4-VPEA-64 (mélange 30/70) :

Comme illustrées par les **figures III-2-13** et **III-2-14** représentant les TG et dTG du binaire SAI-9/4-VPEA-64 mélange (30/70), ce mélange stable jusqu'à 130 °C, enregistre une perte de masse de 2% entre 255 et 290 °C avant qu'une chute brutale ne soit observée à partir de 320 °C.

Un comportement pratiquement similaire est observé avec ce mélange contenant un excès en copolymère basique 4-VPEA-64. Notons que la dégradation de ce mélange est retardée par rapport à celle du copolymère 4-VPEA-64 dans tout le domaine de température.

Deux températures de dégradation (T_{d1} et T_{d2}), correspondant aux maxima des pics de la dérivée première dans le domaine 320 – 450 °C, la première température de dégradation maximale T_{d1} (347°C), pratiquement similaire à celle du constituant pur 4-VPEA-64 (346°C), la deuxième T_{d2} (413°C) est inférieure à celle du constituant pur SAI-9 (415°C).

Le **tableau III-2-6** résume les paramètres thermogravimétriques du SAI-9, 4-VPEA-64 et de leur mélange 30/70.

Tableau III-2-6 : Paramètres thermogravimétriques des copolymères SAI-9, 4-VPEA-64 et leur mélange 30/70 :

Polymères/mélange	T (5%)	T_{d1}	T_{dmax}
SAI-9	153	-	415
30/70	307	347	413
4-VPEA-64	297	-	346

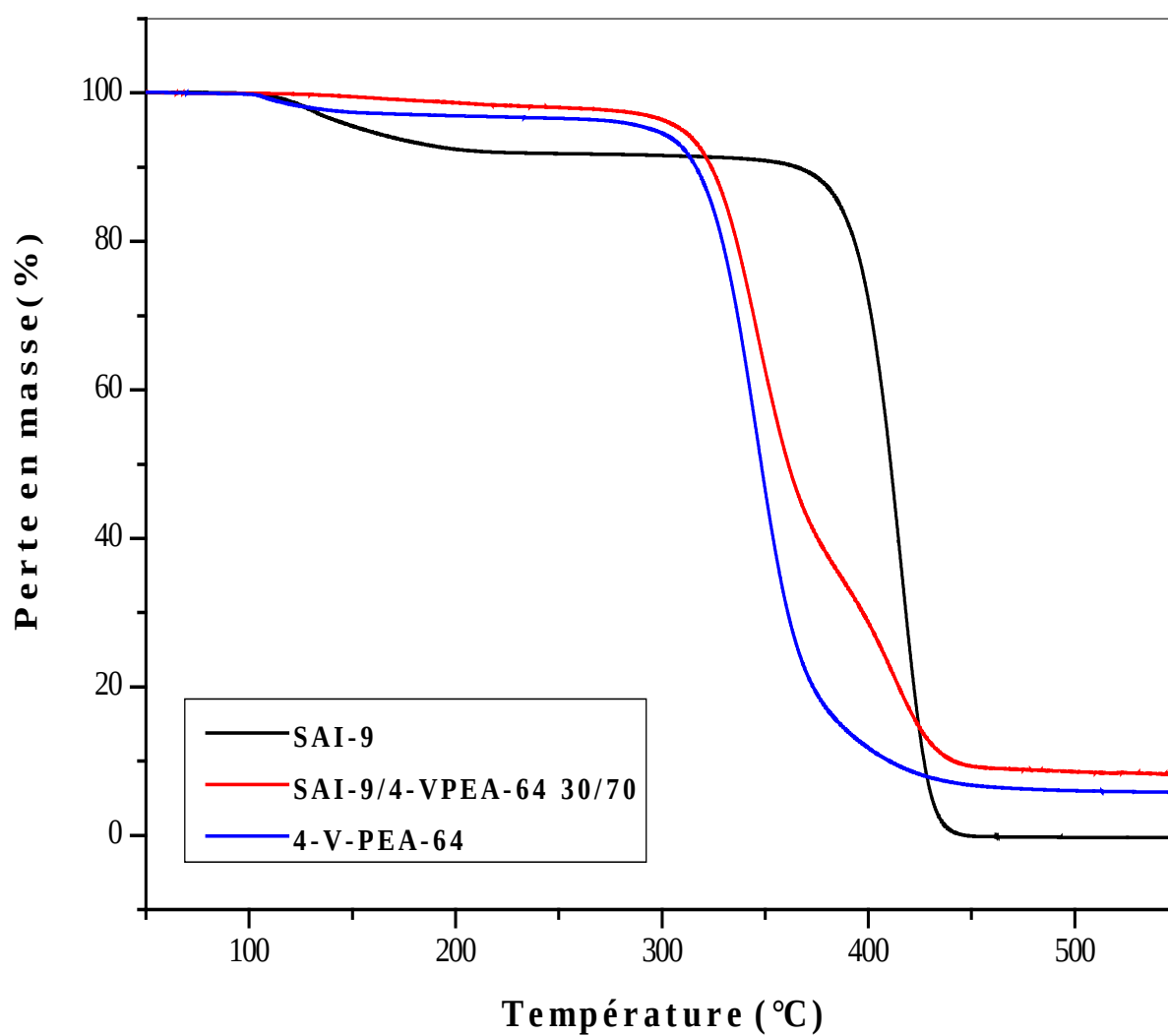


Figure III-2-13: Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9,4-VPEA-64 et le rapport (30/70) préparés à partir du THF.

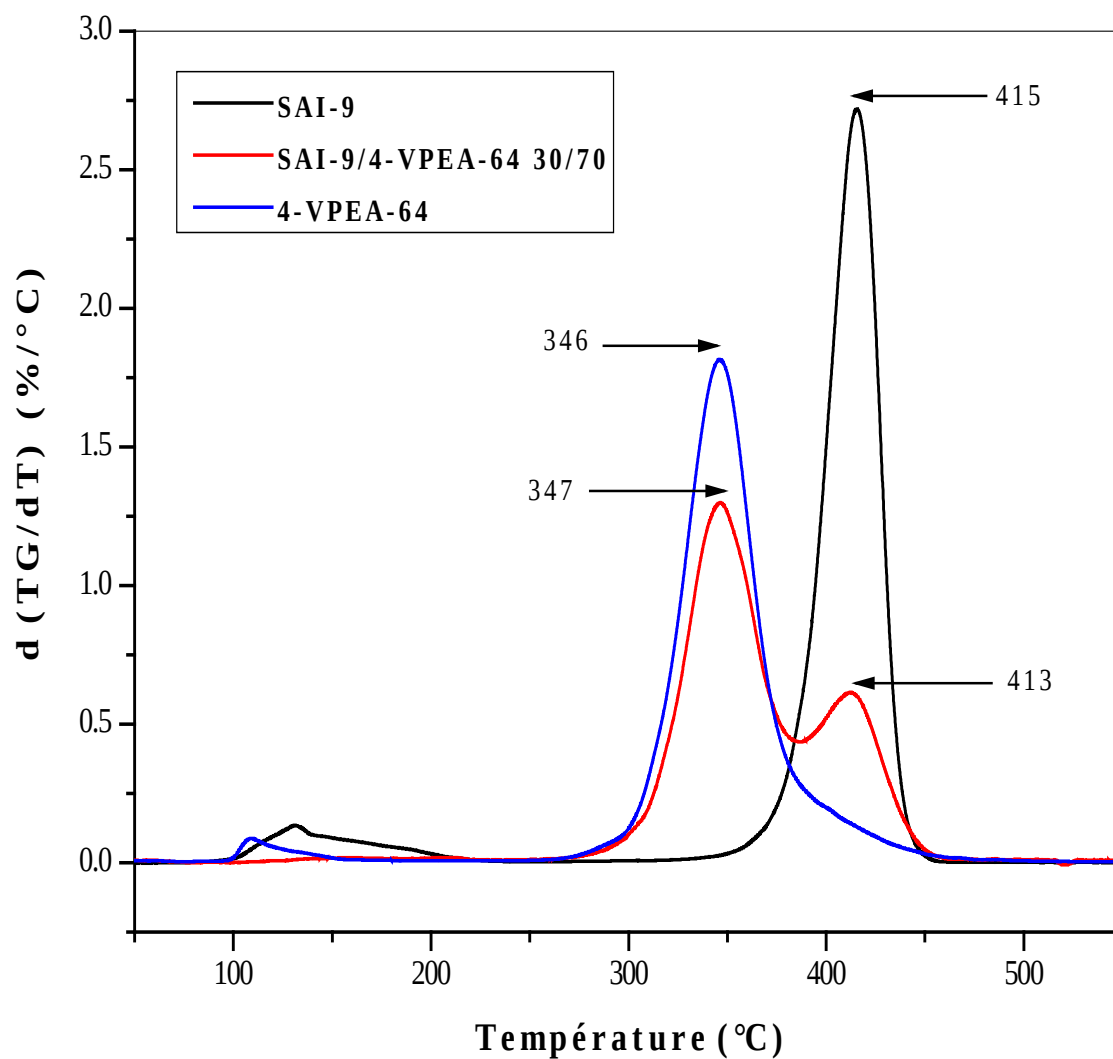


Figure III-2-14 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de La température du SAI-9, 4-VPEA-64 et leurs mélanges (30/70) préparés à partir du THF.

Le **tableau III-2-7** regroupe les paramètres thermogravimétriques des mélanges SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports.

La $T_{5\%}$ du mélange varie peu avec la composition. Sa déviation positive importante par rapport à la moyenne arithmétique est une indication de la présence d'interactions spécifiques entre les constituants au sein de ce système. Le tableau III-2-9 montre l'augmentation des températures de dégradation avec l'ajout progressif du copolymère acide au sein du mélange. Ceci est une indication de l'effet stabilisant du SAI-9 dans le deuxième domaine qui varie entre 320 et 450°C. La variation de la température $Td_{50\%}$ montre une diminution de cette dernière avec l'augmentation du pourcentage en 4-VPEA dans les différents mélanges SAI-9/4-VPEA-64.

Tableau III-2-7: Les paramètres thermogravimétriques qualitatifs de mélange SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports.

Mélanges	T (5%)	T50 % (°C)	Td max 1 (°C)	Résidu à 500°C en (%)
SAI-9/4-VPEA64 100/0	153	410	415	0.2
SAI-9/4-VPEA-64 70/30	307	401	350 367- 414	5.3
SAI-9/4-VPEA-64 50/50	303	375	345 - 411	0.35
SAI-9/4-VPEA-64 30/70	307	361	347 - 413	8.2
SAI-9/4-VPEA-64 0/100	297	347	346	6

2-2-b- Mélange SAI-9/4-VPEA-44

Nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier par thermogravimétrie l'effet du taux du 4-vinyl pyridine contenu au sein de la matrice polymérique du PEA sur le comportement thermique de ses mélanges avec le copolymère SAI-9. Les figures III-2-15 et III-2-16 illustrent les thermogrammes TG et d(TG) du SAI-9, du 4-VPEA-44 et des mélanges SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports.

Une amélioration de la stabilité thermique des différents mélanges, comparés au constituant SAI-9, est également observée dans le premier domaine de température 135 -309 °C. Celle-ci serait due à la présence d'interactions spécifiques entre les deux constituants composant ces mélanges au détriment de la formation d'anhydrides, diminuant avec l'augmentation de la composition initiale en copolymère 4-VPEA-44. En effet, une déviation positive similaire par rapport à la moyenne arithmétique de la $T_{5\%}$ du mélange avec la composition est observée avec ce système.

Les résultats obtenus montrent un comportement thermique pratiquement similaire au précédent système dans ce domaine de température 310 – 450 °C, avec une légère augmentation de la perte de masse et une dégradation retardée du deuxième constituant du mélange. En effet la deuxième température de dégradation maximale des mélanges SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports est supérieure à celles des constituants purs alors que celles observées avec le mélange SAI-9/4-VPEA-64 sont légèrement inférieures à celle du SAI-9. Un comportement différent de ces derniers mais analogue à celui du système précédent est observé avec le mélange contenant un excès du copolymère acide rapport (70/30).

Le **tableau III-2-8** regroupe les paramètres thermogravimétriques des mélanges SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports.

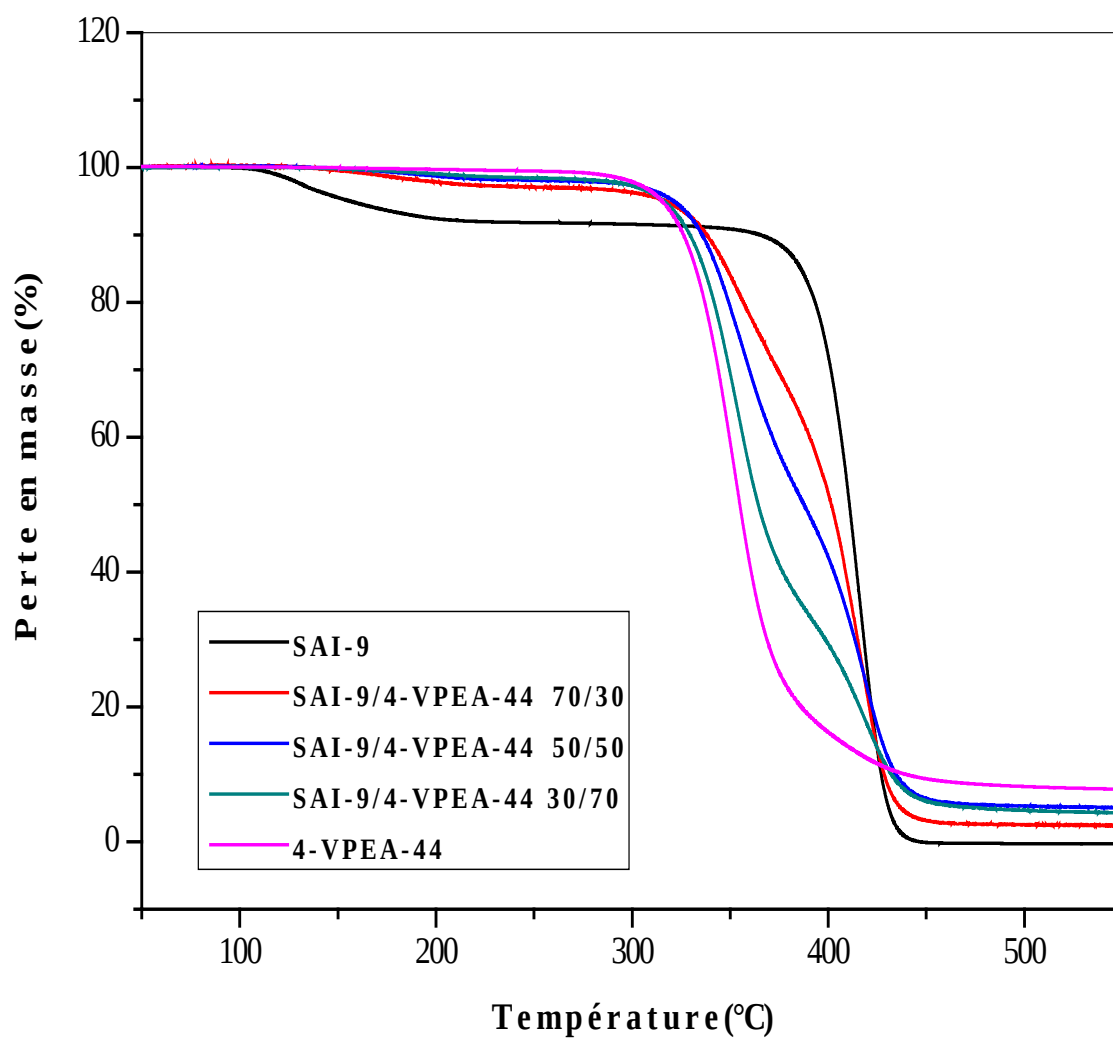


Figure (III-2-15): Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.

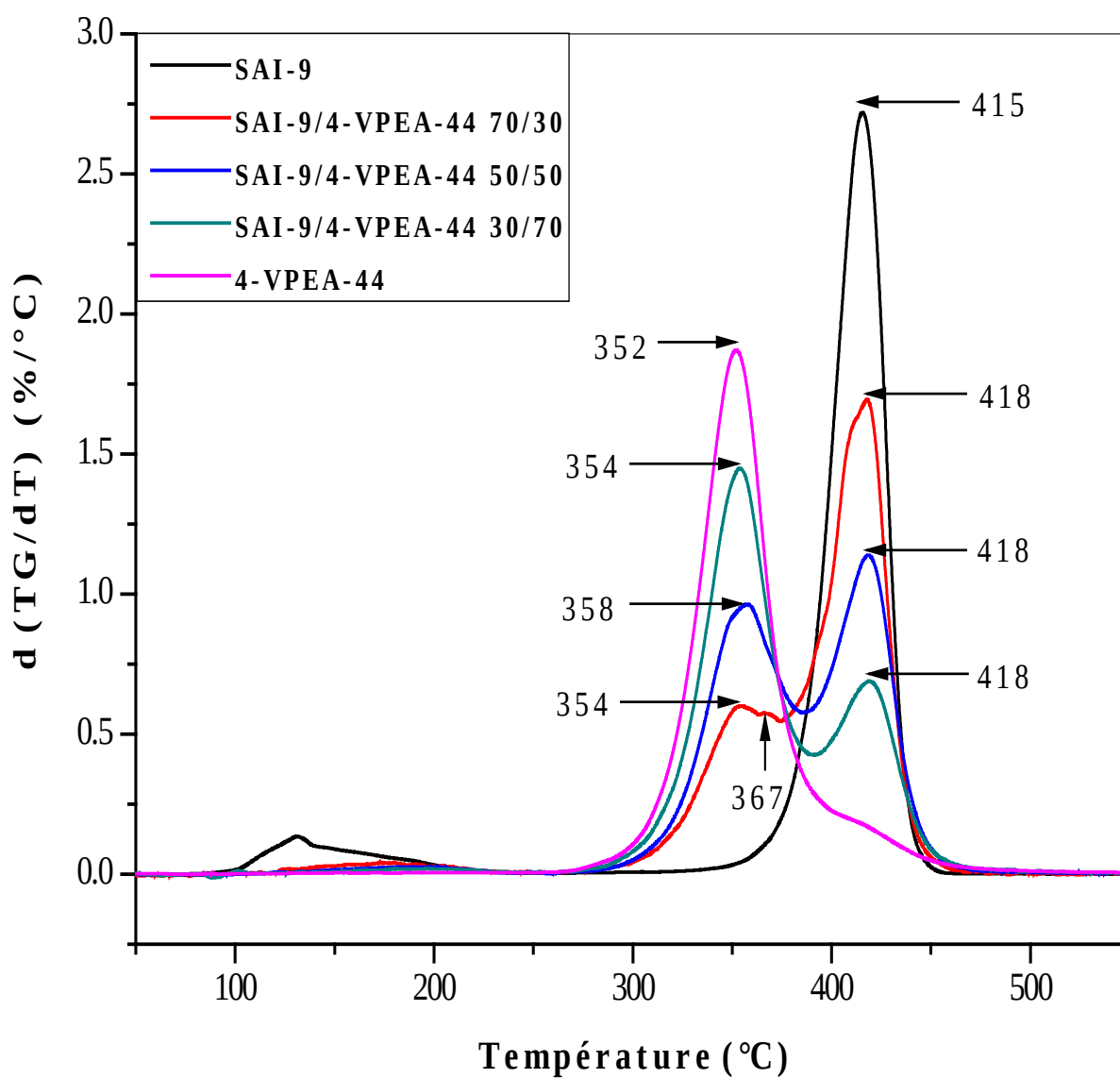


Figure III-2-16 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.

Tableau III-2-8: Les paramètres thermogravimétriques qualitatifs de mélange SAI-9/4VPEA-44 de différents rapports.

Mélanges	(T (5%))	T50 % (°C)	Td max 1(°C)	Résidu à 500°C en (%)
SAI-9/4-VPE-A44 100/0	153	410	415	0.22
SAI-9/4-VPEA-44 70/30	314	401	354 - 367 418	2.9
SAI-9/4-VPEA-44 50/50	319	386	358 - 418	4.1
SAI-9/4-VPEA-44 30/70	316	363	354 - 418	4.5
SAI-9/4-VPEA-44 0/100	315	354	352	8

2-2-c- Mélanges SAI-17/4-VPEA-44

Nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier par thermogravimétrie l'effet du taux d'acide contenu au sein de la matrice polymérique du PS sur le comportement thermique de ces mélanges. Les **figures III-2-17** et **III-2-18** illustrent les thermogrammes TG et d(TG) du SAI-17, 4-VPEA-44 et des mélanges SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports.

Une stabilisation par rapport au SAI-17, mise en évidence par l'ajout du copolymère 4-VPEA-44 est caractérisée par une diminution de la perte de masse dans le premier domaine entre 120 et 250°C. L'augmentation du T_{onset} vers les températures plus élevées avec l'ajout du 4-VPEA-44 confirme cette stabilisation, **figure III-2-17**.

Les mélanges 80/20 et 70/30 contenant un excès en copolymères SAI-17 montrent une dégradation retardée du copolymère 4-VPEA. En effet le thermogramme dTG (**figure III-2-18**), montre un pic plus large dans le domaine 300-380°C.

L'élargissement de la bande relative à la dégradation du 4-VPEA dans ce domaine traduit la formation d'espèces différentes.

Dans le deuxième domaine de température variant entre 380 et 480°C, le comportement du SAI-17/4-VPEA-44 est pratiquement similaire à celui du mélange précédent avec une amélioration importante des $T_{\max}$.

Le **tableau III-2-9** résume les paramètres thermogravimétriques des mélanges SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports.

Tableau III-2-9: Les paramètres thermogravimétriques de mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports.

Polymère/mélange	T_{onset}	Td_1	$Td_{\max}$	Résidu à 500°C en (%)
SAI-17	159	-	406	2
80/20	170	361	410	2.5
70/30	171	353	411	4.9
50/50	199	353	413	3.6
30/70	293	353	413	7.1
4-VPEA-44	314	352	-	8

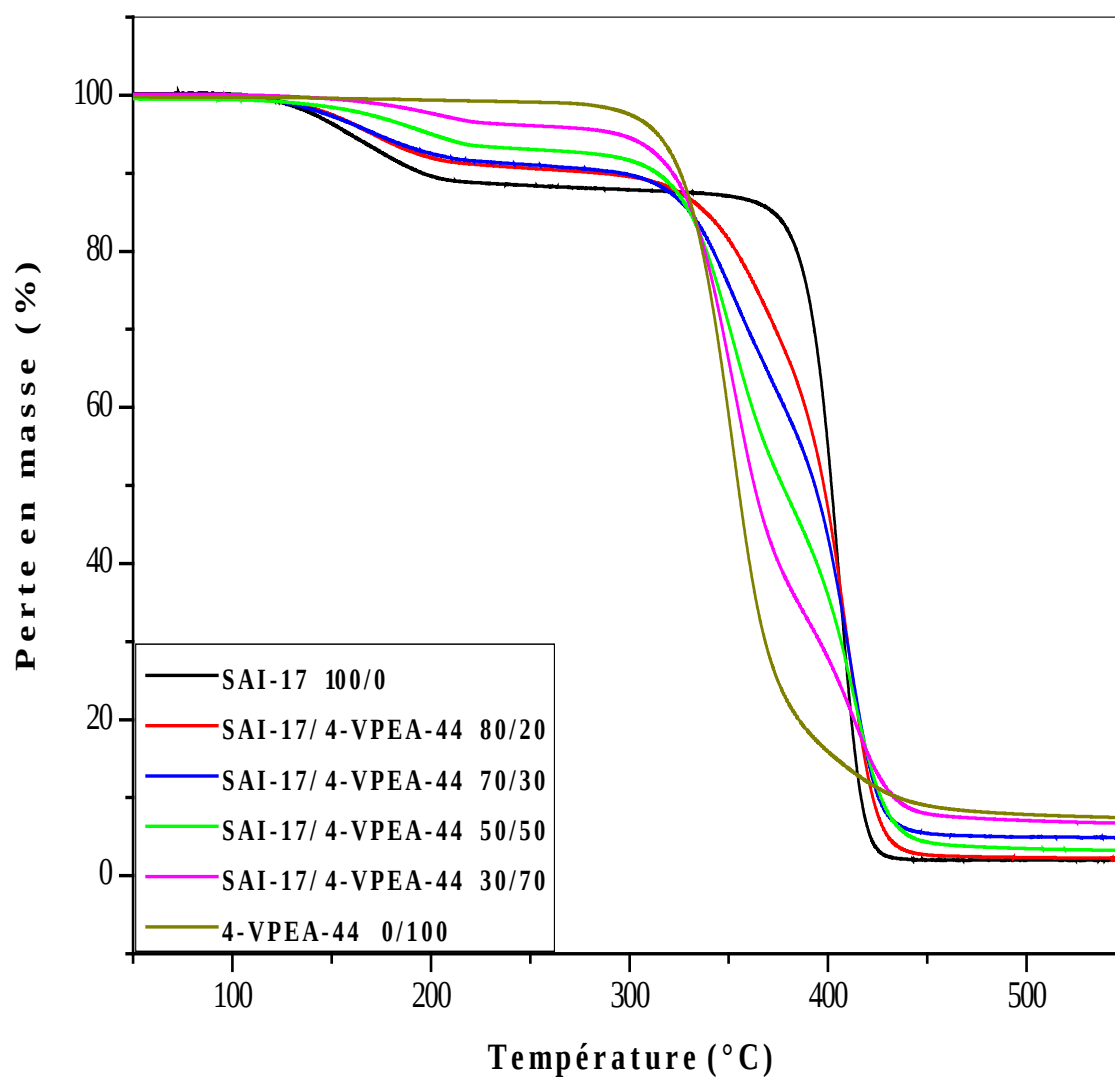


Figure (III-2-17): Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-17/4-V-PEA-44 de différents rapports dans le THF.

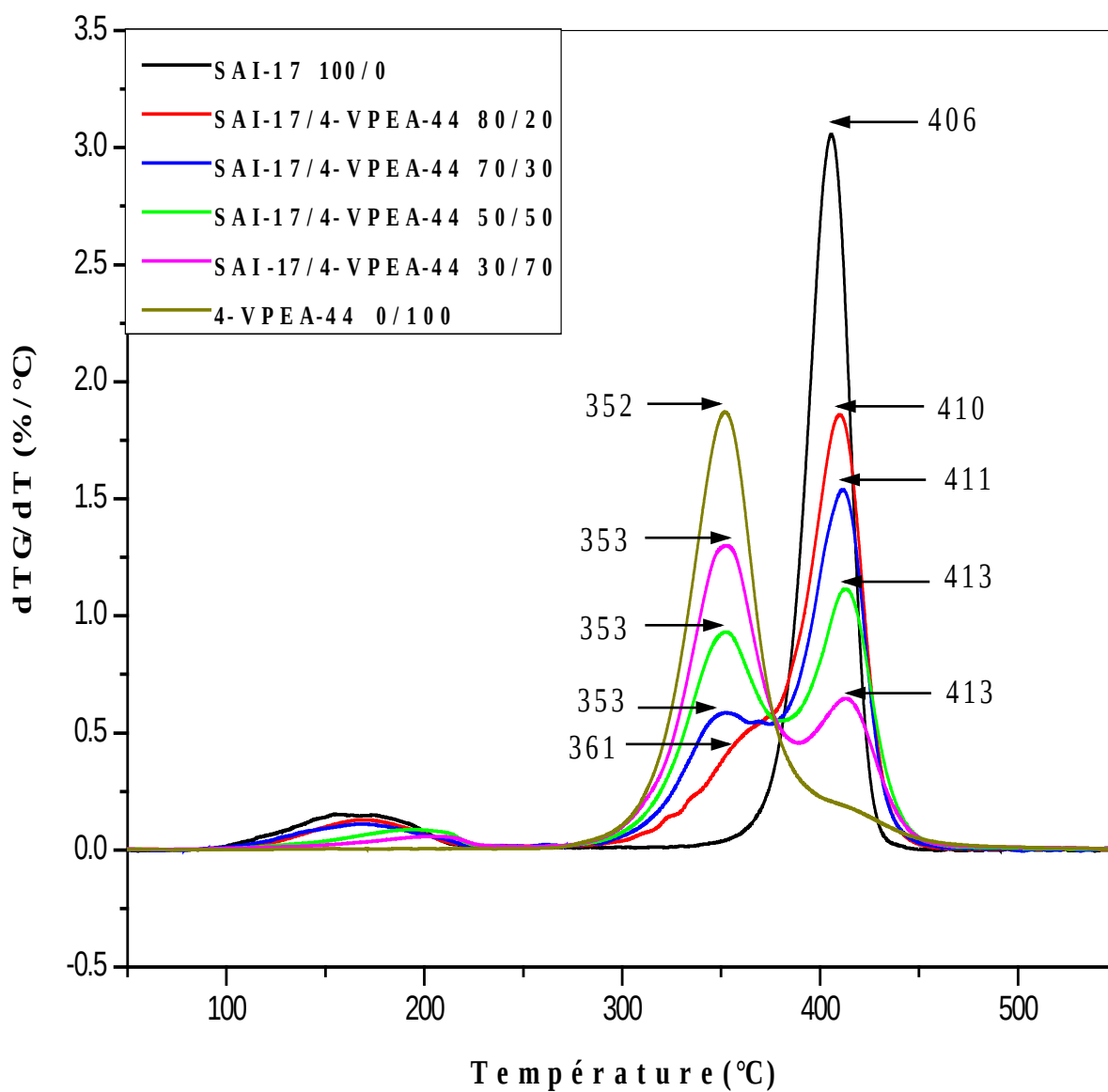


Figure III-2-18 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports dans le THF.

ETUDE PAR DSC

III-3 Etude des interactions par analyse enthalpique différentielle (DSC) :

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

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est l'une des meilleures techniques qui permet la détermination des températures de transition vitreuses (Tg) ; elle demeure par ailleurs la méthode la plus répandue dans l'étude de la miscibilité des mélanges polymériques. Cette technique nous permet également d'avoir accès à certains paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que la capacité calorifique et l'enthalpie de transition.

En effet, un mélange de deux polymères miscibles est caractérisé par une seule phase homogène en solution et un film transparent à l'état solide [5] ; celui ci présente une seule température de transition vitreuse (Tg) intermédiaire entre celles des deux polymères et variant avec la composition du mélange. Généralement, ce mélange a des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs du mélange.

Un mélange de polymères non miscibles, cas plutôt prépondérant, est caractérisé par une séparation de phases où chaque phase contient principalement l'un des deux constituants et un film opaque à l'état solide [6] ; un tel mélange présente deux températures de transition vitreuses reflétant chacun des constituants.

La complexation interpolymères est un phénomène qui se manifeste généralement par l'apparition de gels ou de précipités lors du mélange de deux polymères en solution. Ceci s'explique par la formation d'une association intermoléculaire de deux polymères de nature différente, liés entre eux par des liaisons de forces secondaires [7]. A l'état solide les températures de transition vitreuses (Tg's) sont généralement supérieures à celles des deux constituants du mélange inter polymères [8].

Dans ce qui suit, nous allons étudier par DSC les mélanges SAI-9/4-VPEA-64 et SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports.

III-3-1 Système SAI-9/4-VPEA-64 :

La **figure III-3-1** représente les thermogrammes DSC du SAI-9, du 4-VPEA-64 et de leurs mélanges à différents rapports. Deux températures de transition vitreuses différentes de celles des constituants purs ont été observées pour chaque composition.

Ces résultats indiquent la formation d'un complexe interpolymères caractérisé par une Tg nettement supérieure à celles des constituants purs, indépendant de la composition initiale, en équilibre avec une seconde phase contenant principalement le copolymère 4-VPEA-64.

Le **tableau (III-3-1)** regroupe les valeurs des Tgs du SAI-9, 4VPEA-64 et de leurs mélanges de différentes compositions.

Tableau (III-3-1) : Températures de transition vitreuses du mélange SAI-9/4VPEA-64 de différentes compositions.

SYSTEME	RAPPORTS	Tg (°C)	
SAI-9/4-VPEA-64	100/0	91	-
	70/30	65	101
	50/50	56	101
	30/70	59	100
	0/100	61	-

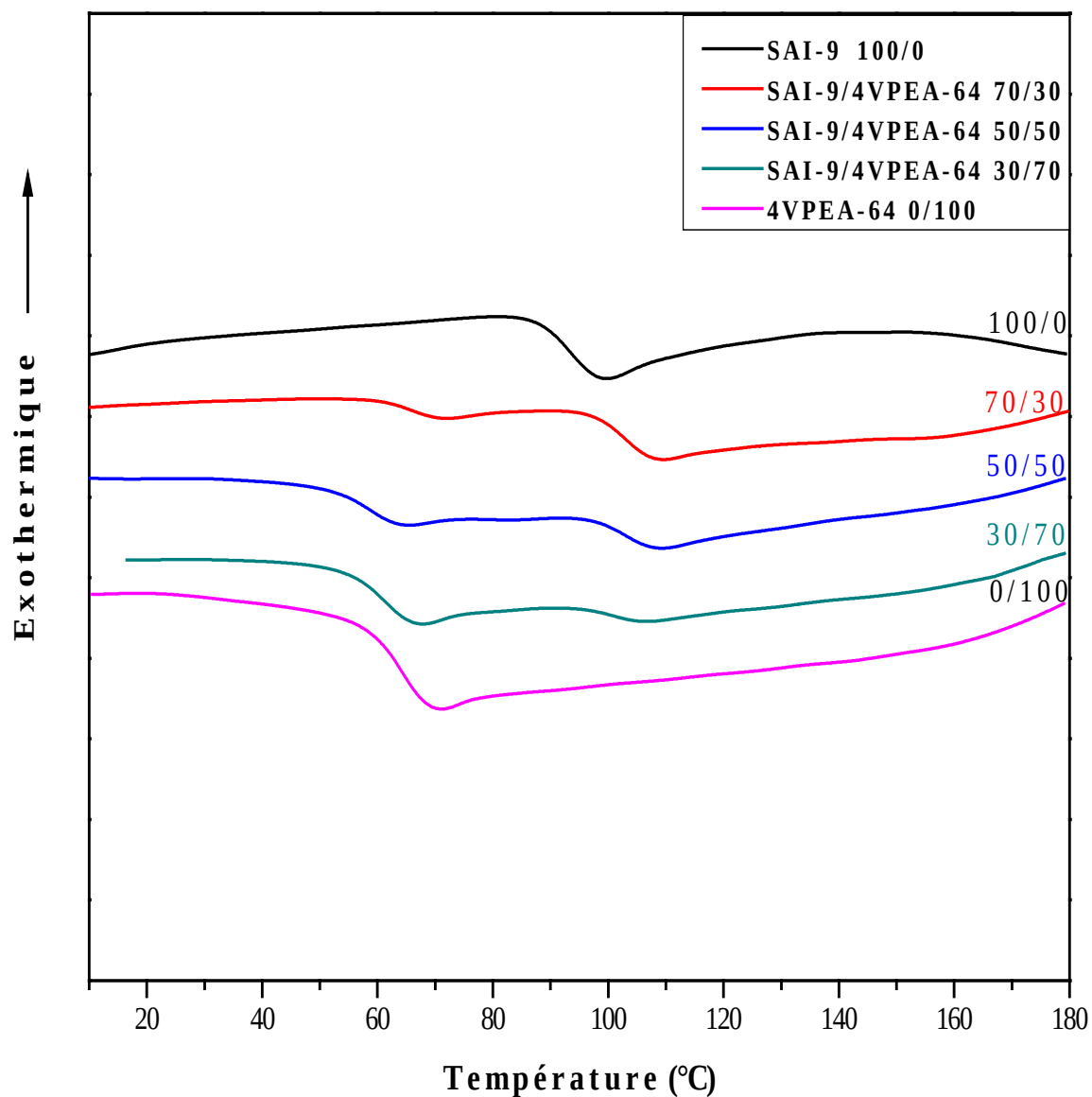


Figure (III-3-1): Thermogrammes de DSC du système SAI-9/4-VPEA-64 de différents rapports préparés à partir du THF.

La variation de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la fraction en poids en copolymère SAI-9 est représentée dans la **figure (III-3-2)**. Nous constatons deux T_g s pour chaque composition.

Nous avons utilisé l'approche de Brostow et al. [9], récemment développée, afin de quantifier les interactions spécifiques développées entre les constituants des mélanges binaires de polymères considérés dans le cadre de cette étude.

Cette approche théorique est décrite par la relation ci-dessous :

$$T_{g_m} = w_1 T_{g_1} + (1 - w_1) T_{g_2} + w_1(1 - w_1)[a_0 + a_1(2w_1 - 1) + a_2(2w_1 - 1)^2] \quad (1)$$

Avec a_0 , a_1 et a_2 des paramètres ajustables, obtenus par lissage des courbes T_g -composition.

T_{g_m} , T_{g_1} et T_{g_2} sont les températures de transition vitreuses du mélange et de ses constituants purs 1 et 2. w_1 est la fraction en poids du polymère 1.

La **figure III-3-2** et le **Tableau III-3-3** illustrent les comportements T_g -composition, les valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-64 et la corrélation avec cette approche théorique pour le système SAI-9/4-VPEA-64.

La valeur positive $a_0 = 100$ de Brostow obtenue avec le lissage de la déviation positive du T_g -composition est une évidence de la formation de complexe interpolymère, alors que $a_0 = -80$ déduite avec la branche de déviation négative correspondrait à un système où ne coexisteraient que de très faibles interactions.

La complexité du comportement de ce système est mise en évidence par les valeurs relativement élevées du paramètre a_2 .

Tableau (III-3-2) : valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-64.

	a_0	a_1	a_2
SAI-9/4-VPEA-64	100	-65.5	104
	-80	-35.7	83.3

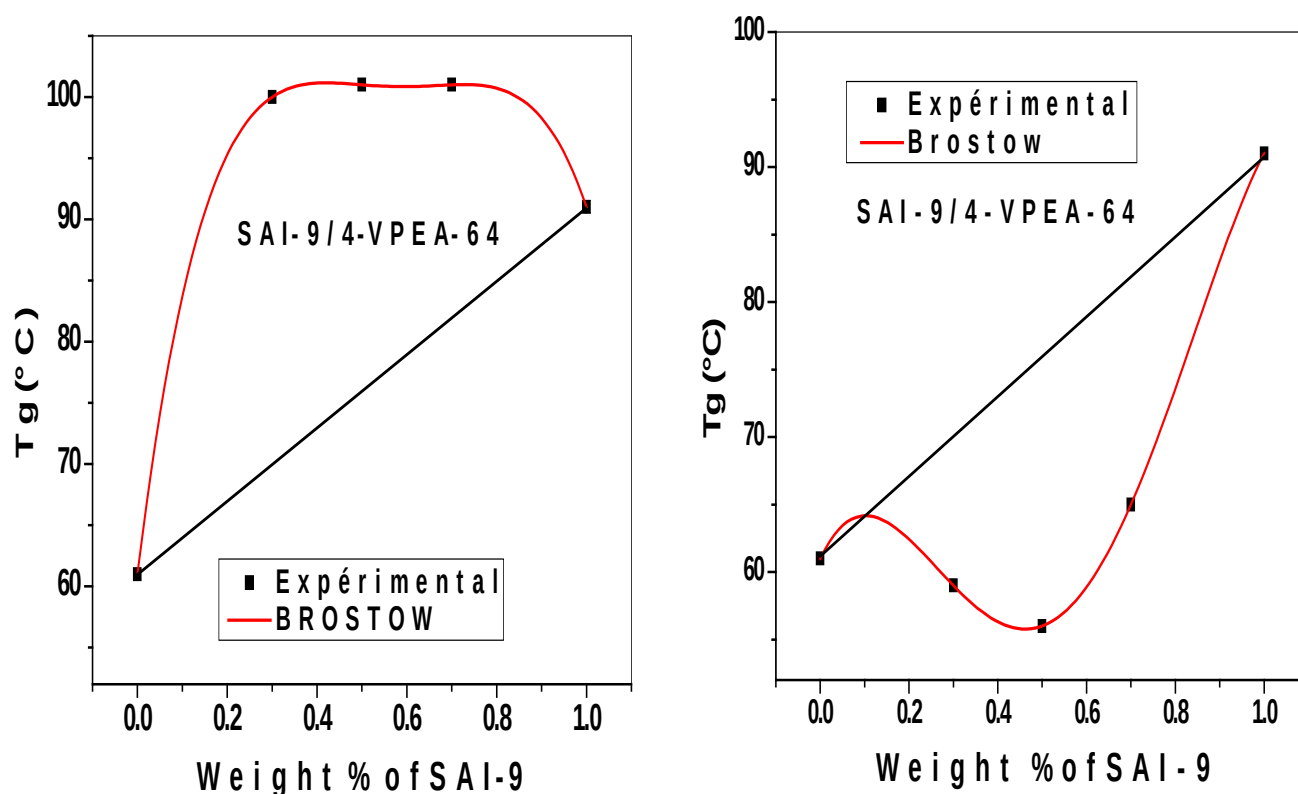


Figure III-3-2: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du SAI-9.

III-3-2 Système SAI-9/4-VPEA-44:

En passant du 4-VPEA-64 au 4-VPEA-44 contenant 56% en co-monomère EA, nous constatons aussi sur les thermogrammes en (**figure III-3-3**) l'apparition de deux températures de transition vitreuses.

La première Tg est supérieure à la Tg du SAI-9, tandis que la deuxième est inférieure à celle du (4-VPEA-44) pour toutes les compositions. Notons que cette dernière est plus proche de celle du (4-VPEA-44) pour le mélange (50/50).

De même que précédemment l'observation d'un complexe interpolymère est mise en évidence pour les mélanges contenant un excès en copolymère acide. L'observation d'une transition large et d'intensité modérée est cependant observée avec le mélange contenant 50% d'acide SAI-9 comparée au mélange précédent (figure III-3-3).

L'atténuation de cette dernière en présence d'une faible quantité en SAI-9 (cas du mélange 30/70) peut traduire la formation de complexe inter polymère, de structure différente, présente plutôt sous forme de boucle comme schématisée ci-dessous (**schéma III-3-1**) en accord avec les observations qualitatives en solution dans le chloroforme.

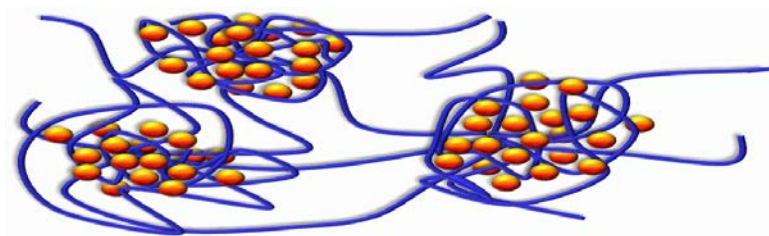


Schéma III-3-1 : structure de la forme boucle d'un complexe interpolymères

Nous constatons que la formation de complexe interpolymère diminue avec la diminution de la composition en SAI-9 **figure (III-3-3)**.

Le tableau (**III-3-3**) regroupe les valeurs des Tgs du SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélanges de différentes compositions.

Tableau (III-3-3) : Températures de transition vitreuses du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différentes compositions.

SYSTEME	RAPPORTS	Tg (°C)	
SAI-9/4-VPEA-44	100/0	91	-
	70/30	13	99
	50/50	21	97
	30/70	16	83
	0/100	23	-

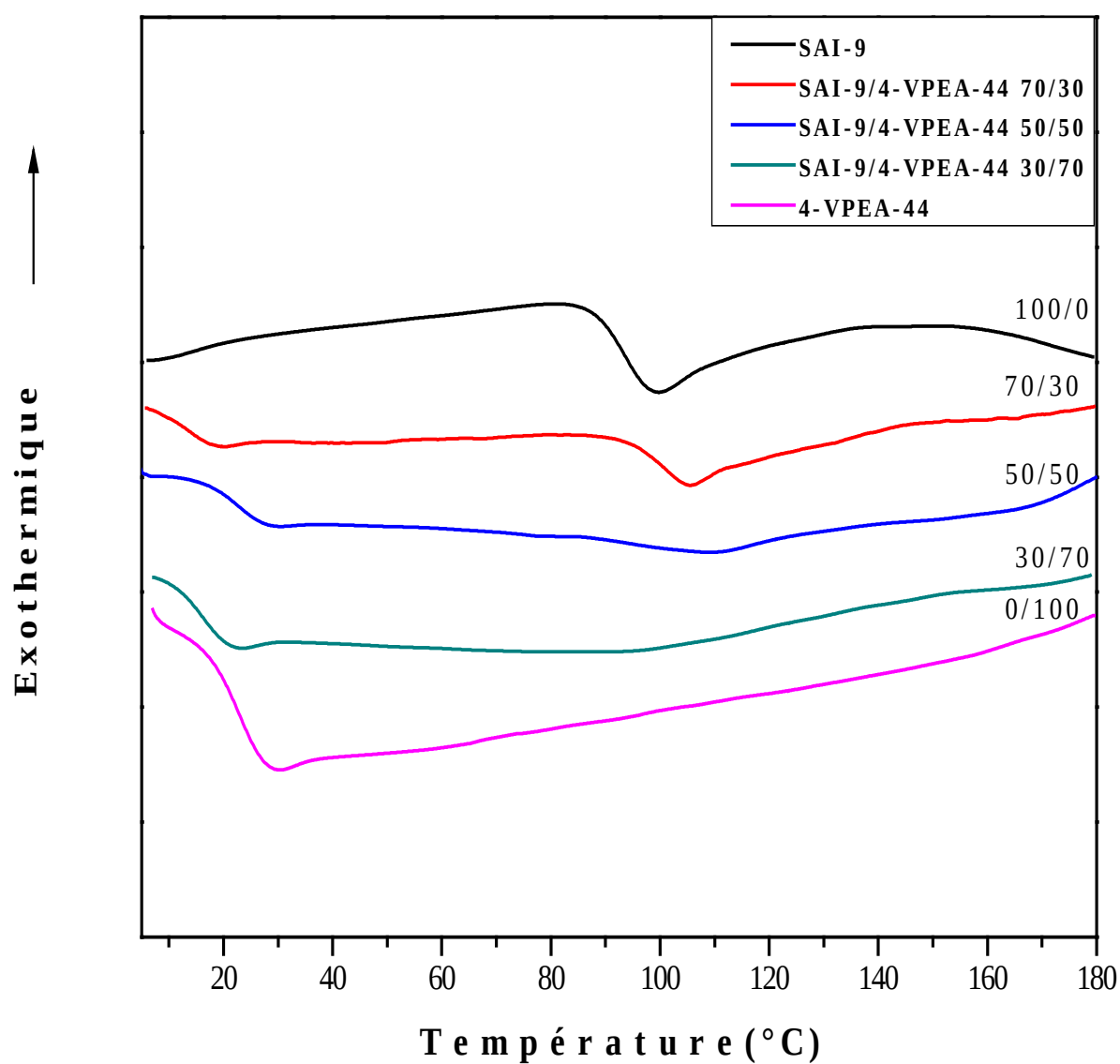


Figure (III-3-3) : Thermogrammes de DSC du mélange SAI-9/4-VPEA-44 de différents rapports préparés à partir du THF.

La **figure III-3-4** et le **Tableau III-3-4** illustrent les comportements Tg-composition, les valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-44 et la corrélation avec cette approche théorique pour le système SAI-9/4-VPEA-44.

Tableau (III-3-4) : valeurs des paramètres de Brostow du système SAI-9/4-VPEA-64.

	a_0	a_1	a_2
SAI-9/4-VPEA-44			
	158	-75	-5.35

La valeur positive de a_0 et la faible valeur de a_2 confirment la formation de complexe inter polymères de comportement moins complexe. La valeur $a_1 = -75$ positionne le maximum d'interaction en présence d'un excès en copolymère SAI-9

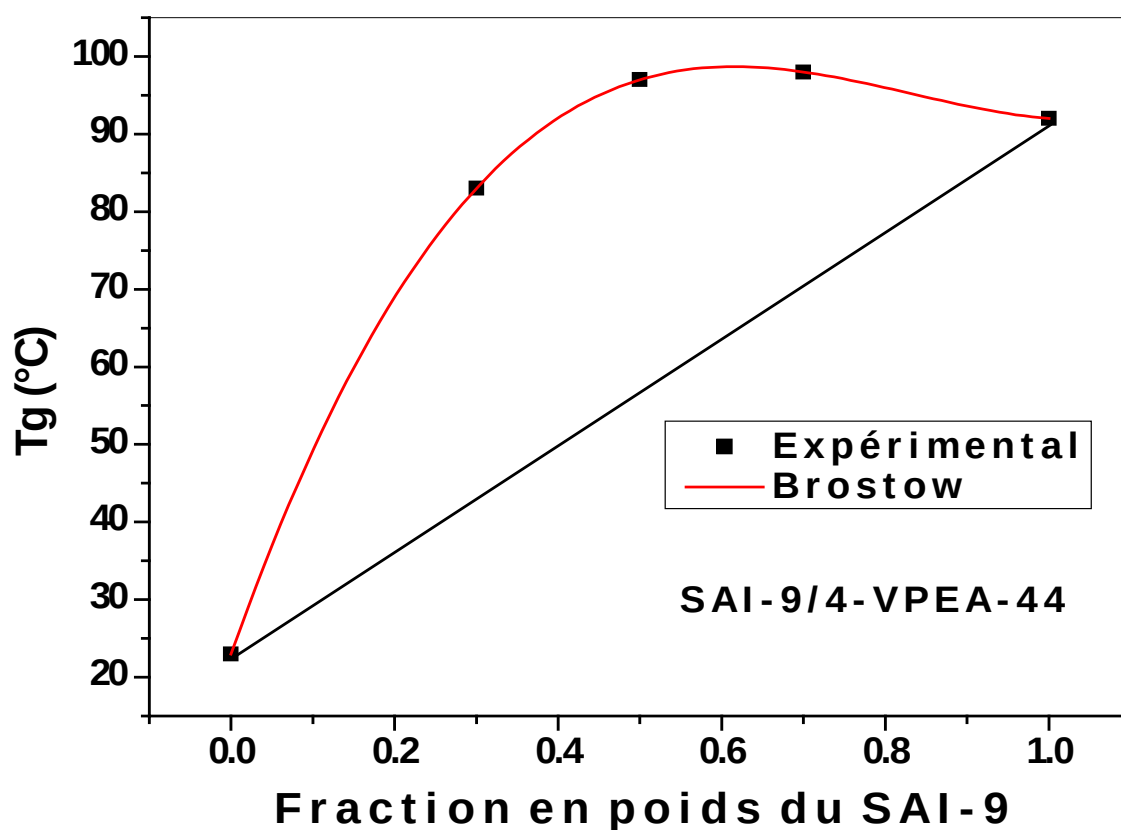


Figure III-3-4 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du SAI-9.

ETUDE CINETIQUE

III-4- Etude Cinétique

Une étude cinétique de dégradation thermique des copolymères et de leurs mélanges de différents rapports a été menée utilisant les approches théoriques de **Tang et al. [10]** et **Flyn, Wall et Ozawa [11]**. Les **figures III-4-1-III-4-2** et **II-4-3** illustrent les thermogrammes ATG et les dérivées premières à différentes vitesses de chauffe du SAI-9, du 4-VPEA-44 et à titre illustratif du mélange 30/70.

Les résultats obtenus confirment la stabilité thermique des différents copolymères et de leurs mélanges avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

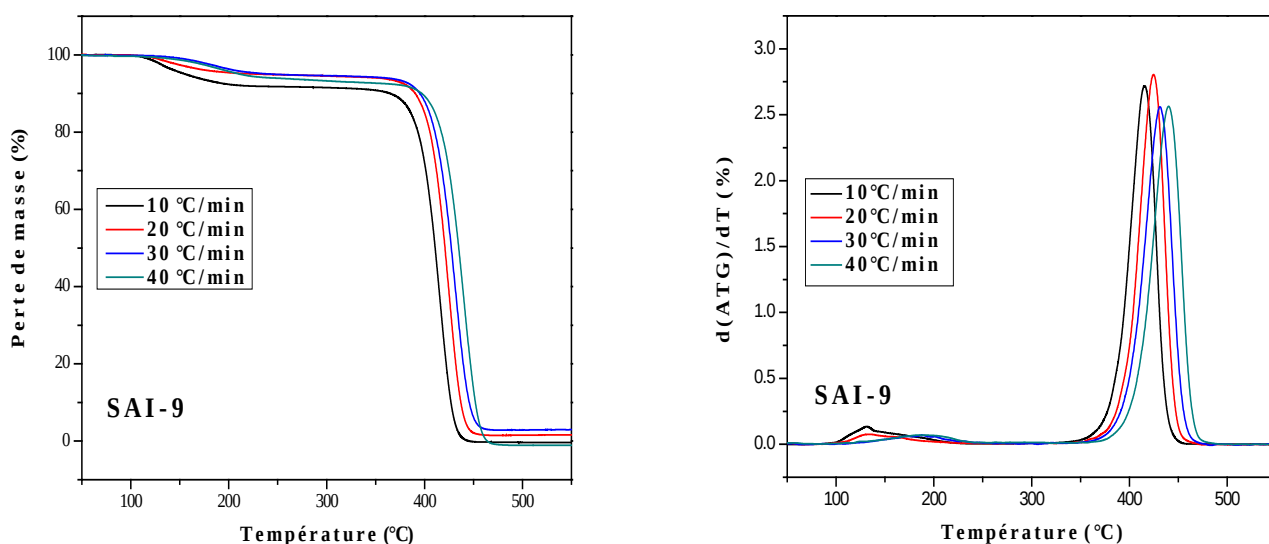


Figure III-4-1: Thermogrammes ATG et d(TG) du SAI-9 dans le THF aux différentes vitesses de chauffe.

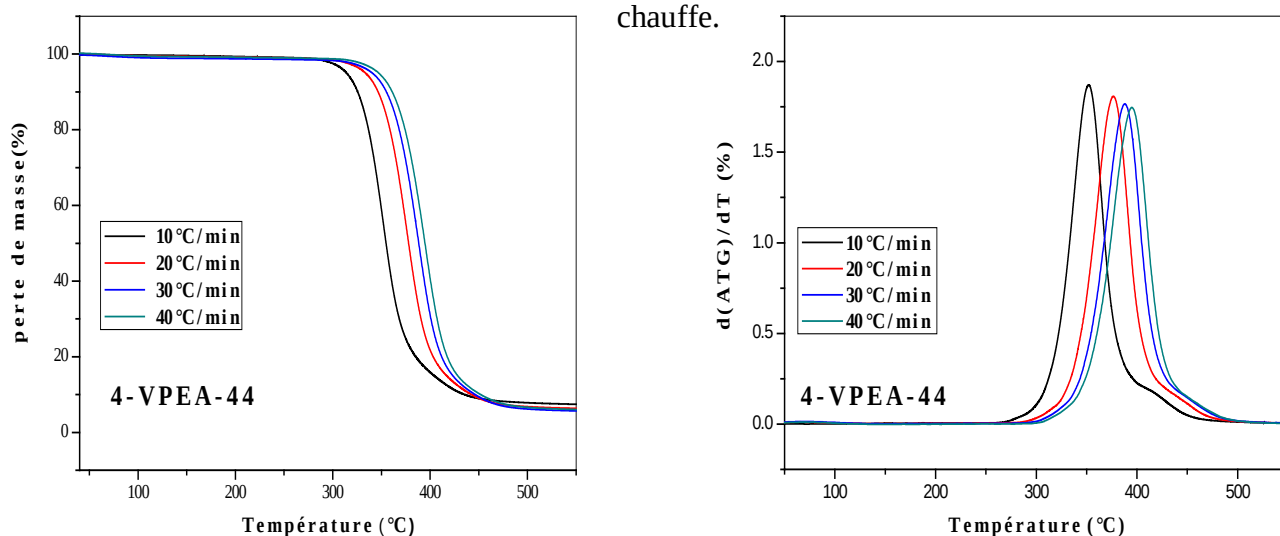


Figure III-4-2: Thermogrammes ATG et d(ATG) du 4-VPEA-44 dans le THF aux différentes vitesses de chauffe.

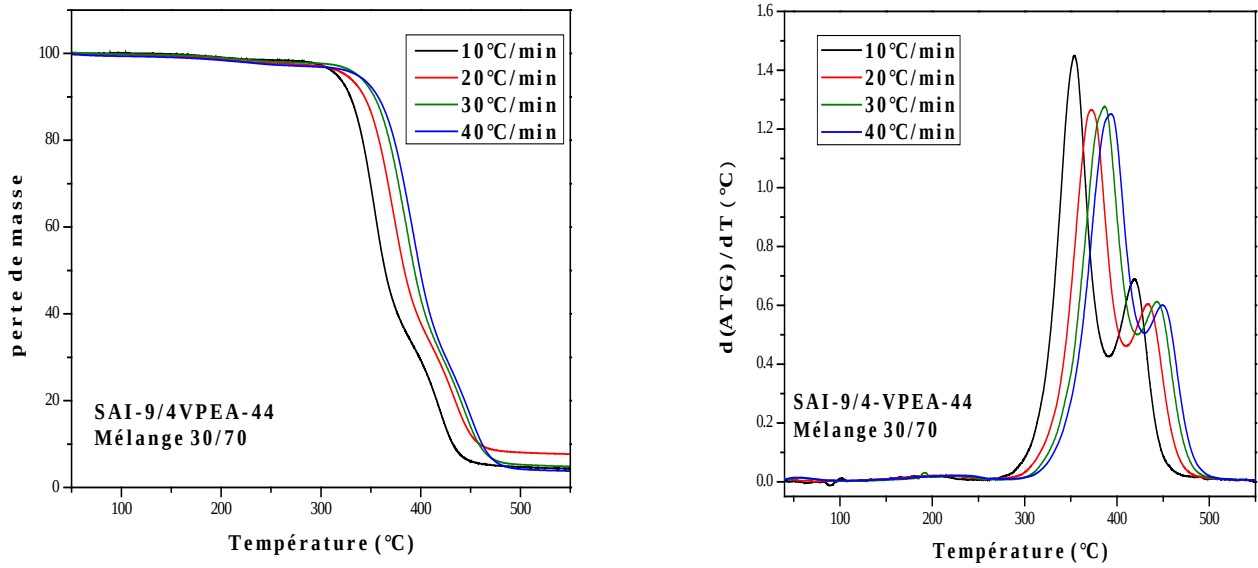


Figure III-4-3: Thermogrammes ATG et d(ATG) du SAI-9/4-VPEA-44 (Mélange 30/70) de différentes vitesses de chauffe.

III-4-1 Méthode de Tang et al :

Dans la première étape de cette étude, nous avons utilisé l'approximation proposée par Tang et al. [10], donnée par l'équation suivante et avons calculé les énergies d'activation du système SAI9/4-VPEA44 :

$$\ln(\beta/T^{1.894661}) = \ln(AE_\alpha/R) - \ln g(\alpha) + 3.63504095 - 1.894661 \ln E_\alpha - 1.00145033 (E_\alpha/RT) \quad (1)$$

La Figure III-4-4 illustre les tracés $\ln(\beta/T^{1.894661})$ en fonction de $1/T$ des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélanges en fonction de la conversion (α), déterminés utilisant cette approche.

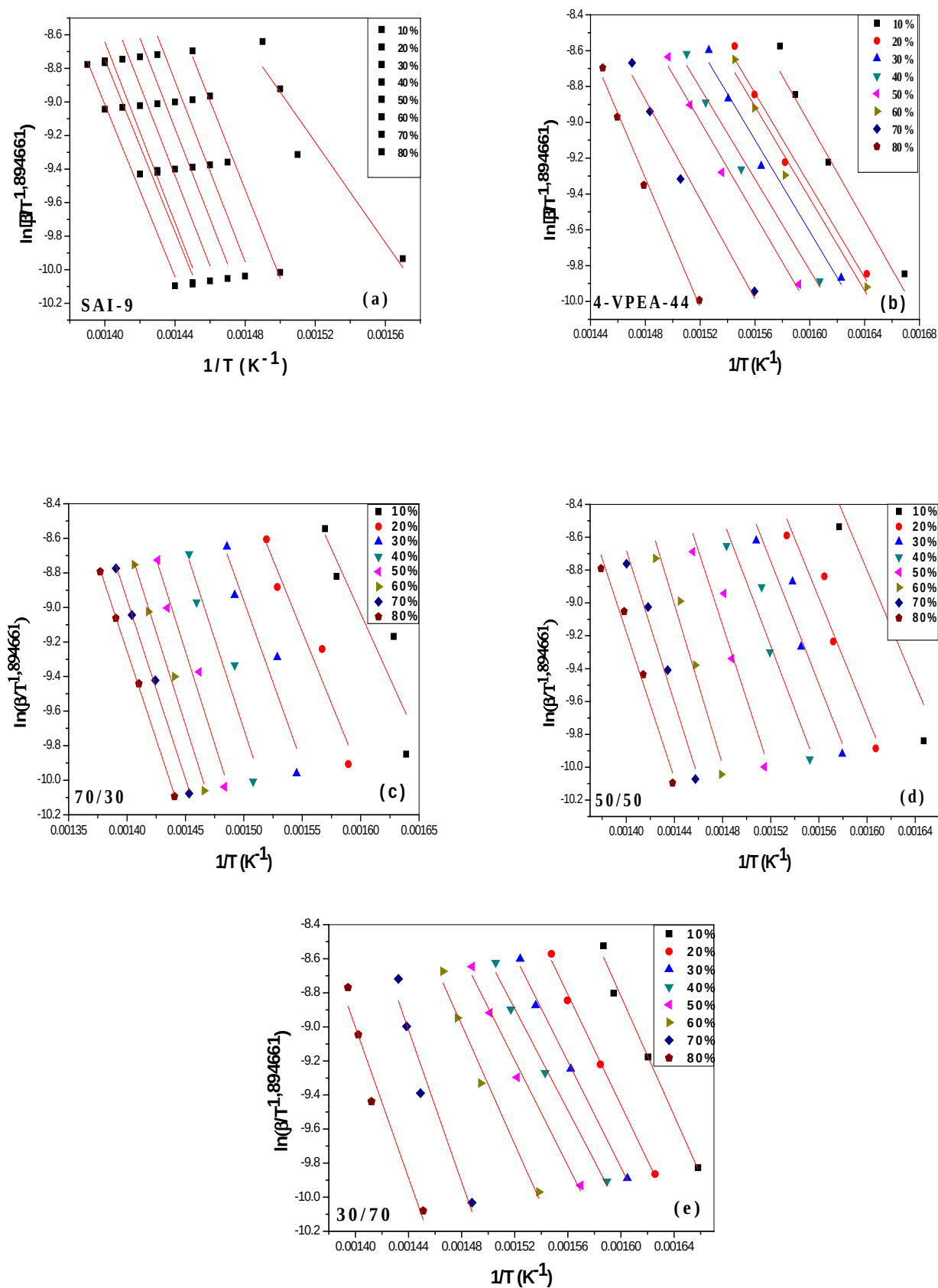


Figure III-4-4 : $\ln(\beta T^{1.894661})$ en fonction de $1/T$ des copolymères SAI-9, 4-VPEA-x et de leurs mélanges en fonction de la conversion (α), déterminés utilisant l'approche de Tang et al.

La **Figure III-4-5** regroupe les tracés des énergies d'activation apparentes E_a à partir du tracé du $\ln(\beta/T^{1,894661})$ en fonction de la conversion α des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélanges de différents rapports en fonction de la conversion, α déterminées utilisant l'approche de Tang et al.

Les valeurs des énergies d'activation E_a du SAI-9 sont plus grandes que celles des deux autres copolymères (4-VPEA-44) indiquant une meilleure stabilité thermique du SAI-9 par rapport à ce dernier. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par ATG.

En effet l'énergie d'activation du SAI-9 augmente dans le premier intervalle de α , entre 0 et 30 et atteint un plateau à partir de cette conversion. De la même manière, les E_a des 4-VPEA-44 augmentent entre 0 et 30, diminuent légèrement entre 10 et 40, puis augmentent légèrement entre 40 et 80 et d'une manière significative au-delà.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs des énergies d'activation des mélanges obtenues par cette méthode sont comprises entre celles des deux copolymères (SAI-9 et 4-VPEA-44) dans l'intervalle de $\alpha=20$ à 80%.

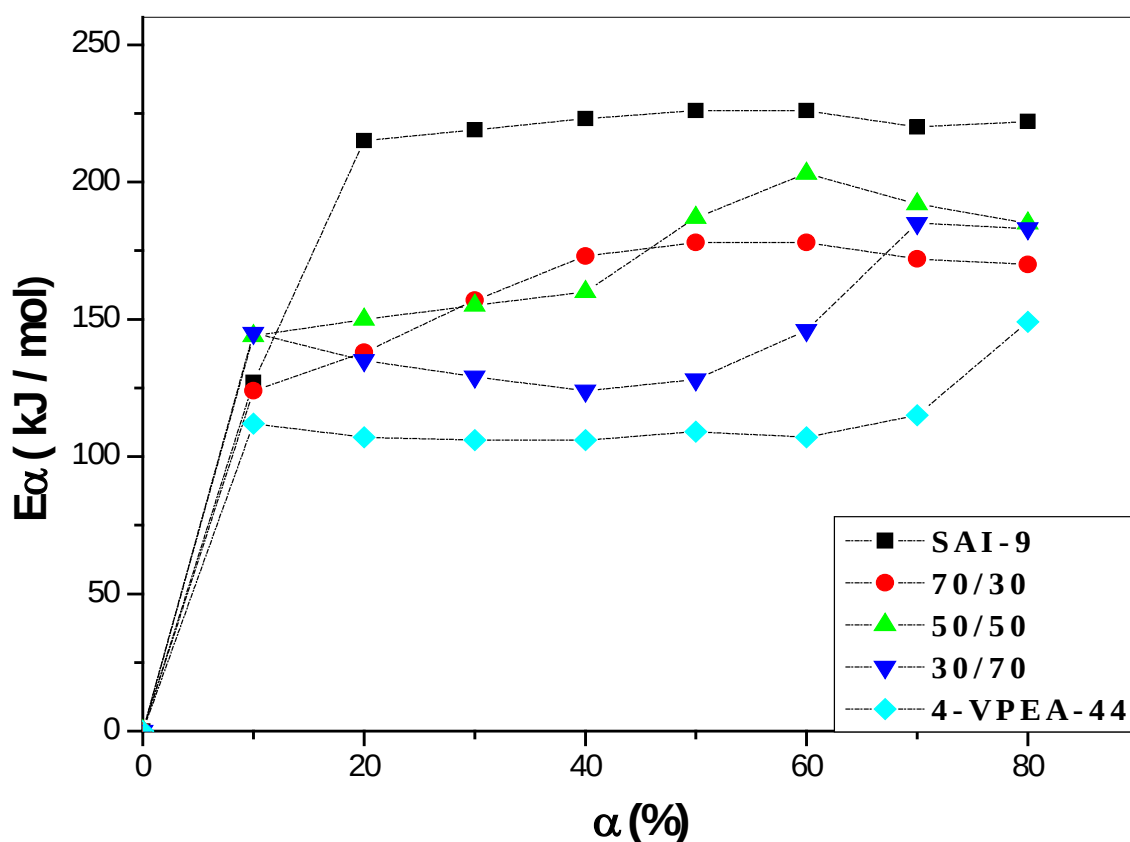


Figure III-4-5 : Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélanges en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.

Mélange 70/30 :

Bien que ce mélange se comporte pratiquement de la même manière que le copolymère SAI-9 pour α inférieur à 10%, le mécanisme de dégradation de ce dernier diffère cependant de ceux des constituants purs au-delà de cette valeur. En effet, comme illustré en **Figure III-4-6**, les valeurs de E_α de ce mélange augmentent entre $\alpha=10$ à 50 %, se stabilisent entre 40 et 60% mais restent inférieures à la moyenne arithmétique de celles des deux constituants purs puis diminuent progressivement à partir de cette dernière valeur.

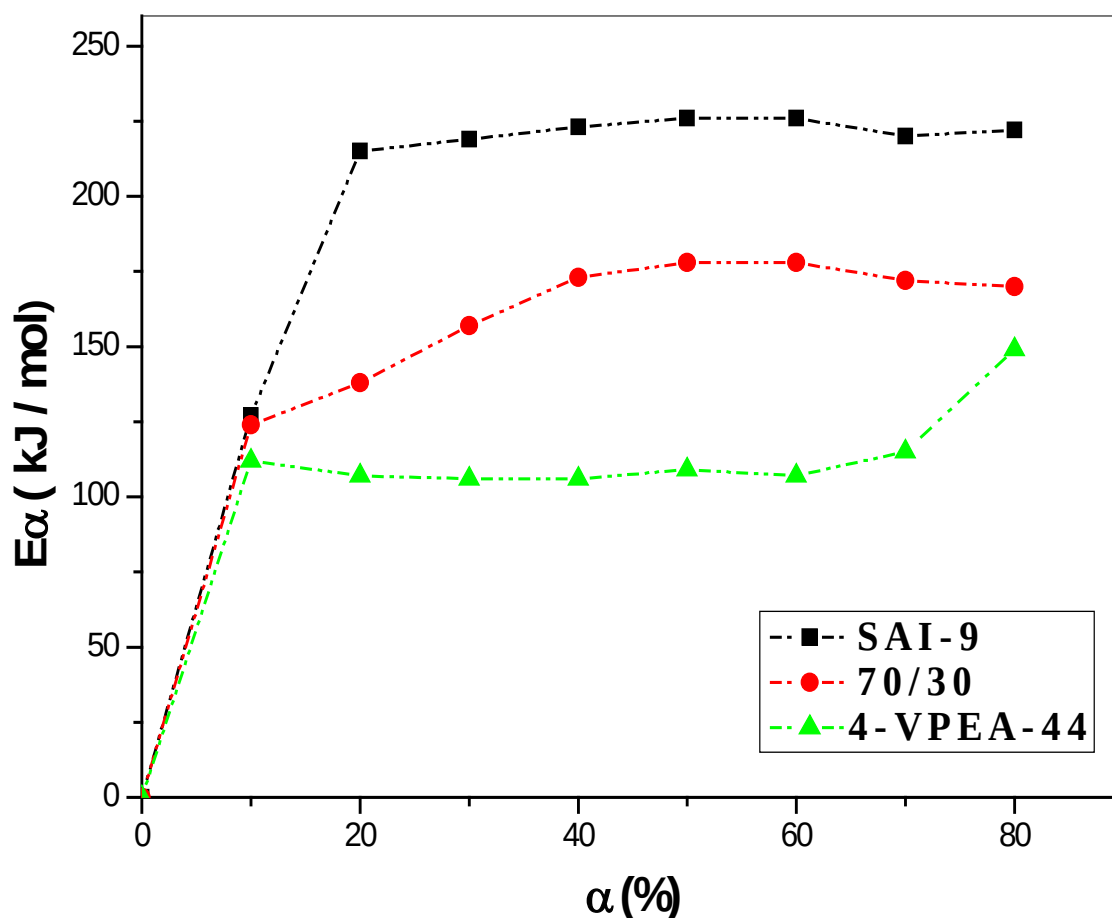


Figure III-4-6 : variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leur mélange (70/30) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.

Mélange 50/50 :

Comme pour le mélange précédent 70/30, un comportement thermique différent de ceux des constituants purs est également observé avec ce mélange (50/50). Quatre étapes sont enregistrées en **Figure III-4-7**.

- L'énergie d'activation apparente de ce mélange, déterminée à $\alpha=10$, est intermédiaire à celles des deux constituants purs.
- Ces énergies d'activation apparentes, intermédiaires entre celles des constituants purs, augmentent d'une manière plus importante pour α compris entre 40 et 70 % et sont supérieures à leurs moyennes arithmétiques.
- Les E_a de ce mélange diminuent progressivement à partir de $\alpha = 60\%$.

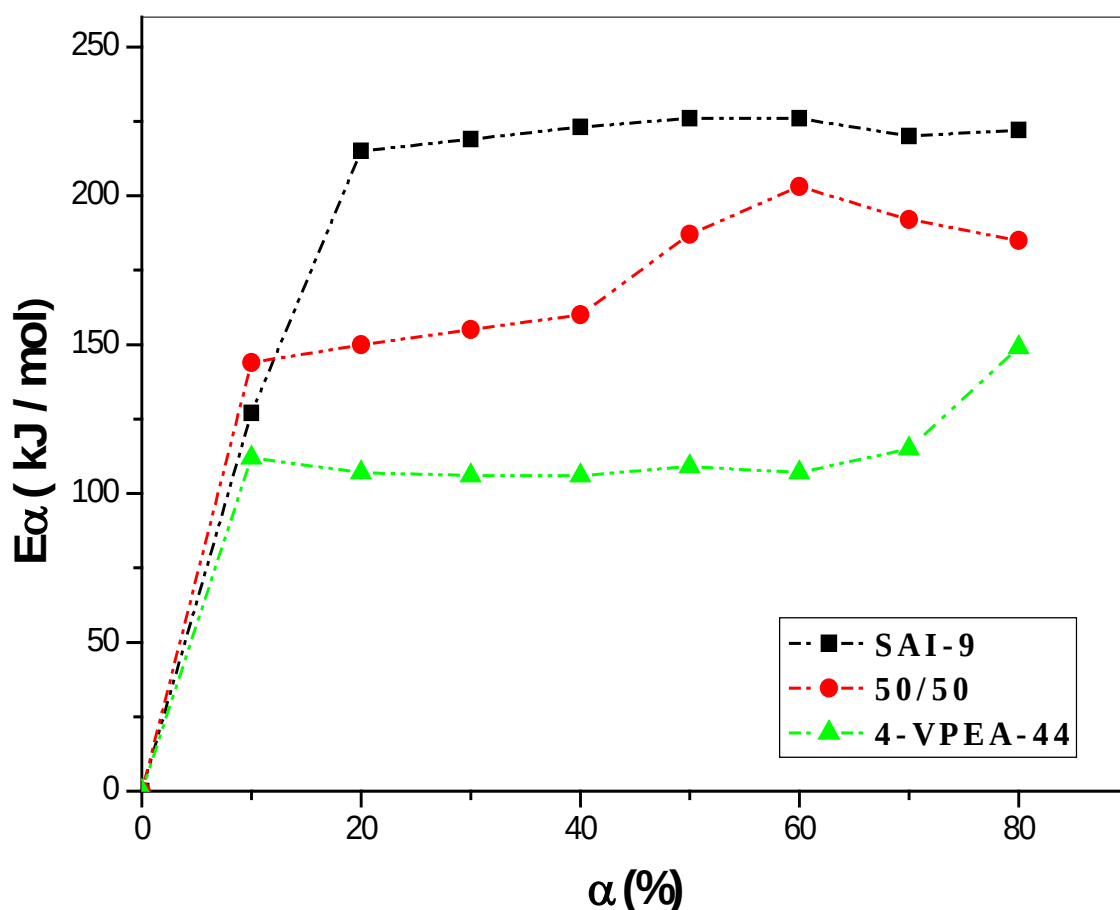


Figure III-4-7: Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leurs mélange (50/50) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.

Mélange 30/70 :

Ce mélange, d'un mécanisme de dégradation pratiquement similaire à celui du constituant majoritaire en l'occurrence le 4-VPEA-44, est moins stable que les deux précédents mélanges, comme le confirment en **Figure III-4-8**. Les E_a , sont inférieures à la moyenne arithmétique des constituants purs.

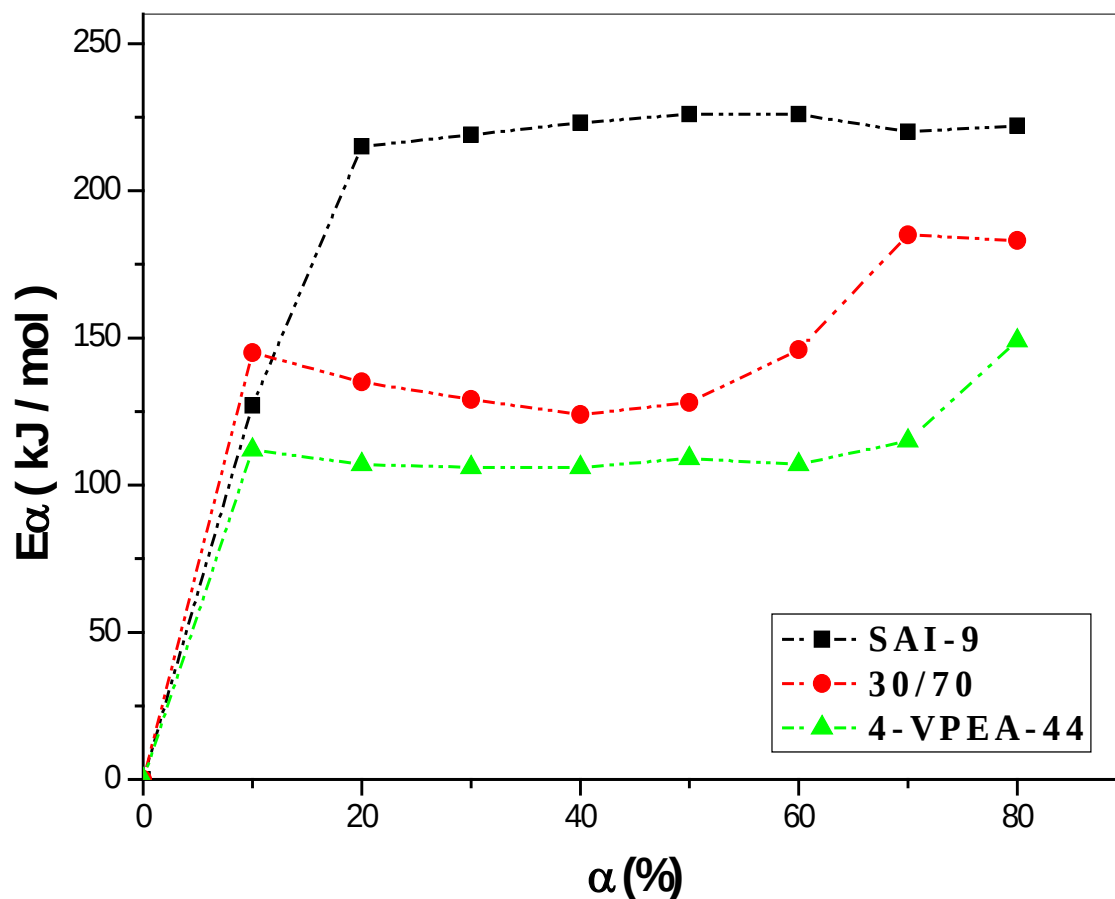


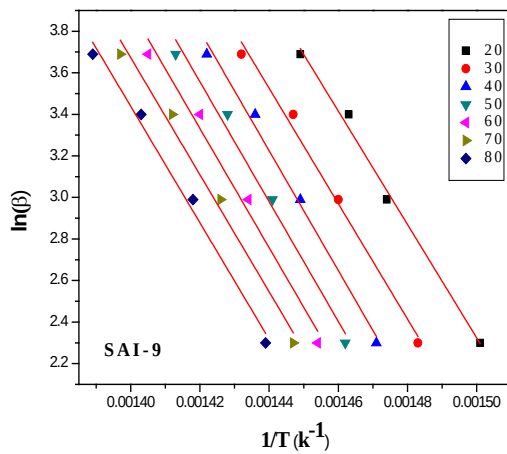
Figure III-4-8 : Variation des énergies d'activation apparentes des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et de leur mélange (30/70) en fonction de la conversion α , selon la méthode de Tang et al.

III-4-2 Méthode d'Ozawa :

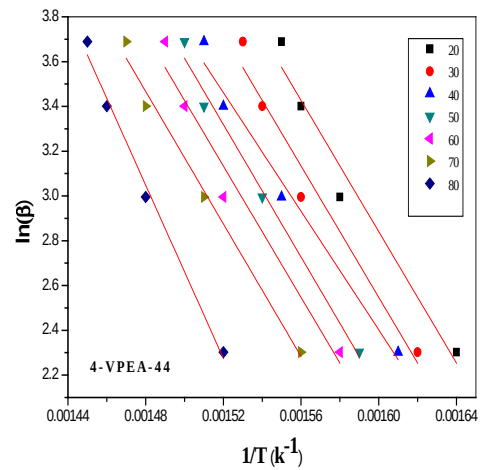
Nous avons également estimé dans une deuxième étape les énergies d'activation apparentes, utilisant une autre approche : celle d'Ozawa et al[11], à partir du tracé de $\ln\beta$ en fonction de $1/T$ à des taux de conversions variant de 20 à 80 %. Cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (2)$$

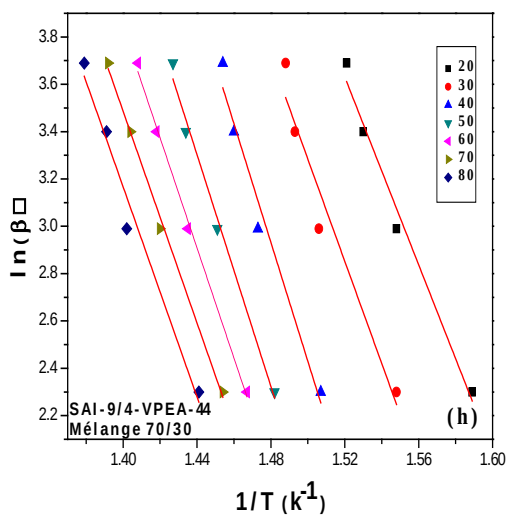
Les figures III-4-9 : f, g, h, i et j montrent quelques tracés de $\ln\beta$ en fonction de $1/T$ du SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges (70/30, 50/50 et 30/70).



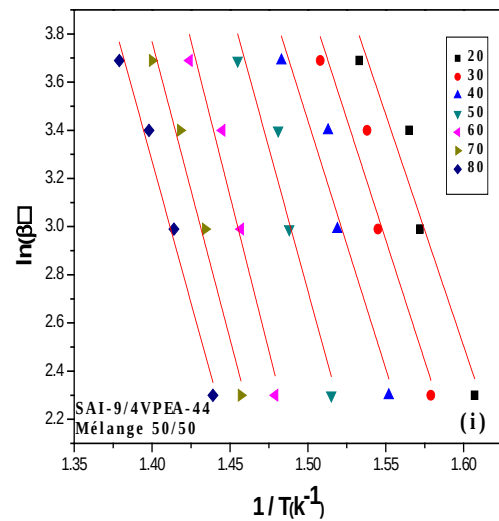
(f)



(g)



(h)



(i)

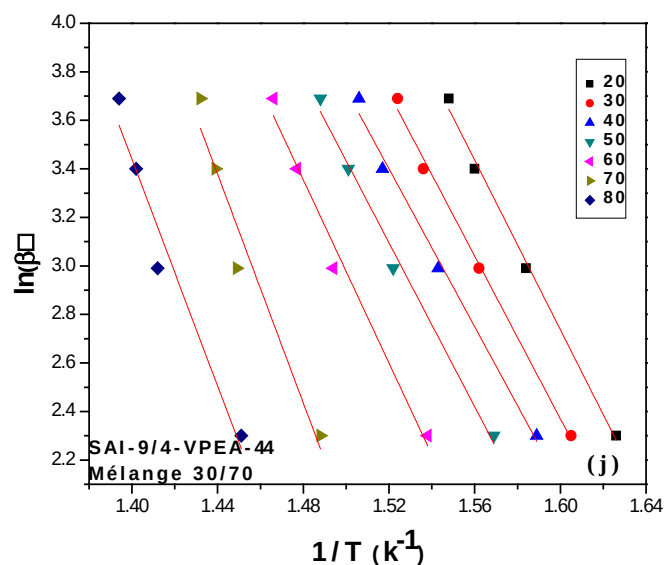


Figure III-4-9: Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de $1/T$ des copolymères SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges.

Les carrés des coefficients de corrélation de linéarité (R^2) des calculs des énergies d'activation sont supérieurs à 0,95

Les **tableaux III-4-1** et **III-4-2** regroupent les valeurs des énergies d'activation apparentes des copolymères purs et de leurs mélanges (SAI-9/4-VPEA-44) de différents rapports à des taux de conversion $\alpha = 0,2 \dots 0,8$.

Tableau III-4-1: Energies d'activation apparentes des copolymères SAI-9 et 4VPEA-44 à différents α .

Copolymères	α (taux de conversion) %	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)
SAI-9	20	0.997	216
	30	0.996	219
	40	0.996	228
	50	0.994	228
	60	0.992	227
	70	0.992	223
	80	0.995	221
4-VPEA-44	20	0.952	116
	30	0.952	116
	40	0.976	105
	50	0.985	117
	60	0.952	116
	70	0.985	116
	80	0.988	152

Tableau III-4-2 : Energies d'activation apparentes du mélange SAI-9/4VPEA-44 de différents rapports.

Mélanges	α (taux de conversion)%	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)
SAI-9/4-VPEA-44 Mélange 70/30	20	0.975	142
	30	0.960	160
	40	0.968	177
	50	0.984	179
	60	0.996	179
	70	0.999	176
	80	0.999	172
SAI-9/4-VPEA-44 Mélange 50/50	20	0.968	152
	30	0.971	159
	40	0.967	163
	50	0.969	187
	60	0.981	203
	70	0.991	195
	80	0.991	186
SAI-9/4-VPEA-44 Mélange 30/70	20	0.990	132
	30	0.999	139
	40	0.990	132
	50	0.990	132
	60	0.973	149
	70	0.983	178
	80	0.983	178

α : taux de conversion (%)

E_a : énergie d'activation (kJ.mol⁻¹) .

R : coefficient de corrélation.

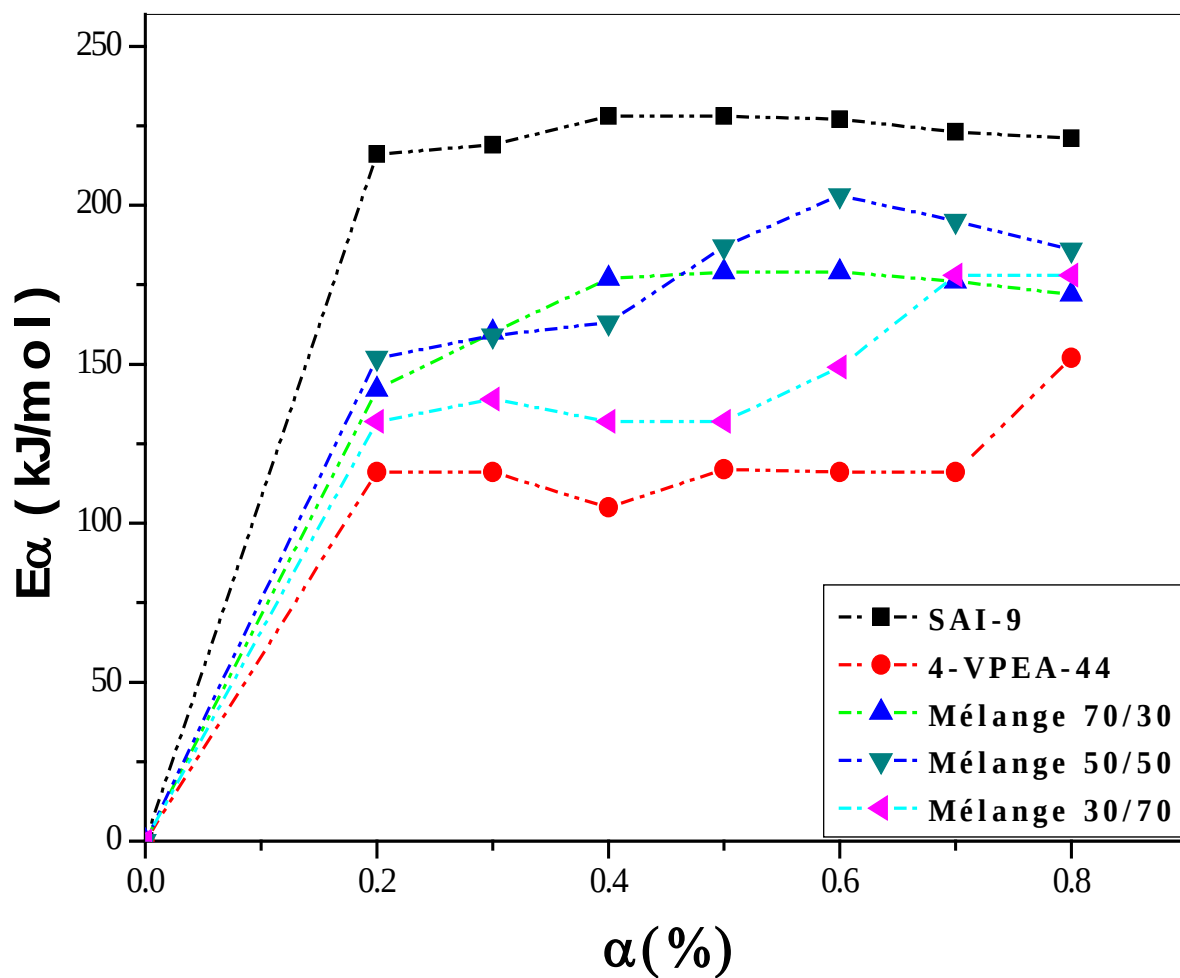


Figure III-4-10 : Variation de l'énergie d'activation (E_α) en fonction de ($\alpha = 20$ à 80%) du SAI-9, 4VPEA-44 et de leurs mélanges SAI-9/4VPEA-44 de différents rapports, selon la méthode d'Ozawa.

Le tracé des E_α du SAI-9, du 4-VPEA-44 et de leurs mélanges de différents rapports en fonction de α , illustrés en **Figure III-4-10**, estimées par cette approche, confirme un comportement thermique et des mécanismes de dégradation similaires.

**ETUDE PAR
SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE (FTIR)**

III-5 Spectroscopie FTIR :

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique largement utilisée pour mettre en évidence les interactions spécifiques présentes au sein des polymères et de leurs mélanges qualitativement et quantitativement

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions spécifiques présentes au sein des mélanges SAI-x/4-VPEA-y qualitativement dans certains domaines d'intérêt et quantitativement dans le domaine particulier $1650\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$.

La présence de ces interactions sera examinée à partir des perturbations que subiraient certaines bandes caractéristiques de ces copolymères au sein des mélanges, mises en évidence par l'apparition de nouvelles bandes, leur élargissement ou déplacement, etc..).

A partir des structures chimiques de ces copolymères SAI-x et 4-VPEA-y, nous illustrons ci-dessous certaines interactions spécifiques susceptibles de se développer au sein de ces derniers ou leurs mélanges.

III-5-1 Les copolymères :

a- Copolymères SAI-x :

Le co motif Acide itaconique (AI) au sein des copolymères poly(styrène-co-acide itaconique) à 9 et 17% en (AI), possède deux groupements COOH. Bien que d'un point de vue fonction chimique, les deux groupements carboxyliques soient identiques, une différence essentielle les distingue. Celle-ci réside dans la position de chacun des COOH par rapport à la chaîne du copolymère SAI, l'une est appelée méthacrylique et la seconde itaconique (**Schéma III-5-1**). La présence de ces groupements carboxyliques, différents par leurs positions vis-à-vis de la chaîne macromoléculaire permet de prédire a priori la possibilité de former trois types de structures dimériques cycliques **Schéma III-5-2**.

Les bandes caractéristiques du motif AI des copolymères styrene-acide itaconique de structure ci-dessous considérées dans cette étude sont :

Deux bandes localisées à 1707 cm^{-1} et 1741 cm^{-1} dans le domaine $1780\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation du groupement carbonyle des acides carboxyliques.

- La première caractérise les différentes formes dimériques susceptibles de se produire comme représentées par le **schéma III-5-2**.

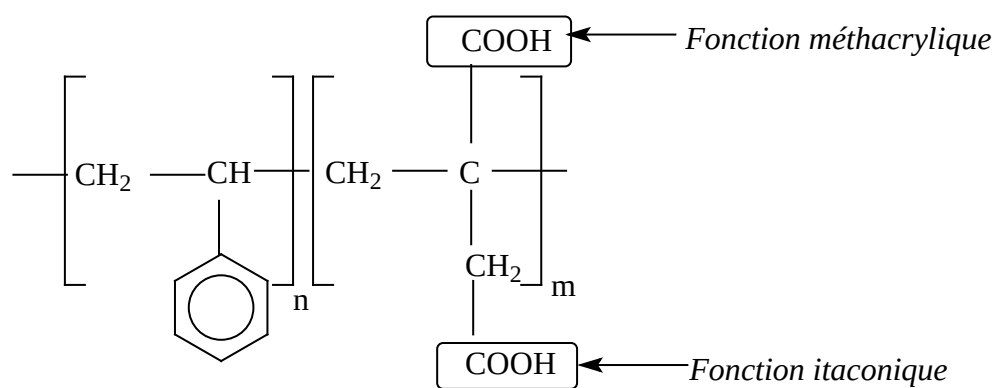
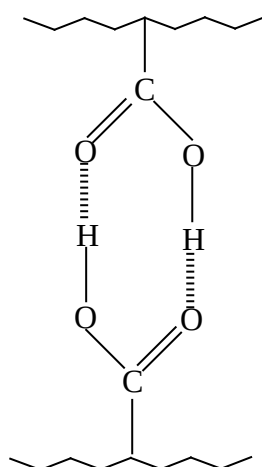
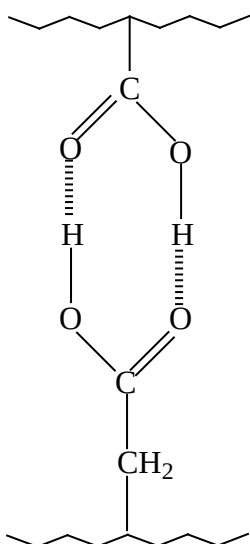


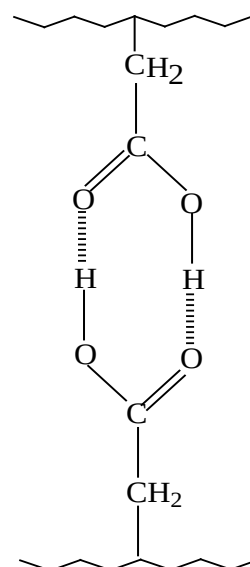
Schéma III-5-1 : Structure du copolymère SAI.



COOH méthacrylique – COOH méthacrylique



COOH méthacrylique- COOH itaconique



COOH itaconique- COOH itaconique

Schéma III-5-2 : Les différents modes d'autoassociations au sein des copolymères SAI.

-La seconde à 1741 cm^{-1} est caractéristique des groupements carbonyles des acides carboxyliques libres

Une bande satellite observée dans le domaine des hydroxyles aux alentours de 2630 cm^{-1} caractérise les groupements carboxyliques dimériques.

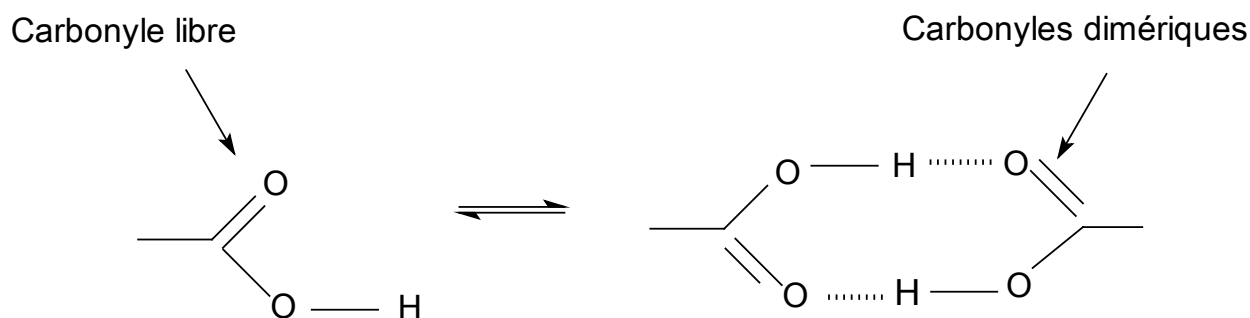
b- Copolymères 4-VPEA-y

Une bande intense relative au motif acrylate d'éthyle d'un maximum à 1730 cm^{-1} (C=O) est observée dans le même domaine $1780\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ que celles enregistrées avec les SAI-x. Le motif 4-vinylpyridine de ces copolymères est mis en évidence par les bandes centrées à 1598 cm^{-1} (4-VP), 1415 cm^{-1} et 993 cm^{-1} (4-VP).

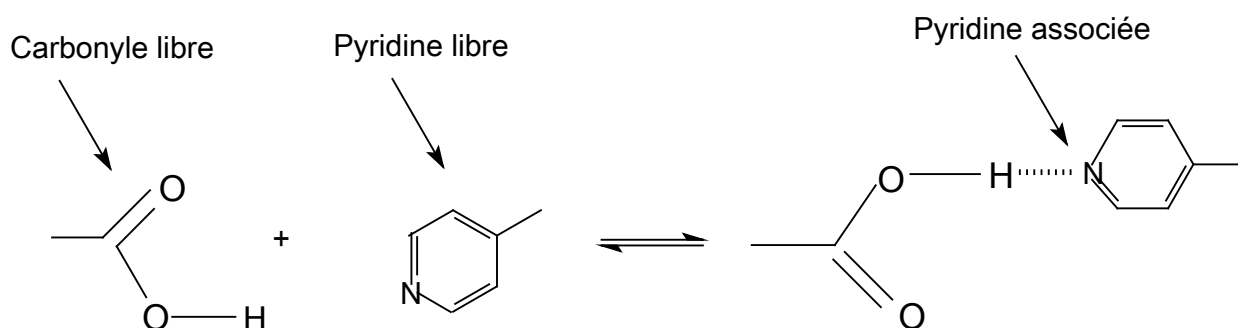
III-5-2 Etude des interactions au sein des mélanges SAI-x/4-VPEA-y :

Mélanger le poly(styrene-co-acide itaconique) avec le poly(4-vinylpyridine -co- acrylate d'éthyle) peut donner lieu à plusieurs types d'interactions telles que acide carboxylique-pyridine et acide carboxylique-ester schématisées ci-dessous et affecter celles relatives aux copolymères purs.

Equilibre 1 : Les autoassociations acide-acide développées au sein du copolymère SAI-x.



Equilibre 2 : Les interassociations de type liaisons hydrogène acide-pyridine qui seraient à l'origine de la miscibilité des mélanges SAI-x/4-VPEA-y.



Interaction ionique : Les interactions de type ionique entre la pyridine libre et carbonyle libre, développées au sein du mélange SAI-x/4-VPEA-y.

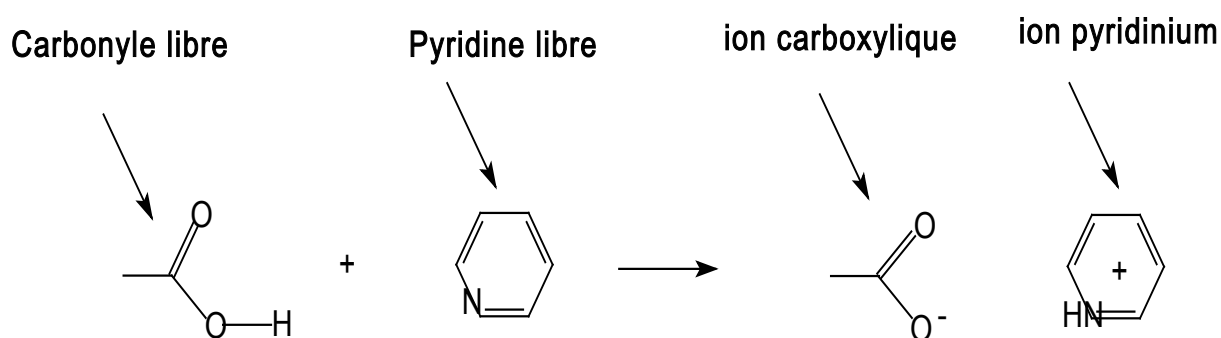


Schéma III-5-3 : Formation des ions pyridine.

La **figure (III-5-1)** illustre à titre d'exemple les spectres FTIR du SAI-17, 4-VPEA-44 et de leur mélange de rapport 80/20 dans le domaine des carbonyles et de la pyridine (1780cm^{-1} – 1550cm^{-1}).

En effet, ces interactions spécifiques au sein de ces mélanges se sont manifestées par la tendance à la disparition de certaines bandes et l'apparition de nouvelles.

Une redistribution des bandes caractéristiques des groupements propres aux carbonyles dimérique et monomérique est observée avec ces mélanges dans le domaine des carbonyles $1780\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

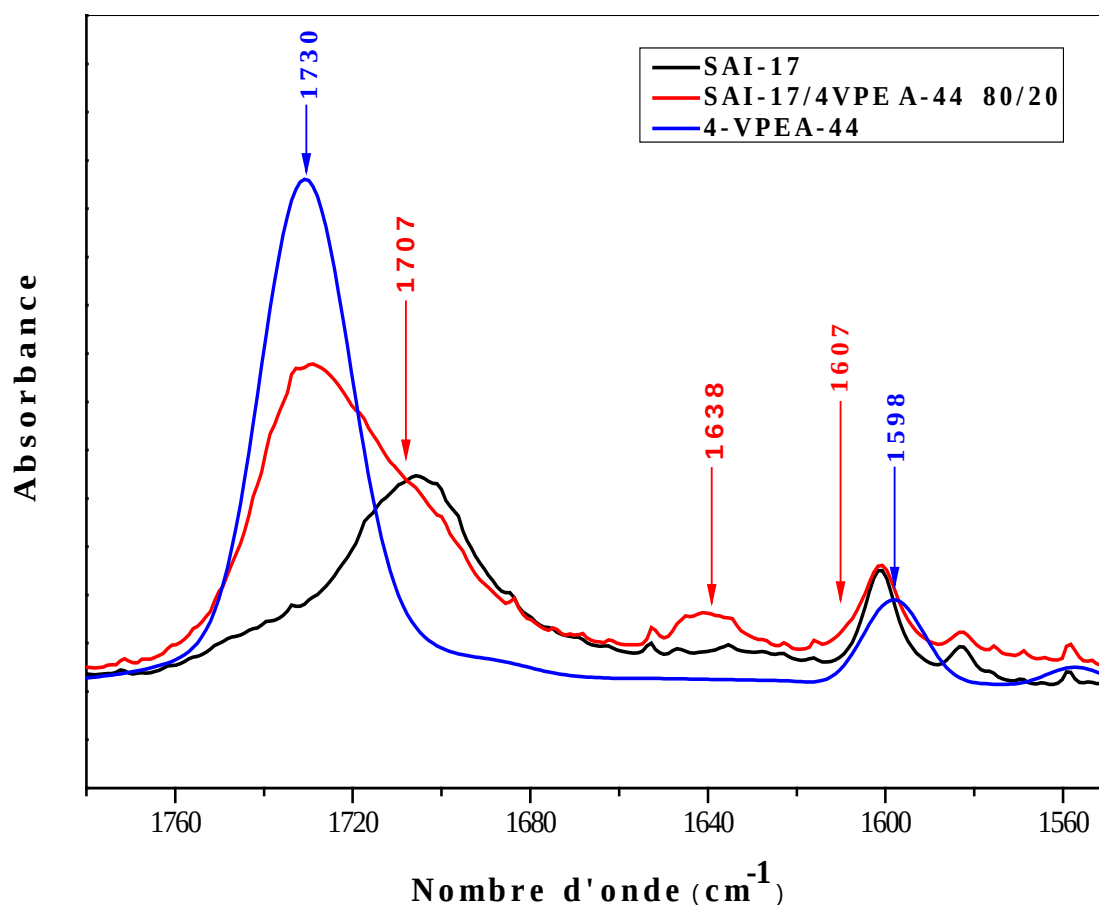


Figure (III-5-1) : Spectre FTIR du SAI-17, 4-VPEA-44 et de leur mélange (80/20) dans le domaine $1780\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$.

La bande due aux interactions au sein de ces mélanges et caractérisant les groupements carbonyles « libérés » [12], se recouvre avec celle du groupement carbonyle du copolymère 4-VPEA.

L'intensité de la bande propre au groupement pyridine libre à 1597 cm^{-1} qui se recouvre avec celle du styrène dans ce domaine ($1650\text{-}1550$) à 1601 cm^{-1} diminue en présence du poly(styrene-co-acide itaconique) SAI-x.

L'apparition d'un épaulement ou pic à 1607 cm^{-1} et d'une nouvelle bande à 1638 cm^{-1} caractérisent les interactions acide carboxylique – pyridine sous forme de lien hydrogène et ion pyridinium respectivement.

Comme illustré par la **figure III-5-2**, le déplacement de la bande satellite [13] à 2630 cm^{-1} , vers les nombres d'ondes les plus bas traduit la dissociation des auto associations inter acides provoquée par les groupements pyridine du 4-VPEA-y.

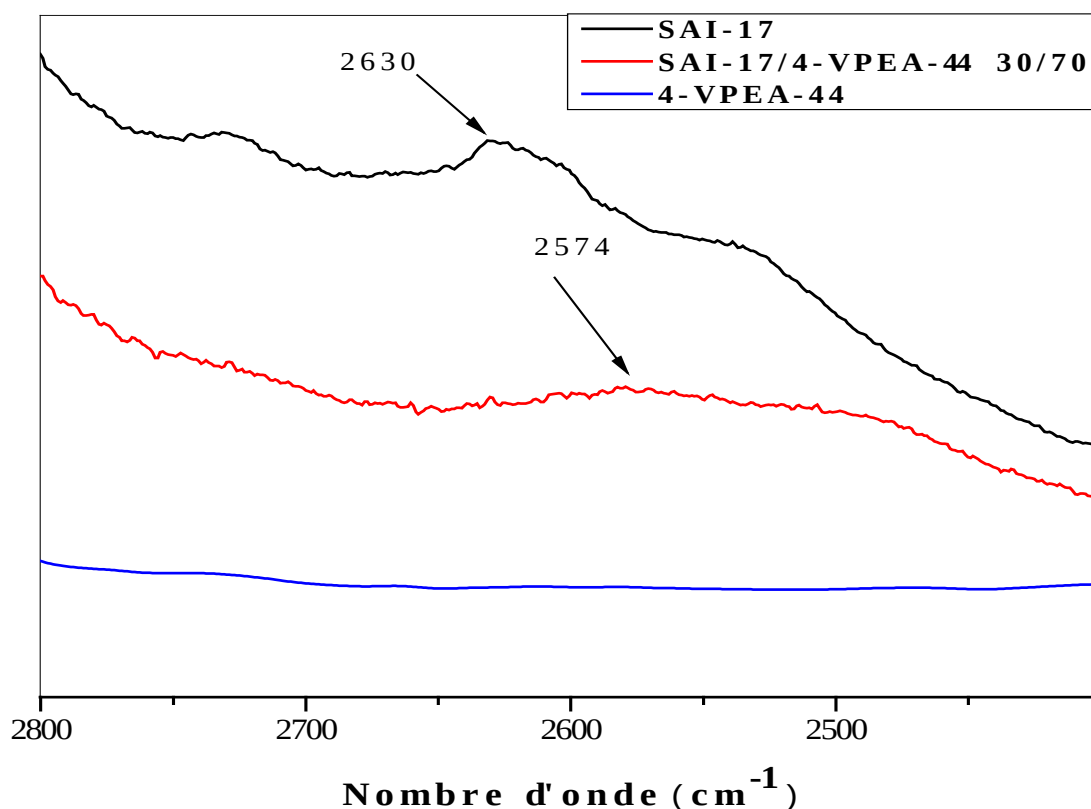


Figure III-5-2 : Spectres FTIR du SAI-17, du 4-VPEA-44 et du système SAI-17/4VPEA-44 (rapport 30/70) dans la région ($2800\text{-}2400$) cm^{-1} .

Dû au recouvrement de la bande du motif styrène avec celle de l'unité 4-vinylpyridine dans le domaine $1650\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ et dans le but de confirmer la nouvelle redistribution de la bande de la pyridine libre observée à 1598 cm^{-1} , nous avons effectué la soustraction de la contribution du motif styrène dans ce domaine. La **figure III-5-3** montre à titre d'exemple les spectres de soustraction du mélange SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports qui confirment bien la

diminution de l'intensité de la bande de la pyridine libre avec l'augmentation de la fraction en copolymère SAI-17, favorisant ainsi l'apparition des bandes de pyridine associée et d'ion pyridinium.

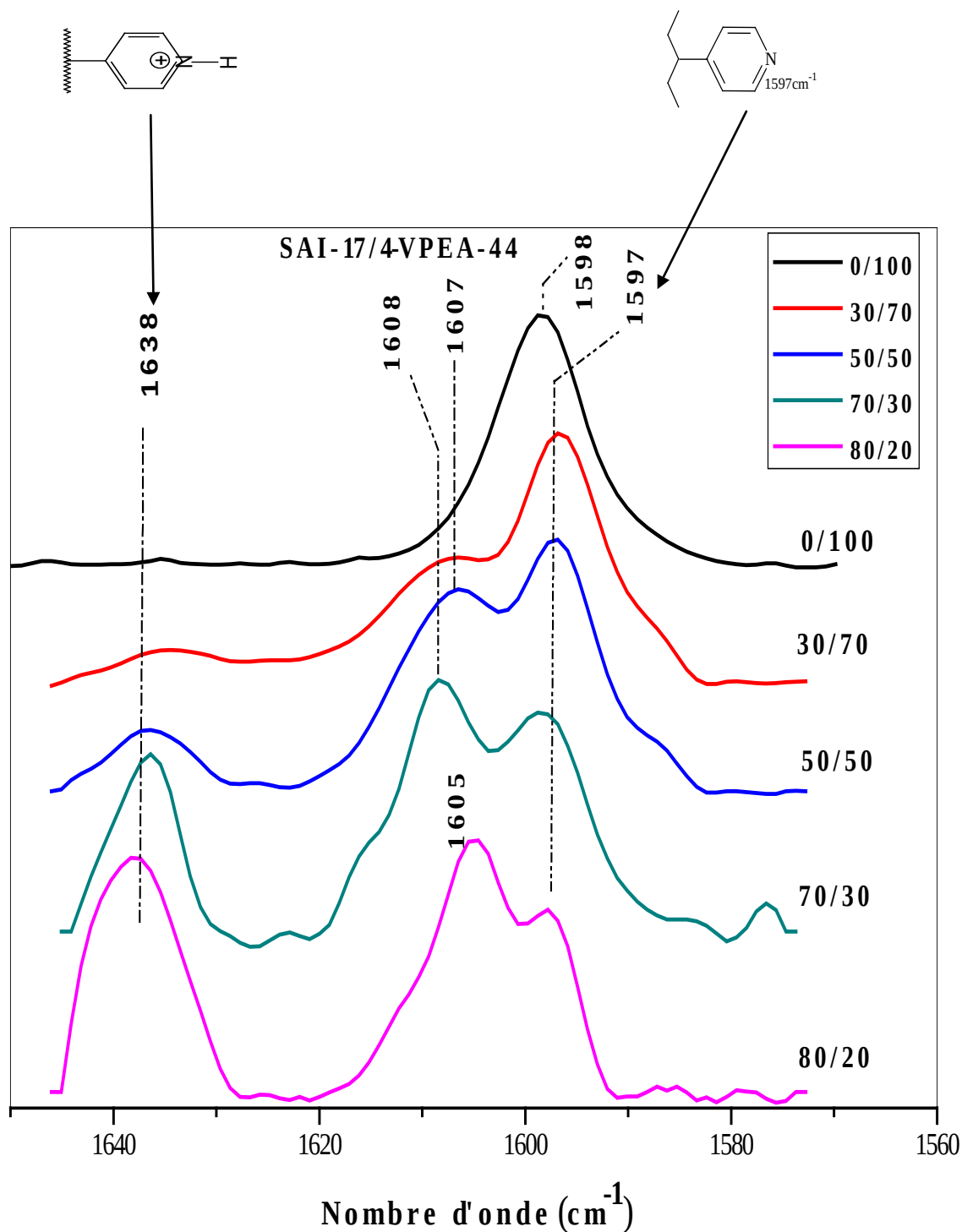


Figure III-5-3 : Spectres de soustraction des mélanges SAI-17/4-VPEA-44 de différents rapports dans le domaine 1650-1570 cm^{-1} .

III-5-3 Etude quantitative des interactions dans les mélanges SAI-x/4-VPEA-y:

Nous avons effectué selon le cas, une déconvolution à quatre ou cinq bandes dans le domaine 1650-1570 cm^{-1} , utilisant la fonction mathématique Lorentzienne qui a donné le meilleur coefficient de corrélation et avons calculé les fractions [14] des différentes espèces de pyridine libre, associée et ion pyridinium à partir de la relation.

$$f_{lib}^{pyr} = \frac{A_{lib}^{pyr}}{A_{lib}^{pyr} + A_{asso}^{pyr} + A_{pyridinium}}$$

Où

A_{lib}^{pyr} , A_{asso}^{pyr} et $A_{pyridinium}$ représentent les aires des bandes situées à 1597 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} et 1638 cm^{-1} respectivement.

Tableau III-5-1 : Déconvolution du système (SAI-17/4-VPEA-44) dans la région 1650-1570 cm^{-1} . Utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les n d'ondes des bandes de styrène.

		Fraction en poids SAI-17 /4-VPEA-44				
		0/100	30/70	50/50	70/30	80/20
Pyridine libre	Nb (cm^{-1})	1597	1597	1597	1597	1597
	W1/2 (cm^{-1})	9	8	7	8	
	F	0.87	0.67	0.43	0.07	0.05
Pyridine associée	Nb (cm^{-1})	1604	1607	1607	1607	1606
	W1/2 (cm^{-1})	6	8	8	9	10
	F	0.13	0.18	0.32	0.19	0.12
Ion pyridinium	Nb (cm^{-1})	-	1638	1638	1640	1640
	W1/2 (cm^{-1})	-	16	11	19	19
	F	-	0.15	0.24	0.74	0.83

Nb : correspond au nombre d'onde (cm^{-1}).

$W_{1/2}$: est la largeur à la mi-hauteur des différentes bandes (cm^{-1}).

F : est la fraction de toutes les espèces présentes dans le mélange.

L'analyse des ces résultats permet de constater que :

- La fraction de la pyridine libre diminue avec l'augmentation du SAI-17 dans le mélange
- La fraction des ions pyridiniums augmente avec l'augmentation de la composition du SAI-17 dans le mélange.

Les résultats de ces déconvolutions regroupés dans le **tableau III-5-1** sont en bon accord avec les observations qualitatives.

La **figure III-5-4** montre la variation des fractions des différentes espèces de pyridine en fonction de la fraction en poids du SAI-x.

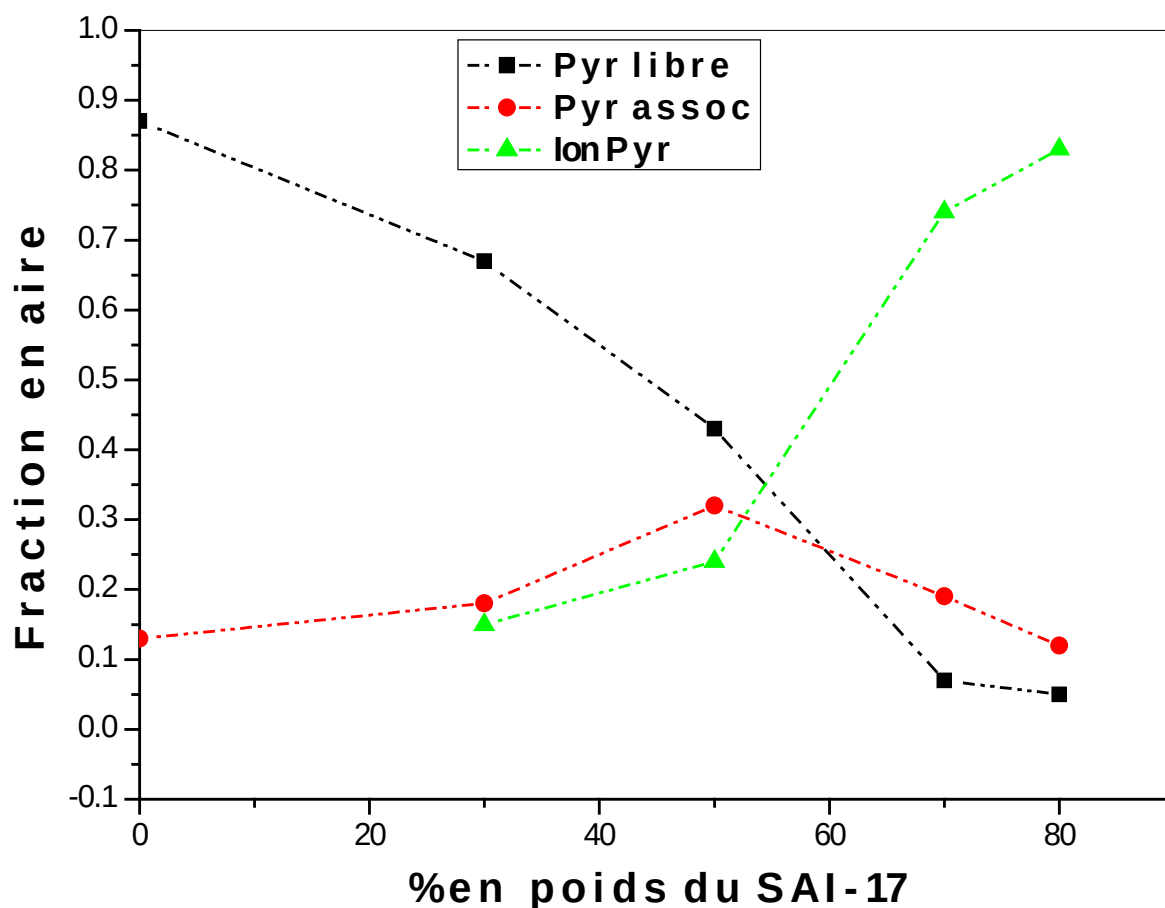


Figure III-5-4 : Variation de la fraction en aire des pyridines en fonction de la composition dans le mélange SAI-17/4-VPEA-44.

Références bibliographiques :

- [1] K.S. Khairou, Polym. Deg. Stab., 46, 3, 315, **(1994)**.
- [2] S.J. Azhari, M.A. Diab, Polym. Deg. Stab., 60, 253, **(1998)**
- [3] A. Abiza, Thèse de Magister, USTHB **(2011)**.
- [4] S.Lj. Tomić, J.M. Filipović, Polym. Bull., 52, 355, **(2004)**.
- [5] R.H. Motzer, P.C. Painter, M.M. Coleman, Macromolecules, 34, 8390, **(2001)**.
- [6] D.J.Eustace, D.B.Siano, E.N.Drake, J. App, Polym. Sci., 35, 707, **(1988)**.
- [7] J. M. G. Cowie, A. Demaude, Polym. Adv. Tech, 5, 178, **(1994)**.
- [8] J.Dai, S.H. Goh, S.Y.Lee, K.S.Siow, Polym.J., 26, 905, **(1994)**
- [9] IM Kalogeras, W. Brostow , J Polym Sci Part B:Polym.Phys., 47, 80, **(2009)**.
- [10] W. Tang, liu, H. Zhang, C. Wang. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. Thermochim. Acta, 408, 39, **(2003)**.
- [11] T. Ozawa. A new method for analyzing thermogravimetric data. Bull chem. Soc. Jpn., 38, 1881, **(1965)**.
- [12] F. METREF, Thèse de doctorat d'état, USTHB, **(2005)**.
- [13] A. G. Zak, N. A. Kuznetsov, A. L. Lishanskil, Z. A. Roganov and A. L. Smolyanski. Polym Sci, USSR. 16, 1024, **(1974)**.
- [14] V. Villar, L. Irusta, M. J. Fernandez-berridi, J. J. Iruin, M. Iriarte, L. Gargallo, D. Radié. Thermochimica Acta. 209, 402, (**2003**).

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Ce travail est porté essentiellement sur l'élaboration de matériaux aux propriétés améliorées à partir de mélanges de polymères, en faisant varier la densité des groupements spécifiques introduits au sein des chaînes polymériques.

Dans une première étape de ce travail, nous avons synthétisé des copolymères à base d'acrylate d'éthyle de différentes compositions en comonomères basique 4-VPEA et de poly (Styrène-co-acide itaconique) de différents pourcentage en acide itaconique (9 et 17% en mole) par voie radicalaire et les avons recaractérisés par spectroscopies UV et FTIR, par DSC et par ATG.

L'étude qualitative du comportement des mélanges binaires de polymères a été effectuée à partir des tests préliminaires de compatibilité des systèmes SAI-9/4-VPEA-44, SAI-9/4-VPEA-64 et SAI-17/4-VPEA-44 dans le chloroforme et / ou le THF comme solvants communs.

Les résultats obtenus ont montré l'obtention d'une seule phase homogène en présence du THF et un film légèrement opaque à l'état solide après évaporation du solvant avec les systèmes SAI-9/4-VPEA-44, SAI-9/4-VPEA-64 quel que soit le rapport des deux constituants du mélange. Deux phases et un film transparent sont observés avec ces systèmes dans les mêmes conditions, utilisant le chloroforme comme solvant commun.

Deux phases et un film opaque sont observés avec les mélanges contenant 50% et plus de SAI-17 lorsque le THF est le solvant commun.

Une seule phase homogène et un film légèrement opaque sont cependant observés en présence d'un excès de copolymère basique (4-VPEA-44).

Les interactions spécifiques développées entre les groupements fonctionnels antagonistes des poly(styrène-co-acide itaconique) et poly (4-vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle), mises en évidence par FTIR et quantifiées également par DSC, ont permis l'élaboration de nouveaux matériaux polymères.

Cette étude a montré que les mélanges binaires de poly (Styrène-co-acide itaconique/4-Vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle) (SAI-x/4-VPEA-y), forment différents types d'interactions.

L'analyse enthalpique différentielle a montré l'existence de deux températures de transition vitreuses différentes de celles des constituants purs pour chaque composition.

Celles –ci confirment la formation d'un complexe inter polymère caractérisé par une phase de T_g nettement supérieure à celles des constituants purs, indépendante de la composition initiale et en équilibre avec une seconde phase contenant principalement le copolymère 4VPEA-y.

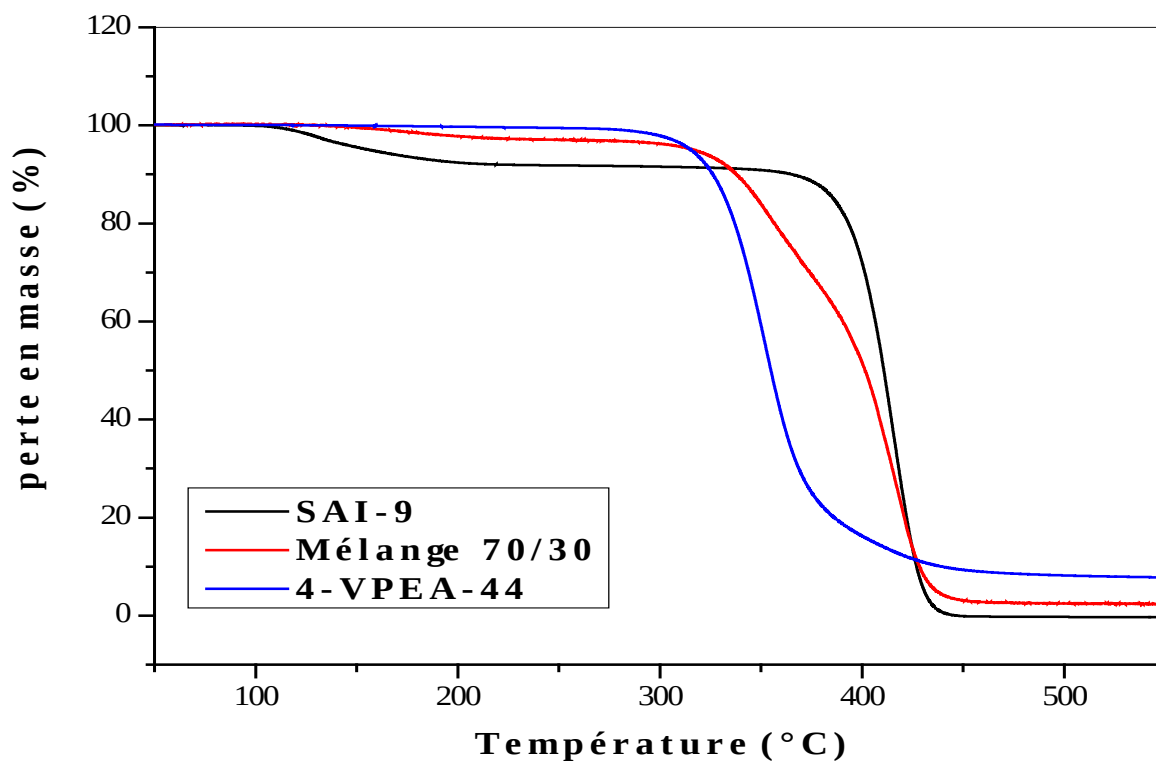
Les interactions, à l'origine de la complexation inter polymères, retardent la formation d'anhydrides et sont à l'origine d'un décalage important du T_{onset} vers les températures les plus élevées, indiquant une amélioration conséquente de la stabilité thermique de ces matériaux.

L'augmentation de la densité en groupements 4-vinyl pyridine au sein des chaînes du poly (4-vinyl pyridine-co-acrylate d'éthyle) serait responsable de la diminution de la température de dégradation maximale, agissant comme promoteur de la dégradation du mélange.

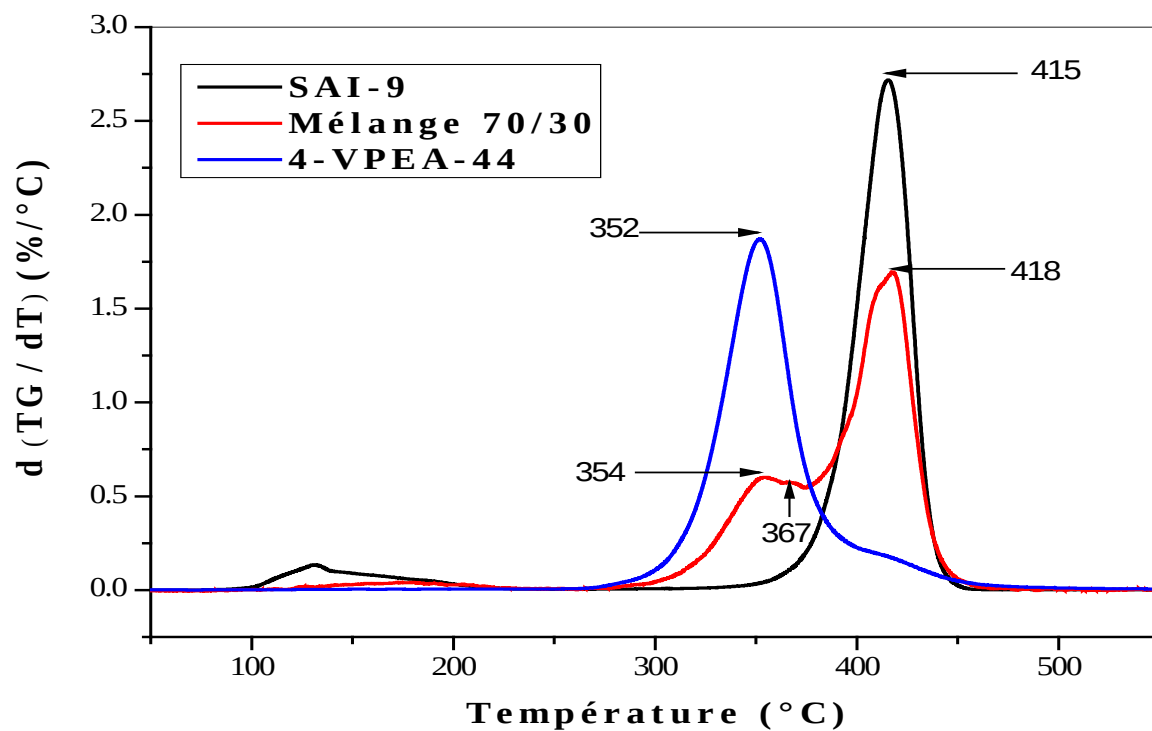
La différence notable entre les taux d'acide itaconique et de 4-vinyl pyridine incorporés au sein des chaînes polymériques affecte le comportement de phases et la stabilité thermique de ces matériaux.

Les résultats d'une étude de la cinétique de la dégradation thermique non isotherme des copolymères et de quelques mélanges utilisant les approches de W.Tang et de Flynn-Wall-Ozawa confirment le comportement thermique des matériaux ainsi élaborés.

ANNEXE

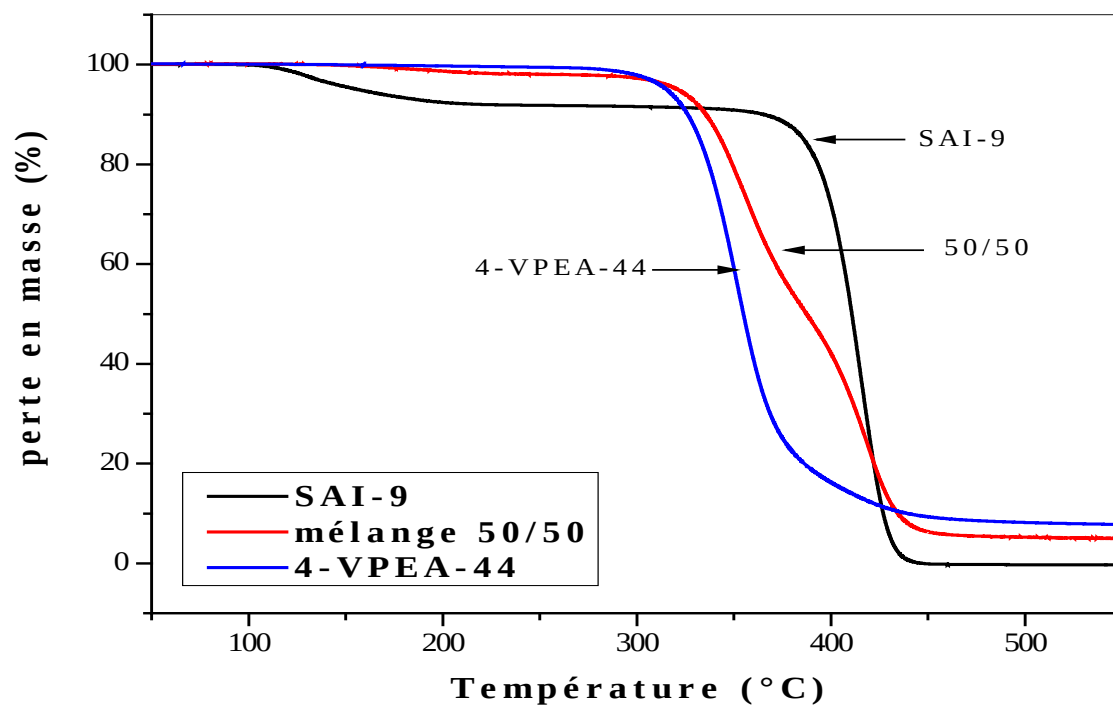


Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9/4-VPEA-44 et le rapport (70/30) préparés à partir du THF.

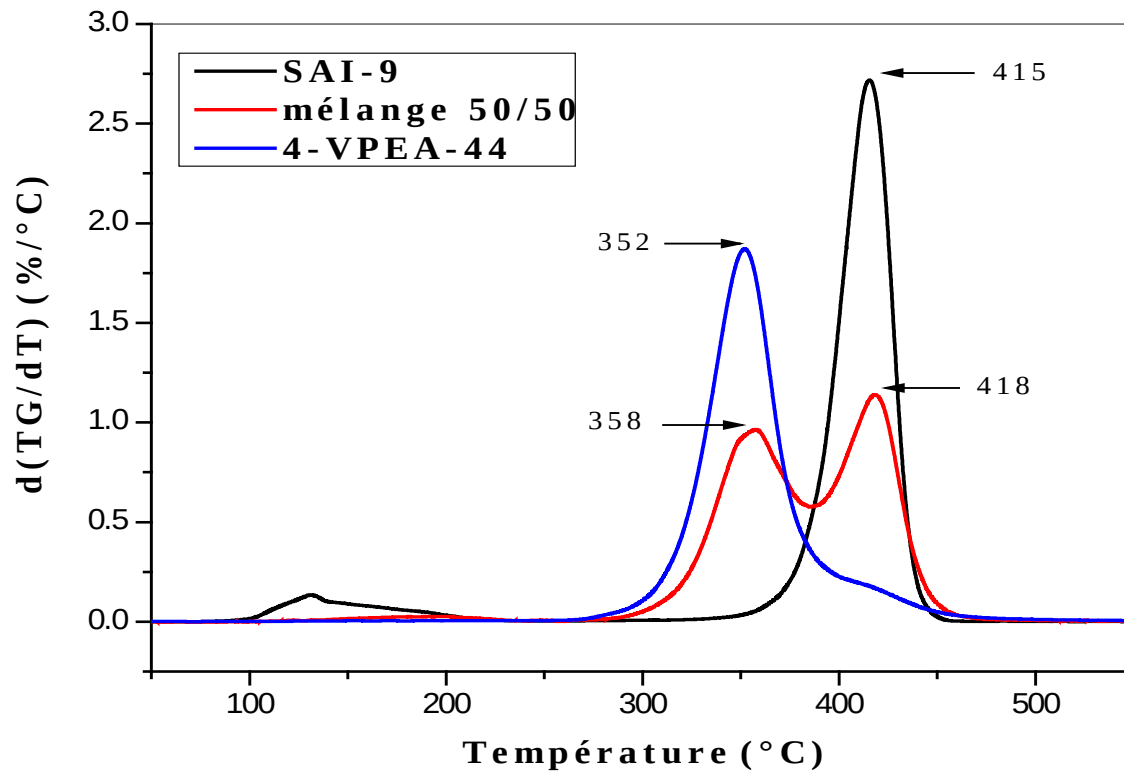


Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de

La température du SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges (70/30) préparés à partir du THF.

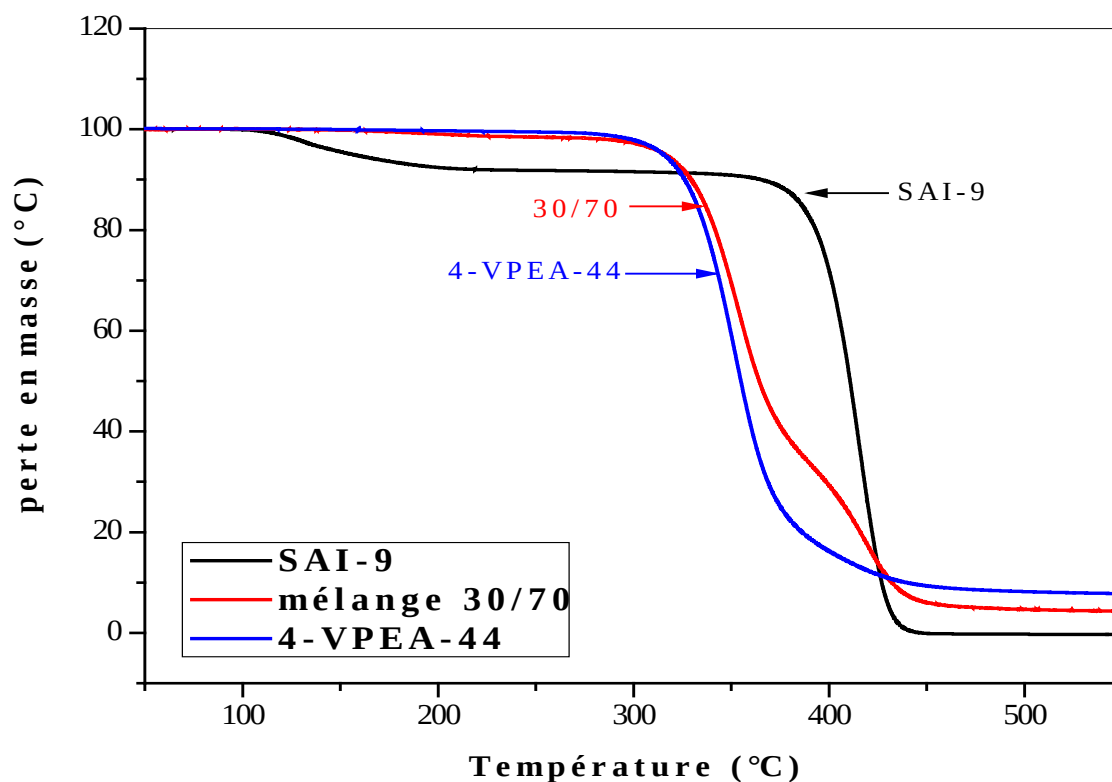


Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9,4-VPEA-44 et le rapport (50/50) préparés à partir du THF.

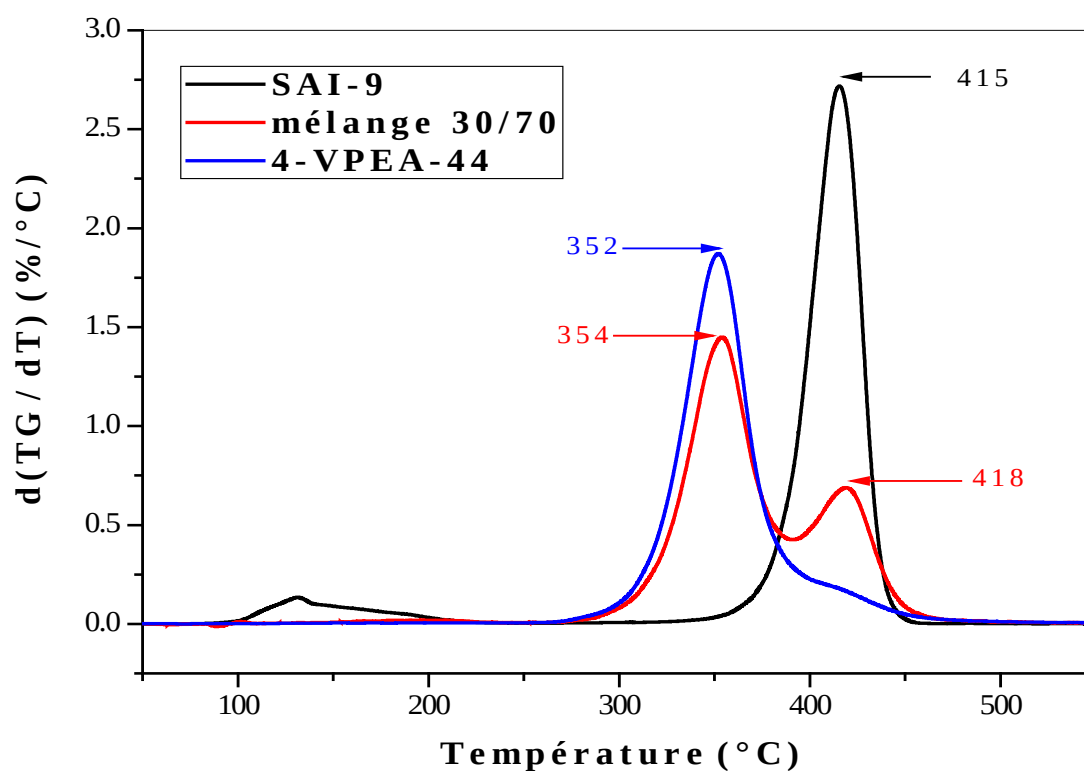


Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de

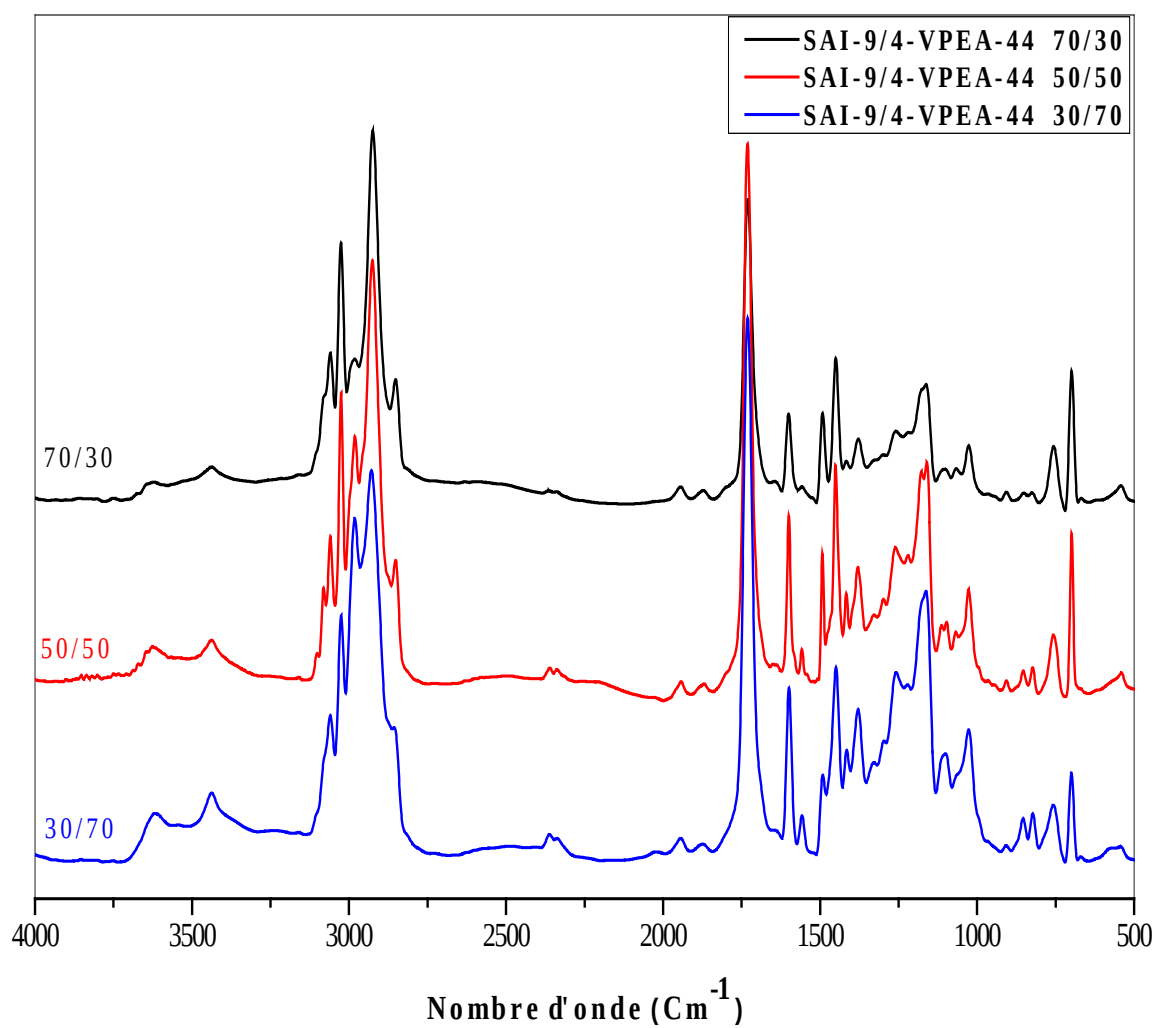
La température du SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges (50/50) préparés à partir du THF.



Evolution de la perte en masse en fonction de la température du mélange SAI-9,4-VPEA-44 et le rapport (30/70) préparés à partir du THF.



Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de La température du SAI-9, 4-VPEA-44 et leurs mélanges (30/70) préparés à partir du THF.



Spectre FTIR du SAI-9/4-VPEA-64 (rapports 70/30, 50/50 et 30/70) dans le domaine
4000-500 cm^{-1} .

Définitions – Abréviations

Tacticité : elle est définie comme l'existence d'une régularité configurationnelle relative des unités monomères successives dans une chaîne macromoléculaire.

Rigidité : définie par la capacité d'un corps solide à s'opposer à des déformations lorsqu'il est soumis à des sollicitations mécaniques. Elle dépend principalement de la géométrie de la pièce et des modules d'élasticité d'un matériau.

Transition vitreuse T_g : Elle correspond à la température de passage de l'état vitreux (dur et cassant) à l'état caoutchouteux (mou, liquide visqueux).

À l'échelle microscopique : ce sont les mouvements moléculaires au sein d'un polymère (la flexion et torsion combinées de segments de chaîne (environ 40 à 50 atomes de carbone qui conduisent à l'élasticité des matériaux).

Température début de dégradation : Cette température correspond à une perte de masse d'environ 5%

UV : Spectroscopie Ultra violette.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

FTIR : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

T_g : Température de transition vitreuse

T_{onset} : Température de début de dégradation