

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES

Spécialité : **CHIMIE MACROMOLECULAIRE**

par : Mr **METREF FARID**

Thème :

**Etude de la miscibilité des mélanges binaires de polymères
et/ou copolymères par les techniques de spectroscopie
infrarouge à transformée de Fourier, d'analyse enthalpique
différentielle, de viscosimétrie et de microscopie électronique à
balavage.**

Soutenue publiquement le 05 Avril 2005, devant le jury composé de :

M^r M.H.GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Président
M^r S.DJADOUN	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M^r M.MOUZALI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M^r C.CHELGHOU	Professeur à l'USTHB	Examineur
M^r A.BENABOURA	Professeur à l'USTHB	Examineur
M^r D.BENACHOUR	Professeur à l'université de Sétif	Examineur
M^r S.MOULAY	Professeur à l'université de Blida	Examineur

Dédicaces

Ce modeste travail je le dédie à :

**Mes filles Aya-Manar, Chahinez, Rimel-Hiba et Rouaa-Miled,
Avec toute mon affection.**

**Ma femme,
Qui sans son soutien, ce travail n'aura pas abouti.**

**Mes parents,
Qui m'ont tout fait et qui m'ont tout donné pour que je puisse étudier.**

Mes frères et sœurs.

Mes beaux parents.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux polymères de la faculté de chimie (USTHB), sous la direction scientifique de monsieur le professeur **Said DJADOUN**. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour l'honneur et la confiance qu'il a placé en moi en poursuivant la réalisation de cette thèse après celle du magister. Je lui exprime ma très sincère reconnaissance pour son aide précieuse en réalisant lui-même une partie de ce travail aux Etats-Unis (USA) dans le laboratoire du professeur F.E.Karaz, pour sa disponibilité permanente, ses conseils éclairés et ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués pour faire aboutir ce travail.

Mes pieuses pensées vont tout droit à notre très cher et regretté feu professeur **Farouk AMRANI** qui, de son vivant, m'a permis par sa gentillesse, son amitié, sa disponibilité, son aide dans les moments difficiles, ses conseils avisés et ses discussions fructueuses de pouvoir continuer ce travail.

Monsieur **M.H.Ghermouche**, professeur à l'USTHB a bien voulu honorer de sa présence et présider le jury de cette thèse. Qu'il accepte ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont également à messieurs les professeurs **D.BENACHOUR** de l'Université de Sétif, **S.MOULAY** de l'Université de Blida, **M.MOUZALI**, **C.CHELGHOU**, **A.BENABOURA** de l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de faire partie de ce jury et examiner ce travail.

Je remercie également monsieur le professeur **Roger LEGRAS**, responsable de l'unité physico-chimique des hauts polymères de l'université catholique de Louvain-La-Neuve (UCL) Belgique, et son équipe pour l'accueil chaleureux au sein de son laboratoire et pour m'avoir fait bénéficier de toutes les facilités matériels et scientifiques.

Je tiens aussi à remercier mademoiselle **S.BENNOUR**, Maître de conférence au laboratoire des matériaux polymères pour son aide précieuse dans la réalisation d'une partie de ce travail sans oublier mon ami monsieur **M.BENYGHZER** de Saidal pour les analyse de spectroscopie FTIR. Que tous les collègues du laboratoire des matériaux polymères soient remerciés pour l'ambiance de travail agréable qu'ils ont su créer tout au long de ces années.

Liste des Figures et Tableaux:

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
Figures (III-1 à III-4) : spectres FTIR respectifs du PBMA, SAM, BMAM et BMV4P.....	7 et 18
Figures (III-5 à III-8) : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration Respectivement du PBMA, BMAM, BMV4P et SAM dans le THF à 25°C.....	21 et 22
Figures (IV1-1 et IV1-2) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids des SAM des mélanges respectifs SAM/PEMA et SAM/EMV4P8.....	31
Figures (IV1-3 et IV1-4) : Variation de $[(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{3c}]$ en fonction de w_{3c} du SAM des mélanges respectifs SAM/PEMA et SAM/EMV4P8.....	33
Figures (IV1-5 et IV1-6) : Variation de ΔT_g en fonction de w_{3c} des mélanges respectifs SAM/PEMA et SAM/EMV4P8.....	34
Figures (IV1-7 et IV1-8) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la Fraction en poids des SAM des mélanges SAM/SV4P.....	38
Figures (IV1-9) : Variation de $[(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{3c}]$ en fonction de w_{3c} du SAM des mélanges SAM/SV4P.....	39
Figures (IV1-10) : Variation de ΔT_g en fonction de w_{3c} des mélanges SAM/SV4P.....	39
Figures (IV1-11) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids du SAM 29 des mélanges SAM29/SV4P15 (dans THF et butanone)...	40
Figures (IV1-12 à IV1-14) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids des SAM des mélanges respectifs SAM/BMV4P.....	44 et 45
Figures (IV1-15) : Variation de $[(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{3c}]$ en fonction de w_{3c} du SAM des mélanges respectifs SAM/BMV4P.....	45
Figures (IV1-16 et IV1-17) : Variation de ΔT_g en fonction de w_{3c} du SAM des mélanges respectifs SAM/BMV4P.....	46
Figures (IV1-18 et IV1-20) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la Fraction en poids des SV4P des mélanges BMAM/SV4P.....	49 et 50
Figures (IV1-21) : Variation de $[(T_{g_m} - T_{g_1}) / (T_{g_2} - T_{g_1}) w_{3c}]$ en fonction de w_{3c} du SV4P des mélanges respectifs BMAM/SV4P.....	50
Figures (IV1-22) : Variation de ΔT_g en fonction de w_{3c} du SV4P des mélanges respectifs BMAM/SV4P.....	51
Figures (IV1-23) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en	

poids du P α MSAM51 dans les mélanges P α MSAM51/AlkyIV4p	55
Figures (IV1-24) : Variation de $[(Tg_m - Tg_1)/(Tg_2 - Tg_1) w_{3c}]$ en fonction de w_{3c} du P α MSAM51 des mélanges P α MSAM51/AlkyIV4p	55
Figures (IV1-25) : Variation de ΔTg en fonction de w_{3c} du P α MSAM51 des mélanges P α MSAM51/AlkyIV4p	56
Figures (IV2-1 et IV2-2) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/PEMA (3600-3100 cm^{-1})	65
Figures (IV2-3 et IV2-4) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/PEMA (1800-1650 cm^{-1})	66
Figures (IV2-5 et IV2-6) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/PEMA (1800-1650 cm^{-1}) de soustraction du PEMA.....	67
Figures (IV2-9 - IV2-11) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/EMV4P8 (1620-1575 cm^{-1})	72 et 73
Figures (IV2-12 et IV2-13) : Spectres FTIR de soustraction du styrène respectifs des mélanges SAM/EMV4P8 (1620-1575 cm^{-1}).....	73 et 74
Figures (IV2-15 - IV2-17) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/EMV4P8 (1800-1650 cm^{-1})	78 et 79
Figures (IV2-18 - IV2-20) : Spectres FTIR de soustraction du styrène respectifs des mélanges SAM/EMV4P8 (1620-1575 cm^{-1})	79 et 80
Figures (IV2-22 - IV2-24) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/EMV4P8 (3600-3100 cm^{-1}).....	83 et 84
Figures (IV2-26 et IV2-28) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/SV4P (1620-1570 cm^{-1})	88 et 89
Figures (IV2-29 et IV2-31) : Spectres FTIR de soustraction du styrène respectifs des mélanges SAM/SV4P (1620-1575 cm^{-1}).....	89 et 90
Figures (IV2-34 et IV2-37) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/SV4P (1800-1650 cm^{-1})	94 et 95
Figures (IV2-40 et IV2-42) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/SV4P (2800-2100 cm^{-1})	98 et 99
Figures (IV2-44 et IV2-47) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (1620-1570 cm^{-1}).....	102 et 103
Figures (IV2-50 et IV2-51) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (1030-970 cm^{-1}).....	105
Figures (IV2-52 et IV2-53) : Spectres FTIR et spectres de soustractions du PBMA respectifs	

des copolymères BMAM (1780-1660 cm ⁻¹).....	108
Figures (IV2-54 - IV2-57): Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (1780-1660 cm ⁻¹).....	109 et 110
Figures (IV2-58 - IV2-61): Spectres FTIR de soustraction du PBMA respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (1780-1660 cm ⁻¹).....	111 et 112
Figures(IV2-62 - IV2-65):Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (2780-2200 cm ⁻¹).....	114 et 115
Figures(IV2-68): Spectres FTIR respectifs des BMAM (3500-3100 cm ⁻¹).....	119
Figures(IV2-69 - IV2-72):Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/BMV4P (3500-3100 cm ⁻¹).....	119 –121
Figures (IV2-75 - IV2-77): Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/SV4P (1620-1570 cm ⁻¹).....	125 et 126
Figures (IV2-78 - IV2-80): Spectres FTIR de soustraction du PS respectifs des mélanges BMAM/SV4P (1620-1570 cm ⁻¹).....	126 et 127
Figures (IV2-83 - IV2-85): Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/SV4P (1800-1660 cm ⁻¹).....	130 et 131
Figures (IV2-86 et IV2-87): Spectres FTIR de soustraction du PBMA respectifs des mélanges BMAM/SV4P (1800-1660 cm ⁻¹).....	131 et 132
Figures (IV2-88 - IV2-90): Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/SV4P (2800-2200 cm ⁻¹).....	134 et 135
Figures (IV2-91 - IV2-94): Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM/SV4P (3500-3100 cm ⁻¹).....	137 et 138
Figures (IV2-95 - IV2-102): Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/BMV4P (1620-1570 cm ⁻¹).....	141 et 144
Figures (IV2-103 et IV2-104): Spectres FTIR de soustraction du PS respectifs des mélanges SAM/BMV4P (1620-1570 cm ⁻¹).....	145
Figures(IV2-107 - IV2-109): Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/BMV4P (1780-1660 cm ⁻¹).....	149 et 150
Figures (IV2-110 et IV2-111): Spectres FTIR de soustraction du PBMA respectifs des mélanges SAM/BMV4P (1780-1660 cm ⁻¹).....	150 et 151
Figures (IV2-114 et IV2-116): Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/BMV4P (1780-1660 cm ⁻¹).....	154 et 155
Figures (IV2-124a): Spectres FTIR respectifs des copolymères SAM (3500-3100 cm ⁻¹).....	160

Figures (IV2-124b): Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/PBMA (3500-3100 cm^{-1}).....	160
Figures(IV2-125 - IV2-127): Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM/BMV4P (3500-3100 cm^{-1}).....	161 et 162
Figures (IV2-128) : Spectres FTIR respectifs des mélanges P α MSAM51/BMV4P26 (1620-1570 cm^{-1}).....	165
Figures (IV2-129) : Spectres FTIR respectifs des mélanges P α MSAM51/BMV4P26 (1800-1670 cm^{-1}).....	165
Figures (IV2-130) : Spectres FTIR respectifs des mélanges P α MSAM51/BMV4P26 (3600-2200 cm^{-1}).....	166
Figures (IV2-131) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température (1620-1575 cm^{-1}).....	170
Figures (IV2-132) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température (1800-1660 cm^{-1}).....	170
Figures (IV2-133) : Spectres FTIR de soustraction du PBMA respectifs des mélanges BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température (1800-1660 cm^{-1}).....	171
Figures (IV2-134) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température (2700-2200 cm^{-1}).....	171
Figures (IV2-135) : Spectres FTIR respectifs des mélanges BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température (3600-3100 cm^{-1}).....	172
Figures (IV2-136) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) en fonction de la température (1620-1575 cm^{-1}).....	175
Figures (IV2-137) : Spectres FTIR de soustraction du PS respectifs des mélanges SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) en fonction de la température (1620-1575 cm^{-1}).....	175
Figures (IV2-138) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) en fonction de la température (1800-1660 cm^{-1}).....	176
Figures (IV2-139) : Spectres FTIR respectifs des mélanges SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) en fonction de la température (3600-2200 cm^{-1}).....	176
Figures (IV3-1 et IV3-2) : Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges SAM/SV4P dans le THF à 25°C.....	180
Figures (IV3-3 - IV3-6) : paramètres d'interaction viscosimétriques dans le THF en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges SAM/SV4P, Selon Krigbaum et Wall et K.K.Chee.....	183 et 184

Figures (IV3-7 - IV3-16) : Variations de la viscosité réduite expérimentale et théoriques en fonction de la concentration des mélanges SAM/SV4P dans le THF à 25°C.....	186 – 190
Figures (IV3-17 et IV3-19) : Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges SAM/SV4P dans la butanone à 25°C.....	93 et 194
Figures (IV3-21 et IV3-22) : Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges BMAM/BMV4P dans le THF à 25°C.....	197
Figures (IV3-23 et IV3-24) : paramètres d'interaction viscosimétriques dans le THF en fonction de la fraction en poids du BMAM des mélanges BMAM/BMV4P, Selon Krigbaum et Wall et K.K.Chee.....	200
Figures (IV3-25 – IV3-28) : Variations de la viscosité réduite expérimentale et théoriques en fonction de la concentration des mélanges BMAM/BMV4P dans le THF à 25°C.....	202-203
Figures (IV3-29 - IV3-30) : Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM des mélanges BMAM/BMV4P dans la butanone à 25°C.....	205
Figures (IV4-1 – IV4-8) : Diagrammes de phase des Tests usuels de complexation dans le THF et la butanone des mélanges respectifs SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P et BMAM/BMV4P de rapport 1/1.....	212 – 215
Figures (IV5-1 – IV5-12) : Microgrammes de microscopie MEB respectifs des mélanges SAM/PBMA et SAM/BMV4P.....	222-225
Figures (IV6-1 – IV6-3b) : Fractions des bandes carbonyles des mélanges SAM/SV4P en fonction de la fraction en poids du SAM en présence et en absence du PS (fct de Lorentz).....	238-239
Figures (IV6-4 – IV6-5) : Corrélations entre les fractions de pyridine associée expérimentale et théorique des mélanges SAM/SV4P.....	240-241
Figures (IV6-8-IV6-10) : Corrélations entre les fractions de pyridine associée expérimentale et théorique des mélanges SAM/BMV4P.....	244-245
Figures (IV6-11) : Variation des fractions de pyridine associée des mélanges BMAM/BMV4P en fonction de la fraction en poids du BMAM.....	248
Figures (IV6-12) : Variation des fractions de pyridine associée des mélanges BMAM/SV4P en fonction de la fraction en poids du BMAM.....	251
Figures (IV7-1 –IV7-8) : Diagrammes de phases de Flory des mélanges SAM/SV4P, BMAM/BMV4P, BMAM/SV4P, SAM/BMV4P, et P α MSAM/AlkyleV4P.....	253-256

Figures (IV7-9 –IV7-10) : Courbes de ΔG_m et de dérivées secondes en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges SAM/SV4P.....	258
Figures (IV7-11) : Fenêtres de miscibilité des mélanges SAM/SV4P.....	260
Figures (IV7-12) : Courbes de variation de $(L-H + 2\chi_{AB})$ des mélanges SAM/SV4P.....	260
Figures (IV7-13 –IV7-14) : Courbes de ΔG_m et de dérivées secondes en fonction de la fraction en poids du SAM des mélanges SAM/BMV4P..	263
Figures (IV7-15) : Fenêtres de miscibilité des mélanges SAM/BMV4P.....	264
Figures (IV7-12) : Courbes de variation de $(L-H + 2\chi_{AB})$ des mélanges SAM/BMV4P.....	264

<u>Tableaux</u>	<u>Pages</u>
Tableaux (III-a – III-c) : Conditions de synthèse des copolymères respectifs BMAM, SAM et BMV4P.....	4 à 15
Tableau (III-d) : Compositions des copolymères SAM déterminées par UV.....	19
Tableaux (III-e et III-f) : Résultats des dosages acidimétriques des copolymères respectifs BMAM et SAM.....	19
Tableau (III-g) : Pourcentages des comonomères BM et V4P déterminés par analyse Elementaire.....	20
Tableau (III-h) : Viscosités intrinsèques dans le THF à 25°C et Tg (°C) des copolymères synthétisés.....	23
Tableau (III-i) : Compositions, Viscosités intrinsèques dans le THF à 25°C et Tg (°C) des Copolymères synthétisés au laboratoire LMP.....	23
Tableaux (IV1-a à IV1-b) : Valeurs des constantes de Kwei q respectives des mélanges SAM/PEMA et SAM/EMV4P8.....	30
Tableaux (IV1-c) : Valeurs des constantes de Kwei q des mélanges SAM/BMV4P.....	43
Tableaux (IV1-d) : Valeurs des constantes de Kwei q des mélanges BMAM/SV4P.....	48
Tableaux (IV1-e) : Valeurs des constantes de Kwei q des mélanges P α MSAM51/AlkyIV4p.....	53
Tableaux (IV2-A) : Valeurs de ν (cm ⁻¹) du déplacement de la bande principale dans les spectres FTIR des mélanges SAM/BMV4P (1630-1570 cm ⁻¹).....	140
Tableaux (IV3-a - IV3-d) : paramètres d'interaction viscosimétriques respectifs dans le THF des mélanges SAM/SV4P, Selon Krigbaum et Wall et	

K.K.Chee.....	181 et 182
Tableaux (IV3-e - IV3-h) : paramètres d'interaction viscosimétriques respectifs dans le THF des mélanges BMAM/BMV4P, Selon Krigbaum et Wall et K.K.Chee.....	198 et 199
Tableaux (IV4-a – IV4-d) : Tests usuels de complexation dans le THF et la butanone des mélanges respectifs SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P et BMAM/BMV4P de rapport 1/1.....	208– 210
Tableaux (IV6-a1 –IV6-c2) : Deconvolution par la fonction de Lorentz des bandes carbonyles des mélanges SAM/SV4P en présence e en absence du PS (1780-1660 cm ⁻¹).....	233-235
Tableaux (IV6-e1 –IV6-e3) : Deconvolution par la fonction de Lorentz des bandes de pyridine des mélanges SAM/SV4P en présence du PS (1640-1560 cm ⁻¹).....	236-237
Tableaux (IV6-f1 –IV6-f3) : Deconvolution par la fonction de Lorentz des bandes de pyridine des mélanges SAM/BMV4P (1640-1560 cm ⁻¹).....	243
Tableaux (IV6-g1 –IV6-g4) : Deconvolution par la fonction de Lorentz des bandes de pyridine des mélanges BMAM/BMV4P (1640-1560 cm ⁻¹).....	247
Tableaux (IV6-h1 –IV6-h3) : Deconvolution par la fonction de Lorentz des bandes de pyridine des mélanges BMAM/SV4P en présence du PS (1640-1560 cm ⁻¹).....	250

TABLE DE MATIERES

I- <u>INTRODUCTION</u>	1
II- <u>PARTIE THEORIQUE</u>	5
III- <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	13
IV- <u>RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	27
IV-1- <u>Etude par DSC</u>	27
IV-2- <u>Etude par FTIR</u>	60
IV-3- <u>Etude par Viscosimétrie</u>	177
IV-4- <u>Tests de Complexation</u>	207
IV-5- <u>Etude par MEB</u>	216
IV-6- <u>Corrélation théorique</u>	226
IV-7- <u>Application de la théorie de FLORY-HUGGINS</u> <u>et l'approche théorique de Coleman et al.</u>	252
V- <u>CONCLUSION</u>	265
VI <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	267
VII- <u>PARTIE ANNEXE</u>	273

INTRODUCTION

Pour leurs excellentes propriétés physico-chimiques les plus variées (souplesse, isolations thermique, électrique et phonique, stabilité chimique etc...), les matériaux polymères constituent dans l'industrie de la chimie le secteur d'activité le plus croissant. En effet, une multitude de facteurs expliquent cet intérêt. Depuis environ trois décennies, d'intenses recherches académiques et appliquées sont menées sans relâche dans ce secteur, pour élaborer des matériaux qui, par leur coût relativement faible et leurs nombreuses applications dans divers domaines (aéronautique, automobile, domestique, pharmaceutique etc...), tendent progressivement à remplacer les matériaux traditionnels plus coûteux et aux propriétés parfois limitées tels que le fer, le cuivre, le bois etc...

Industriellement, la synthèse d'un nouveau polymère possédant plusieurs propriétés à la fois semble être une voie économiquement moins rentable puisqu'elle nécessite des moyens coûteux et une technologie assez développée. Ainsi l'élaboration de nouveaux matériaux polymères aux propriétés nouvelles ou améliorées à partir de mélanges de polymères miscibles reste la voie la plus privilégiée par les industriels et scientifiques comme en témoignent les nombreux travaux qui sont régulièrement publiés [1-7].

Malheureusement, il est bien connu que la majorité des mélanges de polymères sont immiscibles. L'introduction de groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques de natures différentes susceptibles de créer des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène peut induire soit la miscibilité telle que le montre les résultats des études menées au sein de notre laboratoire sur les mélanges binaires des systèmes poly(2-6-diméthyl 1-4 oxyde de phénylène)/poly(styrène-co-acide acrylique), poly(2-6-diméthyl 1-4 oxyde de phénylène)/ poly(styrène-co-acide méthacrylique), poly(2-6-diméthyl 1-4 oxyde de phénylène)/poly(méthacrylate d'isobutyle-co-acide méthacrylique), poly(éthylène oxyde)/poly(méthacrylate d'éthyle-co-acide méthacrylique), poly(styrène-co-N,N diméthylaminoethyl methacrylate)/ poly(méthacrylate d'isobutyle-co-acide acrylique), poly(styrène-co-acide acrylique)/ poly(méthacrylate d'éthyle-co-vinyl-4-pyridine), poly(styrène-co-acide acrylique)/ poly(méthacrylate d'isobutyle-co- vinyl-4-pyridine), poly(styrène-co-acide méthacrylique)/ poly(méthacrylate d'isobutyle-co- vinyl-4-pyridine), poly(méthacrylate d'isobutyle-co- N,N diméthylaminoethyl methacrylate), poly(acide

itaconique)/poly(styrène-co- N,N diméthylaminoéthylacrylate, polychlorure de vinyle/polyméthacrylate de méthyle, poly(styrène-co-hydroxyéthylacrylate)/poly(méthacrylate de butyle-co-vinyl-4-pyridine), et poly(styrène-co-hydroxyéthylacrylate)/ poly(méthacrylate d'éthyle-co- vinyl-4-pyridine [8-19], soit la complexation interpolymères [27, 29-32].

La formation d'interactions spécifiques entre les groupements antagonistes au sein des petites molécules analogues et au sein des chaînes polymériques ne se produit pas de la même manière, ni en intensité et ni en densité. Si dans les petites molécules analogues leur développement est relativement plus facile, dans les chaînes polymériques l'apparition de ces dernières est souvent difficile à se produire. Parmi les aléas contribuant à augmenter la difficulté, nous citons :

- la gêne stérique des radicaux portés par les groupements spécifiques tels que le butyle et l'isobutyle.
- la rigidité des chaînes polymériques telles que les chaînes du styrène, de l' α -méthylestyrène, du méthacrylate de méthyle et toute autre chaîne polymérique dont la température de transition vitreuse Tg serait plus élevée.
 - L'accessibilité des groupes [20-23].
 - L'effet d'écran [24,25].
 - La nature du solvant

La miscibilité des mélanges de polymères peut être aussi attribuée aux différentes interactions de type dipôle-dipôle, transfert de charge et répulsions entre comonomères de même nature portés par une même chaîne polymérique.

Parmi les techniques les plus utilisées dans l'étude de la miscibilité des mélanges de polymères et de la complexation interpolymères, on cite la viscosimétrie [26-42], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [42-62], l'analyse enthalpique différentielle (DSC) [42, 51, 52, 63-73], la chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI) [74-81] et la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET) [82-92].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé et utilisé le polyméthacrylate de butyle (PBMA), les copolymères poly(méthacrylate de butyle-co-vinyl-4-pyridine) (BMV4P), poly(méthacrylate de butyle-co-acide méthacrylique) (BMAM) et poly(styrène-co-acide méthacrylique) (SAM) respectivement à différents % en mole de vinyl-4-pyridine (V4P) et d'acide méthacrylique (AM). Leurs caractérisations ont été effectuées par les techniques de viscosimétrie, de

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de spectroscopie UV, de dosage acidimétrique et d'analyse élémentaire.

En plus des polymères et copolymères synthétisés, nous avons aussi utilisé les copolymères suivants : le poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA), le poly(méthacrylate de méthyle-co-vinyl-4-pyridine) (MMV4P), le poly(méthacrylate d'éthyle-co-vinyl-4-pyridine) (EMV4P), le poly(méthacrylate d'isobutyle-co-vinyl-4-pyridine) (IBMV4P) et le poly(α méthylstyrène-co-acide méthacrylique) (P α MSAM).

Dans une première étape, nous avons mené une étude à l'aide des techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, d'analyse enthalpique différentielle DSC et de viscosimétrie, sur les mélanges binaires à différents rapports des systèmes suivants :

SAM/PBMA, SAM/PEMA, SAM/EMV4P, SAM/SV4P et BMAM/BMV4P.

Le choix de ces systèmes obéit aux considérations suivantes :

Par FTIR :

1)- L'étude des interactions acide-ester susceptibles de se développer entre l'hydrogène du groupement acide carboxylique (SAM) et le carbonyle d'ester (PEMA et PBMA) dans les mélanges SAM/PEMA et SAM/PBMA, l'effet de la taille du groupement alkyle d'ester sur ces interactions et la coexistence de deux types d'interactions acide-ester et acide-pyridine développées entre les chaînes polymériques du SAM et celles de l'EMV4P8 dans les mélanges SAM/EMV4P8.

2)- L'étude des interactions développées entre l'hydrogène de l'acide méthacrylique du SAM et le vinyl-4-pyridine du SV4P au sein des mélanges SAM/SV4P dans le domaine des groupements carbonyles situé entre $1780-1650\text{ cm}^{-1}$ où seul le carbonyle de l'acide absorbe. La quantification de ces interactions par l'utilisation de la méthode de deconvolution pour la détermination des différentes constantes d'équilibre d'autoassociation K_B .

3)- L'étude des interactions développées entre l'hydrogène de l'acide méthacrylique du BMAM et le vinyl-4-pyridine du BMV4P dans les mélanges BMAM/BMV4P dans le domaine des groupements pyridines situé entre $1630-1550\text{ cm}^{-1}$ et leur quantification.

4)- L'étude de la stabilité thermique des interactions spécifiques acide-pyridine dans les domaines $1780-1650\text{ cm}^{-1}$ des carbonyles du système SAM12/SV4P15 et $1630-1550\text{ cm}^{-1}$ de la pyridine du système BMAM18/BMV4P18 dans le domaine de température $[25^\circ\text{C} - 175^\circ\text{C}]$ et leur quantification.

Par DSC :

La mesure de la température de transition vitreuse T_g de chaque mélange des systèmes SAM/PBMA, SAM/PEMA, SAM/EMV4P, SAM/SV4P et la quantification des interactions spécifiques en appliquant les modèles théoriques de Kwei, Schneider.

Par viscosimétrie :

L'étude des interactions spécifiques au sein des systèmes SAM/SV4P et BMAM/BMV4P, de l'effet du solvant et du phénomène de complexation interpolymères.

Dans une seconde étape, nous avons mené une étude de la miscibilité des mélanges binaires SAM/BMV4P et BMAM/SV4P par la DSC, la spectroscopie FTIR et la MEB, pour la détermination de l'effet des chaînes polymériques sur les groupements spécifiques à l'origine de leurs miscibilités. La même étude est menée par FTIR et DSC sur les mélanges binaires $P\alpha$ MSAM51/MMV4P8, $P\alpha$ MSAM51/EMV4P23, $P\alpha$ MSAM51/BMV4P pour la détermination de l'effet de la nature de la chaîne alkyle sur la miscibilité de ces mélanges.

La quantification des interactions spécifiques à l'origine de la miscibilité est effectuée en DSC par les approches de Kwei et Schneider et en spectroscopie FTIR par la méthode de deconvolution.

Dans une troisième étape, nous avons fait une corrélation entre les résultats expérimentaux (application de la méthode de deconvolution) et théoriques en déterminant les constantes d'autoassociation K_B (acide-acide) et d'interassociation K_A (acide-pyridine) pour les systèmes SAM/SV4P et SAM/ BMV4P.

Dans une dernière étape, nous avons appliqué la théorie de Flory-Huggins à tous les systèmes étudiés en traçant leurs diagrammes de phases et l'approche théorique de Coleman et ses collaborateurs aux systèmes SAM/SV4P et SAM/ BMV4P en calculant leurs paramètres théoriques tels que les enthalpies libres de mélange et les températures LCST.

PARTIE THEORIQUE

Rappels théoriques

II-1- Viscosimétrie :

La technique de viscosimétrie demeure l'une des méthodes les plus utilisées en chimie macromoléculaire pour la simplicité de son appareillage et l'exploitation rapide de ses données expérimentales. Elle permet la détermination de plusieurs constantes relatives aux polymères telles que la viscosité intrinsèque, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique, le coefficient d'expansion, la longueur quadratique de chaîne, le rayon de giration etc...

Pour l'obtention des différentes constantes, nous commençons par la détermination de la viscosité spécifique η_{sp} d'un système binaire polymère-solvant qui s'écrit par l'équation suivante :

$$\eta_{sp} = (\eta_r - 1) = (t / t_0) - 1 = (t - t_0) / t_0 \quad (1)$$

où $\eta_r = t/t_0$ est la viscosité relative.

permet le calcul de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à partir de sa limite à dilution infinie :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (t - t_0)/t_0 C \quad (2)$$

où C et η_{sp}/C sont respectivement la concentration de la solution polymérique en g/dl et la viscosité réduite η_{red} . Cette dernière est donnée par la relation de Huggins :

$$\eta_{sp}/C = \eta_{red} = [\eta] + K [\eta]^2 C \quad (3)$$

II-1-1- Approche de Krigbaum et Wall :

Krigbaum et Wall [93] ont déterminé une méthode approximative applicable pour des systèmes apolaires ternaires polymère-polymère-solvant et selon laquelle la viscosité réduite de mélange est :

$$\eta_{red} = [\eta]_m + b_m C_m \quad (4)$$

où $[\eta]_m$, C_m et b_m sont respectivement la viscosité intrinsèque du mélange, la concentration du mélange et le paramètre d'interaction polymère-polymère donné par la relation suivante :

$$b_m = X_2^2 b_{22} + X_3^3 b_{33} + 2 X_2 X_3 b_{23}^{exp} \quad (5)$$

$$\text{et} \quad b_{ii} = K_i [\eta]_i^2 \quad (6)$$

avec :

K_i : constante de Huggins du constituant i

b_{22}, b_{33} : paramètre d'interaction polymère-solvant

X_2, X_3 : fraction en poids de chaque polymère dans le mélange

b_{23}^{exp} : paramètre d'interaction expérimental polymère-polymère

Selon cette approche, un mélange de polymère est miscible si :

$$\Delta b_{23} = b_{23}^{exp} - b_{23}^{th} \quad (7)$$

est positive et immiscible dans le cas contraire.

b_{23}^{th} : paramètre d'interaction théorique polymère-polymère donné par

$$b_{23}^{th} = (b_{22} b_{33})^{1/2} \quad (8)$$

un système serait aussi miscible si :

$$\Delta[\eta]_m = [\eta]_m^{exp} - [\eta]_m^{th} \quad (9)$$

serait négative.

$$[\eta]_m^{th} = [\eta]_2 X_2 + [\eta]_3 X_3 \quad (10)$$

où $[\eta]_2$ et $[\eta]_3$: viscosités intrinsèques des polymères 2 et 3.

II-1-2- Approche de Chee :

L'approche de Chee [94] est basée sur la théorie de Huggins pour étudier la miscibilité en posant :

$$[\eta]_m^{th} = [\eta]_2 X_2 + [\eta]_3 X_3 \quad (11)$$

$$b = X_2 b_{22} + X_3 b_{33} + 2 X_2 X_3 b_{23}^{exp} \quad (12)$$

$$b_{23}^{th} = (b_{22} + b_{33})/2 \quad (13)$$

$$\Delta b = b_{23}^{exp} - (b_{22} + b_{33})/2 \quad (14)$$

et une variation de Δb positive est une indication de la miscibilité.

Δb est aussi considéré égal à :

$$\Delta b = (b - \bar{b}) / 2X_2X_3 \quad (15)$$

$$\text{avec} \quad \bar{b} = X_2 b_{22} + X_3 b_{33} \quad (16)$$

dans cette approche, un paramètre d'interaction effectif μ a été élaboré à partir des équations (11) à (15) et défini par la relation :

$$\mu = \frac{[(b - \bar{b}) / ([\eta] - [\eta]_2)] - [(b_{33} - b_{22}) / ([\eta]_3 - [\eta]_2)]}{[2([\eta]_3 - [\eta])]} \quad (17)$$

Une valeur positive de μ traduit une miscibilité.

II-2- Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

II-2-1- Approche de Fox :

L'approche de Fox [95] exprime la température de transition vitreuse T_{g_m} du mélange de deux polymères en fonction de leurs T_g respectifs (T_{g_1} , T_{g_2}) et de leurs fractions en poids (w_1 , w_2) dont la formule est représentée par l'équation (18). Elle est applicable aux seuls systèmes ne développant que de très faibles interactions spécifiques.

$$T_{g_m} = \frac{T_{g_1} T_{g_2}}{(w_1 T_{g_2} + w_2 T_{g_1})} \quad (18)$$

II-2-2- Approche de Kwei :

L'approche de Kwei [63] décrit tous les systèmes pouvant développer de fortes interactions spécifiques. Elle est traduite par l'équation (19) qui exprime le T_g du mélange en fonction des T_g des constituants purs et de deux paramètres proportionnels à l'intensité des interactions spécifiques.

$$T_{g_m} = \frac{(w_1 T_{g_1} + k w_2 T_{g_2})}{(w_1 + k w_2)} + q w_1 w_2 \quad (19)$$

où T_{g_m} , T_{g_1} et T_{g_2} sont respectivement les températures de transition vitreuse du mélange et de ses deux constituants (1) et (2).

w_1 et w_2 sont les fractions en poids des constituants (1) et (2) dans le mélange.

k et q sont des paramètres ajustables et proportionnels à l'intensité des interactions spécifiques.

Dans le cas de systèmes à fortes interactions spécifiques le paramètre k prendrait la valeur 1 et l'équation (19) deviendrait :

$$T_{g_m} = w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2} + q w_1 w_2 \quad (20)$$

Où q est considéré comme étant la mesure de l'intensité des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

II-2-3- Approche de Schneider :

L'approche de Schneider [96-98] est l'un des modèles théoriques permettant la mise en évidence et la quantification des interactions spécifiques au sein d'un mélange de polymères. La relation relative à cette approche est :

$$\frac{Tg_m - Tg_1}{(Tg_2 - Tg_1) w_{2c}} = (1 + k_1) - (k_1 + k_2) w_{2c} + k w_{2c}^2 \quad (21)$$

$$w_{2c} = \frac{k w_2}{w_1 + k w_2} \quad \text{et} \quad k = \frac{\rho_1 Tg_1}{\rho_2 Tg_2}$$

où:

w_{2c} : Fraction en poids corrigée du constituant (2) ayant la Tg la plus élevée.

w_1, w_2 : Fractions en poids des constituants (1) et (2).

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

ρ_1, ρ_2 : Densités des polymères (1) et (2), avec $\rho_1 = \rho_2$.

k_1, k_2 : Constantes proportionnelles à l'intensité des interactions homo et hétéromoléculaires.

Lorsqu'un système ne développe pas d'interactions spécifiques, nous aurons $k_1 = k_2 \approx 0$ et l'équation (21) s'écrit :

$$\frac{Tg_m - Tg_1}{(Tg_2 - Tg_1) w_{2c}} = 1 \quad (22)$$

et nous considérons que toute déviation positive par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1 est une indication de la présence d'interactions spécifiques.

Une seconde approche de Schneider [98], montre que toute déviation positive de la courbe de ΔTg qui représente la différence de températures de transition vitreuse entre respectivement celle du mélange et celle de Fox est une indication de l'existence d'interactions spécifiques :

$$\Delta Tg = Tg_m - Tg_{Fox} \quad (23)$$

Tg_{Fox} et Tg_m sont les températures de transition vitreuse de mélange selon respectivement les équations (18) et (21) de Fox et de Schneider.

L'équation (23) s'écrit après remplacement des équations (18) et (21) :

$$\Delta Tg = (Tg_2 - Tg_1) [k_1 w_{2c} - (k_1 + k_2) w_{2c}^2 + k_2 w_{2c}^3] \quad (24)$$

II-3- Théorie de Flory-Huggins:

La théorie de Flory-Huggins [99] est la première à avoir étudié les polymères en solution et à l'état solide. Elle est basée sur le modèle du réseau semi-cristallin

pour l'étude de leur comportement thermodynamique. Flory et Huggins ont adopté dans cette théorie certaines approximations telles que :

- Toutes les chaînes polymériques sont linéaires et isomoléculaires.
 - Elles sont subdivisées en segments de chaîne qui occupent chacun une cellule du réseau.
 - La distribution est supposée être aléatoire. L'entropie de mélange est égale à l'entropie de configuration et l'enthalpie de mélange est celle d'une solution régulière.
- La variation d'enthalpie libre d'un mélange binaire polymère-solvant est :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi_{AB} \quad (25)$$

Où Φ_i , M_i et χ_{AB} sont respectivement la fraction volumique, le degré de polymérisation du constituant i et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Donc si ΔG_M est négative alors le système serait considéré comme étant miscible et le paramètre d'interaction χ_{AB} doit être par conséquent inférieur à une valeur critique obtenue à partir des conditions critiques:

$$\chi_{crit} = (1/2) [(1/M_A^{0,5}) + (1/M_B^{0,5})]^2 = 1/2 = 0,5 \quad (26)$$

Pour un système développant de faibles interactions on relie le paramètre d'interaction au paramètre de solubilité d'Hildebrand [100] :

$$\chi_{AB} = (V_{réf}/RT)(\delta_A - \delta_B)^2 \quad (27)$$

où δ_i et $V_{réf}$ sont respectivement le paramètre de solubilité de Hildebrand du constituant i et le volume de référence.

Contrairement aux molécules simples où le paramètre de solubilité est calculé à partir de l'enthalpie de vaporisation, celui du polymère est estimé empiriquement à partir de la méthode de Small [101] représentée par l'équation (28)

$$\delta = \Sigma F_i / \Sigma V_i \quad (28)$$

où F_i et V_i représentent respectivement la constante d'attraction moléculaire et le volume molaire du groupement élémentaire i .

Pour un copolymère de type AB, le paramètre de solubilité est calculé en utilisant la relation suivante de Scott [102] :

$$\delta_{AB} = \Phi_A \delta_A + \Phi_B \delta_B \quad (29)$$

avec Φ_A , Φ_B , δ_A et δ_B respectivement les fractions volumiques des comonomères A et B dans le copolymère AB et leurs paramètres de solubilités.

II-4- Approche de Coleman:

L'approche de Coleman [50] n'est que la théorie de Flory-Huggins corrigée par l'introduction d'un nouveau terme d'enthalpie libre qui tient compte des interactions spécifiques développées entre les constituants du mélange. Ce nouveau terme est celui des interactions chimiques favorable à la miscibilité. L'expression générale de l'enthalpie libre de mélange selon Coleman, s'écrit :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi_{AB} + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad (30)$$

Où les termes $(\Phi_A \Phi_B \chi_{AB})$ et $(\Delta G_H / RT)$ représentent respectivement « les interactions physiques » non favorables et « les interactions chimiques » favorables à la miscibilité. La séparation des deux termes est conçue à partir des travaux de Hildebrand et Scott [100] et sont déterminés pour le premier à partir des paramètres de solubilité de Hildebrand et pour le second à partir des mesures spectroscopiques [50, 103].

Le terme favorable à la miscibilité dans le cas de systèmes contenant des groupements acides carboxyliques avec un mode de dimérisation cyclique s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_H}{RT} = & \Phi_B \ln \left[\frac{\varphi_{B1}}{\varphi_{B1}^0} \right] + \frac{\Phi_A}{r} \ln \varphi_{A1} + \Phi_B [\varphi_{B1}^0 (1 + K_2 \varphi_{B1}^0)] - \\ & - \varphi_{B1} (1 + K_2 \varphi_{B1}) - \left[\frac{\Phi_B}{h^0} \ln \Phi_B + \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_A \right] \end{aligned} \quad (31)$$

avec Φ_i , φ_{B1} et φ_{B1}^0 respectivement les fractions volumiques du constituant i dans le mélange, de l'espèce B libre dans le mélange et de l'espèce B libre dans le constituant B pur.

K_2 et r respectivement la constante d'autoassociation et le rapport V_A/V_B .

h^0 la longueur moyenne de la chaîne formée par la liaison hydrogène dans le constituant B pur et un terme correctif qui tient compte de l'interassociation au sein du constituant B:

$$\bar{h}^0 = \frac{1 + 2 K_2 \phi_{B1}^0}{1 + K_2 \phi_{B1}^0} \quad (32)$$

Donc un mélange binaire est miscible si son enthalpie libre de mélange est négative et sa dérivée seconde est positive dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

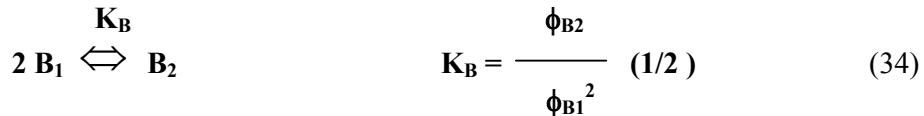
$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \frac{\delta \Delta G_M}{\delta \Phi_B^2} = & \frac{1}{\Phi_B M_B} + \frac{1}{\Phi_A M_A} - 2\chi_{AB} + \left[\frac{1}{\Phi_{B1}} \frac{\delta \phi_B}{\delta \Phi_B} - \frac{1}{\Phi_{A1}} \frac{\delta \phi_{A1}}{\delta \Phi_A} \right] \\ & - \left[\frac{1}{h^0 \Phi_B} + \frac{1}{r \Phi_A} \right] \end{aligned} \quad (33)$$

II-5- Stœchiométrie de la liaison d'hydrogène :

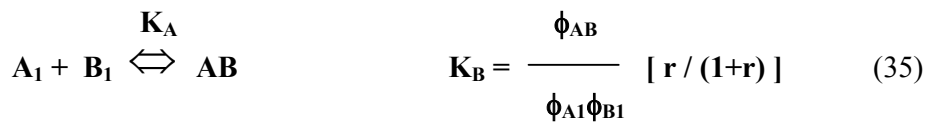
Comme la miscibilité des mélanges binaires de polymères est traduite par une variation d'enthalpie libre de mélange négative, il est indispensable de relier celle-ci à la nature et le nombre des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène à l'origine de cette miscibilité. Le calcul de la constante d'équilibre entre les espèces libres et liées à partir de leurs concentrations initiales et les données spectroscopiques est le meilleur lien. Coleman et ses collaborateurs ont proposé pour cela une approche [50] à cet effet.

Considérons le cas du mélange d'un poly(acide carboxylique) avec un poly(vinyl pyridine). Utilisant les expressions décrivant la stœchiométrie du système, les constantes d'équilibre sont déterminées par FTIR à partir de molécules modèles en solution ou à partir de mélanges de leurs copolymères à l'état solide [50].

Soit deux molécules modèles en solution de même type B₁ qui s'autoassocient :



et deux molécules modèles en solution de types différents A₁ et B₁ qui s'associent :



avec K_B , K_A respectivement les constantes d'équilibre d'autoassociation et d'interassociation, φ_{B2}, φ_{B1}, φ_{A1}, φ_{AB} et r respectivement les fractions volumiques de

l'acide carboxylique dimérique et libre, de la pyridine libre, de la pyridine associée à l'acide carboxylique et du rapport des volumes molaires (V_A/V_B).

$$\phi_{A1} + \phi_{B1} + \phi_{AB} = 1$$

Donc la stœchiométrie est la suivante :

$$\Phi_B = \phi_{B1} [1 + (K_A \phi_{A1}/ r)] + 2 K_B \phi_{B1}^2 \quad (36)$$

$$\Phi_A = \phi_{A1} (1 + K_A \phi_{B1}) \quad (37)$$

Φ_B et Φ_A sont respectivement les fractions volumiques des polymères B et A.

Alors les constantes d'équilibres décrivant le système qui en découlent sont:

$$\text{La constante d'autoassociation } K_B = \frac{(1 - f_F^0)}{2 (f_F^0)^2} \quad (38)$$

où f_F^0 est la fraction des groupements carboxyliques libres dans le copolymère B pur.

Dans le mélange, les fractions des carbonyles libérés et de la pyridine associée s'écrivent respectivement :

$$f_F^B = \frac{K_A \phi_{A1} / r}{\Phi_B} \quad (39) \quad f_a^A = 1 - \frac{\phi_{A1}}{\Phi_A} \quad (40)$$

Dans le cas des copolymères, les constantes d'équilibres sont altérées par l'effet de dilution des groupements spécifiques au sein des chaînes polymériques. Coleman et collaborateurs [50] ont défini une constante d'équilibre propre aux groupements spécifiques et qui s'écrit de la manière suivante :

$$K_{\text{copolymère}} = K_{\text{acide}} (V_{\text{acide}}/V_{\text{copolymère}}) \quad (41)$$

avec $V_{\text{copolymère}}$ est le volume molaire de l'unité répétitive dans le copolymère, celui-ci est égal :

$$V_{\text{copolymère}} = V_{\text{acide}} + \frac{X_{\text{diluant}}}{1 - X_{\text{diluant}}} V_{\text{diluant}} \quad (42)$$

où X_{diluant} et V_{diluant} sont la fraction molaire du diluant inerte dans le copolymère et son volume molaire respectivement.

PARTIE EXPERIMENTALE

III-1- PURIFICATION DES MONOMERES :

Les monomères (Fluka) utilisés: le styrène, l'acide méthacrylique, le vinyl-4-pyridine et le méthacrylate de butyle ont été purifiés par distillation sous-vide.

Les solvants tétrahydrofurane (THF), méthylethylcétone (butan-2-one) et dioxanne (utilisés dans les synthèses et caractérisations) et les non-solvants méthanol et éther de pétrole (utilisés comme précipitants) commercialisés par Fluka et Aldrich sont utilisés sans purification préalable (degrés de pureté supérieures à 99%). Tandis que l'AIBN et le peroxyde de benzoyle, utilisés comme amorceurs radicalaires dans la réaction de polymérisation ont été purifiés par recristallisation dans le méthanol et rincés par le diéthylether.

III-2- SYNTHESE DES POLYMERES ET COPOLYMERES :

Parmi les polymères et copolymères utilisés dans notre étude, certains sont synthétisés et caractérisés au sein de notre laboratoire tels que :

Le polyméthacrylate d'éthyle (PEMA) [14], le poly(styrène-co-acide méthacrylique) à 5 et 22 % en mole d'acide méthacrylique (SAM5 et SAM22) [67], le poly(méthacrylate d'éthyle-co-vinyl-4-pyridine) à 8 % et 23% en mole de vinyl-4-pyridine (EMV4P8 et EMV4P23) [14], le poly(méthacrylate de méthyle-co-vinyl-4-pyridine) à 8 % en mole de vinyl-4-pyridine (MMV4P8) [14], le poly(styrène-co-vinyl-4-pyridine) à 6, 10 et 15 % en mole de vinyl-4-pyridine (SV4P6, SV4P10 et SV4P15) [48], le poly(méthacrylate d'isobutyle-co-vinyl-4-pyridine) à 10 % en mole de vinyl-4-pyridine (IBMV4P10) [14], le poly(α méthyle styrène-co-acide méthacrylique) à 50.6 % en mole d'acide méthacrylique (P α MSAM51) [9].

Tandis que le styrène (S), l'acide méthacrylique (AM), le méthacrylate de butyle (BM) et le vinyl-4-pyridine(V4P) ont été utilisés comme monomères et comonomères dans la synthèse des:

- Poly(méthacrylate de butyle) (PBMA).

- Poly(styrène-co-acide methacrylique) (SAM).
- Poly(methacrylate de butyle-co- acide methacrylique) (BMAM).
- Poly(methacrylate de butyle-co-vinyl-4-pyridine) (BMV4P).

en solution par voie radicalaire dans le dioxanne ou la butan-2-one à différents pourcentages en comonomères acide (AM) et basique (V4P), en présence d'AIBN ou de peroxyde de benzoyle respectivement à 60°C ou 65°C.

Les tableaux (III-a – III-c) résument les conditions opératoires de la copolymérisation.

Tableau (III-a) : Conditions de synthèse des copolymères de type BMAM.

Masses des monomères BM et AM en (g)	190,45 et 9,92	180,80 et 19,95	170,01 et 30,06
Masse totale (g)	200,37	200,75	200,07
Solvant (50ml)	Dioxanne	Dioxanne	Dioxanne
Temps de réaction (h)	1	1	1
Amorceur Masse (g)	AIBN 0,2	AIBN 0,2	AIBN 0,2
Température de réaction (°C)	60	60	60
Masse obtenue (g)	26,97	24,63	29,23
Taux de conversion (%)	13,46	12,31	14,61

Tableau (III-b) : Conditions de synthèse des copolymères de type SAM.

Masses des monomères S et AM en (g)	190,24 et 9,82	135,23 et 15,45	170,11 et 30,01
Masse totale (g)	200,06	150,68	200,12
Solvant (50ml)	Butan-2-one	Butan-2-one	Butan-2-one
Temps de réaction (h)	8	6	7
Amorceur Masse (g)	AIBN 0,2	Peroxyde de benzoyle 0,15	AIBN 0,2
Température de réaction (°C)	60	65	60
Masse obtenue (g)	34,51	13,42	34,02
Taux de conversion (%)	17,25	8,91	17,00

Tableau (III-c) : Conditions de synthèse des copolymères de type BMV4P.

Masses des monomères BM et V4P en (g)	190,00 et 10,00	135,00 et 15,06	170,12 et 30,05
Masse totale (g)	200,00	150,06	200,17
Solvant (50ml)	Dioxanne	Dioxanne	Dioxanne
Temps de réaction (h)	4	4	4
Amorceur Masse (g)	AIBN 0,2	Peroxyde de benzoyle 0,15	AIBN 0,2
Température de réaction (°C)	60	65	60
Masse obtenue (g)	28,52	9,53	25,62
Taux de conversion (%)	14,26	6,35	12,80

Les copolymères ainsi synthétisés sont récupérés par précipitation dans le méthanol ou l'éther de pétrole avec un rapport en volume (solvant/non-solvant) de 1/8 et séchés sous vide à 40°C pendant 72 heures. La même opération (dissolution et précipitation) a été renouvelée dans le cadre de la purification de ces derniers.

III-3- CARACTERISATIONS :

III-3-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

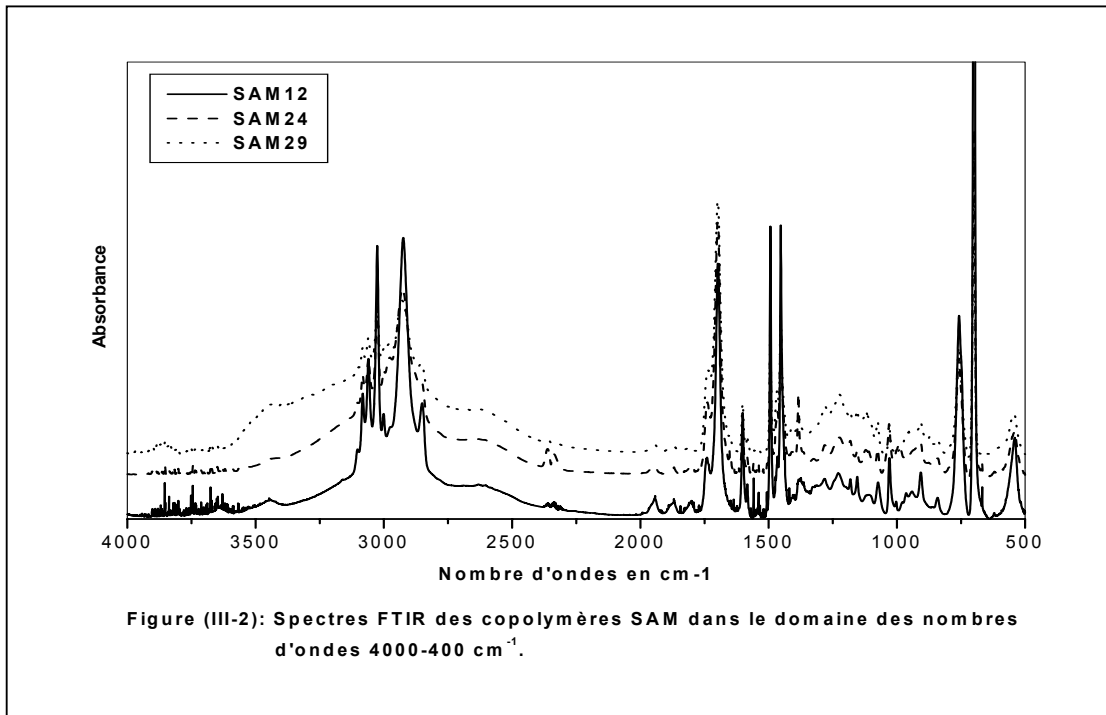
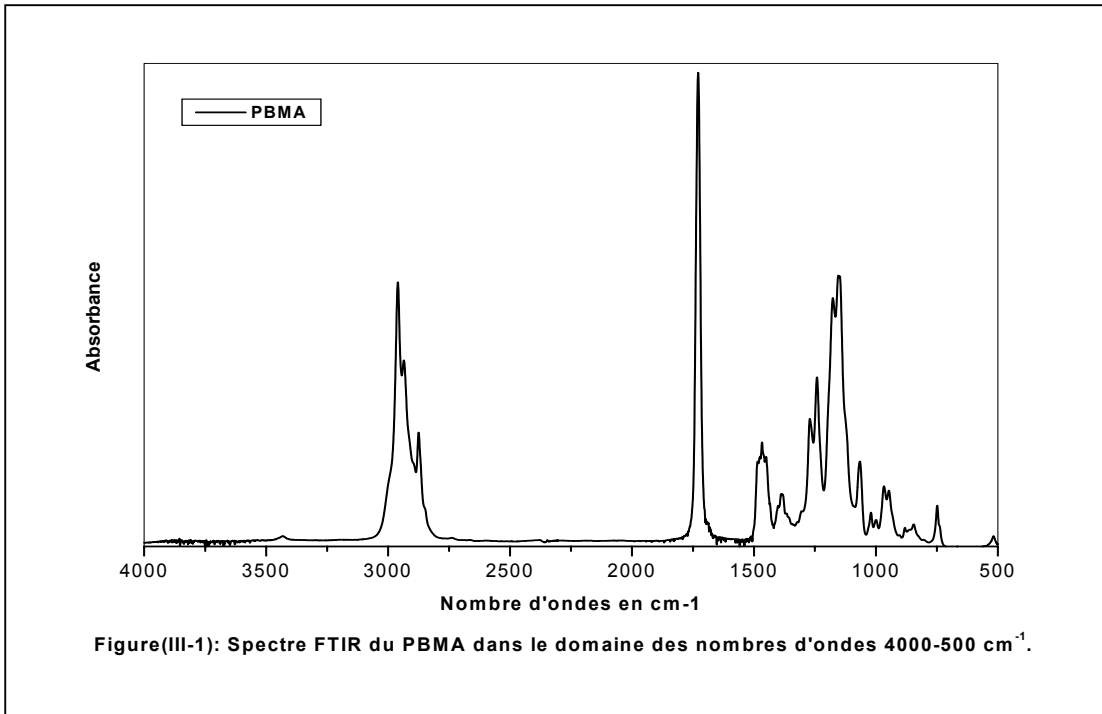
Les polymères et copolymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sous forme de films préparés en solutions dans le THF entre 15 et 20 mg/ml et étalées sur des pastilles de KBr. Après évaporation du solvant à température ambiante, les échantillons sont maintenus sous vide pendant 72 heures à 40°C.

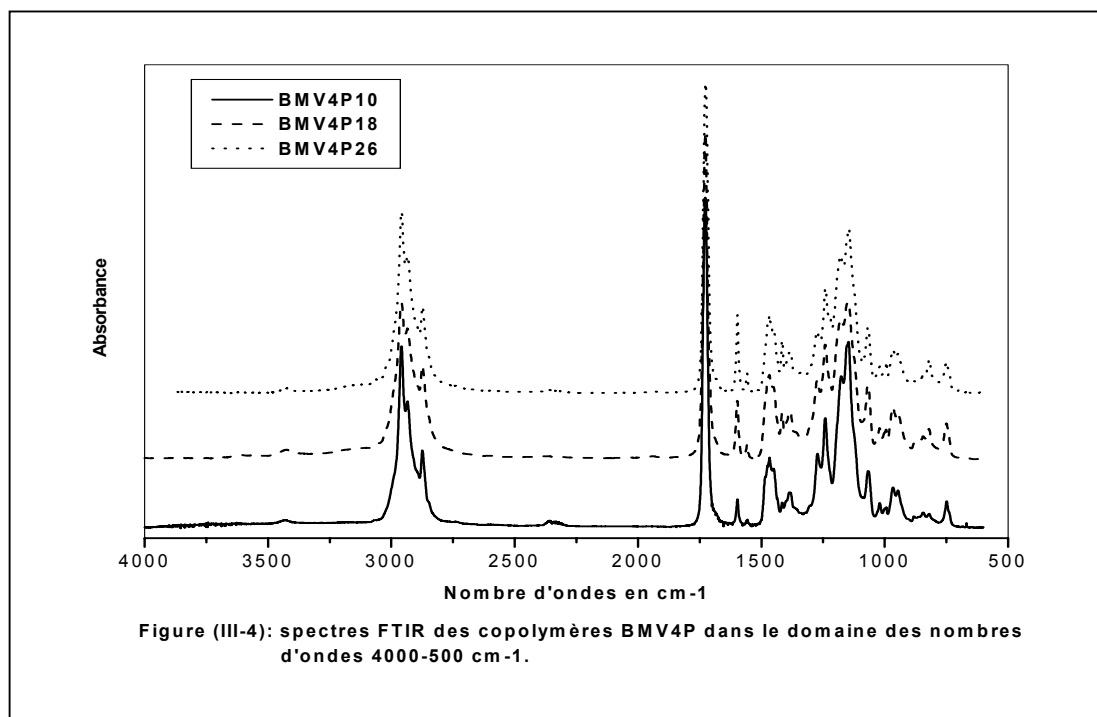
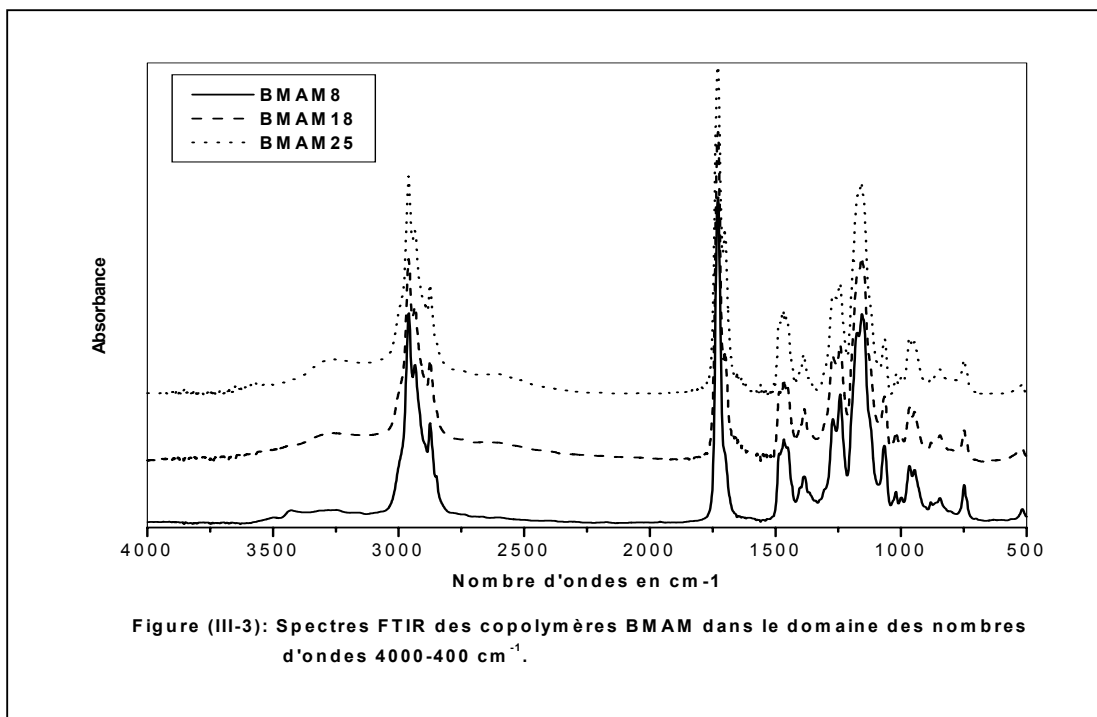
L'appareil FTIR utilisé pour cela est l'IBM IR/30 à une résolution de 1 cm⁻¹ et à 32 balayages.

Les figures (III-1- III-4) regroupent tous les spectres IR des polymères et copolymères synthétisés précédemment. Ces spectres confirment la présence des principaux groupements caractérisant ces copolymères. Une étude détaillée sera présentée dans la partie résultats et discussions.

III-3-2- Analyse par spectatroscope ultraviolette (UV) :

Les compositions des copolymères acides (SAM) contenant des groupements chromophores styréniques ont été analysées par spectroscopie UV dans le domaine des longueurs d'ondes 200-400 nm pour la détermination des pourcentages du styrène dans les copolymères acides (SAM). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type (PYE Unicam) muni d'une cellule à quartz de longueur $l = 1\text{cm}$ à température ambiante utilisant le THF spectroscopique comme solvant. Les pourcentages ont été calculés respectivement à partir de la courbe d'étalonnage du polystyrène et des maxima d'absorption des copolymères SAM à 262 nm. Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau (III-d).





Tableau(III-d) : Compositions des copolymères SAM déterminées par la spectroscopie UV, dans le solvant THF spectroscopique à température ambiante dans le domaine des longueurs d'ondes 200-400 nm, à des longueurs d'ondes $\lambda_{\text{max}} = 262$ nm..

Copolymères	% de S (mol)	% de AM (mol)
SAM12	88	12
SAM24	76	24
SAM29	71	29

III-3-3- Analyse par dosage acidimétrique :

Les copolymères SAM et BMAM ont été dosés par la méthode acidimétrique utilisant une solution de soude (NaOH) de normalité 0,087 N dans un mélange de solvants benzène-méthanol (80/20). Les résultats obtenus par cette technique sont regroupés dans les tableaux (III-e et III-f).

Tableau(III-e) : Résultats du dosage des différents copolymères BMAM.

Copolymères	% de BM (mol)	% de AM (mol)	% de BM (mol) (Théorique)	% de AM (mol) (Théorique)
BMAM8	91,67	8,33	92	8
BMAM18	81,87	18,13	84,45	15,55
BMAM25	75,38	24,62	77,42	22,58

Tableau(III-f) : Résultats du dosage des différents copolymères SAM.

Copolymères	% de S (mol)	% de AM (mol)	% de S (mol) (Théorique)	% de AM (mol) (Théorique)
SAM12	87,77	12,23	94,13	5,87
SAM24	75,72	24,28	87,86	12,14
SAM29	70,53	29,47	82,25	17,75

III-3-4- Analyse élémentaire :

Tous les copolymères contenant un atome d'azote dans leur structure, peuvent être caractérisés par analyse élémentaire C,H et N. Parmi ceux que nous avons synthétisé seuls les BMV4P sont analysés par cette technique puisque le comonomère vinyl-4-pyridine possède un atome d'azote dans sa structure. Une fois l'échantillon analysé, nous disposerons des pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III-g).

Tableau (III-g) : Pourcentages des comonomères BM et V4P déterminés par l'analyse élémentaire C,H et N dans les copolymères BMV4P.

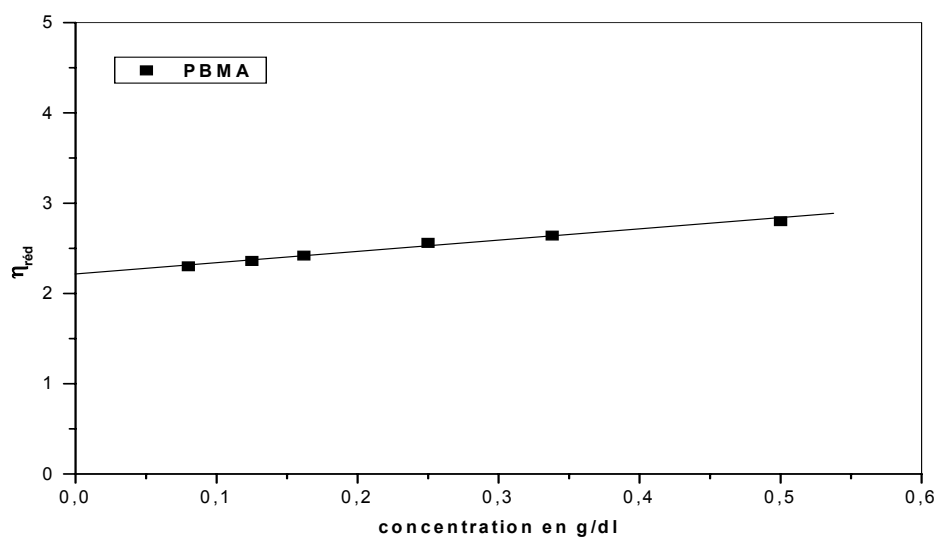
Copolymères	% de BM	% de V4P
BMV4P10	89,35	10,65
BMV4P18	81,10	18,90
BMV4P26	73,91	26,09

III-3-5- Vviscosimétrie :

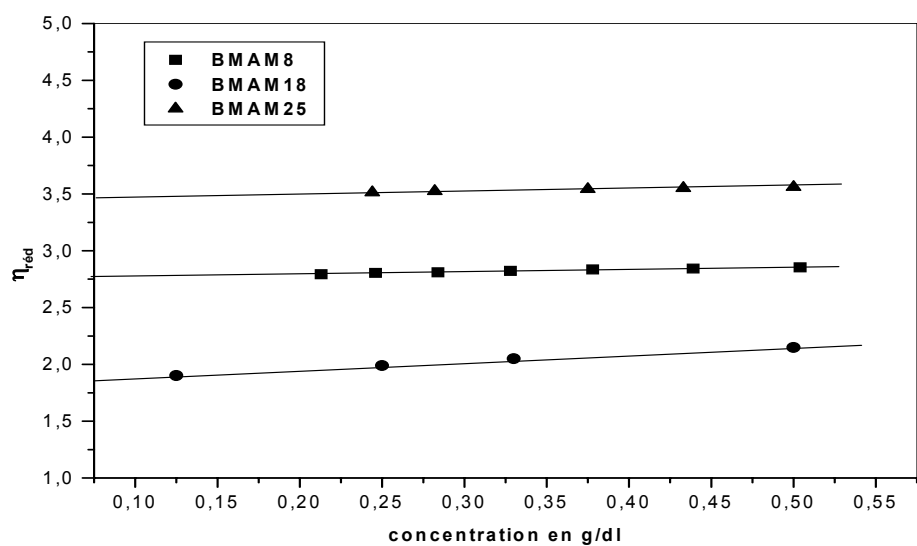
Tous les polymères et copolymères ont été caractérisés en solution dans le THF et la butan-2-one par la technique de viscosimétrie à l'aide de viscosimètres manuels de type Ubbelohde de contenance 20 ml plongés dans un bain marie à 25°C. Des solutions polymériques de 15 ml et de concentrations comprises entre 0,5 g/dl et 0,1 g/dl ont été préparées dans chaque solvant par effet de dilution à partir de la solution mère (0,5 g/dl) pour la détermination expérimentale des viscosités réduites des solutions et graphique des viscosités intrinsèques des polymères et copolymères purs. Les résultats de cette étude sont illustrés par les figures (III-5– III-8) et les tableaux (III-h et III-i).

III-3-6- Analyse enthalpique différentielle (DSC):

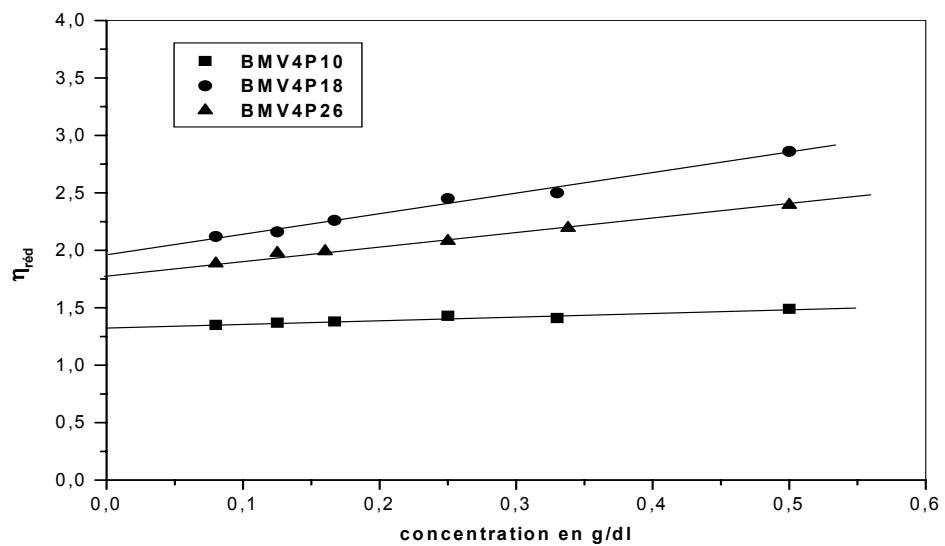
Après les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de nos polymères et copolymères, nous avons mesuré par la technique de DSC les températures de transition vitreuses de ces derniers sous forme de films préparés en solution dans le THF et séchés sous vide à 60°C pendant 72 heures, utilisant l'appareil DSC-7 de Perkin-Elmer avec une vitesse de chauffe de 20°K/mn sous courant d'azote. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les tableaux (III-h et III-i).



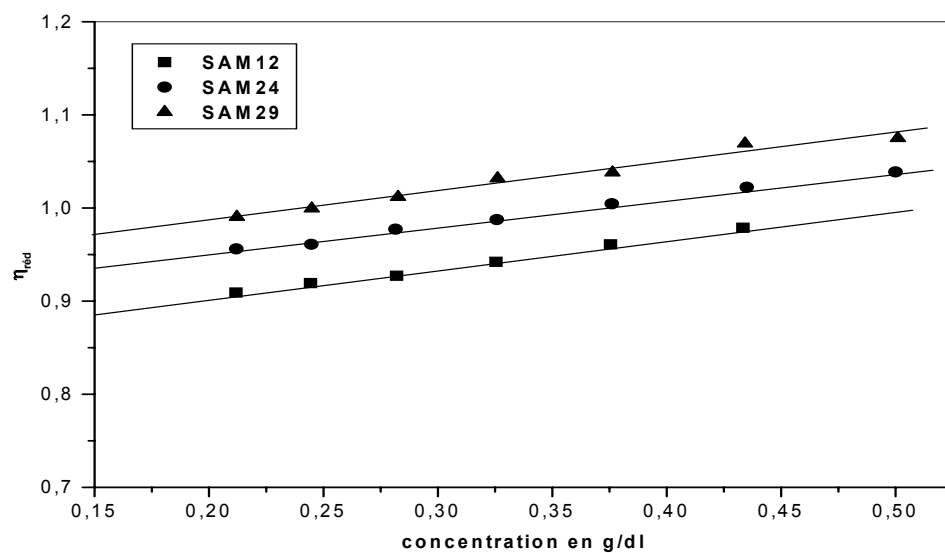
Figure(III-5): Variation de la viscosité réduite du polymère PBMA en fonction de la concentration en g/dl dans le THF à 25°C.



Figure(III-6): Variation de la viscosité réduite des copolymères BMAM en fonction de la concentration en g/dl dans le THF à 25°C.



Figure(III-7): Variation de la viscosité réduite des copolymères BMV4P en fonction de la concentration en g/dl dans le THF à 25°C.



Figure(III-8): Variation de la viscosité réduite des copolymères SAM en fonction de la concentration en g/dl dans le THF à 25°C.

Tableau (III-h) : Viscosités intrinsèques des polymères et copolymères dissous dans le THF à T= 25°C et leurs températures de transition vitreuses Tg (DSC).

Copolymères	[η] (dl/g)	Tg (°C)
PBMA	2,23	41
SAM12	0,88	126
SAM24	0,93	148
SAM29	0,97	156
BMAM8	2,77	56
BMAM18	1,82	78
BMAM25	3,45	101
BMV4P10	1,33	40
BMV4P18	1,94	43
BMV4P26	1,78	52

Tableau (III-i) : Viscosités intrinsèques des polymères et copolymères synthétisés au sein de notre laboratoire dissous dans le THF à T= 25°C et leurs températures de transition vitreuses Tg (DSC).

Copolymères	% en AM ou V4P (mol)	[η] (dl/g)	Tg (°C)
PEMA	-	1.560	72.0
SAM22	22.0	0.801	136.0
MMV4P8	08.0	1.310	110.0
EMV4P8	08.0	1.510	77.5
EMV4P23	23.0	1.160	86.5
PαMSAM51	50.6	0.470	243.6
SV4P6	06	0.485	103
SV4P10	15	-	110
SV4P15	22	-	112

III-4- ETUDE DES INTERACTIONS SPECIFIQUES ET DE MISCIBILITE DES MELANGES DE POLYMERES ET/OU COPOLYMERES :

L'étude de la miscibilité a été menée par plusieurs techniques et méthodes dont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la viscosimétrie, les tests de solubilité et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les systèmes étudiés sont les SAM/PBMA, SAM/PEMA, SAM/EMV4P, SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P, BMAM/BMV4P et enfin les P α MSAM/P(Alk.MV4P) (Alk = BM, EM et MM).

Les copolymères SAM, BMAM et BMV4P sont étudiés à des taux d'acide (AM) et de base (V4P) différents.

III-4-1- Etude par analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Les mélanges binaires du système SAM24/SV4P15 ont été préparés sous forme de films dans le THF et ceux du système SAM29/SV4P15 dans le THF et la butan-2-one. Ces films sont séchés dans une étuve à vide à 40°C pendant 72 heures et analysés en utilisant l'appareil DCS-30 Mettler Tolédo. Toutes les mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de 20°K/mn sous courant d'azote.

Les mélanges binaires des systèmes SAM/BMV4P, BMAM/SV4P et P α MSAM15/P(Alk-co-V4P) (avec Alkyl = IBM, BM, EM et MM) ont été préparés par la co-dissolution des polymères et/ou copolymères dans le THF et co-précipitation dans le méthanol puis séchés sous vide à 60°C pendant 72 heures. L'appareil utilisé est le DSC-7 Perkin Elmer avec une vitesse de chauffe de 20°K/mn sous courant d'azote.

III-4-2- Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les polymères, les copolymères et leurs mélanges binaires respectifs de différents rapports ont été analysés sous forme de films préparés à partir de solutions dans le THF et étalés sur des pastilles de KBr spectroscopique, puis séchés dans une étuve à vide à 40°C pendant 72 heures. L'effet de la température sur les interactions spécifiques a été étudié dans le domaine de température allant de 25°C jusqu'à 175°C sur les mélanges binaires BMAM18/ BMV4P18 de rapport (50/50) et SAM12/ SV4P15 de rapport (75/25).

L'étude par FTIR a été effectuée à l'aide d'appareils suivants :

Perkin-Elmer IRDM 2000 Data pour les mélanges binaires SAM/PEMA.

La résolution et le nombre de balayages avec lesquels ont été analysés les échantillons de ce système sont respectivement 2 et 60.

Nicolet PCIR Binary pour les mélanges binaires BMAM/BMV4P et P α MSAM/P(Alk.MV4P)

avec une résolution égale à 1 cm⁻¹ et un nombre de balayages égal à 60.

Nicolet 550 pour les mélanges binaires SAM/SV4P, SAM/PBMA, SAM/BMV4P, BMAM/ BMV4P et BMAM/SV4P.

La résolution et le nombre de balayages avec lesquels ont été analysés les échantillons sont respectivement 2 cm⁻¹ et 60.

III-4-3- Etude par viscosimétrie :

Les mélanges des systèmes binaires de polymères et/ou copolymères étudiés par viscosimétrie à l'aide d'un viscosimètre manuel de type Ubbelohde en solution dans le THF et la butan-2-one à 25°C sont les SAM/SV4P et les BMAM/BMV4P. Cette étude a été menée de deux manières. La première consiste à mesurer les viscosités réduites des solutions polymériques à partir de solutions mères de 0,5 g/dl à diluer graduellement en fonction de la concentration, pour déterminer les viscosités intrinsèques de tous les mélanges et appliquer ainsi les différentes théories concernant le comportement viscosimétrique des mélanges binaires de polymères en solution. Quant à la deuxième, celle-ci permet de mettre en évidence un phénomène de complexation s'il a lieu. Pour cela, nous mesurons les viscosités réduites (apparentes) en fonction de la composition en poids des mélanges pour des concentrations inférieures à la concentration critique $C^* = 1/[\eta]$ [104].

III-4-4- Tests de complexation :

Une étude qualitative de la complexation a été menée sur des mélanges d'un copolymère acide avec un copolymère basique de rapport 1/1, à des taux d'acide et de base différents. Des quantités appropriées de copolymères SAM (12,22,24 et 29), BMV4P(10,18 et 26), BMAM(8,18 et 25) et SV4P(6, 15 et 25) ont été dissoutes séparément dans le THF et la butanone à température ambiante dans des tubes à essai. Les solutions obtenues utilisant ces deux solvants qui étaient initialement claires ont

été mélangées pour former les systèmes suivants SAM/BMV4P, BMAM/SV4P, SAM/SV4P et BMAM/ BMV4P tout en maintenant les solutions très diluées.

III-4-5- Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Il existe plusieurs méthodes de préparation et de conditionnement d'un échantillon pour une analyse par la MEB. Elles dépendent de la nature de l'échantillon et du type d'information qu'on veut obtenir par cette technique. Dans le cadre de l'utilisation de la MEB pour la visualisation des surfaces de nos matériaux polymériques, nous avons procédé de la manière suivante :

- 1)- l'échantillon est trempé dans de l'azote liquide pendant 5 minutes puis fracturé en deux parties pour que la surface de la fracture à analyser soit traitée.
- 2)- une partie de l'échantillon fracturé de dimensions inférieures ou égales à 20 mm de diamètre et 13 mm de hauteur est introduite dans la chambre à métalliser puis fixée sur un porte échantillon où la surface de celle-ci est reliée à une phase neutre par un élément conducteur qui est la colle d'argent.
- 3)- Un vide est établi dans la chambre suivi d'un remplissage à l'argon.
- 4)- La métallisation a lieu par pulvérisation de Au/Pd et ainsi l'échantillon est enfin prêt pour être analysé par MEB.

Par cette technique nous avons étudié les mélanges des systèmes suivants :

SAM5/PBMA

SAM5/BMV4P10

SAM22/BMV4P18

SAM29/BMV4P26

dans les rapports (70/30, 50/50 et 30/70) par un appareil de type Philips XL30.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1- ETUDE DES INTERACTIONS SPECIFIQUES ET DE MISCIBILITE DE PAIRES DE POLYMERES PAR DSC :

Dans le cadre de l'étude des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène et de miscibilité des mélanges binaires de polymères et/ou copolymères par DSC, nous nous sommes intéressés aux systèmes suivants:

a)- SAM/PEMA et SAM/EMV4P

Les deux systèmes permettent pour le premier l'étude d'éventuelles interactions acide-ester et pour le second l'étude des mêmes interactions en compétition avec celles acide-pyridine.

b)- SAM/SV4P

L'étude de ces systèmes portera uniquement sur les interactions spécifiques acide-pyridine où les groupements spécifiques sont portés par un seul type de chaînes polymériques rigides qui sont celles du polystyrène.

c)- SAM5/PBMA, SAM/BMV4P et BMAM/SV4P

L'utilisation de ces mélanges binaires portera principalement sur les interactions spécifiques de type liaisons hydrogène susceptibles de se développer entre les groupements acide du copolymère SAM5 et ceux de l'ester du polymère PBMA et la miscibilité entre les chaînes polymériques du polystyrène et celles du polyméthacrylate de butyle en interchangeant au sein des chaînes polymériques les groupements spécifiques.

d)- P α MSAM/P(Alk.MV4P) (Alk = BM, EM et MM).

Enfin, l'étude de ces systèmes va nous permettre de déterminer l'effet sur la miscibilité du radical méthyle en α du groupement phényle en comparaison aux systèmes SAM/BMV4P.

IV-1-1- Systèmes SAM/PEMA et SAM/EMV4P :

A cause de l'immiscibilité du PS avec le PEMA comme pour la paire PS/PBMA, nous avons introduit par copolymérisation au sein des chaînes polymériques du PS, le comonomère AM en trois taux différents (5, 22 et 29 % en mole) puis au sein des chaînes du PEMA le comonomère V4P à 8 % en mole. L'analyse par DSC portera d'abord sur l'étude des mélanges binaires du système SAM5/PEMA et de manière similaire sur les mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/ EMV4P8 pour suivre l'évolution de la miscibilité dans les systèmes SAM/PEMA en fonction du taux d'AM et l'effet sur celle-ci en présence des groupements basiques V4P en passant des systèmes SAM/PEMA aux systèmes SAM/EMV4P8.

IV-1-1-a- Systèmes SAM/PEMA :

Les résultats de l'analyse par DSC que nous avons effectuée sur les mélanges binaires du système SAM5/PEMA montrent que tous les thermogrammes obtenus et regroupés dans la figure (IV1-1A) présentent une seule température de transition vitreuse Tg. Les mêmes résultats sont observés avec les mélanges binaires du système SAM22/PEMA [19]. L'obtention d'une seule Tg intermédiaire entre celles des constituants purs est une indication de leur miscibilité. Celle-ci est due aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide-ester. Tandis que la paire binaire SAM29/PEMA [19] n'est pas totalement miscible puisque les mélanges de compositions comprises entre 40 et 60 % en poids du SAM29, présentent des thermogrammes à deux températures de transition vitreuses proches de celles des constituants purs.

IV-1-1-b- Systèmes SAM/EMV4P8:

Les figures (IV1-2A – IV1-4A) qui regroupent les thermogrammes DSC des mélanges binaires des systèmes SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8 présentent tous une seule température de transition vitreuse Tg intermédiaire entre celles des constituants purs. Ceci est une preuve de la miscibilité de ces systèmes malgré la présence d'un deuxième type de comonomère basique le vinyl-4-pyridine, porté par les chaînes du PEMA. La coexistence des deux groupements basiques au sein d'une même chaîne polymérique a amélioré la miscibilité du système SAM29/PEMA, puisque l'introduction seulement de 8 % en

mole de vinyl-4-pyridine au sein des chaînes polymériques de PEMA a permis l'obtention d'un système SAM29/EMV4P8 miscible en toute proportion.

IV-1-1-c- Approche de Kwei :

Les figures (IV1-1 et IV1-2) représentent respectivement les courbes de la variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM (5 et 22) mélangés au PEMA et des copolymères SAM (5,22 et 29) mélangés au EMV4P8 dans les rapports (30/70, 50/50 et 70/30). Après le lissage de courbe effectué mathématiquement par le logiciel Origin 5.0 sur les courbes des fonctions $T_g = f(w)$ des mélanges des systèmes formés précédemment, les résultats obtenus montrent des déviations positives par rapport à la moyenne arithmétique des T_g des constituants purs.

les déviations positives observées confirment bien la présence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements d'une part acide-ester dans les mélanges des systèmes SAM/PEMA et d'autre part acide-ester et acide-pyridine dans ceux des systèmes SAM/EMV4P8.

D'après les valeurs de la constante de Kwei q rassemblées dans le tableau (IV1-a), nous constatons que lorsque le taux d'acide augmente de 5 à 22 % en mole (du SAM5/PEMA au SAM22/PEMA) la valeur de celle-ci augmente aussi, indiquant ainsi une intensification des interactions spécifiques.

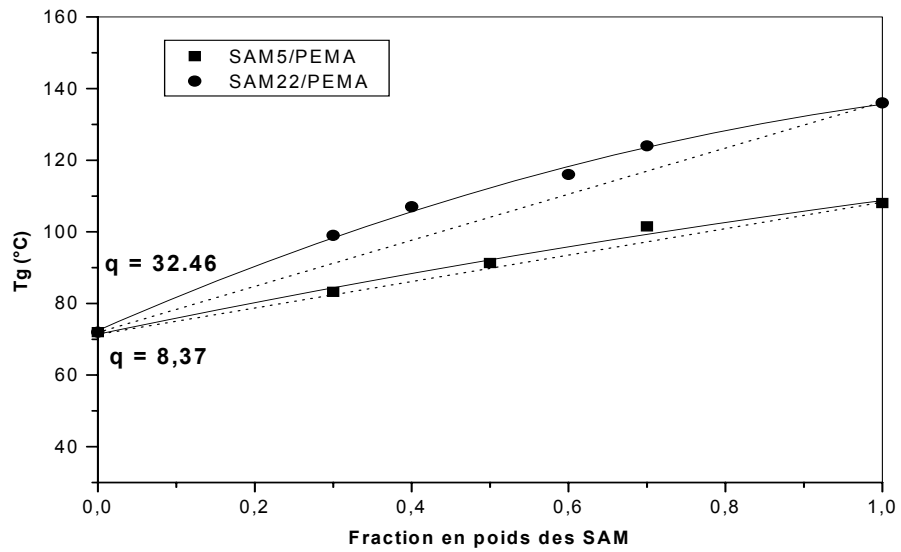
Des résultats analogues (tableau (IV1-b)) sont obtenus avec les systèmes SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8, quand le taux d'acide méthacrylique augmente. Enfin, l'introduction de groupements de vinyl-4-pyridine au sein des chaînes polymériques du PEMA a permis une amélioration de leurs miscibilités grâce au développement d'un nouveau type d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène plus fortes, entre les groupements acide-vinyl-4-pyridine comme l'illustrent les valeurs de la constante de Kwei q dans les tableaux (IVa et IVb).

Tableau(IV1-a) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

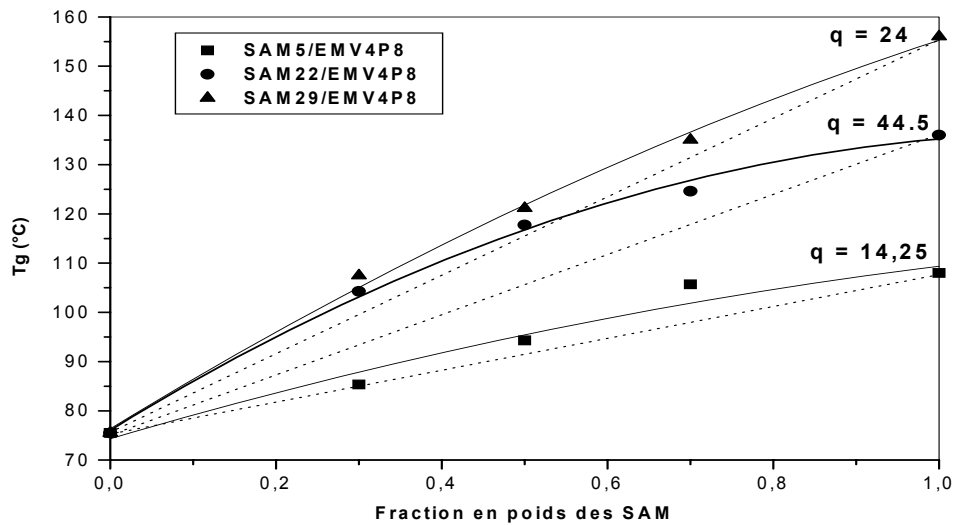
Systèmes	Constante de Kwei q	Coef. de corrélation
SAM5/PEMA	8,37	0,9904
SAM22/PEMA	32,46	0,9968
SAM29/PEMA	-	-

Tableau(IV1-b) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

Systèmes	Constante de Kwei q	Coef. de corrélation
SAM5/EMV4P8	14,25	0,9662
SAM22/EMV4P8	44,50	0,9963
SAM29/EMV4P8	24	0,9972



Figure(IV1-1): Variation de la température de transition vitreuse des systèmes SAM5/PEMA et SAM22/PEMA en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM



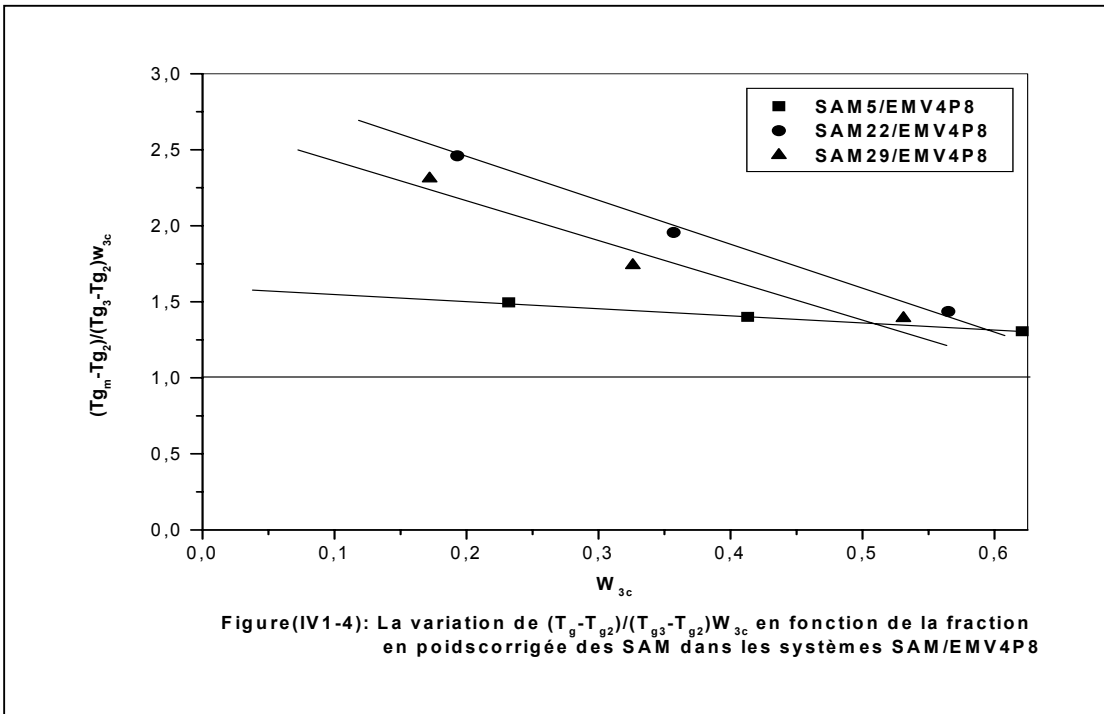
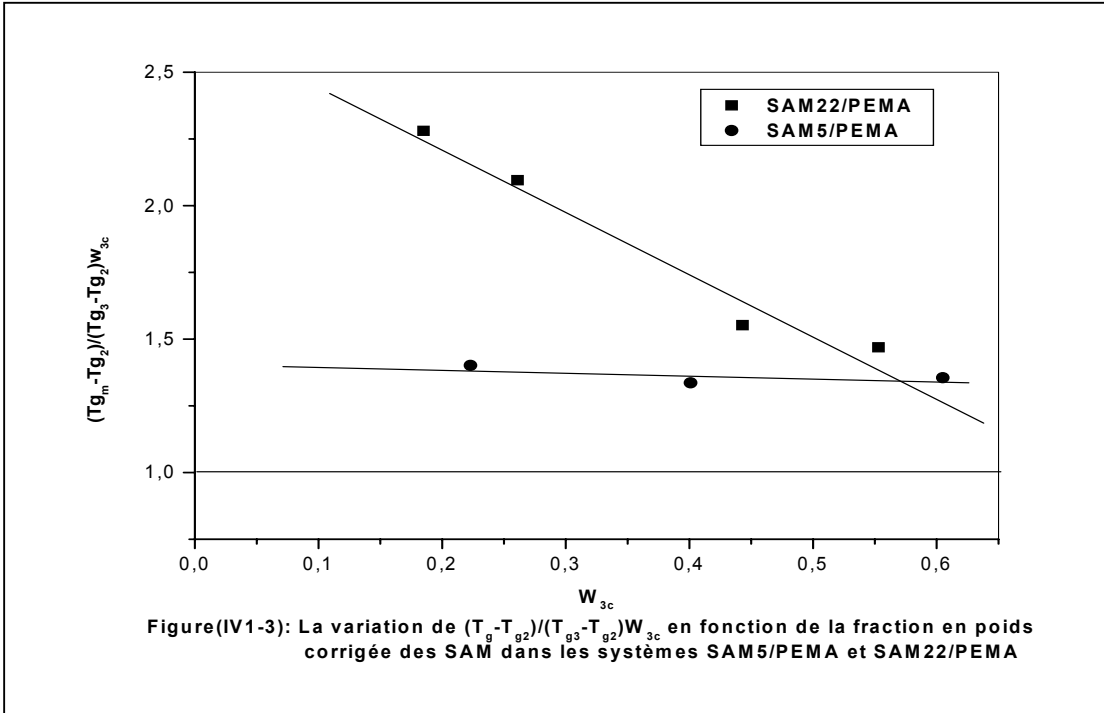
Figure(IV1-2): Variation de la température de transition vitreuse des mélanges des systèmes SAM/EMV4P8 en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM.

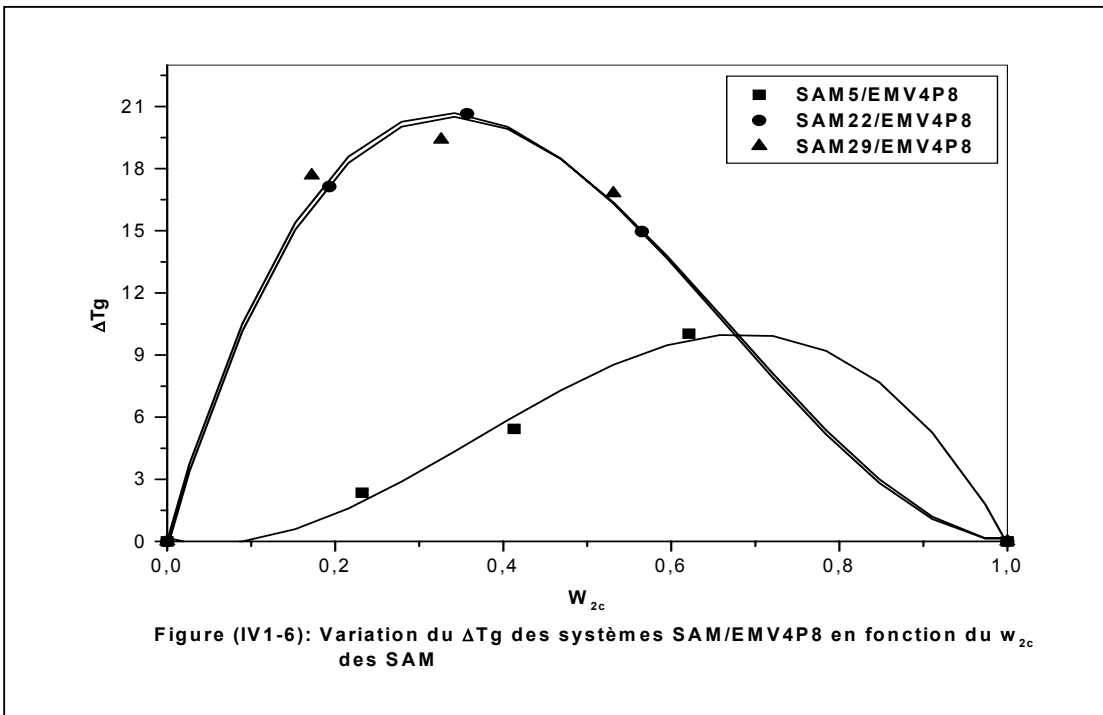
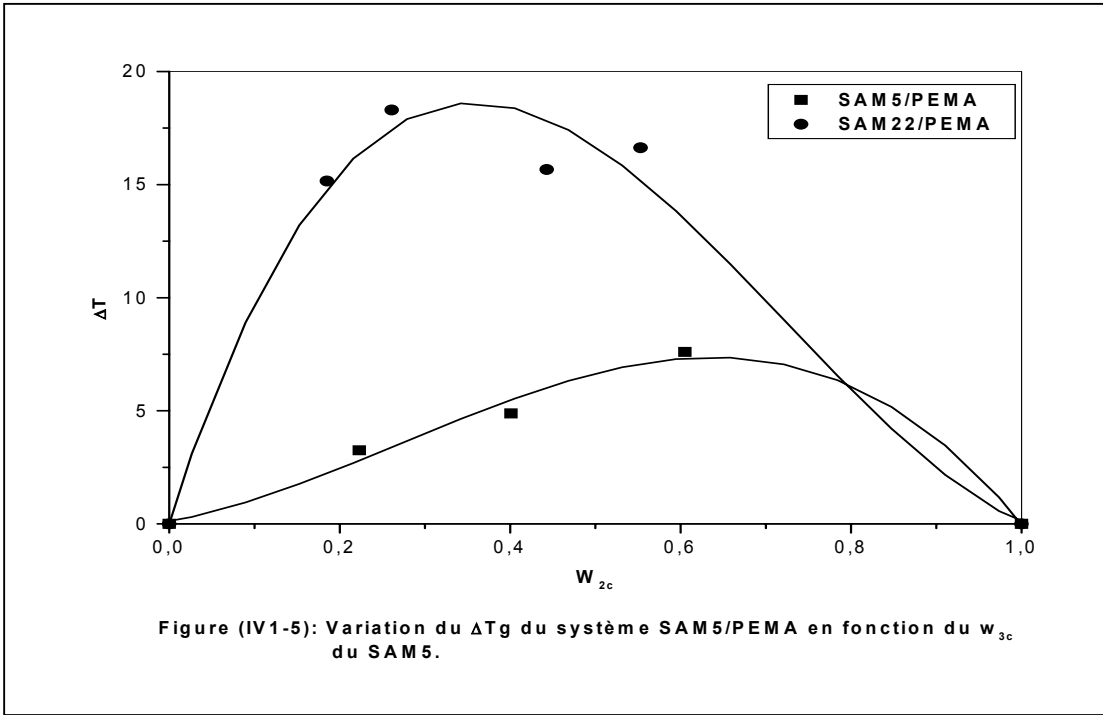
IV-1-1-d- Approche de Schneider :

L'approche de Schneider appliquée à ces systèmes binaires, confirme la miscibilité des mélanges SAM22/PEMA, SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8 par la présence de plus denses interactions spécifiques puisque les courbes de variation de $[(Tg_m - Tg_2)/(Tg_3 - Tg_2)w_{3c}]$ en fonction de la fraction en poids corrigée w_{3c} des SAM sont déviées positivement par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1 telle qu'illustré par les figures (IV1-3 et IV1-4) à l'inverse des courbes des mélanges des systèmes SAM5/PEMA et SAM5/EMV4P8 qui sont très proches de cette droite horizontale indiquant l'existence de faibles interactions spécifiques favorables à la miscibilité.

D'une autre manière Schneider [98] a mis en évidence la présence d'interactions spécifiques par la déviation positive de la courbe de ΔTg égale à $(Tg_m - Tg_{Fox})$ en fonction de la fraction en poids corrigée w_{3c} de l'équation (21).

Les figures (IV1-5 et IV1-6) montrent les courbes de ΔTg en fonction du w_{3c} pour les systèmes SAM/PEMA et SAM/EMV4P8. En effet, les résultats observés sont en accord avec les approches de Kwei et de Schneider.





IV-1-2- Systèmes SAM/SV4P :

Le polystyrène qui est connu pour la rigidité de ses chaînes polymériques, constituera un cas d'étude très intéressant afin de pouvoir prédire le comportement rigide des chaînes vis à vis des interactions spécifiques et de la miscibilité.

Dans cette partie, nous allons étudier par DSC, les mélanges binaires des systèmes SAM24/SV4P15 et SAM29/SV4P15, sous forme de films obtenus en solution dans le THF et étalées sur des supports en teflon, puis les mélanges binaires du système SAM29/SV4P15 sous forme de poudre obtenus par précipitation dans la butanone.

Les figures (IV1-5A et IV1-6A) présentent respectivement les thermogrammes DSC des mélanges binaires de rapports (20/80, 40/60, 60/40 et 80/20) des systèmes SAM24/ SV4P15 et SAM29/SV4P15. D'après les résultats obtenus, nous remarquons l'existence d'une seule température de transition vitreuse T_g sur le thermogramme de chaque mélange. L'existence d'une seule valeur de T_g est une indication de la miscibilité totale de ce système qui est attribuée aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées au sein des chaînes polymériques entre les groupements acides carboxyliques et pyridines.

Quantification des interactions spécifiques

IV-1-3-a- Application de l'approche de Kwei [63] :

Les figures (IV1-7 et IV1-8) représentent les courbes de la variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la fraction en poids du SAM24 et du SAM29 mélangés chacun au SV4P15. Après le lissage de courbe réalisé sur chaque fonction $T_g = f(w)$ des systèmes précédents, les résultats obtenus montrent que chaque système présente une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des T_g des constituants purs. Cette déviation positive est une indication de l'existence d'interactions spécifiques entre les groupements acides et pyridines relativement importantes. Les valeurs du paramètre q obtenues après le lissage de courbe effectué sur les points expérimentaux des fonctions $T_g = f(w)$ des systèmes SAM24/ SV4P15 et SAM29/SV4P15 sont pratiquement égales.

IV-1-3-b- Application de l'approche de Schneider :

L'approche de Schneider appliquée à nos systèmes binaires, confirme la miscibilité des mélanges à différents rapports des systèmes SAM24/SV4P15 et

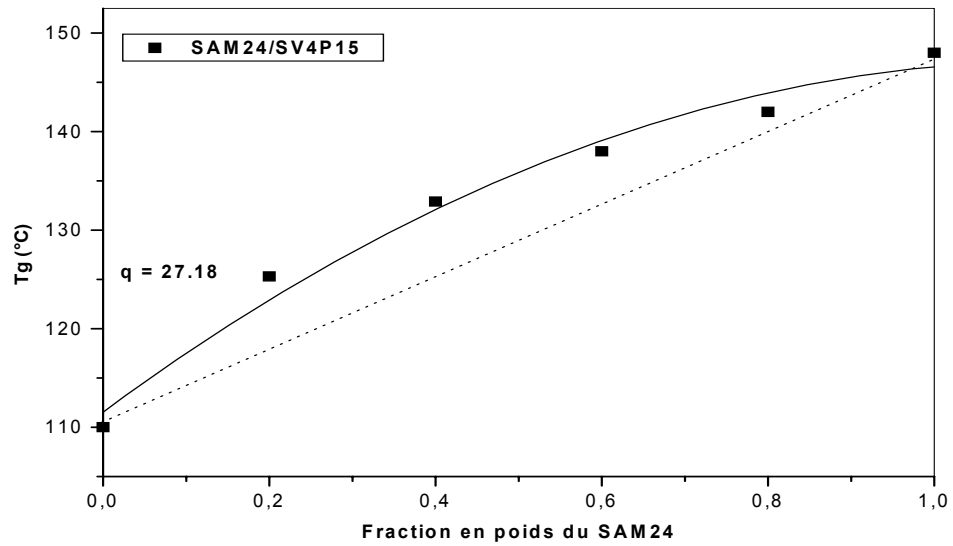
SAM29/SV4P15 par de fortes interactions spécifiques puisque les courbes de variation de $[(Tg_m - Tg_2)/(Tg_3 - Tg_2)w_{3c}]$ en fonction de la fraction en poids corrigée w_{3c} des SAM sont déviées positivement par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1 telle qu'illustré par la figure (IV1-9) droite horizontale d'ordonnée égale à 1 indiquant l'existence de fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène. La présence de ces interactions spécifiques est aussi confirmée à partir de la deuxième approche de Schneider [98], comme on l'observe sur la figure (IV1-10). En effet la déviation positive des courbes ΔTg des deux systèmes étudiés est une preuve de leur existence.

IV-1-3-c- Etude des mélanges du système SAM29/SV4P15 préparés dans la butan-2-one :

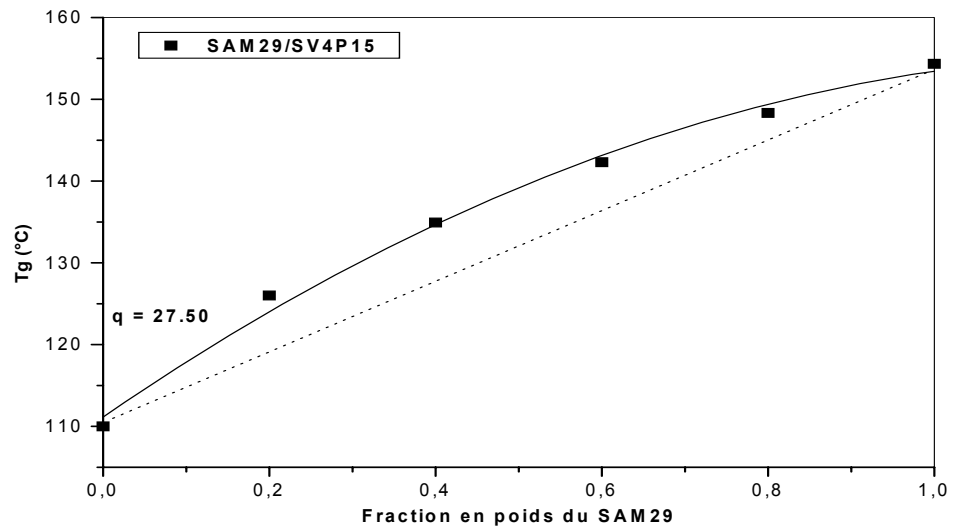
Le but de l'étude par DSC de ces mélanges préparés dans la butan-2-one est la détermination du rôle que peut jouer le solvant dans leurs miscibilité et complexation, puisque les interactions polymère-polymère favorables à la miscibilité et à la complexation sont dépendantes de la force que possède celui-ci à développer des interactions polymère-solvant.

La préparation des mélanges binaires à différents rapports dans la butanone a conduit à la formation de précipités blancs que nous avons séparés par filtration des surnageants. Après analyse par DSC de ces précipités, les thermogrammes obtenus sont regroupés dans la figure (IV1-7A). Les résultats de cette étude, montrent que le système SAM29/SV4P15 est miscible en toute proportion puisque tous ses thermogrammes présentent chacun une seule température de transition vitreuse Tg , confirmant ainsi l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acide- pyridine. L'étude quantitative des ces interactions est menée en appliquant l'approche de Kwei [63]. Les résultats obtenus sont directement comparés à ceux du même système préparé dans le solvant THF. D'après les courbes tracées et portées sur la figure (IV1-11), nous constatons que la déviation positive de la courbe de la butan-2-one est plus importante que celle du THF, indiquant alors l'existence de fortes interactions spécifiques au sein des mélanges préparés dans la butan-2-one. En effet, la butan-2-one contrairement au THF, est un solvant qui possède un caractère très faiblement basique favorisant les interactions polymère-polymère au détriment de celles polymère-solvant. Ces interactions spécifiques sont tellement fortes qu'elles ont conduit à une complexation interpolymère accompagnée

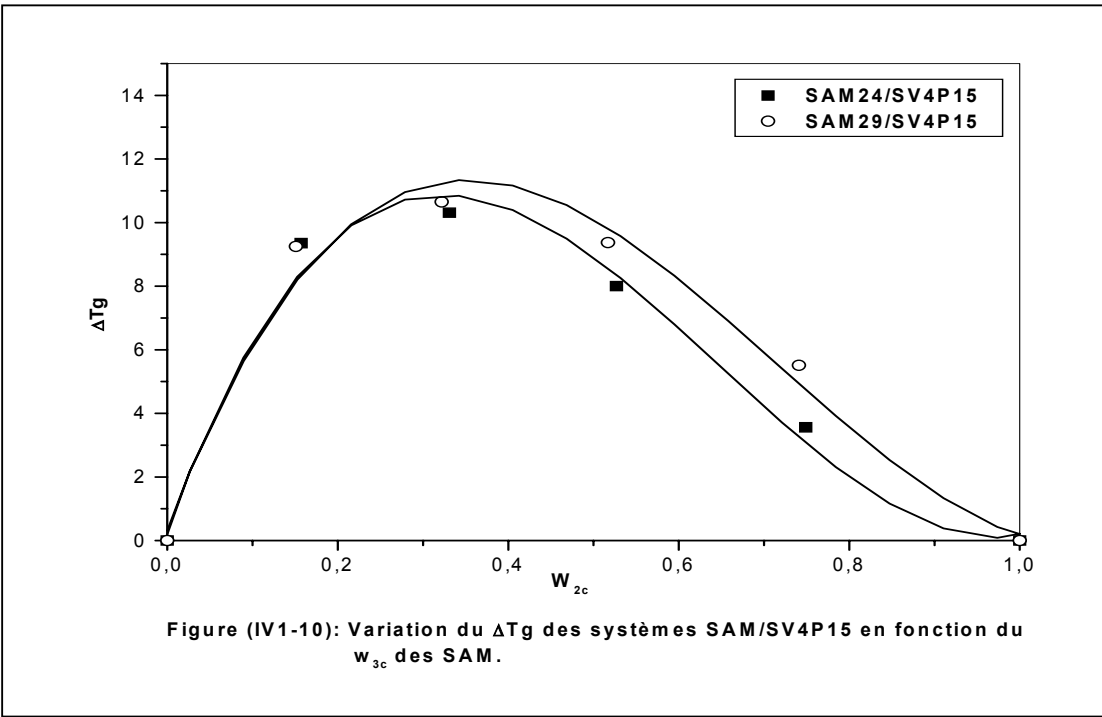
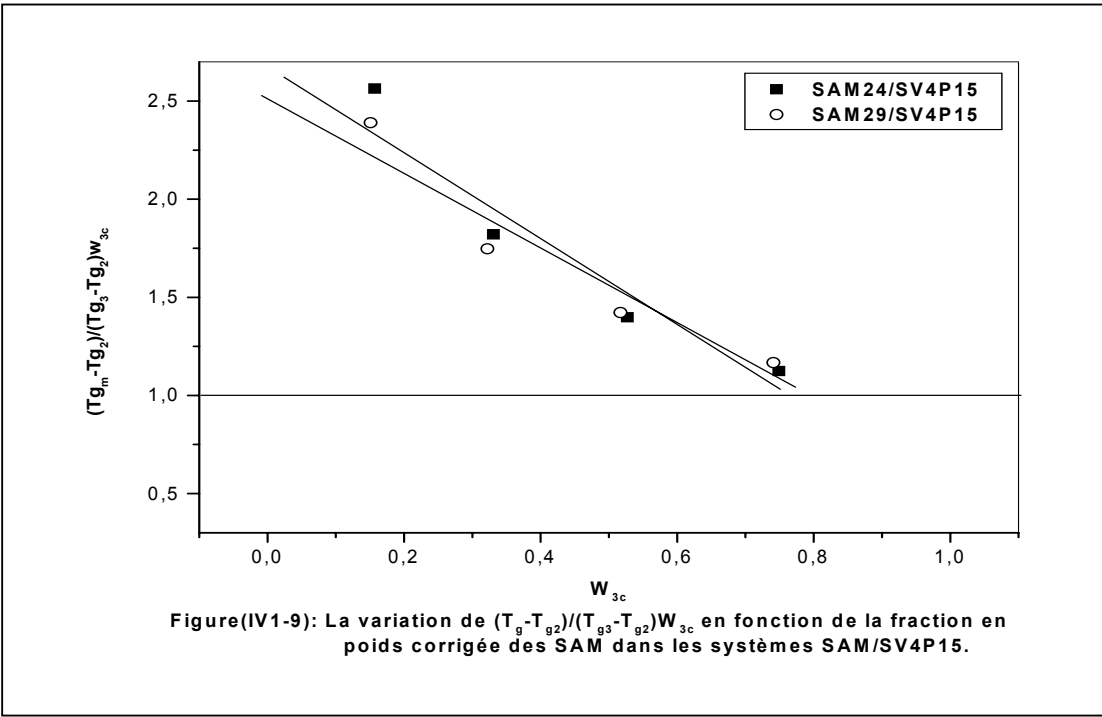
d'une contraction des chaînes polymériques du SAM29 et du SV4P15 , se traduisant par une précipitation.

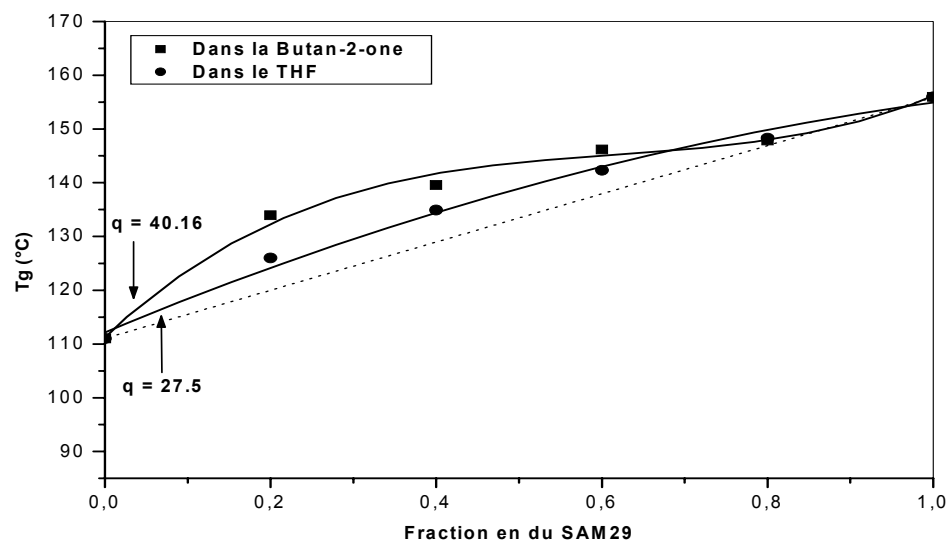


Figure(IV1-7): Variation de la température de transition vitreuse du système SAM24/SV4P15 en fonction de la fraction en poids du SAM24



Figure(IV-8): Variation de la température de transition vitreuse du système SAM29/SV4P15 en fonction de la fraction en poids du SAM29





Figure(IV-11): Variation de la température de transition vitreuse des mélanges du système SAM29/SV4P15 en fonction de la fraction en poids du SAM29 préparés dans le THF et la la butan-2-one.

IV-1-3- Systèmes SAM5/PBMA et SAM/BMV4P :

Comme le PBMA est immiscible avec le PS et le poly(styrène-co-acide acrylique) contenant 8 % en mole d'acide acrylique[], nous avons modifié les homopolymères par copolymérisation respectivement avec le vinyl-4-pyridine et l'acide méthacrylique à différents taux afin de les rendre miscibles. Une étude par DSC a été menée sur les mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM5/PBMA, SAM12/BMV4P10, SAM24/BMV4P18 et SAM29/BMV4P26 dans le but d'étudier leur miscibilité et les interactions spécifiques entre groupements acide-pyridine et éventuellement acide ester, qui seront quantifiées par les approches de Kwei et Schneider.

IV-1-3-1 Systèmes SAM5/PBMA :

L'étude de ce système nous permettra de savoir si des interactions acide-ester sont développées entre les chaînes polymériques du SAM5 porteuses de groupements acides et les chaînes de PBMA porteuses de groupements esters et les résultats à obtenir seront utiles lors de l'étude des systèmes binaires à venir. Pour cela, nous avons préparé plusieurs mélanges du système SAM5/ PBMA de rapports différents que nous avons analysés par DSC. Les thermogrammes obtenus et regroupés dans la figure (IV1-8A) révèlent tous l'existence de deux valeurs de la température de transition correspondant à celles des copolymères formant les mélanges, montrant ainsi l'immiscibilité du système SAM5/ PBMA dûe probablement à la gêne stérique créée par la taille de la chaîne du groupement butyle porté par le PBMA. Des résultats similaires sont observés avec les systèmes SAM12/PIBMA[15] et SAM29/PIBMA [15] où tous les mélanges étudiés ont révélé deux températures de transition vitreuse T_g , correspondant aux T_g des copolymères SAM et PIBMA.

IV-1-3-2- Systèmes SAM/BMV4P :

L'analyse de ces systèmes binaires consistera tout d'abord en l'étude qualitative des interactions spécifiques au sein de chaque système puis la comparaison de l'intensité de ces dernières en fonction de la variation des taux d'acide et de vinyl-4-pyridine. Les figures (IV1-9A - IV1-11A) représentent respectivement les thermogrammes DSC des mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM12/ BMV4P10, SAM22/ BMV4P10 et SAM29/BMV4P10. L'observation de ces figures permet de constater la présence d'une seule température de transition vitreuse

Tg sur tous les thermogrammes. L'existence d'une seule Tg intermédiaire entre celles des constituants purs est une évidence de la miscibilité des mélanges SAM/BMV4P10. Cette miscibilité est induite par des groupements spécifiques acide carboxylique et pyridine qui ont développé des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

Des résultats analogues sont obtenus lors de l'étude par DSC des mélanges binaires des systèmes SAM24/BMV4P18 et SAM29/ BMV4P26. En effet, tous les thermogrammes obtenus et regroupés dans les figures (IV1-12A et IV1-13A), confirment la présence d'une seule Tg intermédiaire entre celles des constituants purs, mettant par là en évidence la présence d'interactions spécifiques acide-pyridine.

IV-1-3-5- Approche de Kwei :

Les figures (IV1-12 - IV1-14) représentent les courbes de la variation de la température de transition vitreuse Tg en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM (12,22, 24 et 29) mélangés aux copolymères BMV4P (10,18 et 26) à différents rapports. Après le lissage des courbes, les résultats obtenus indiquent que toutes les courbes sont déviées positivement. Cette déviation positive est faible dans les courbes des systèmes SAM/BMV4P10 et importante dans celles des systèmes SAM24/BMV4P18 et SAM29/BMV4P26.

Toujours à partir de la méthode de lissage de courbe, nous avons déterminé pour chaque système la valeur de la constante de Kwei q que nous avons regroupé dans le tableau (IV1-c). Les valeurs de cette dernière traduisent la force des interactions spécifiques au sein de chaque système et nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- a)- De faibles interactions spécifiques sont développées au sein des mélanges SAM/BMV4P lorsque le taux de pyridine est bas.
- b)- Avec un taux d'AM élevé (SAM29), l'intensité des interactions chute en raison des fortes autoassociations acide-acide même si celui du vinyl-4 -pyridine reste élevé.

IV-1-3-5- Approche de Schneider :

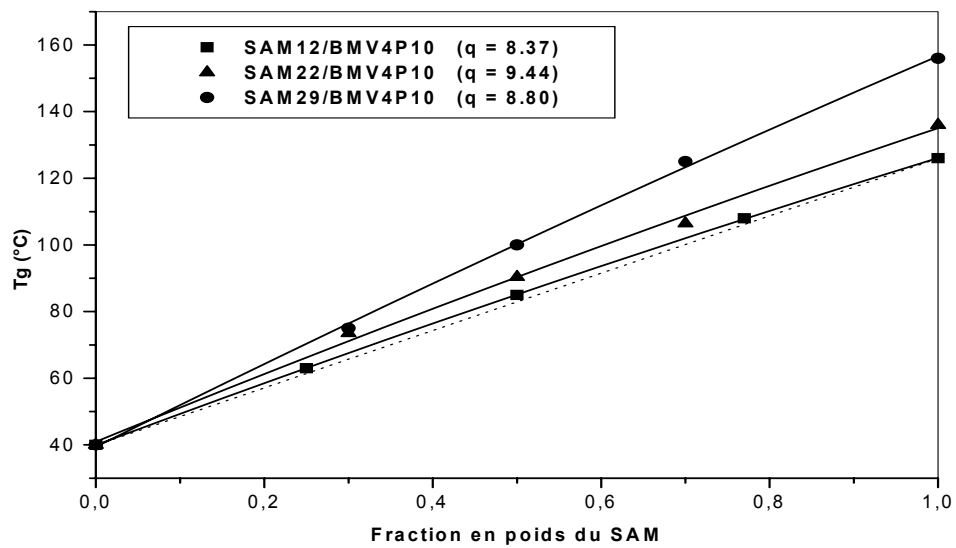
L' application de l'approche de Schneider aux systèmes binaires précédents, révèle d'abord leur miscibilité ensuite la présence d' interactions spécifiques plus denses au sein des chaînes polymériques des mélanges SAM24/BMV4P18 et SAM29/ BMV4P26. En effet, leurs courbes de variation $[(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) w_{3c}] = f(w_{3c})$

sont déviées positivement par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1 telle qu'illustrée par la figure (IV1-15). Les figures (IV1-16 et IV1-17) regroupent les courbes de ΔT_g en fonction de W_{3c} des copolymères SAM.

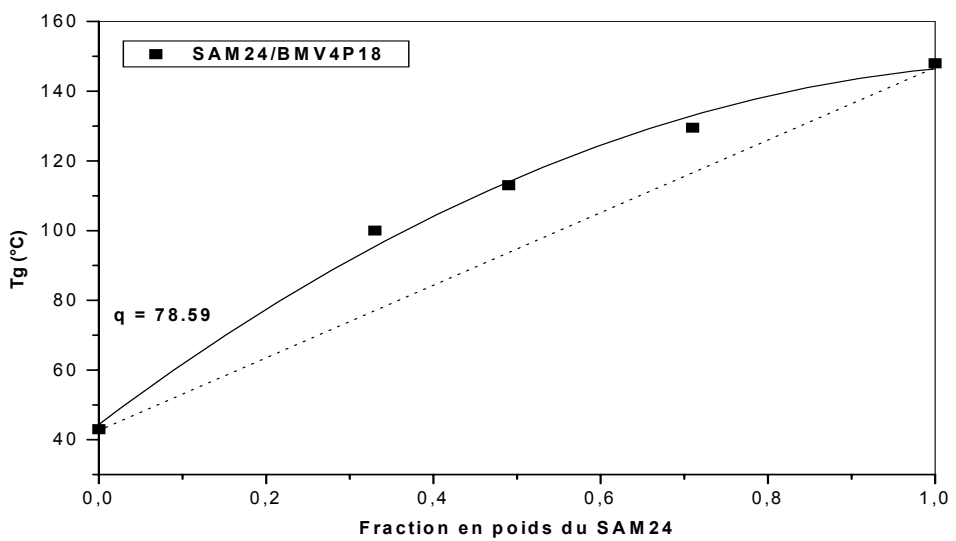
La deuxième approche de Schneider, corrobore les résultats des deux précédentes [63, 96 et 97]. En effet, la déviation positive des courbes de ΔT_g en fonction de W_{3c} est synonyme de la présence de fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

Tableau(IV1-c) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

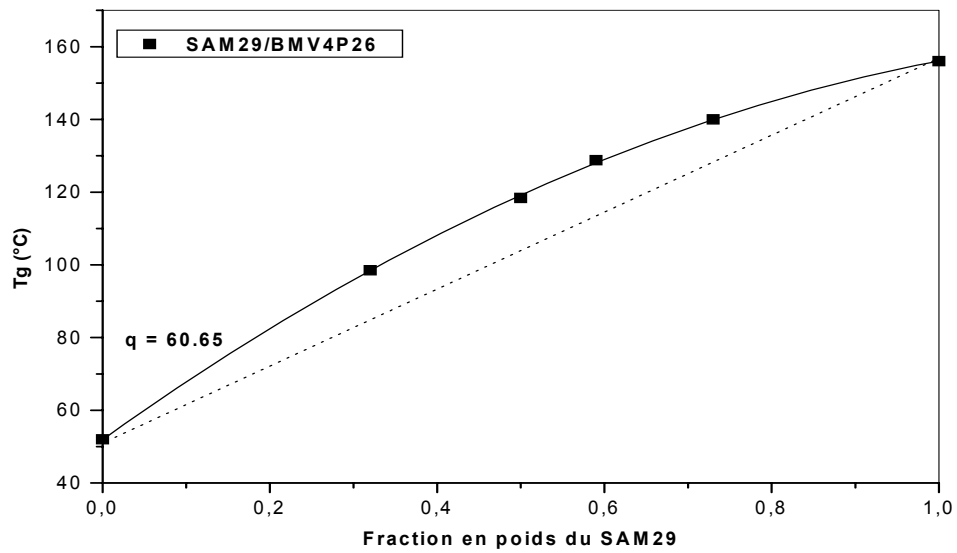
Systèmes	Constante de Kwei q	Coeff. de corrélation
SAM12/BMV4P10	8,37	0,99998
SAM22/BMV4P10	9,44	0,99752
SAM29/BMV4P10	8,8	0,99929
SAM24/BMV4P18	78,59	0,99393
SAM29/BMV4P26	60,65	0,99983



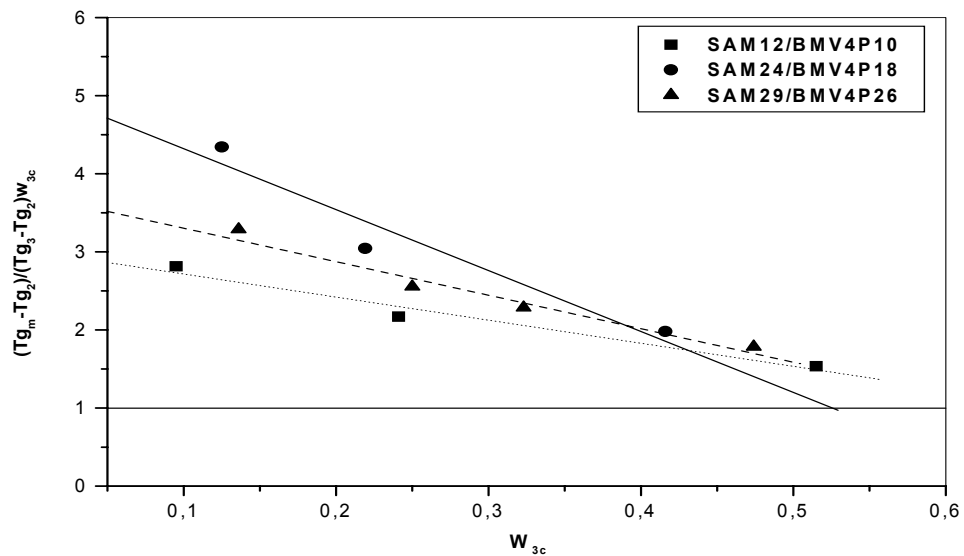
Figure(IV1-12): Variation de la température de transition vitreuse des systèmes SAM/BMV4P10 en fonction de la fraction en poids du SAM.



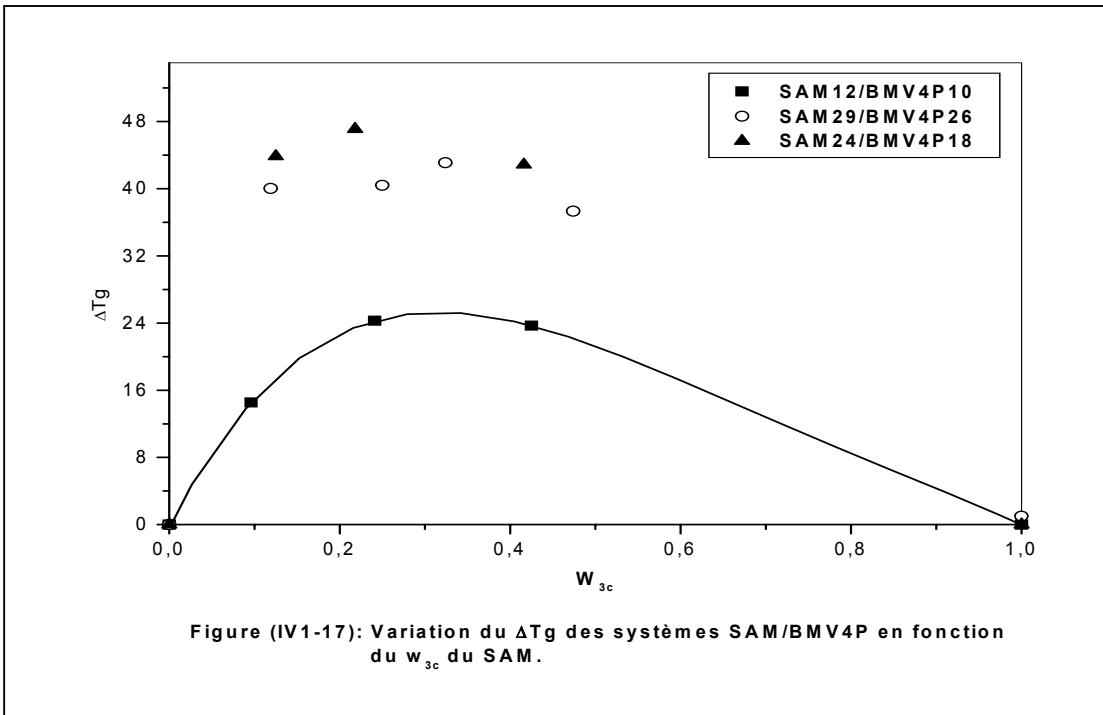
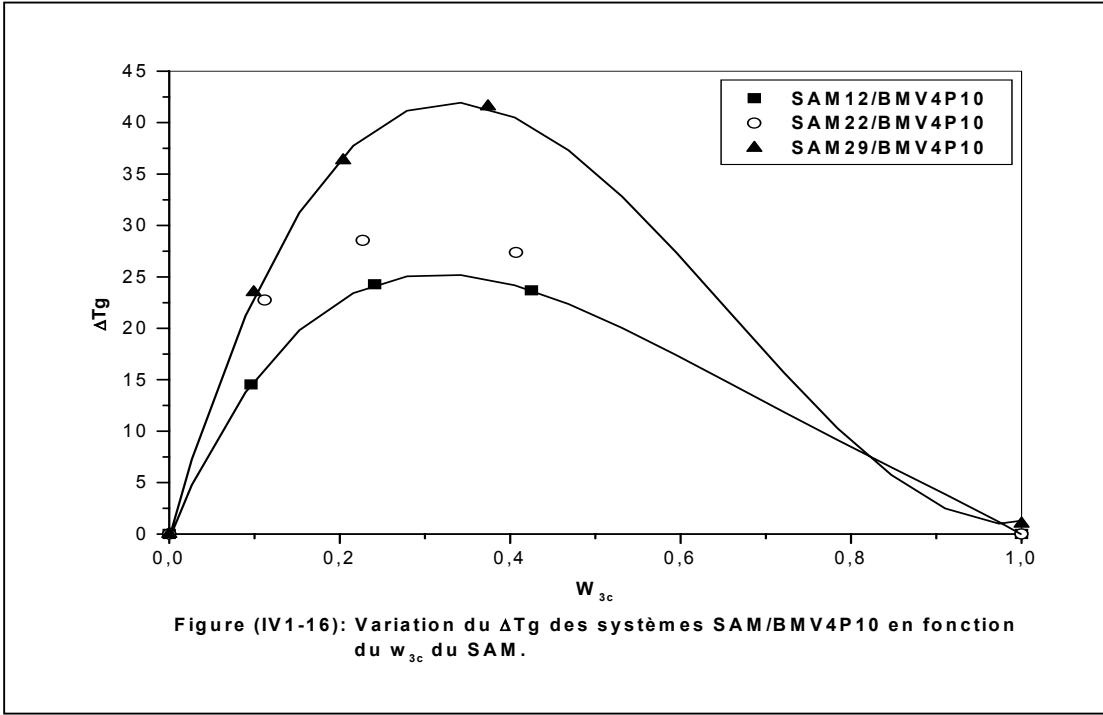
Figure(IV1-13): Variation de la température de transition vitreuse du système SAM24/BMV4P18 en fonction de la fraction en poids du SAM24



Figure(IV1-14): Variation de la température de transition vitreuse du système SAM29/BMV4P26 en fonction de la fraction en poids du SAM29



Figure(IV1-15): La variation de $(T_{gm} - T_{g2}) / (T_{g3} - T_{g2}) W_{3c}$ en fonction de la fraction en poids corrigée du SAM des systèmes SAM/BMV4P



IV-1-4- Systèmes BMAM/SV4P :

Après l'étude des systèmes binaires SAM/BMV4P avec des groupements spécifiques acide carboxylique et vinyl-4-pyridine insérés respectivement au sein des chaînes styrénique et de PBMA, nous nous sommes proposés d'étudier dans cette partie les mélanges binaires BMAM/SV4P.

IV-1-4-1- Systèmes BMAM/SV4P :

Les figures (IV1-14A – IV1-16A), relatives aux thermogrammes DSC des copolymères BMAM8, BMAM18, SV4P10 et SV4P15 et de leurs mélanges à différentes compositions, montrent la présence sur tous les thermogrammes, d'une seule température de transition vitreuse T_g qui est synonyme de leur miscibilité. Celle-ci est induite par la réaction des groupements spécifiques acide-vinyl-4-pyridine entre eux développant ainsi des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

IV-1-4-2- Approche de Kwei:

Les figures (IV1-18 – IV1-20) représentent les tracés des fonctions $T_g = f(w)$ où w est la fraction en poids des copolymères BMAM (8 et 18) mélangés avec les SV4P (10 et 15) à différents rapports. Après le lissage de courbes et la détermination des constantes de Kwei q , les tracés obtenus montrent des déviations positives par rapport à leurs moyennes arithmétiques pour les systèmes BMAM18/ SV4P10 et BMAM18/SV4P15, mettant en évidence l'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène (figures (IV1-18 et IV1-20)). Cependant, dans le cas de la paire BMAM8/ SV4P10 la déviation par rapport à la linéarité est très faible indiquant l'existence de très faibles interactions spécifiques (figure (IV1-18)). Le tableau (IV1-d) résume les valeurs des constantes de Kwei q . Nous remarquons que pour les faibles taux d'AM et de V4P les interactions spécifiques sont faibles ($q = 2.37$) et elles sont d'autant plus fortes que la densité en groupements AM est élevée ($q = 16.21$). L'augmentation de la densité en groupement V4P dans le copolymère SV4P de 10 à 15%, a fait chuter l'intensité des interactions ($q = 14.74$).

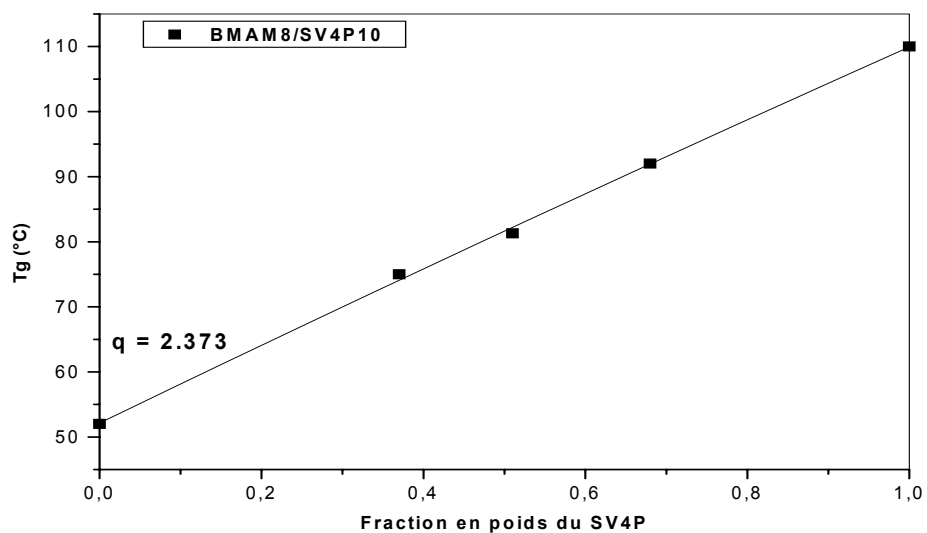
Tableau(IV1-d) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

Systèmes	Constante de Kwei q	Coef. de corrélation
BMAM8/SV4P10	2,37	0,99907
BMAM18/SV4P10	16,21	0,98849
BMAM18/SV4P15	14,74	0,99995

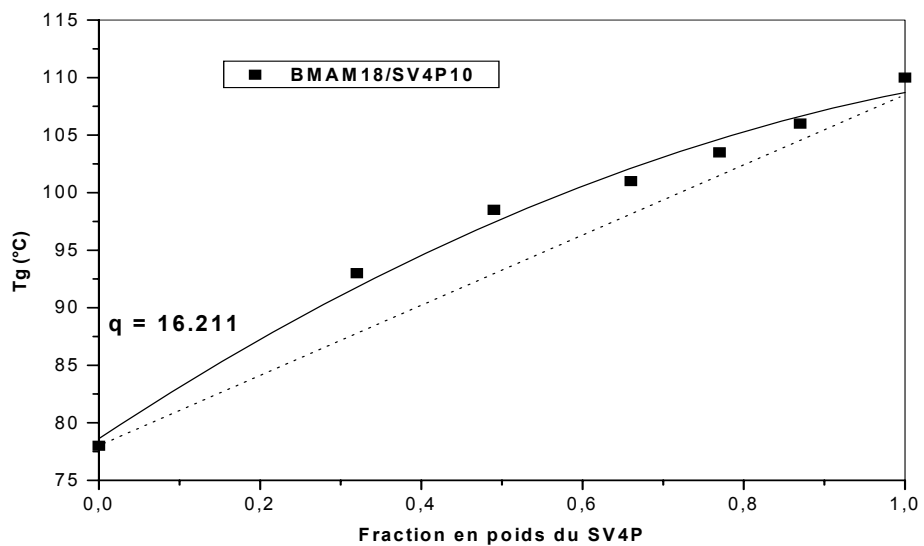
IV-1-4-5- Approche de Schneider :

Selon l'approche de Schneider, nos système binaires ont développé des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène qui sont à l'origine de leur miscibilité. En effet, la variation de $[\mathbf{Tg}_m - \mathbf{Tg}_2) / (\mathbf{Tg}_3 - \mathbf{Tg}_2) w_{3c}]$ en fonction de la fraction en poids corrigée w_{3c} des copolymères SV4P sont déviées positivement par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1 telle que montré par la figure (IV1-21). Nous notons que cette approche est en bon accord avec celle de Kwei.

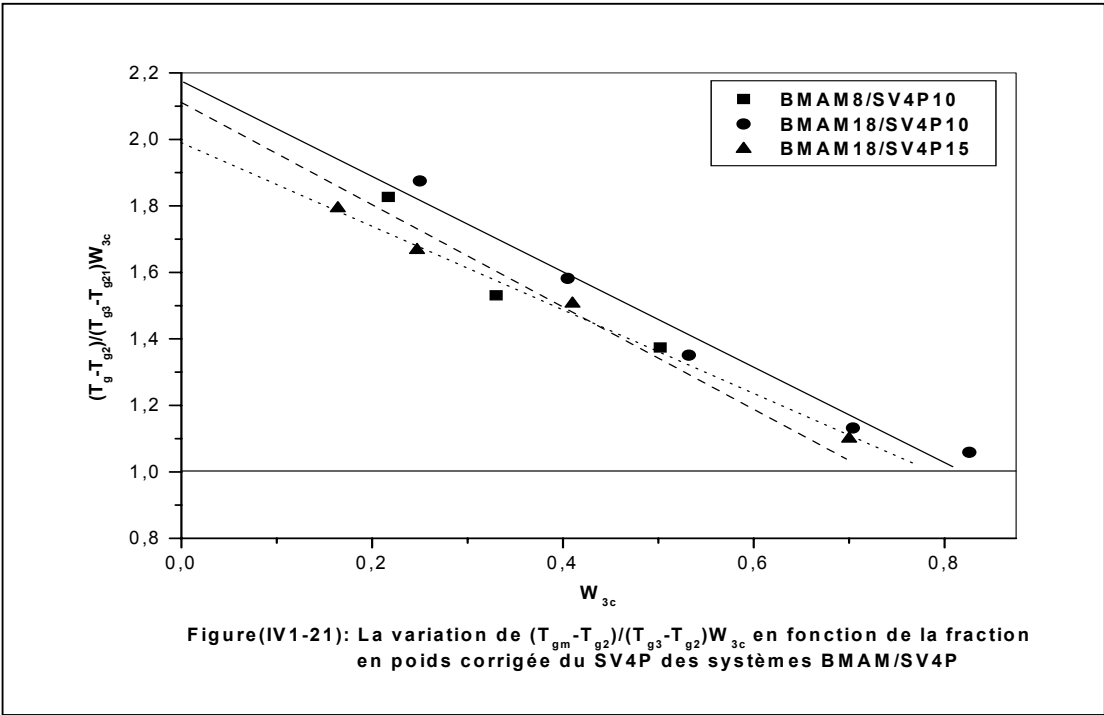
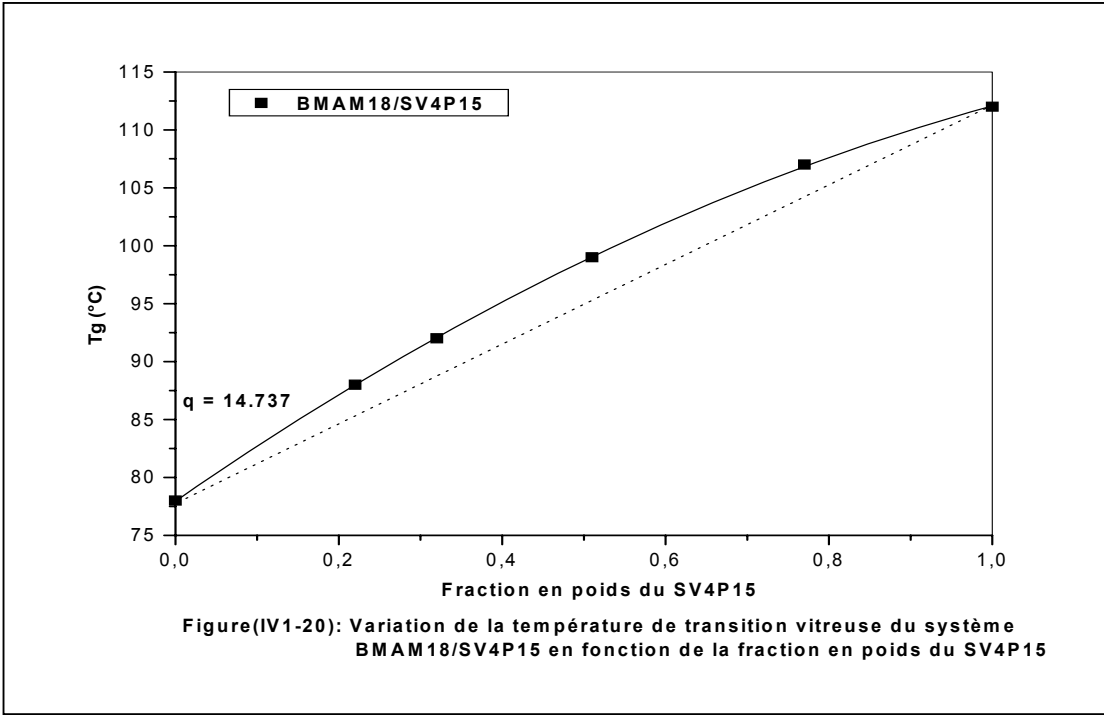
La seconde approche de Schneider relative à la variation de ΔTg en fonction du w_{3c} de ces systèmes confirme aussi la présence d'interactions spécifiques entre groupements acide-base des copolymères utilisés. Comme le montre la figure (IV1-22), les courbes tracées selon la fonction $\Delta Tg = f(w_{3c})$ présentent toutes des déviations positives synonymes d'interactions spécifiques donc de miscibilité.



Figure(IV1-18): Variation de la température de transition vitreuse du système BMAM8/SV4P10 en fonction de la fraction en poids du SV4P10



Figure(IV1-19): Variation de la température de transition vitreuse du système BMAM18/SV4P10 en fonction de la fraction en poids du SV4P10



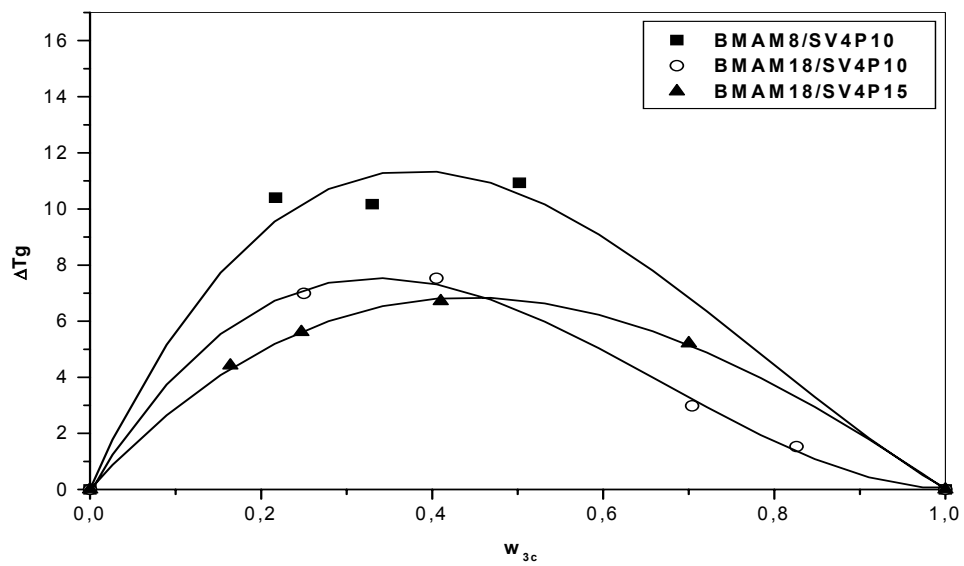


Figure (IV1-22): Variation du ΔT_g des systèmes BMAM/SV4P en fonction du w_{3c} du SV4P.

IV-1-5- Systèmes P α MSAM/Poly(méthacrylate d'alkyles-co-V4P) :

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la nature des groupements alkyles portés par les copolymères poly(méthacrylate d'alkyles-co-V4P), à la variation du taux du comonomère vinyl-4-pyridine et à leurs effets sur la miscibilité. Les interactions spécifiques qui en ont résultés, ont été quantifiées. Cette étude a montré que les systèmes binaires utilisés n'étaient pas tous miscibles malgré la présence de groupements spécifiques au sein de leurs chaînes polymériques. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus dans les deux cas de figures.

IV-1-5-1 Systèmes immiscibles :

Parmi les mélanges binaires de copolymères acido-basiques étudiés dans cette partie et présentant une immiscibilité, nous citerons les systèmes suivants : P α MSAM51/EMV4P8, P α MSAM51/BMV4P10 et P α MSAM51/IBMV4P10. L'ensemble des résultats de leur étude sont présentés sous forme de thermogrammes et regroupés dans les figures (IV1-17A – IV1-19A). En effet sur chaque thermogramme obtenu, nous observons deux températures de transition vitreuses correspondant à celles des constituants purs. Cette immiscibilité peut être expliquée d'abord par la taille des groupements butyle et isobutyle puis par le taux élevé d'acide méthacrylique du P α MSAM51 favorable aux dimères autoassociés qui empêcheraient le développement du nombre suffisant d'interactions spécifiques pouvant induire la miscibilité.

IV-1-5-2- Systèmes miscibles :

Comme pour les systèmes précédents, nous présentons ici les mélanges binaires miscibles : P α MSAM51/MMV4P8, P α MSAM51/EMV4P23, P α MSAM51/BMV4P18 et P α MSAM51/BMV4P26. Leurs thermogrammes DSC obtenus et regroupés dans les figures (IV1-20A – IV1-25A), montrent tous la présence d'une seule température de transition vitreuse T_g intermédiaire entre celles des copolymères acide et basique. L'existence d'une seule température de transition vitreuse T_g intermédiaire entre celles des constituants purs est une évidence de leur miscibilité. Du fait d'un taux élevé en vinyl-4-pyridine dans les copolymères poly(méthacrylate d'alkyles-co-V4P), la densité en interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre

les groupements spécifiques acide-pyridine était suffisante pour induire la miscibilité malgré la contrainte de la taille des groupements éthyle et butyle.

Quantification des interactions spécifiques :

IV-1-5-3- Application de l'approche de Kwei:

La figure (IV1-23) montre les courbes de variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la fraction en poids du $P\alpha MSAM51$ mélangé respectivement aux MMV4P8, EMV4P23, BMV4P18 et BMV4P26 à différents rapports. Après lissage de courbe opéré sur les fonctions $T_g = f(w)$ des paires précédentes, nous obtenons des tracés présentant tous des déviations positives d'importances différentes par rapport à la moyenne arithmétique des T_g de leurs constituants purs. La plus faible déviation positive est observée avec la courbe du système $P\alpha MSAM51/MMV4P8$ et la plus importante avec celle du système $P\alpha MSAM51/BMV4P18$. Celles-ci confirment la présence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

Les valeurs de la constante de Kwei q qui traduisent la force des interactions spécifiques dans chaque système sont regroupées dans le tableau (IVe).

Tableau(IV1-e) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

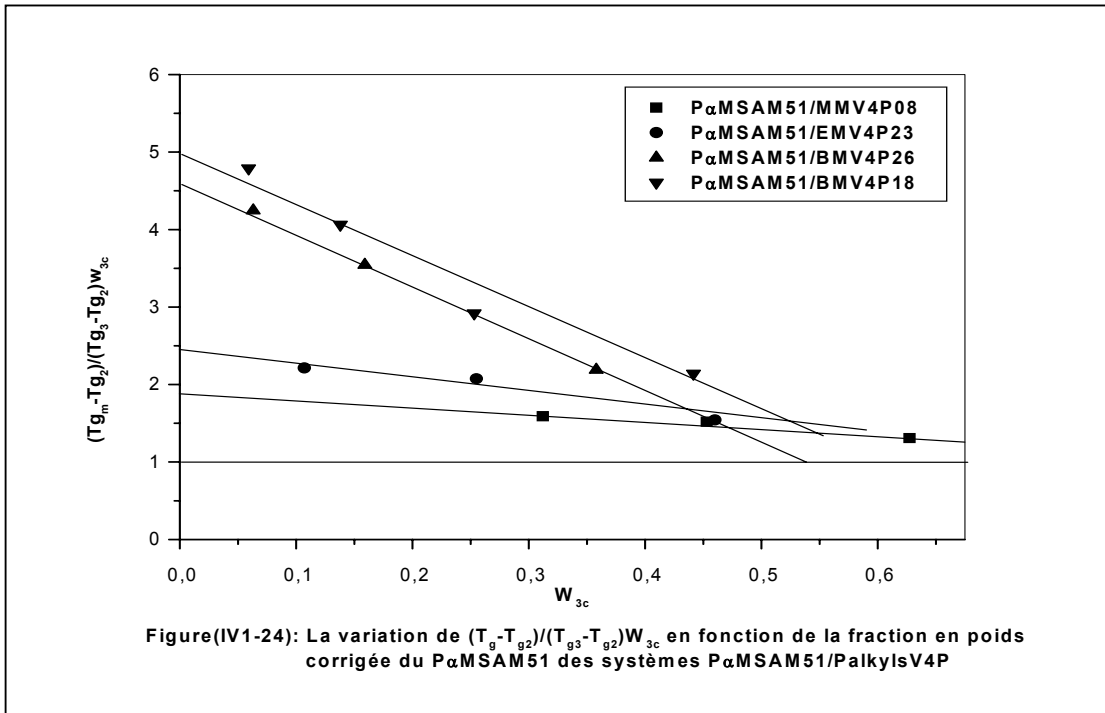
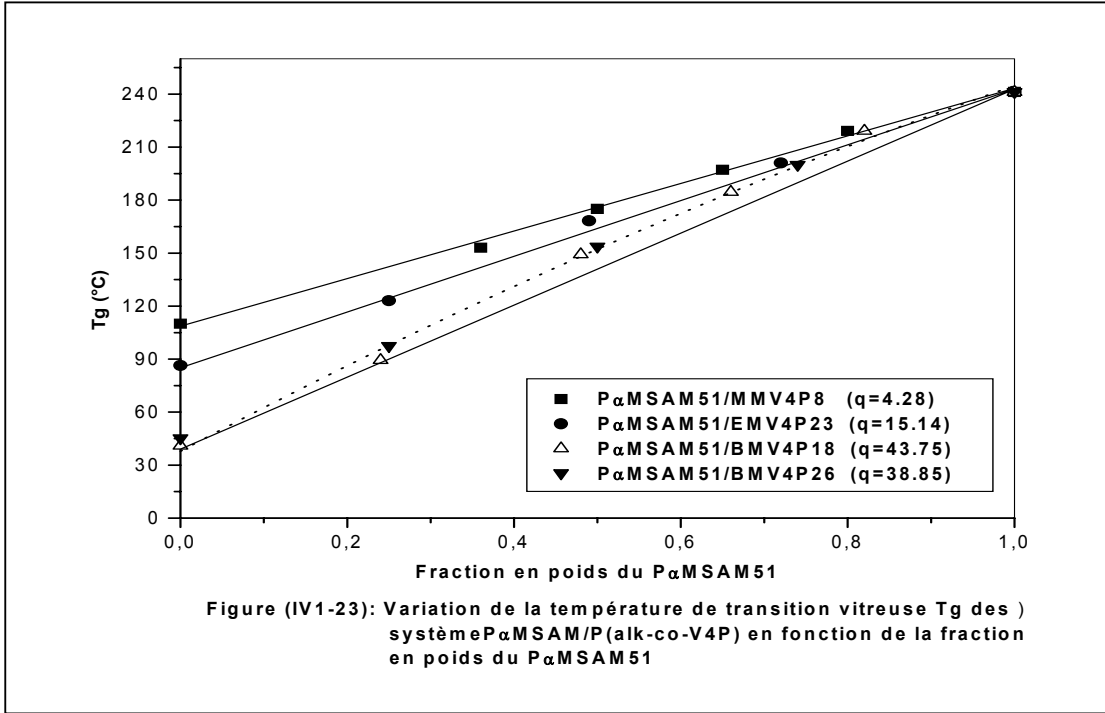
Systèmes	Constante de Kwei q	Coef. de corrélation
$P\alpha MSAM51/MMV4P8$	4,28	0,99720
$P\alpha MSAM51/EMV4P23$	15,14	0,99833
$P\alpha MSAM51/ BMV4P18$	43,75	0,99704
$P\alpha MSAM51/ BMV4P26$	38,85	0,99926

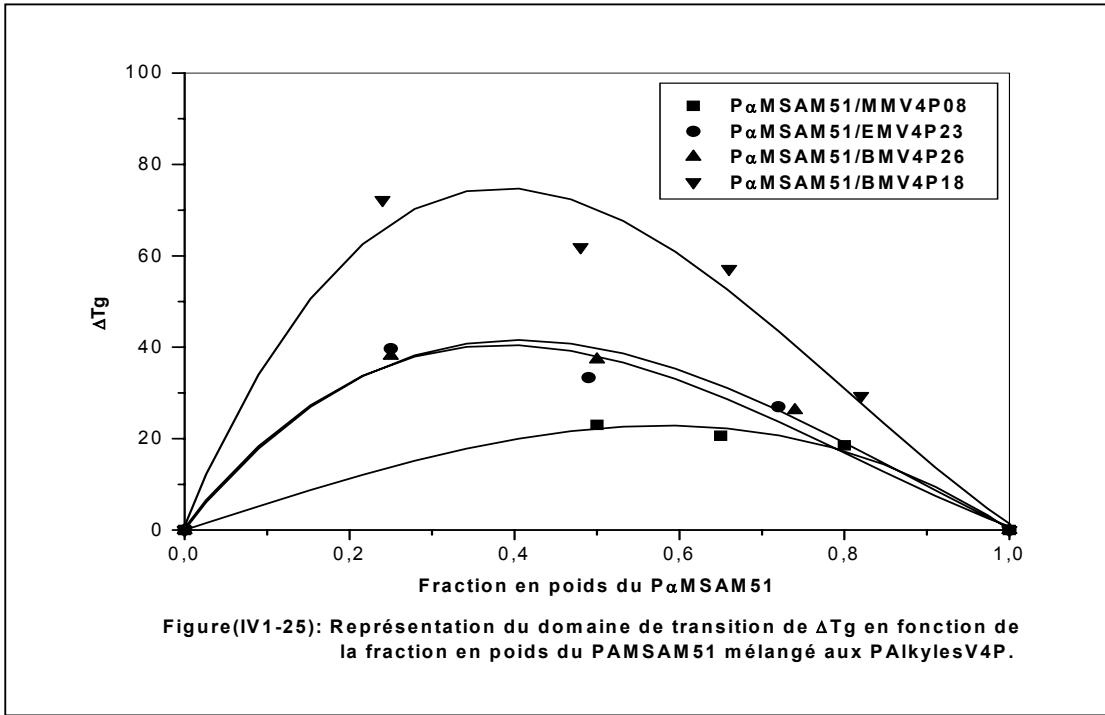
A partir des valeurs de ce tableau, on peut conclure que la force des interactions spécifiques dépend de la nature du radical alkyle utilisé et du taux basique (V4P) considéré. En effet, contrairement aux chaînes rigides du PMMA et semi rigides du PEMA, celles du PBMA sont très flexibles et mobiles et permettent des contacts plus nombreux entre groupements antagonistes afin de se lier facilement et d'augmenter la densité des interactions suffisamment pour induire la miscibilité.

IV-1-5-3- Application de l'approche de Schneider:

L'utilisation de l'approche de Schneider à ces systèmes montre bien la présence d'interactions spécifiques d'intensités différentes au sein de leurs mélanges, puisque toutes les courbes tracées et relatives à cette approche sont déviées positivement par rapport à la droite horizontale d'ordonnée égale à 1, comme on le constate sur la figure (IV1-24).

Parmi ces quatre systèmes, nous remarquons que seuls les mélanges binaires à base de poly(méthacrylate de butyle-co-vinyl-4-pyridine) développent d'intenses interactions spécifiques du fait des déviations très positives de leurs courbes. Ces résultats corroborent ceux obtenus en appliquant l'approche de Kwei. Toujours selon la deuxième méthode de Schneider qui consiste à confirmer ou non la présence d'interactions spécifiques dans les mélanges binaires de copolymères en utilisant la fonction $\Delta T_g = f(W_{3c})$, la déviation positive de la courbe de cette fonction est synonyme de présence d'interactions spécifiques donc de miscibilité. A cet effet, la figure (IV1-25) montre les courbes des trois systèmes étudiés où on voit clairement qu'elles sont déviées positivement. Donc les copolymères de nos systèmes développent bien des interactions spécifiques et leurs mélanges sont miscibles.





IV-1-6- Comparaison des constantes q de Kwei entre les systèmes SAM/EMV4P, SAM/BMV4P et BMAM/SV4P :

L'utilisation des constantes q de Kwei dans l'étude comparative d'interactions spécifiques et de miscibilité entre les chaînes polymériques du PS et du PBMA d'une part et entre celles du PS et du PEMA d'autre part, modifiées par copolymérisation avec des comonomères porteurs de groupements spécifiques antagonistes à l'origine des interactions spécifiques, semble être une méthode qualitative pouvant nous informer sur l'évolution de la miscibilité d'un système à un autre. Les valeurs des constantes q déterminées par la méthode mathématique de lissage de courbes sont regroupées dans le tableau (IV1-f).

A la lecture de ces valeurs, nous pouvons faire quelques remarques :

1)- Pour des taux de pyridine relativement faibles au sein des deux chaînes éthyle et butyle, les valeurs des constantes de Kwei q des systèmes SAM/EMV4P8 sont supérieures à celles des systèmes SAM/BMV4P10. Ceci est une indication de l'existence d'intenses interactions spécifiques et une plus grande miscibilité au sein des mélanges SAM/EMV4P8. Cette dernière est peut-être favorisée par la présence simultanée et complémentaire, au sein des chaînes polymériques de l'EMV4P8 de deux groupements spécifiques basiques, l'ester et le vinyl-4-pyridine qui développent avec l'acide méthacrylique les interactions spécifiques acide-ester et acide-pyridine et ce contrairement aux chaînes du BMV4P10 qui ne développent avec celles du SAM que les interactions spécifiques acide-pyridine. En effet, les thermogrammes DSC des mélanges binaires du système SAM5/PBMA présentent chacun deux transitions vitreuses qui confirment l'absence d'interactions acide-ester. Enfin, l'effet de la gêne stérique du radical butyle peut-être considéré comme un facteur empêchant le développement d'intenses interactions spécifiques au sein des mélanges SAM/BMV4P10.

2)- La comparaison entre les constantes de Kwei q des systèmes SAM/BMV4P et BMAM/SV4P, peut nous renseigner sur le type des chaînes polymériques au sein desquelles faut-il introduire les groupements spécifiques appropriés pour optimiser les interactions spécifiques afin d'aboutir à des systèmes les plus miscibles. Selon, les résultats du tableau (IVf), les systèmes binaires SAM/BMV4P sont plus miscibles que les mélanges des systèmes BMAM/SV4P respectifs, étant donné que leurs constantes q sont de loin supérieures. La faible miscibilité observée dans les paires binaires

BMAM/SV4P par rapport à celle des systèmes SAM/BMV4P, peut-être expliquée par la présence d'interactions intramoléculaires acide-ester développées parallèlement à celles des autoassociations dimériques acide-acide au sein des chaînes des copolymères BMAM, qui rentrent en compétition avec les interactions spécifiques acide-pyridine.

3)- La comparaison entre les valeurs de q des systèmes binaires SAM/BMV4P avec ceux des mélanges binaires $P\alpha$ MSAM51/ BMV4P, nous permettra d'apprécier le rôle joué dans la miscibilité par le radical méthyle en alpha du groupement phényle. En observant les valeurs de q de chaque système, nous remarquons que celles des systèmes SAM/BMV4P sont plus grandes. En effet et à titre d'exemple, pendant que la valeur de q de la paire SAM29/BMV4P10 est égale à 8.8, la paire $P\alpha$ MSAM51/ BMV4P10 est immiscible. Quand celle du système SAM24/BMV4P18 est égale à 78.59, la valeur de la paire $P\alpha$ MSAM51/BMV4P18 vaut 43.75 et enfin lorsque la constante q du système SAM29/BMV4P26 est égale à 60.65, celle du $P\alpha$ MSAM51/ BMV4P26 vaut 38.85. Ces quelques comparaisons, nous laissent à penser que le principal facteur influençant la miscibilité de ces systèmes est le taux élevé d'acide méthacrylique. Ce taux élevé d'AM favorise le développement de fortes auto associations dimériques qui entravent le développement des interactions spécifiques acide-pyridine favorables à la miscibilité en diminuant leur intensité.

Tableau(IV1-f) : Valeurs des constantes de Kwei q déterminées par la méthode de lissage de courbe.

Systèmes	Constante de Kwei q
SAM5/PEMA	8,37
SAM22/PEMA	32,46
SAM5/EMV4P8	14,25
SAM22/EMV4P8	44,5
SAM29/EMV4P8	24
SAM24/SV4P15	27,18
SAM29/SV4P15	27,50
SAM12/BMV4P10	8,37
SAM22/BMV4P10	9,44
SAM29/BMV4P10	8,8
SAM22/BMV4P18	42,72
SAM24/BMV4P18	78,59
SAM29/BMV4P26	60,65
BMAM8/SV4P10	2,37
BMAM18/SV4P10	16,21
BMAM25/SV4P22	14,74
P α MSAM51/MMV4P8	4,28
P α MSAM51/EMV4P23	15,14
P α MSAM51/ BMV4P18	43,75
P α MSAM51/ BMV4P26	38,85

IV-2- ETUDE DES INTERACTIONS SPECIFIQUES ET DE MISCIBILITE PAR SPECTROSCOPIE FTIR :

La présence de groupements de natures différentes au sein des chaînes polymériques peut créer plusieurs types d'interactions telles que les interactions acide-pyridine, acide-ester et acide-acide (schémas 1-3). La coexistence de celles-ci affectera sans nul doute le nombre, la force et la stabilité des interactions spécifiques.

L'objectif de ce travail est d'abord la mise en évidence des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements d'une part acide carboxylique-ester et d'autre part acide carboxylique-pyridine, puis l'étude de ces interactions en fonction des taux d'acide et de base ainsi que de la nature des chaînes polymériques. D'après les structures chimiques de ces copolymères, nous avons défini les domaines d'étude suivants: $1620-1570\text{ cm}^{-1}$, $1760-1650\text{ cm}^{-1}$, $2700-2200\text{ cm}^{-1}$ et $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ relatifs respectivement aux modes de vibrations d'élongation des groupements pyridines $\nu_e(\text{C}=\text{N})$ et aromatiques $\nu_e(\text{C}=\text{C})$, carbonyles $\nu_e(\text{C}=\text{O})$ d'acide carboxylique et d'esters, hydroxyles d'acide carboxylique $\nu_e(\text{O}-\text{H})$ et enfin de l'over-tone des carbonyles $\nu_e(\text{C}=\text{O})$ d'esters et d'hydroxyles d'acide carboxylique $\nu_e(\text{O}-\text{H})$ libres et dimériques ainsi que les interactions électrons- π du styrène et l'hydroxyle caractérisées par la bande à 3442 cm^{-1} [106, 107]. Chaque domaine est approprié à l'étude d'un type d'interactions où ceux des $1620-1570\text{ cm}^{-1}$ et $2700-2200\text{ cm}^{-1}$ sont idéales à l'étude des interactions acide-pyridine, celle des $1780-1650\text{ cm}^{-1}$ à l'étude des interactions acide-acide et enfin celle des $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ à l'étude des interactions acide-ester et $e-\pi$ du phényle-hydroxyle.

IV-2-1- Systèmes SAM/PEMA :

Dans l'étude d'une série de copolymères poly (méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) PMMAM à différents pourcentages en acide méthacrylique, dans les domaines des nombres d'ondes $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ et $1200-1100\text{ cm}^{-1}$, la bande observée à 3270 cm^{-1} est attribuée aux interactions acide-ester [108, 109] .

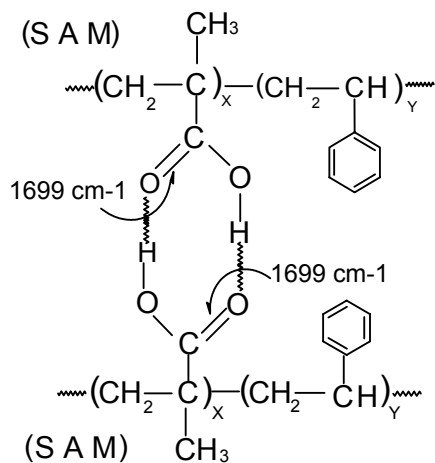


Schéma (1) :
Carbonyles d'acides carboxyliques dimériques

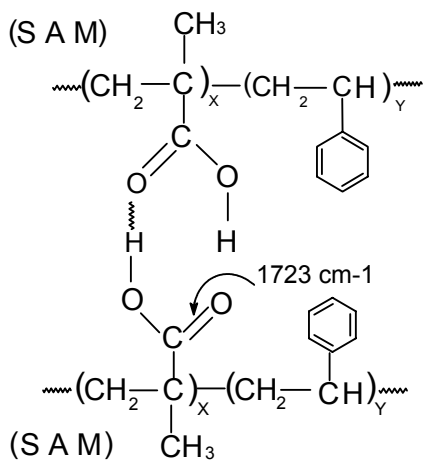


Schéma (2) :
Carbonyle libéré d'acides carboxyliques

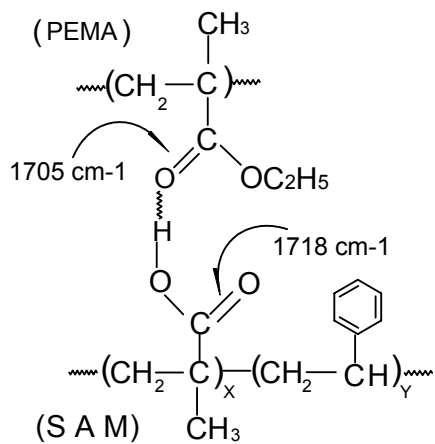


Schéma (3) :
Carbonyle d'ester lié et carbonyle libéré d'acide carboxylique lors d'une interaction acide-ester

Velada et al [110] ont montré en étudiant les interactions spécifiques au sein des mélanges de poly(monoethylitaconate)/poly(2-vinylpyridine) et poly(monoethylitaconate)/ poly(4-vinylpyridine) que le poly(monoethyl itaconate) présente une bande à 3230 cm^{-1} , caractéristique des groupements hydroxyles des acides carboxyles dimériques, et qui subit un élargissement et un déplacement vers les nombres d'ondes plus élevés pour le mélange poly(monoethylitaconate)/poly(2-vinylpyridine) ou au poly(4-vinylpyridine). Ce déplacement et cet élargissement sont attribués aux groupements carboxyles dimériques fragilisés donnant lieu à diverses interactions entre groupements acides carboxyliques entre autre l'apparition de multimères. Une autre étude [111] menée sur une série de copolymères de méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique par FTIR, attribue les bandes observées à 3500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} respectivement aux groupements hydroxyles d'acide carboxyliques monomériques et dimériques. En effet, nous avons observé le même comportement de la bande des groupements carboxyles dimériques dans les copolymères SAM purs et dans leurs mélanges avec les copolymères SV4P (paragraphe IV-2-3) et BMV4P (paragraphe IV-2-6) et le P α MSAM51 pur et dans ses mélanges avec les poly(alkylméthacrylate-co-vinyl-4-pyridine) (paragraphe IV-2-7). Le dépouillement des spectres FTIR des mélanges des copolymères acides SAM5 et SAM22 respectivement avec le PEMA, nous a permis de relever un certain nombre d'observations concernant de telles interactions surtout dans le domaine des nombres d'ondes $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ où leur interprétation paraît évidente.

IV-2-1-1- Effet de la composition dans les mélanges:

Domaine des $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$:

Les figures (IV2-1 et IV2-2) regroupent respectivement les spectres FTIR des mélanges binaires des systèmes SAM5/PEMA et SAM22/PEMA dans le domaine des nombres d'ondes sus-cité. Nous constatons une similitude entre les spectres FTIR des deux systèmes avec apparition dans chacun, d'une bande principale aux environs de 3290 et 3270 cm^{-1} respectivement dans les spectres des mélanges SAM5/PEMA et SAM22/PEMA. Ces deux bandes principales observées seraient chacune caractéristique de deux bandes primaires en recouvrement relatives aux interactions hydroxyle-ester et acide-acide dimériques apparaissant autour de 3200 cm^{-1} [108,110,111]. L'intensité de ces deux bandes principales diminue avec augmentation

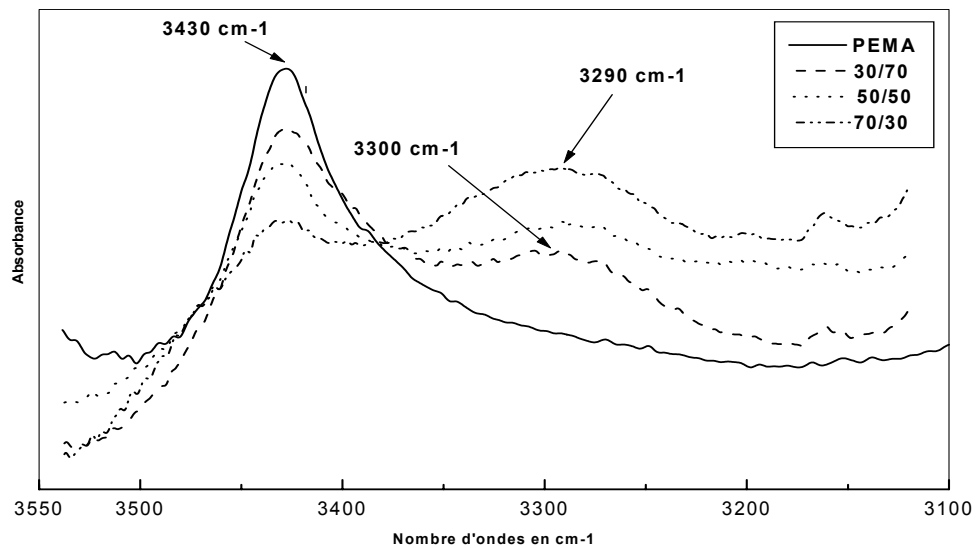
de la fraction en poids du PEMA dans les mélanges SAM/PEMA et se déplacent vers les nombres d'ondes élevés tout en s'élargissant. Alors, la diminution de l'intensité des bandes principales observées dans les spectres des deux systèmes et le déplacement de leurs positions vers les nombres d'ondes élevés ainsi que leur élargissement avec l'ajout du PEMA est une indication de l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide-ester moins fortes et dont la bande caractéristique pourrait coexister en recouvrement avec celle des dimériques cycliques plus forts. Ceci expliquerait en partie l'élargissement et le déplacement vers les nombres d'ondes élevés des bandes principales.

Domaine des 1800-1650 cm⁻¹ :

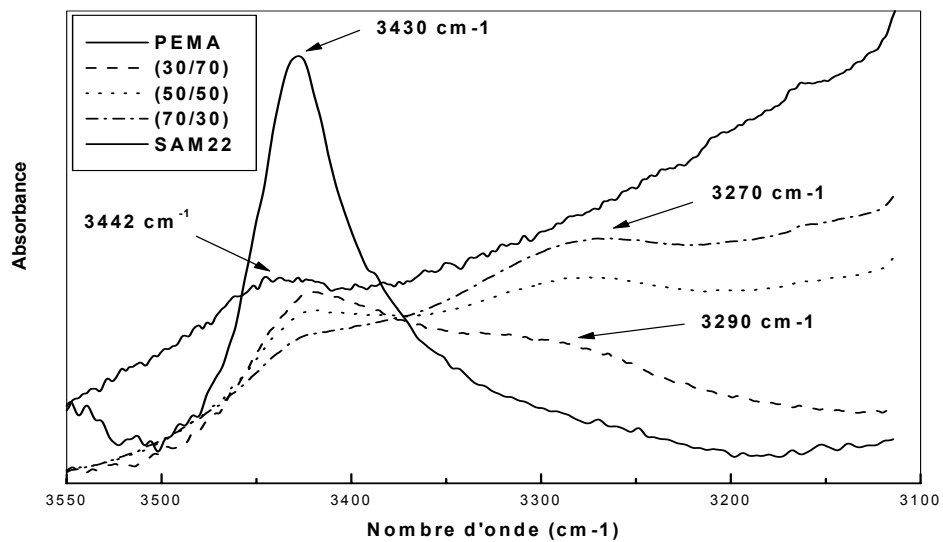
En considérant les mêmes systèmes binaires dans ce domaine caractéristique des vibrations d'élongation des groupements carbonyles. L'examen attentif des spectres FTIR des constituants purs SAM (1740 cm⁻¹ et 1699 cm⁻¹), PEMA (1728 cm⁻¹) et ceux de leurs mélanges binaires à différents rapports (SAM/PEMA) regroupés dans les figures (IV2-3 et IV2-4), ne montre pas de pics ou d'épaulements propres aux interactions spécifiques mais résumant plutôt l'évolution de leurs principales bandes en fonction de la composition des mélanges. En effet, au fur et à mesure que l'on ajoute du PEMA aux copolymères SAM5 et SAM22, on constate une diminution d'intensité de la bande des acides dimériques (1699 cm⁻¹) et un élargissement de celle des carbonyles libres du PEMA. La diminution de l'intensité de la bande des dimères plus importante dans les spectres des mélanges SAM22/PEMA et l'élargissement de la bande des carbonyles du PEMA est essentiellement due à l'apparition d'un nouveau pic attribué aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements esters et acides carboxyliques provenant essentiellement de la rupture des dimères .

En procédant par la soustraction de la bande du PEMA de celles des mélanges des systèmes SAM5/PEMA et SAM22/PEMA, nous obtenons des spectres de différences assez révélateurs qui sont regroupés respectivement dans les figures (IV2-5 et IV2-6). En effet la figure (IV2-5) nous révèle l'existence d'un pic à 1719 cm⁻¹ dont l'intensité augmente avec la fraction en poids du PEMA et d'un déplacement de la bande des dimères attribués respectivement aux carbonyles libérés d'acides carboxyliques liés aux groupements esters et aux groupements d'autoassociations dimériques acide-acide

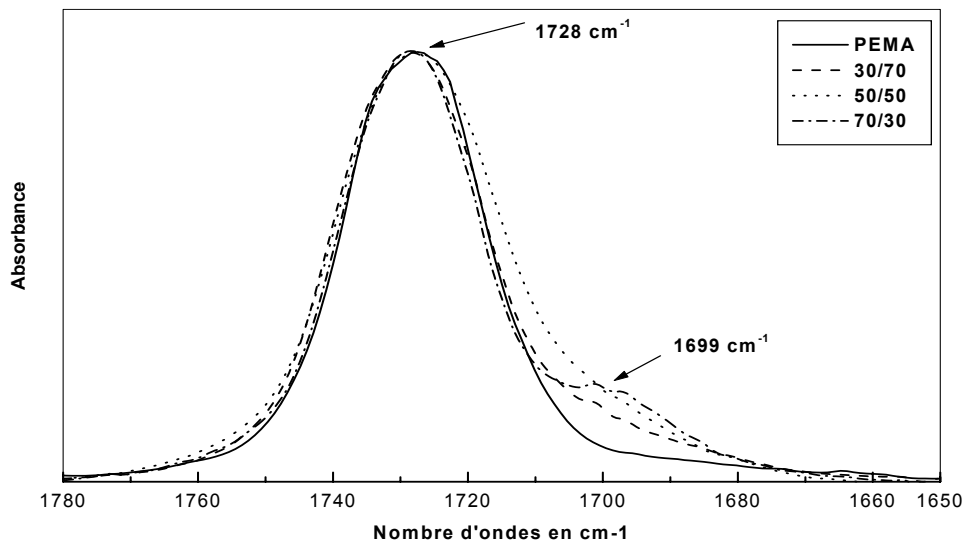
fragilisés suite à l'interaction du PEMA avec les copolymères SAM. En examinant les spectres de différence de la deuxième figure (IV2-6), on relève quelques observations analogues à celles du système précédent. Nous constatons l'existence du pic à 1717 cm^{-1} attribué aux carbonyles libérés d'acide dont l'interaction avec le PEMA est plus forte (schéma (3)) et un déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés au fur et à mesure que l'on rajoute du PEMA. Ce déplacement est peut-être attribué aux groupements d'autoassociations dimériques rompus et fragilisés.



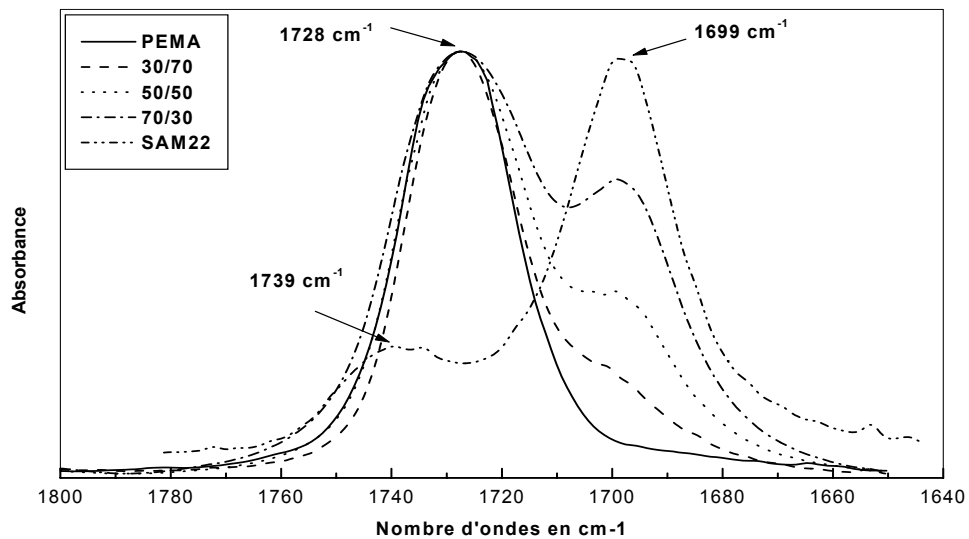
Figure(IV2-1): Spectres FTIR du PEMA et de ses mélanges avec le SAM5 (SAM5/PEMA) dans le domaine 3550-3100 cm^{-1} .



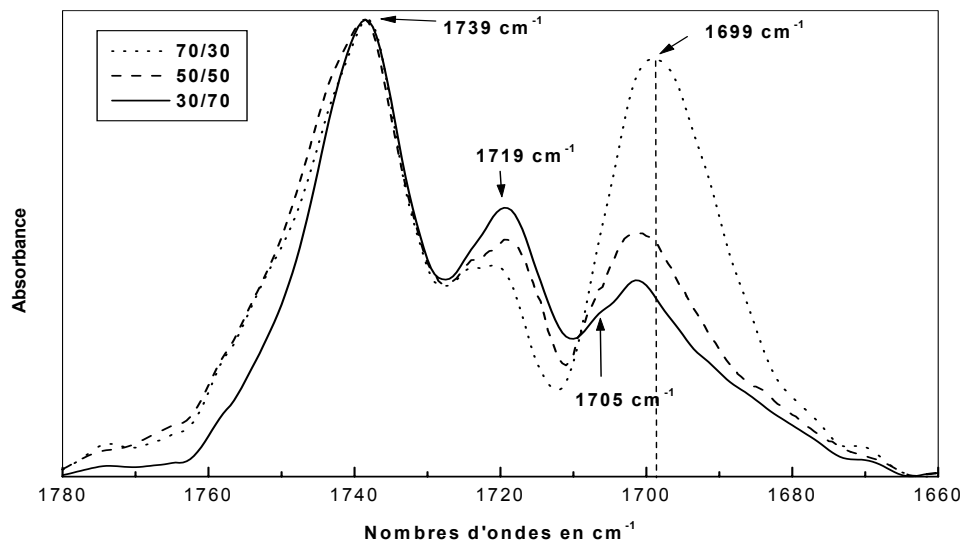
Figure(IV2-2): Spectres FTIR du PEMA et de ses mélanges avec le SAM22 (SAM22/PEMA) dans le domaine 3550-3100 cm^{-1} .



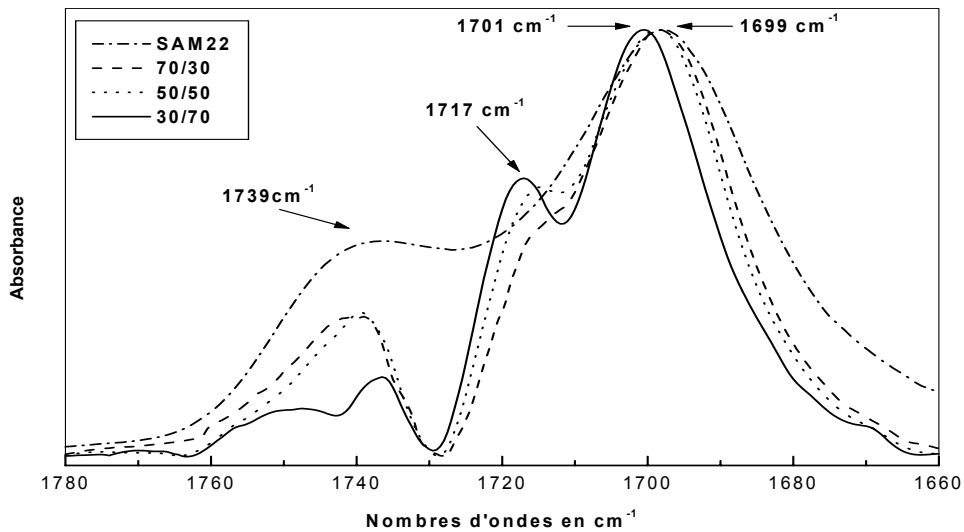
Figure(IV2-3): Spectres FTIR du PEMA et de ses mélanges avec le SAM5 (SAM5/PEMA) dans le domaine 1780-1650cm-1.



Figure(IV2-4): Spectres FTIR du PEMA et de ses mélanges avec le SAM22 (SAM22/PEMA) dans le domaine 1780-1650 cm-1.



Figure(IV2-5): spectres de soustraction du PEMA des mélanges SAM5/PEMA dans le domaine des nombres d'ondes 1800-1650 cm^{-1} .



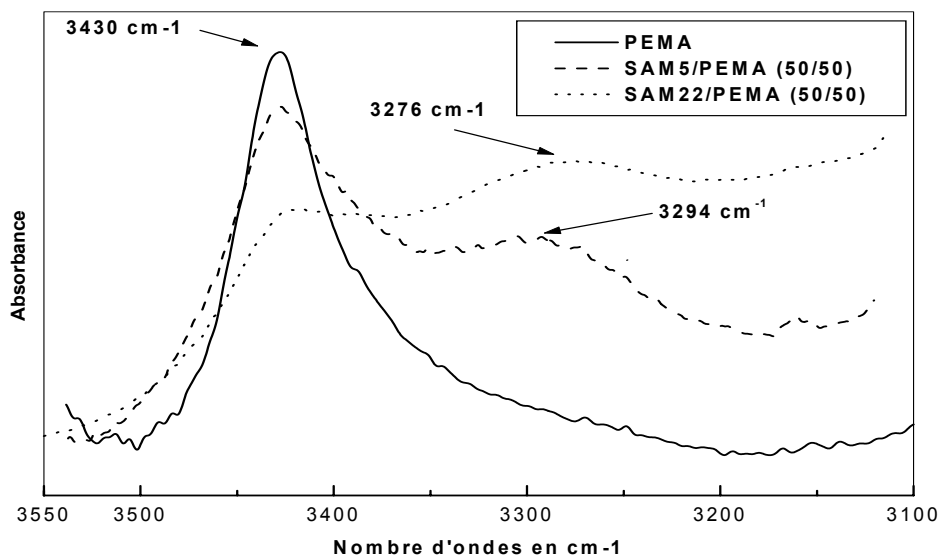
Figure(IV2-6): spectres de soustraction du PEMA des mélanges SAM22/PEMA dans le domaine des nombre d'ondes 1800-1650 cm^{-1} .

IV-2-1-2- Effet du taux d'acide dans les copolymères:

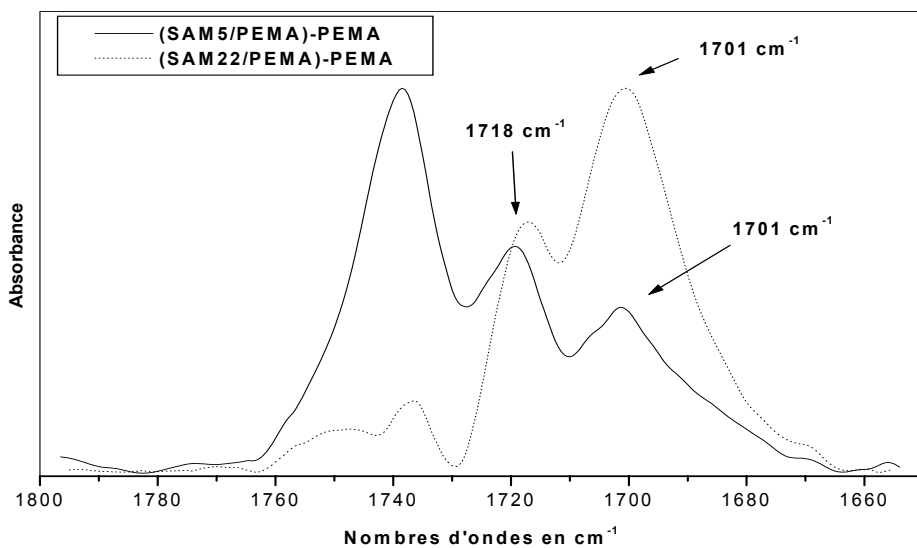
Le seul domaine des nombres d'ondes où la comparaison est possible entre les spectres FTIR des mélanges binaires SAM/PEMA de même rapport et de taux d'acide méthacrylique différents est le domaine $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, car les bandes principales des mélanges sont apparentes et résolues.

Avec l'augmentation du taux d'acide méthacrylique dans les copolymères SAM, la bande principale regroupant celles des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide-ester et les interactions acide-acide, semblent être affectées comme l'atteste à titre d'exemple les spectres FTIR regroupés dans la figure (IV2-7) des mélanges binaires des copolymères SAM5 et SAM22 respectivement avec le PEMA dans le rapport (50/50). D'après ces spectres, nous remarquons que les intensités respectives de la bande de l'overtone du carbonyle libre d'ester et de la bande principale du spectre du mélange SAM22/PEMA sont respectivement plus faible et plus forte que celles des deux bandes du spectre du mélange SAM5/PEMA. En effet, le rapport de l'intensité de la bande principale sur l'intensité de la bande de l'overtone du carbonyle libre de l'ester et l'écart entre les positions de leurs bandes ($\Delta\nu = \nu_{\text{overtoneC=O}} - \nu_{\text{acide-ester}}$) au sein du mélange SAM22/PEMA ($\Delta\nu = 140\text{ cm}^{-1}$) sont supérieurs à ceux du mélange SAM5/PEMA ($\Delta\nu = 136\text{ cm}^{-1}$). Ces résultats montrent que les interactions acide-ester développées dans le mélange SAM22/PEMA sont plus fortes et plus intenses que celles développées au sein des mélanges SAM5/PEMA.

Ces mêmes résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par la technique de DSC pour ces mêmes systèmes. En effet, la valeur de la constante q de Kwei relative au système SAM22/PEMA (32.46) est supérieur à celle du système SAM5/PEMA (8.37) qui indique l'existence de fortes interactions acide-ester au sein des mélanges SAM22/PEMA.



Figure(IV2-7): Spectres FTIR du PEMA et de ses mélanges avec les SAM de rapports (50/50) dans le domaine 3550-3100 cm⁻¹.



Figure(IV2-8): Spectres de soustraction du PEMA de ses mélanges respectivement avec le SAM5 et le SAM22 de rapport (30/70) dans le domaine 1800-1650 cm⁻¹

IV-2-2- Systèmes SAM/EMV4P8 :

Dans cette partie l'objectif recherché est l'étude simultanée de deux types d'interactions spécifiques acide-ester et acide-vinyl-4-pyridine. Le copolymère basique le poly(méthacrylate d'éthyle-co-vinyl-4-pyridine) à 8 % en mole de vinyl-4-pyridine (EMV4P8) est mélangé avec les SAM. Il possède deux groupements basiques l'ester et le vinyl-4-pyridine. Ceux-ci réagiront chacun avec l'acide carboxylique de manières différentes.

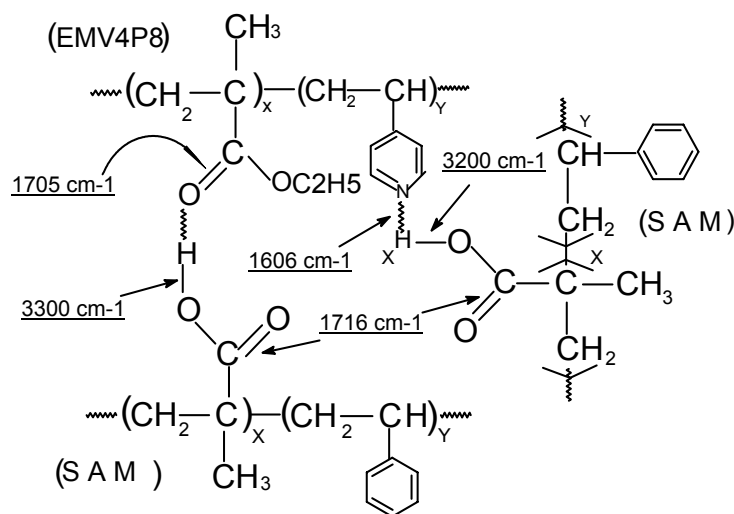


Schéma (4) : bandes respectives du carbonyle d'ester lié, du carbonyle d'acide libéré de pyridine associée, d'hydroxyle-ester et d'hydroxyle-pyridine.

IV-2-2-1- Domaine des 1650-1550 cm⁻¹ :

La mise en évidence des interactions spécifiques entre les groupements acide et pyridine, se fera dans les domaines des nombres d'ondes suivants :

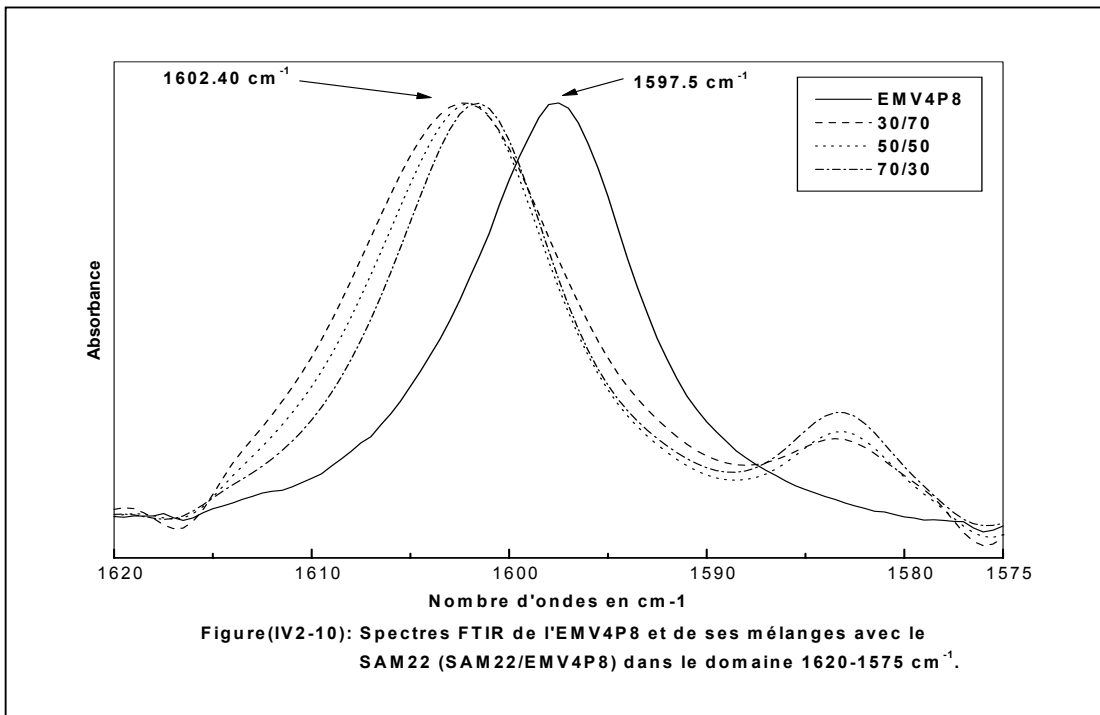
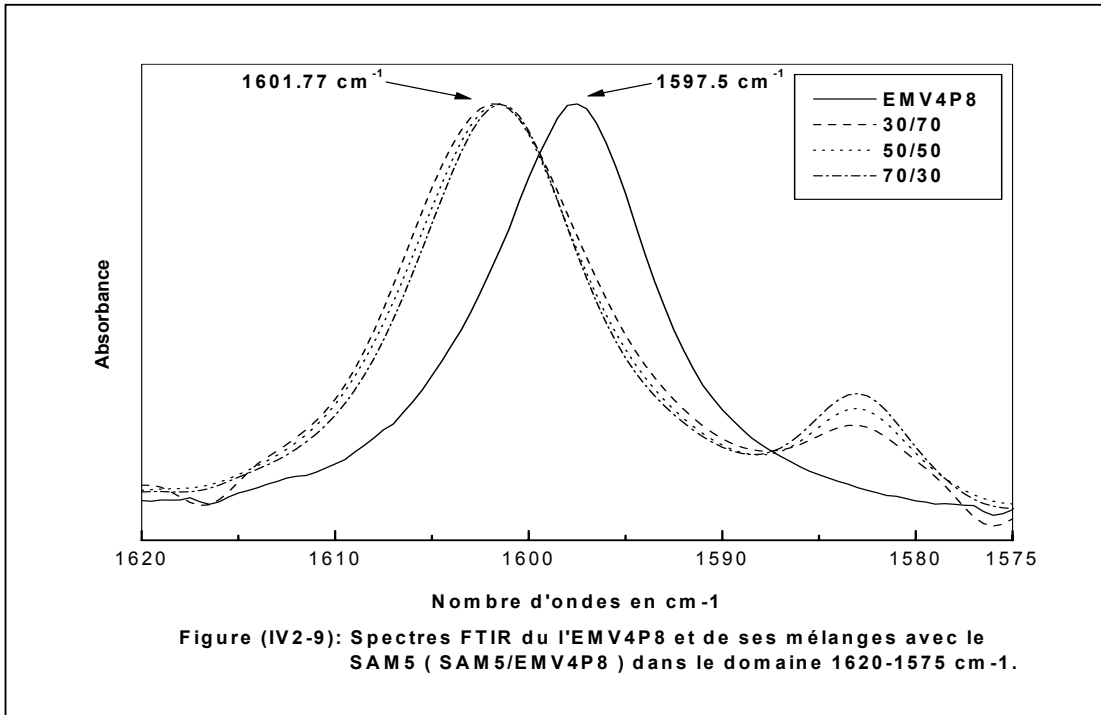
3600-3100 cm⁻¹ (hydroxyle-pyridine), 2800-2200 cm⁻¹ (hydroxyle-pyridine), 1650-1550 cm⁻¹ (acide-pyridine) et 1010-980 cm⁻¹ (acide-pyridine). Dans ces domaines, les groupements carbonyles d'acide et d'ester restent transparents. Cependant, le domaine le plus indiqué pour une étude quantitative des interactions spécifiques est celui des 1650-1550 cm⁻¹. L'interprétation dans ce domaine demeure assez complexe compte tenu du recouvrement entre les bandes de pyridines libres et associées avec celle du phényle du styrène.

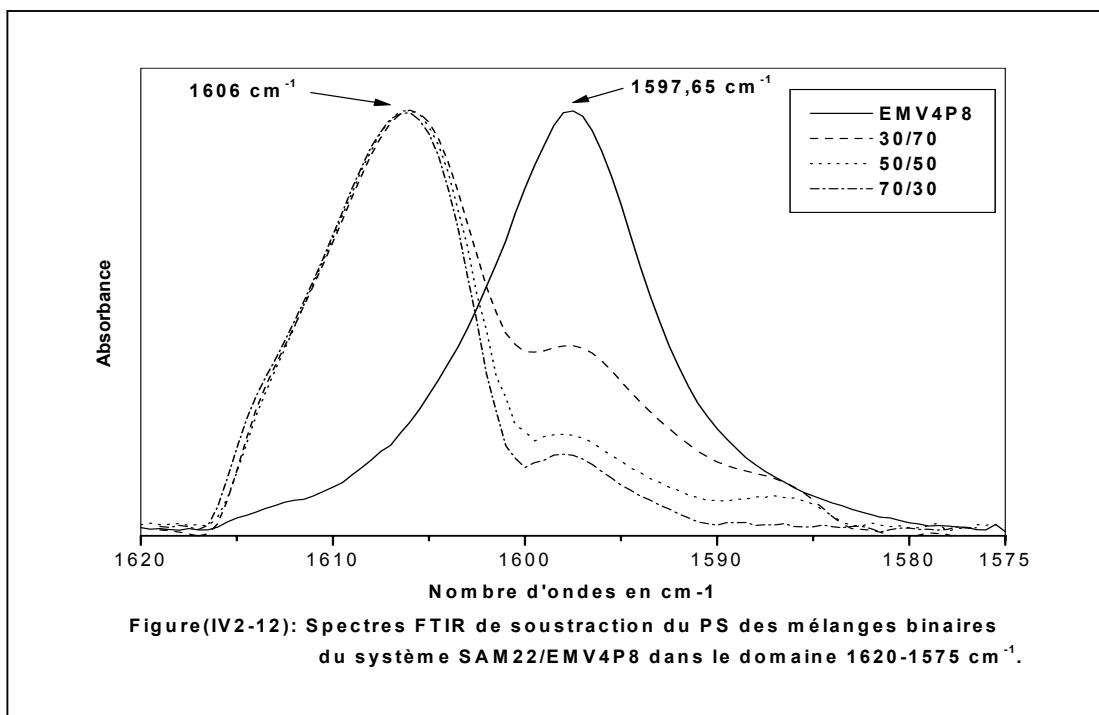
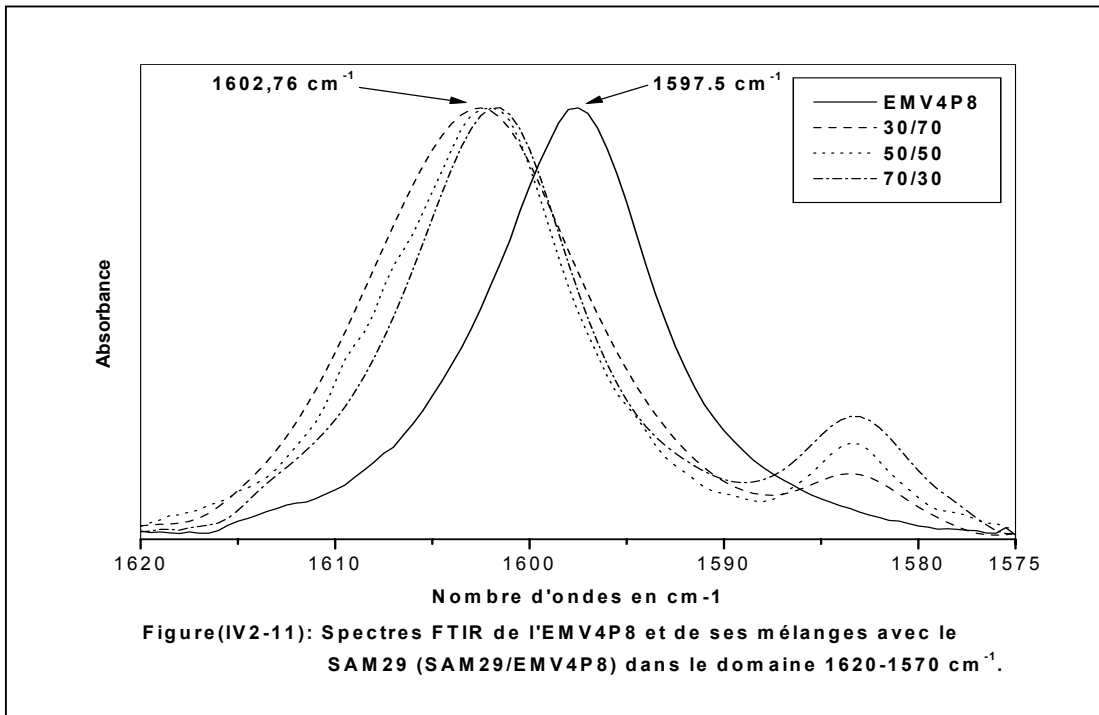
Pour cela nous allons nous baser entre autre, sur la méthode de soustraction du spectre du PS de ceux des mélanges SAM/EMV4P8, qui demeure une méthode qualitative assez précise.

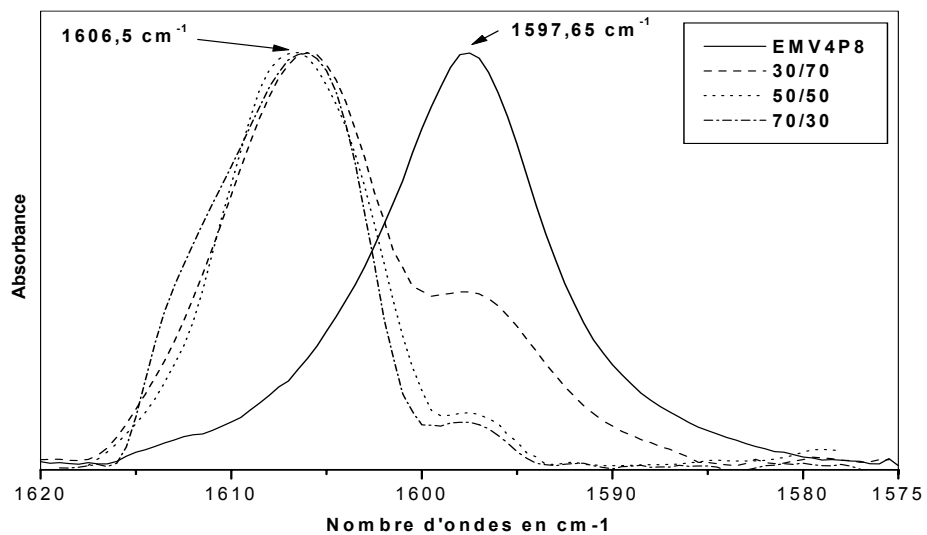
IV-2-2-1-a- Effet de la composition :

Les mélanges binaires de rapports (30/70, 50/50 et 70/30) des systèmes SAM5/EMV4P8, SAM22/ EMV4P8 et SAM29/EMV4P8 ont été analysés par FTIR dans le domaine des nombres d'ondes 1650-1550 cm^{-1} . Les spectres FTIR obtenus et regroupés dans les figures (IV2-9 – IV2-11), permettront de mettre en évidence l'existence du pic ou bande caractéristique des interactions spécifiques développées entre les groupements acide-pyridine et déterminer l'influence de la composition des mélanges sur ces interactions. Leur dépouillement, révèle un déplacement du maximum de la bande principale vers les nombres d'ondes élevés avec un élargissement de celle-ci qui est faible dans les spectres des mélanges SAM5/EMV4P8. Le déplacement du maximum de la bande principale et de son élargissement, sont attribués à l'apparition d'un nouveau pic autour de 1606 cm^{-1} , caractéristique des interactions spécifiques développées entre les groupements acide-vinyl-4-pyridine au sein des chaînes polymériques.

L'application de la méthode de soustraction ou de différence qui est une méthode qualitative qui consiste à soustraire les deux bandes du styrène (1601,4 et 1583 cm^{-1}) de celles des mélanges, confirmera éventuellement l'existence de ce nouveau pic ou nouvelle bande. En effet, l'observation et le dépouillement des spectres de différence résultants et regroupés dans les figures (IV2-12 – IV2-13) confirment bien l'existence du nouveau pic qui se situe aux environs de 1606 cm^{-1} . Son intensité croît avec l'augmentation de la fraction en poids des copolymères SAM.







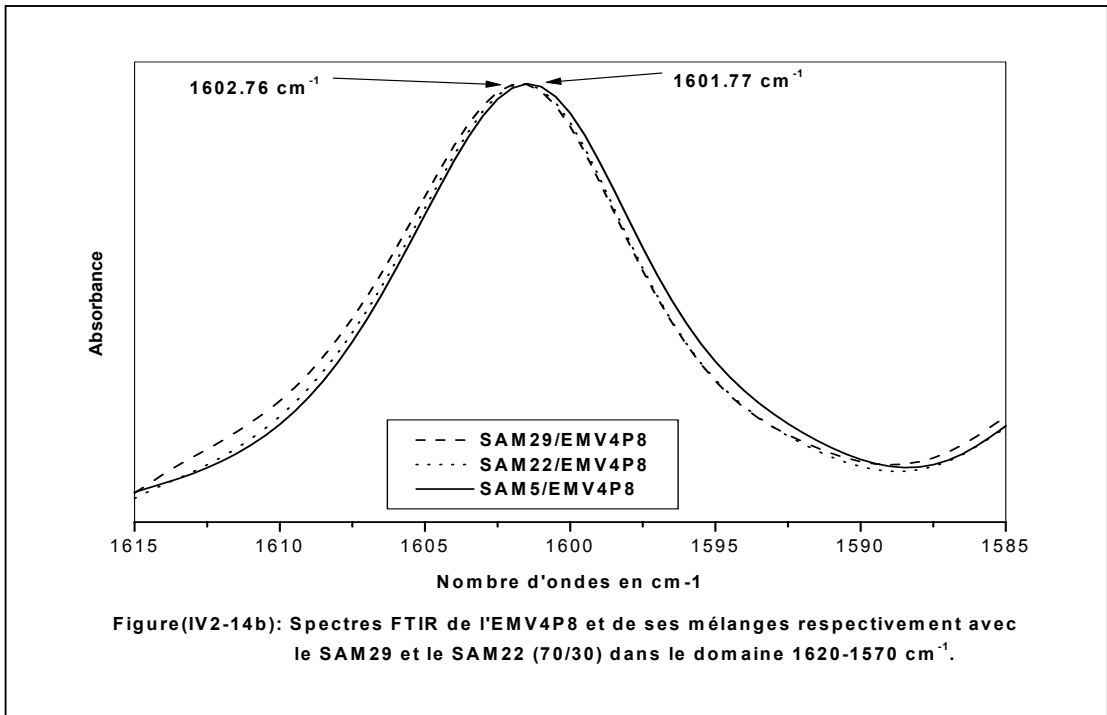
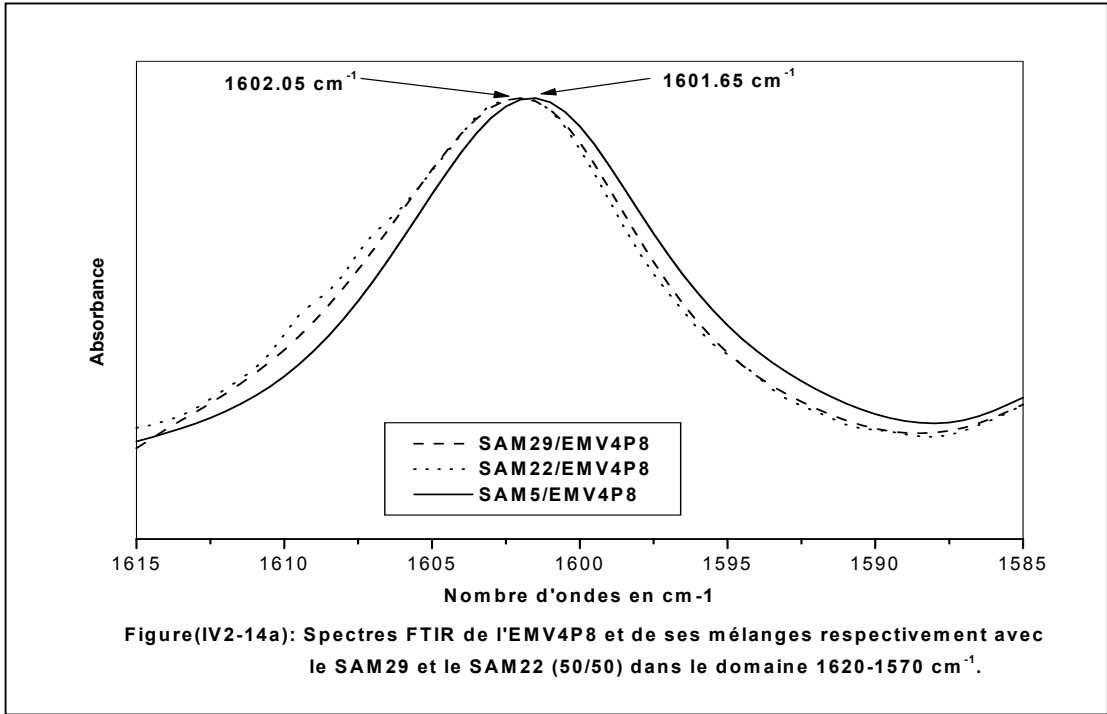
Figure(IV2-13): Spectres FTIR de soustraction du PS des mélanges binaires du système SAM29/EMV4P8 dans le domaine 1620-1575 cm⁻¹.

IV-2-2-1-b- Effet du taux d'acide méthacrylique :

Après l'étude des interactions spécifiques en fonction de la composition dans les mélanges binaires SAM/EMV4P8, il était important de les étudier en fonction de la variation du taux d'acide méthacrylique. Afin de pouvoir procéder à une comparaison, nous avons regroupé dans une même figure les spectres des mélanges SAM22/EMV4P8 et SAM29/ EMV4P8 de rapports (50/50) et (70/30) respectivement dans les figures (IV2-14a et IV2-14b). D'après, les spectres reportés sur ces figures, nous remarquons que l'augmentation du taux d'AM favorise la formation de plus d'interactions spécifiques puisque nous observons un déplacement vers les nombres d'ondes élevés du maximum des bandes des mélanges SAM29/EMV4P8 et SAM24/EMV4P8 plus important que celui du maximum de la bande des mélanges SAM5/EMV4P8. Cependant et à des taux d'AM élevés, la densité en interactions spécifiques évolue faiblement d'un système binaire à un autre, comme on peut le remarquer entre les mélanges SAM22/EMV4P8 et SAM29/ EMV4P8, puisque le déplacement du maximum de leurs bandes sont presque identiques. Ceci, peut-être expliqué par les fortes autoassociations dimériques acide-acide. En effet, d'un point de vue théorique [59] un plateau est observé à partir d'un rapport acide/pyridine relativement élevé.

IV-2-2-2- Domaine des 1780-1650 cm⁻¹:

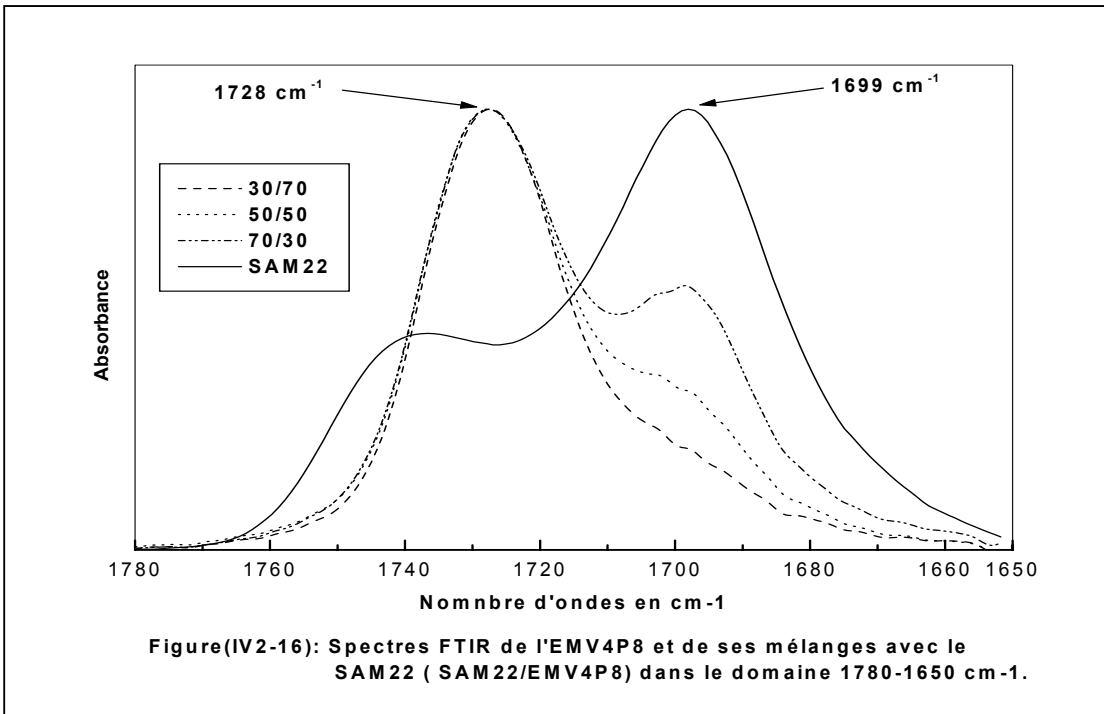
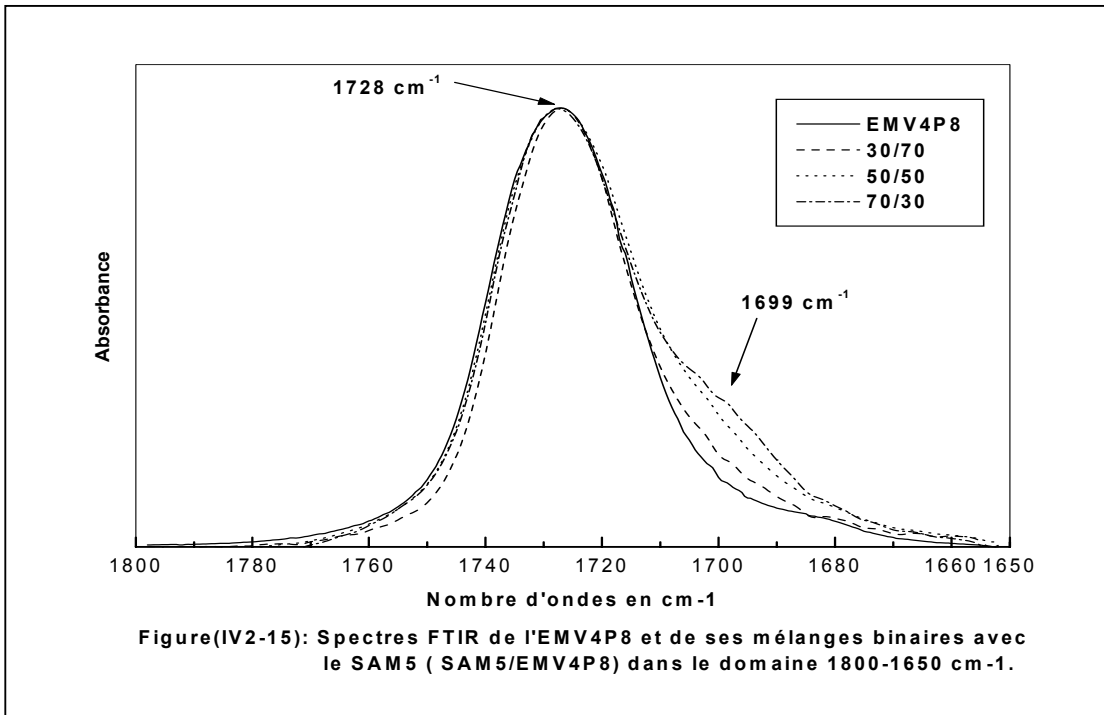
Dans ce domaine, la mise en évidence simultanée d'interactions spécifiques développées respectivement entre les groupements acide-ester et acide-pyridine, reste difficile à cause du recouvrement entre les bandes des différents groupements carbonyles. Cependant, l'utilisation de spectres de soustraction (SAM/EMV4P8)-EMV4P8 peut révéler la présence des bandes caractéristiques de ces différentes interactions spécifiques comme nous l'avons fait avec les mélanges des systèmes SAM/PEMA.

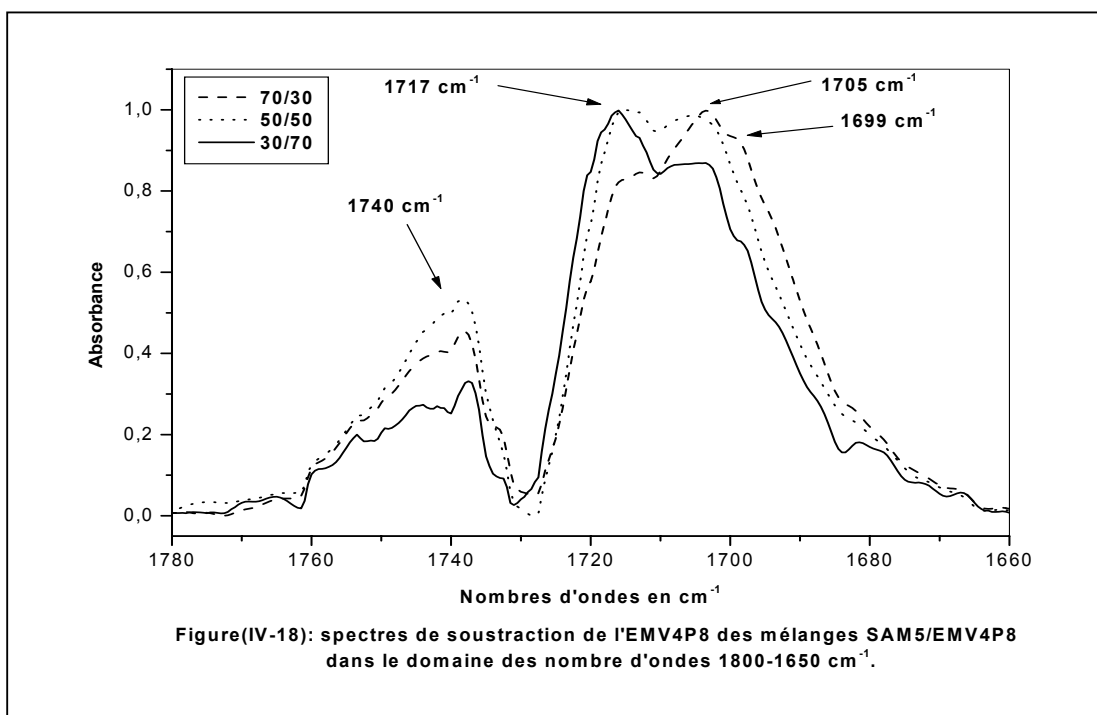
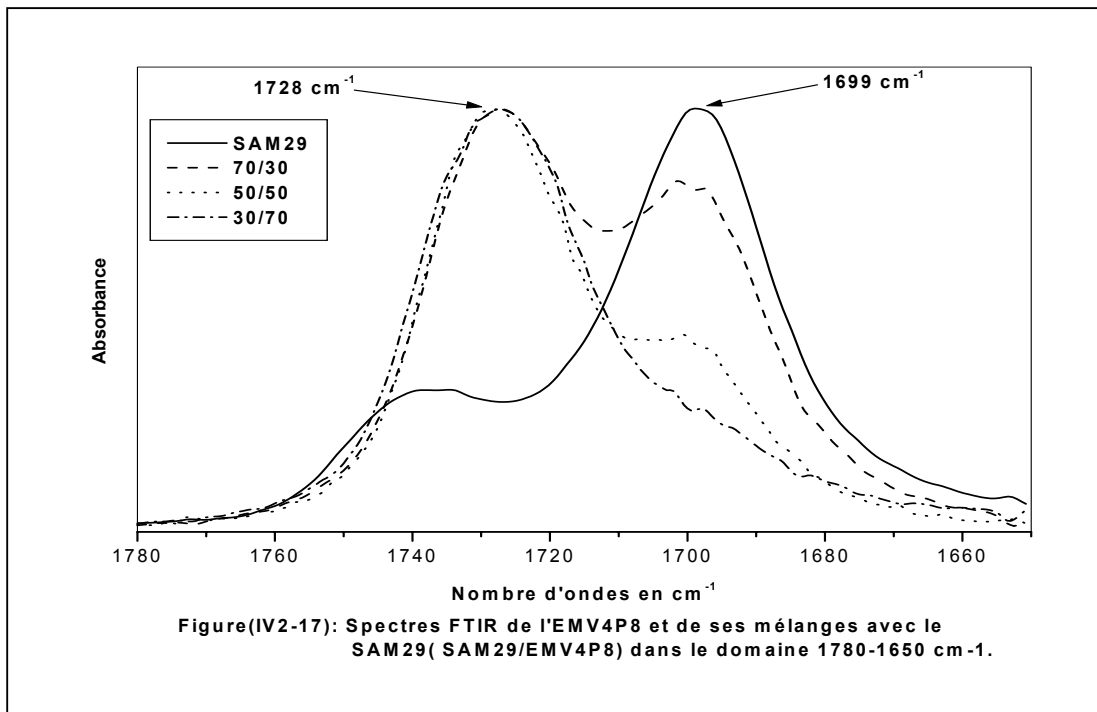


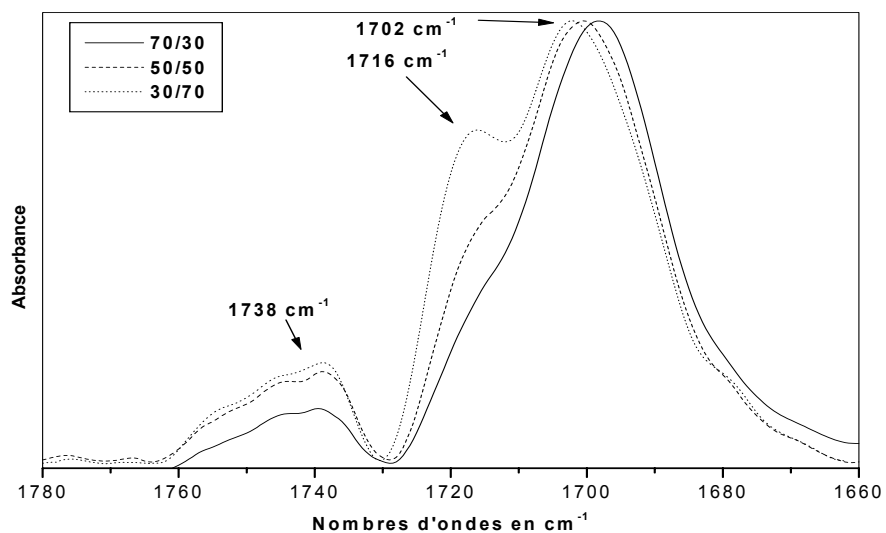
L'examen attentif de leurs spectres rassemblés dans les figures (IV2-15 – IV2-17), qui décrivent l'évolution des bandes des différents carbonyles en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM, ne montrent pas comme pour les systèmes SAM/PEMA de pics et/ou d'épaulements attribués à ces interactions. Sur ces spectres nous pouvons seulement observer la diminution de l'intensité de la bande des acides dimériques (1699 cm^{-1}) avec l'augmentation de la fraction en poids du copolymère EMV4P8. Cette diminution est due essentiellement à la rupture des dimères acide-acide au profit de la formation d'interactions spécifiques acide-ester et/ou acide-pyridine.

Le recours à la méthode de soustraction du spectre du copolymère EMV4P8 de ceux des mélanges SAM/EMV4P8, demeure une méthode utile puisque les spectres de différence obtenus et représentés dans les figures (IV2-18 – IV2-20) mettent en évidence de nouvelles bandes se situant à 1717 , 1716 et 1715 cm^{-1} respectivement dans les spectres de différence des mélanges SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8. Ces bandes sont la synthèse des bandes des groupements carbonyles libérés d'acide carboxylique liés respectivement au groupement carbonyle d'ester (voir le paragraphe IV-2-1) et de pyridine (interaction acide-pyridine observée dans le paragraphe IV-2-2-1) (voir schéma (4)). L'intensité de ces bandes croît avec l'augmentation de la fraction en poids du copolymère EMV4P8. Sur les mêmes spectres de différence relatifs aux mélanges des trois systèmes, on observe le déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés traduisant ainsi l'existence de dimères très fragilisés par la formation d'interactions acide-ester et acide-pyridine.

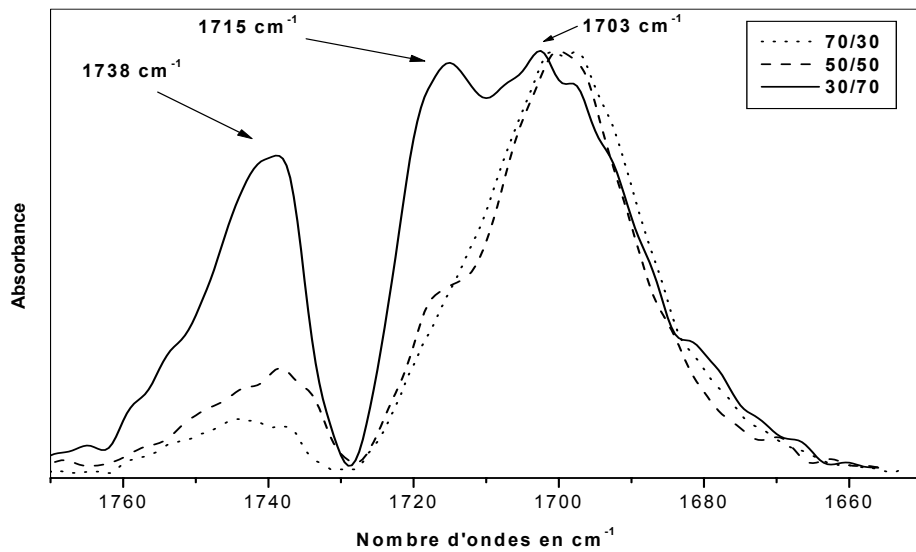
La figure (IV2-21a et IV2-21b), représentant les spectres de soustraction des mélanges SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8 de rapports (50/50), nous permet d'évaluer la densité en interactions spécifiques acide-pyridine et acide-ester en fonction du taux d'acide méthacrylique.



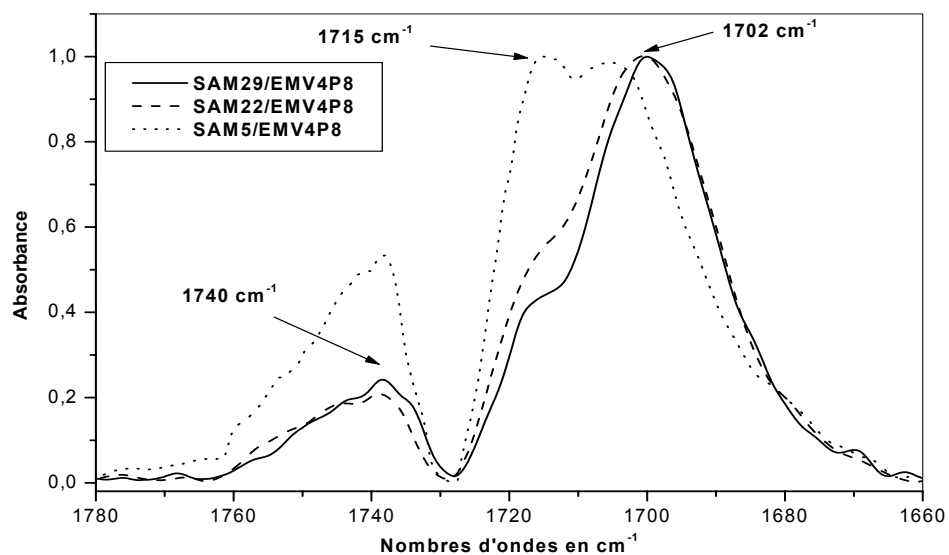




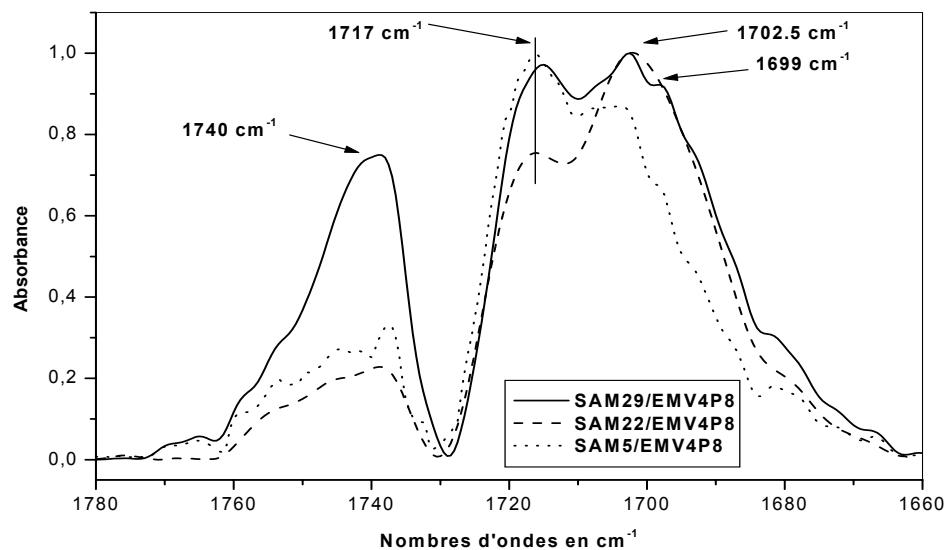
Figure(IV2-19): Spectres de soustraction de l'EMV4P8 de ses mélanges avec le SAM22 (SAM22/EMV4P8) dans le domaine des nombre d'ondes 1800-1650 cm⁻¹.



Figure(IV2-20): spectres de soustraction de l'EMV4P8 des mélanges SAM29/EMV4P8 dans le domaine des nombre d'ondes 1800-1650 cm⁻¹.



Figure(IV2-21a): spectres de soustraction de l'EMV4P8 des mélanges SAM/EMV4P8 de rapports 50/50 dans le domaine des nombre d'ondes 1800-1650 cm^{-1} .



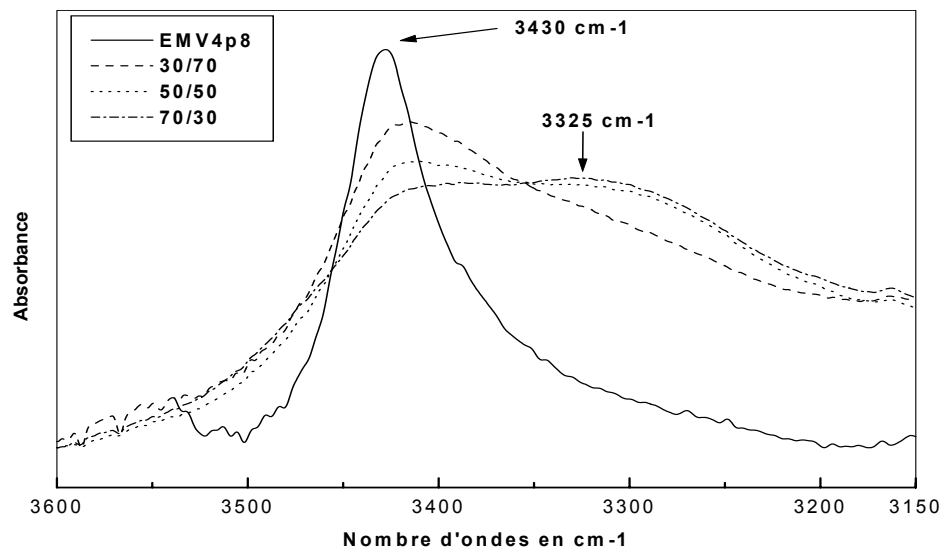
Figure(IV2-21b): spectres de soustraction de l'EMV4P8 des mélanges SAM/EMV4P8 de rapports 30/70 dans le domaine des nombre d'ondes 1800-1650 cm^{-1} .

IV-2-2-3- Domaine des 3600-3200 cm⁻¹ :

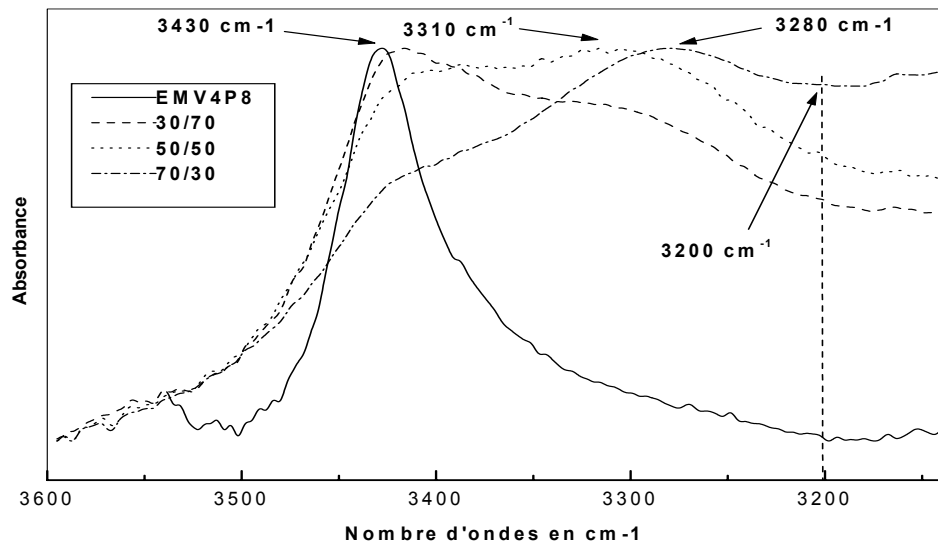
Dans ce domaine, la mise évidence des bandes relatives aux interactions spécifiques acide-ester et acide-pyridine est effectuée par simple observation des spectres FTIR des mélanges étudiés.

A cet effet, nous avons analysé par FTIR les mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM5/EMV4P8, SAM22/EMV4P8 et SAM29/ EMV4P8 et leurs spectres FTIR respectifs obtenus et regroupés dans les figures (IV2-22 - IV2-24). Ces derniers présentent tous des similitudes, puisqu'on observe sur chacun d'eux deux bandes proches, l'une fixe à 3430 cm⁻¹ propre à la bande de l'overtone des groupements carbonyles libres d'ester et la seconde large regroupant celle des groupements dimériques hydroxyle-hydroxyle fragilisés et celles des interactions spécifiques acide-ester et acide pyridine. Sa position et son intensité restent tributaires de la composition du mélange et du taux d'acide méthacrylique. En effet, si l'on considère le spectre FTIR du copolymère basique EMV4P8, on constate que celui-ci ne présente qu'une seule bande à 3430 cm⁻¹ relative à l'overtone des groupements carbonyles libres. Au fur et à mesure qu'on lui ajoute respectivement les copolymères SAM5, SAM22 et SAM29 une nouvelle bande propre aux trois interactions (acide-acide, acide-ester et acide-pyridine) apparaît sur les spectres de chaque mélange et se déplace vers les nombres d'ondes les plus bas avec augmentation d'intensité, (figure (IV2-25)). Les interactions sont plus fortes avec les systèmes SAM22/EMV4P8 qu'avec SAM29/EMV4P8, comme le confirme les écarts $\Delta\nu$ (déplacements vers les nombres d'ondes les plus bas) de la bande mère par rapport à celle de l'overtone (3430 cm⁻¹) des mélanges SAM22/EMV4P8 et SAM29/ EMV4P8 de rapports (70/30) respectivement égaux à 53 cm⁻¹ et 45 cm⁻¹. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DSC à partir des constantes de Kwei.

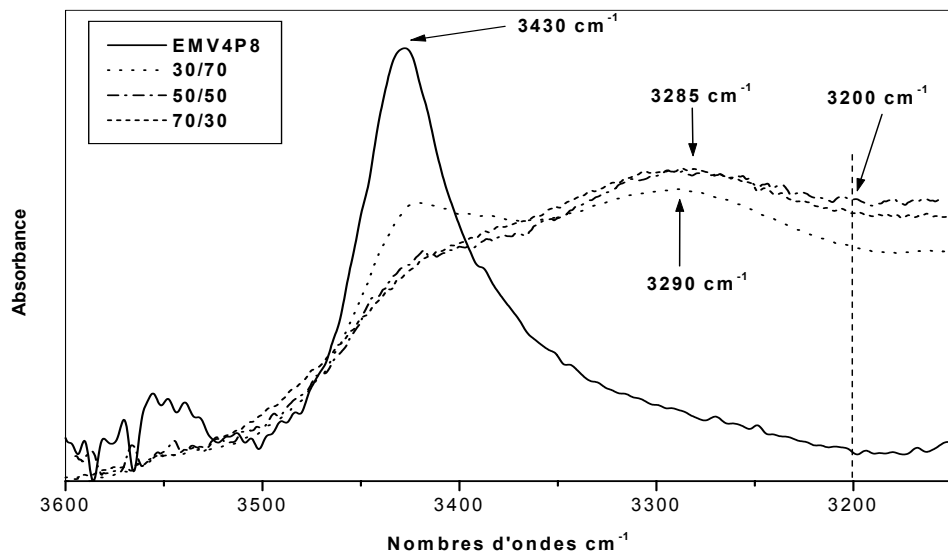
L'interaction spécifique acide-pyridine représentée par la liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle -OH de l'acide et l'azote du V4P, qui apparaîtrait aux environ de 3200 cm⁻¹, n'est pas très clairement établi sur les spectres de l'ensembles des mélanges SAM/EMV4P8 regroupés dans les figures (IV2-22-IV2-24). Mais, l'augmentation d'intensité autour de 3200 cm⁻¹ particulièrement sur les spectres des mélanges SAM22/EMV4P8 et SAM29/EMV4P8, peut-être attribuée à l'apparition du nouveau pic relatif à l'interaction spécifique acide-pyridine.



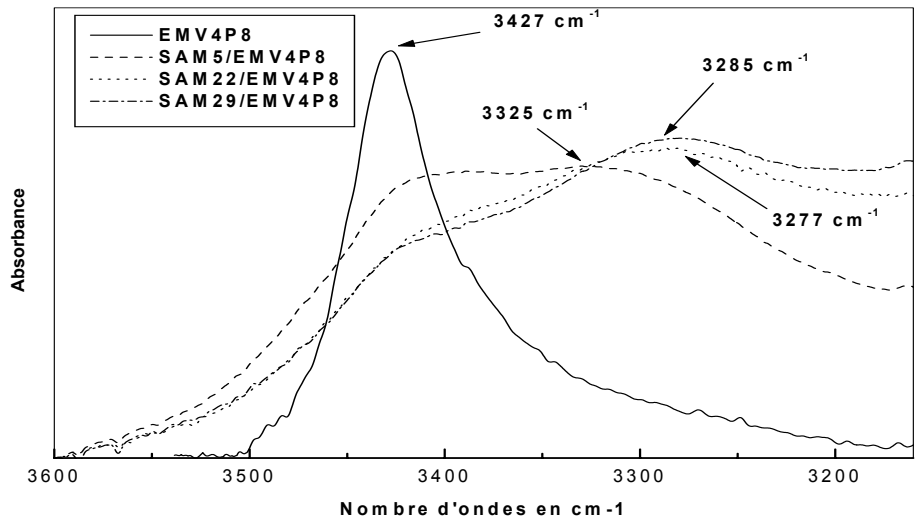
Figure(IV2-22): Spectres FTIR de l'EMV4P8 et de ses mélanges avec le SAM5 (SAM5/EMV4P8) dans le domaine 3550-3150 cm⁻¹.



Figure(IV2-23): Spectres FTIR de l'EMV4P8 et de ses mélanges avec le SAM22 (SAM22/EMV4P8) dans le domaine 3600-3140 cm⁻¹.



Figure(IV2-24): Spectres FTIR de l'EMV4P8 et de ses mélanges avec le SAM29 (SAM29/EMV4P8) dans le domaine 3550-3150 cm⁻¹.



Figure(IV2-25): Spectres FTIR de l'EMV4P8 et de ses mélanges respectivement avec le SAM5, le SAM22 et le SAM29 de rapports 70/30 dans le domaine des 3500-3100 cm⁻¹.

IV-2-3- Systèmes SAM/SV4P :

D'après les structures chimiques des copolymères qui forment les mélanges binaires des systèmes SAM/SV4P, les domaines suivants sont les plus adaptés à leur étude par FTIR:

**Domaine 1650-1570 cm⁻¹, Domaine 1760-1650 cm⁻¹, Domaine 2700-2200 cm⁻¹ et
Domaine 3500-3100 cm⁻¹.**

IV-2-3-1- Domaine 1620-1570 cm⁻¹ :

L'étude par spectroscopie FTIR, des mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15, a permis l'obtention de plusieurs spectres regroupés dans les figures (IV2-26-IV2-28). Après leurs dépouillements, nous avons observé un déplacement du maximum des bandes principales des mélanges (70/30, 50/50, 30/70) vers les nombres d'ondes élevés par rapport à celle du noyau aromatique de la pyridine à 1597 cm⁻¹. Ce déplacement est une indication de l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acides carboxyliques et basiques pyridines caractérisées par l'apparition d'un nouveau pic à 1606 cm⁻¹.

L'interprétation dans ce domaine est assez complexe, du fait des recouvrements des bandes de pyridine libre et associée avec celle du groupement phényle du styrène. Pour cela, nous avons procédé par la méthode de soustraction du spectre du polystyrène de ceux des mélanges binaires des trois systèmes SAM/SV4P, afin de mettre effectivement en évidence ce nouveau pic. Les spectres de différence résultants, sont regroupés dans les figures (IV2-29-IV2-31). Ceux-ci confirment l'existence du nouveau pic à 1606 cm⁻¹ caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées au sein des chaînes polymériques entre les groupements acide-pyridine. L'intensité de ce nouveau pic dépend de la composition du mélange et des taux d'acide et de base des copolymères. En effet, celle-ci croît avec l'augmentation de la fraction en poids des copolymères SAM, comme on peut le constater sur les spectres regroupés dans les figures précédentes. Pour déterminer l'influence des taux d'acide et de base sur l'intensité du nouveau pic à (1606 cm⁻¹), nous avons reporté sur une même figure les spectres de différence de tous les mélanges des systèmes SAM/SV4P à la même composition. A titre d'exemple, nous considérerons les deux compositions suivants (70/30) et (50/50).

La figure (IV2-32) montre les spectres de soustraction des rapports (70/30) des systèmes SAM/SV4P6 et (60/40) du système SAM29/SV4P15. Comme le montre cette figure, malgré l'augmentation du taux d'AM de 12 à 29 % en mole (du SAM12/SV4P6 au SAM29/SV4P6), on n'observe pas le développement d'intenses interactions spécifiques puisque les rapports intensité de la bande de pyridine associée sur intensité de la bande de pyridine libre dans les deux systèmes sont restés à peu près égaux. Par contre avec l'augmentation du taux de V4P de 6 à 15 % en mole (du SAM29/SV4P6 au SAM29/SV4P15), on constate une augmentation de l'intensité de la bande de pyridine associée par rapport à celle de la bande de pyridine libre. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques [50] des fractions de pyridine associée en fonction du rapport [acide]/[pyridine] où un plateau est observé avec un rapport supérieure à 2.

Des résultats similaires sont observés avec les spectres des mélanges SAM/SV4P à la composition 50/50 comme le montre la figure (IV2-33).

En conclusion, nous pensons que les chaînes polymériques des mélanges entre les copolymères SAM à des taux d'AM élevés et SV4P à des taux de V4P réduit ne développent pas d'intenses interactions spécifiques. ceci est peut-être dû aux fortes autoassociations dimériques qui empêcheraient le développement de ces interactions. Par contre, les faibles taux d'AM et les taux de V4P élevés permettent le développement d'intenses interactions spécifiques. La force des interactions spécifiques développées entre les chaînes des deux copolymères mélanges à des rapports différents, peut-être, liée à l'observation d'un pic apparaissant entre 1620 et 1640 cm^{-1} , attribué aux ions pyridiniums (schéma (5)) qui traduisent la formation de fortes interactions spécifiques. Concernant les mélanges binaires SAM/SV4P, l'observation de leurs spectres FTIR dans ce domaine, ne révèlent pas la présence de tels pics. En conséquence, nous supposons avoir obtenu des interactions spécifiques moins fortes au sein des différents mélanges des systèmes SAM/SV4P.

(SV4P)

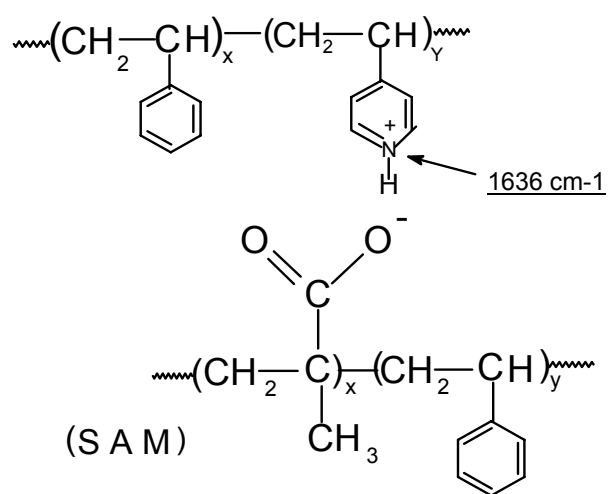
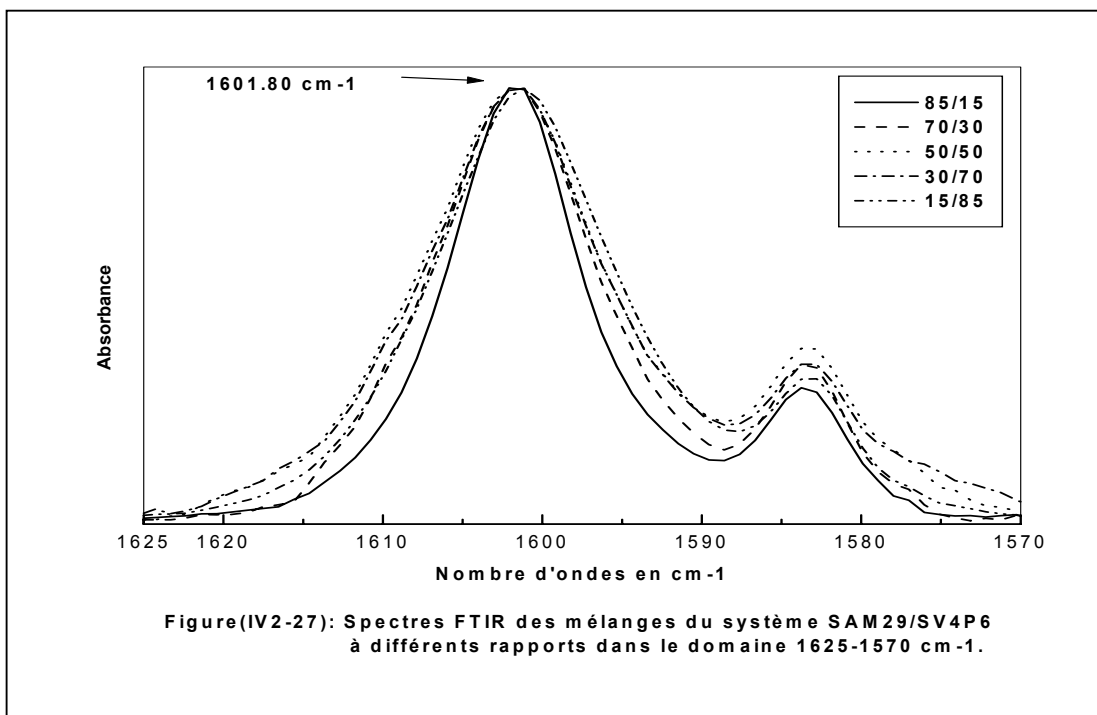
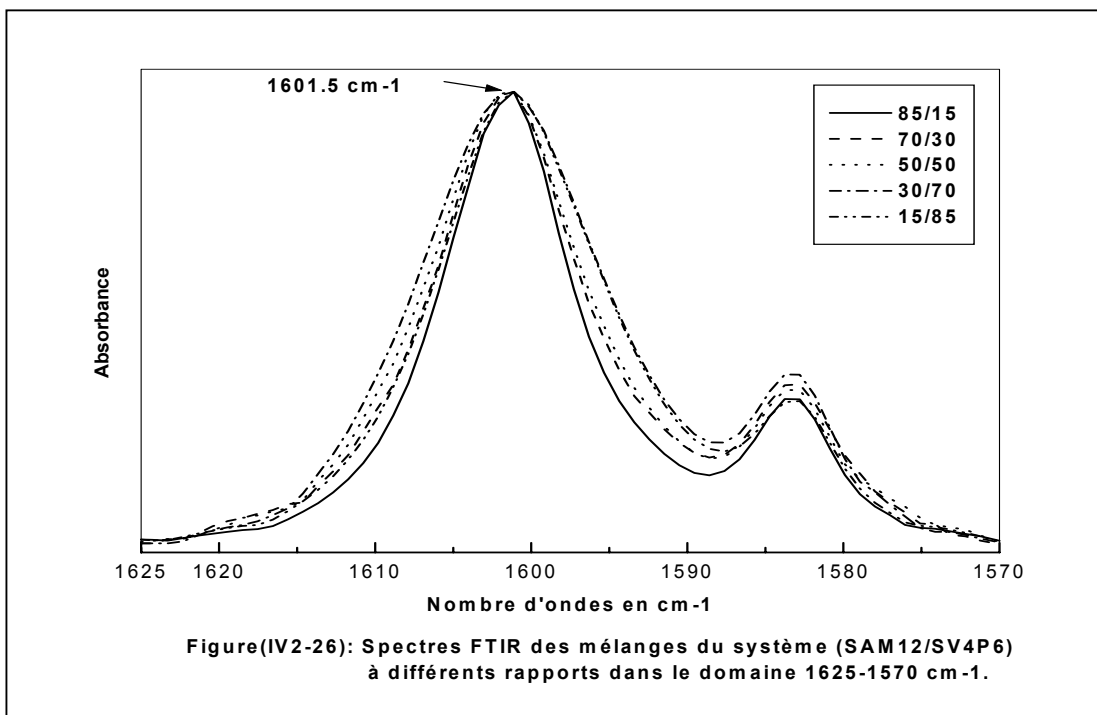
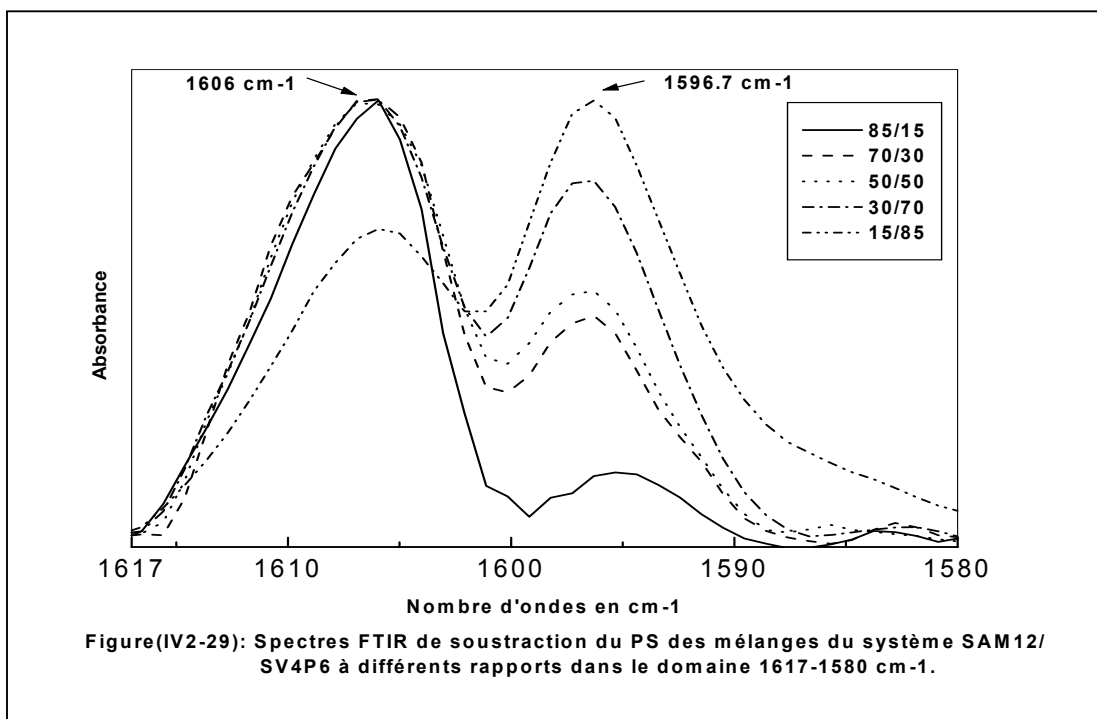
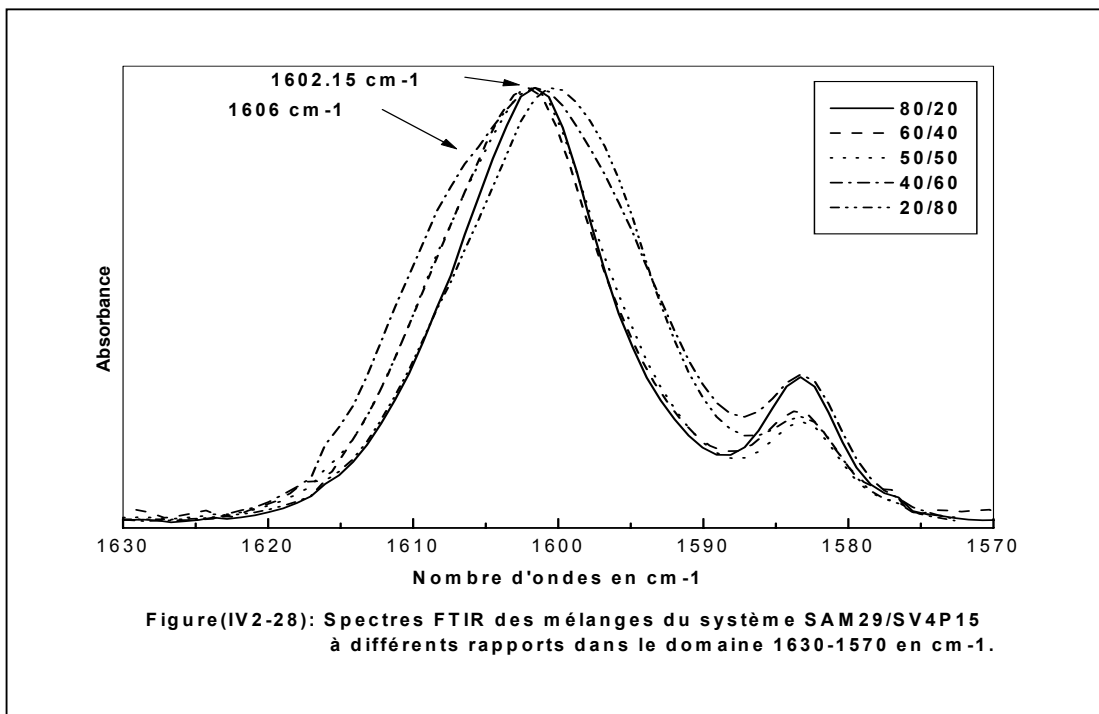
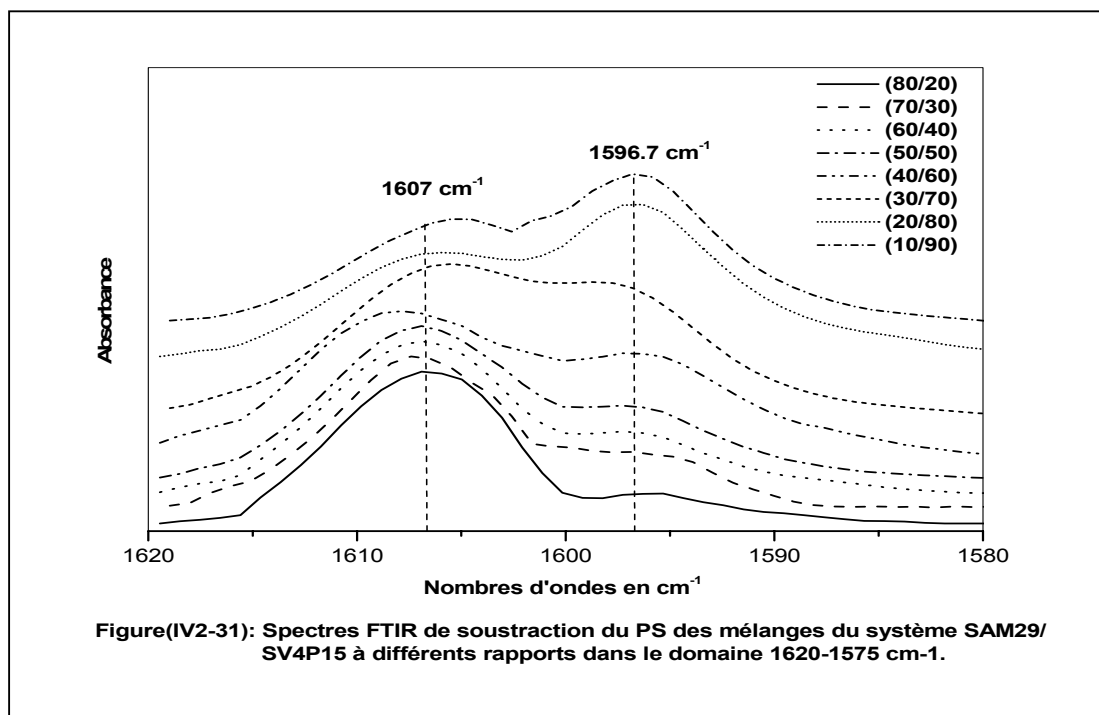
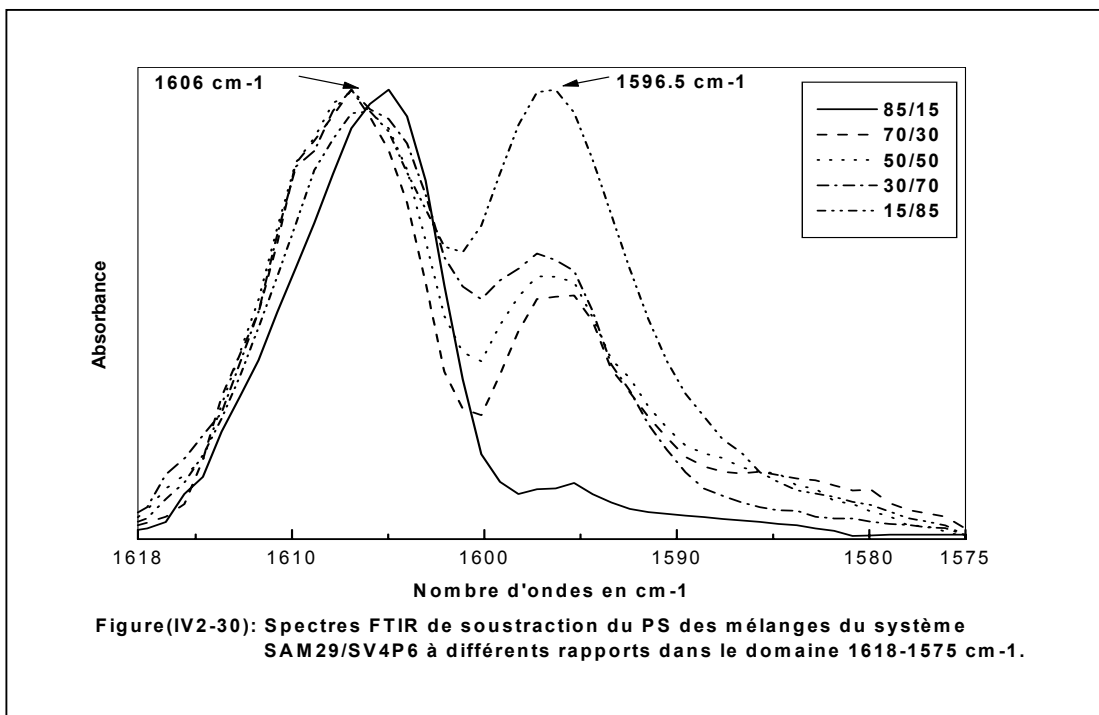


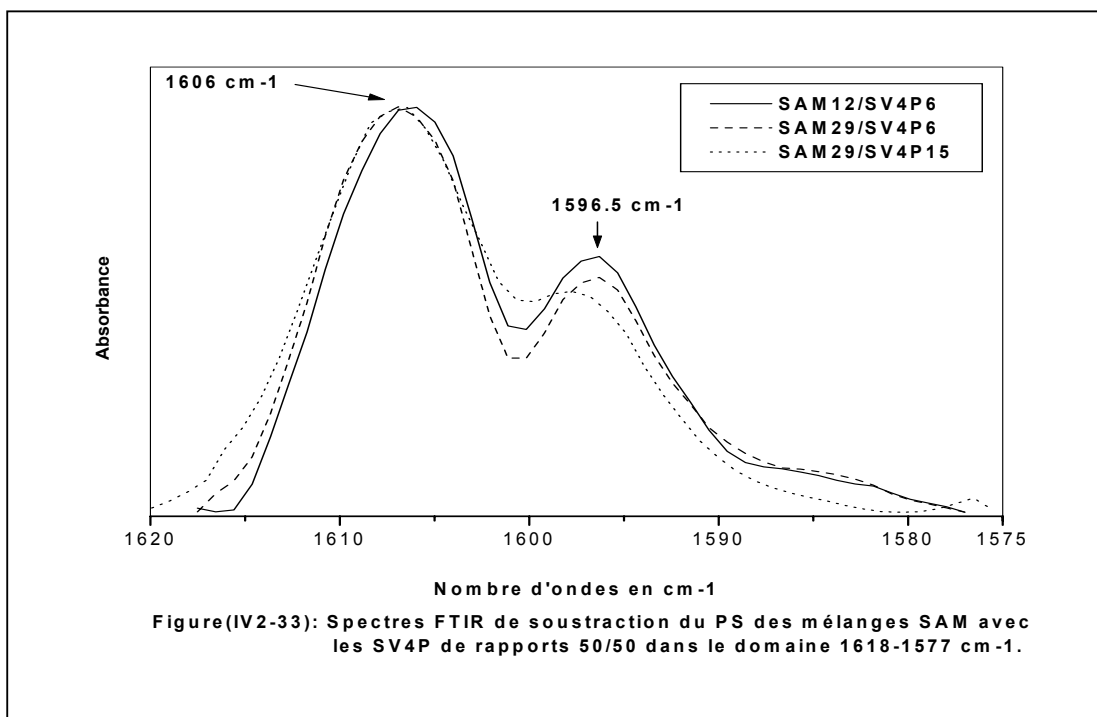
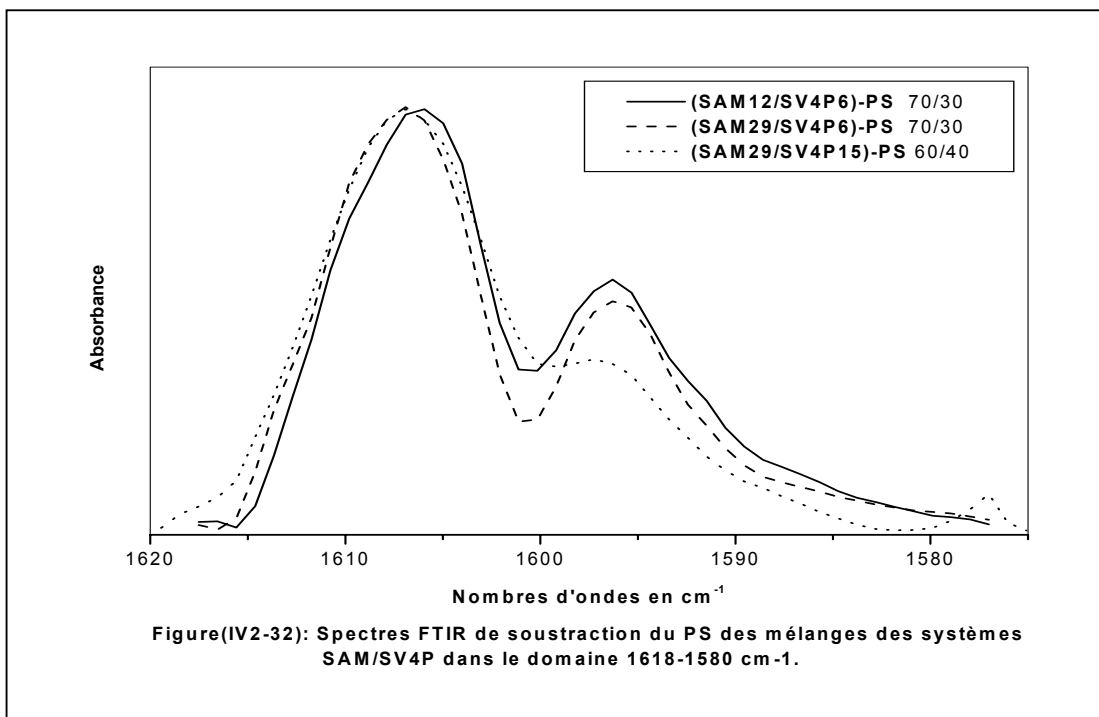
Schéma (5) :

Formation d'ions pyridiniums suite à de fortes interactions spécifiques
En les groupements spécifiques acide-pyridine









IV-2-3-2- Domaine 1780-1650 cm⁻¹:

Contrairement aux spectres FTIR des mélanges binaires des systèmes SAM/PEMA et SAM/EMV4P qui englobent plusieurs bandes et pics en recouvrement de carbonyles appartenant aux groupements fonctionnels acide carboxylique et ester, ceux représentant les mélanges des systèmes SAM/SV4P ne sont composés que par les bandes carbonyles du groupement fonctionnel acide carboxylique, simplifiant ainsi une étude quantitative des interactions spécifiques dans ce domaine. Les mélanges binaires à différents rapports, préparés pour les études qualitative et quantitative des interactions spécifiques sont ceux des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15. Avant d'entamer leurs études, nous avons d'abord analysé les copolymères purs absorbant dans ce domaine. La Figure (IV2-34) regroupe les spectres des copolymères acides SAM12 et SAM29. L'analyse de ces spectres, montre l'existence de deux principales bandes à 1740 cm⁻¹ et 1698 cm⁻¹ pour le SAM12 et à 1737 cm⁻¹ et 1699 cm⁻¹ pour le SAM29 caractérisant respectivement les bandes carbonyles des groupements acide monomérique et dimérique. L'augmentation du taux d'acide méthacrylique de 12 à 29 % en mole modifie la position de la bande carbonyle monomérique en la déplaçant vers les faibles nombres d'ondes. En effet, aux taux élevés d'AM, la force des interactions d'autoassociations dimériques devient plus grande au point où celles-ci prédominent au détriment des groupements monomériques moins nombreux.

Les figures (IV2-35-IV2-37) traduisent l'évolution des spectres FTIR des principales bandes lorsque les copolymères acides SAM12 et SAM29 sont mélangés en différents rapports avec les copolymères basiques SV4P6 et SV4P15. Leurs dépouillements montrent que les ajouts du SV4P6 respectivement au SAM12 et au SAM29 et du SV4P15 au SAM29, provoquent l'apparition de nouveaux pics autour de 1723 cm⁻¹ caractéristiques des interactions spécifiques. Ces pics sont attribués aux carbonyles libérés de l'acide carboxylique lié à la pyridine, issus principalement de la rupture des dimères. Leurs intensités dépendent de la composition des mélanges. Elles sont proportionnelles à la fraction en poids des copolymères SV4P6 et SV4P15. En présence d'un excès de copolymères basiques, l'intensité de la bande des dimères diminue sensiblement avec un déplacement du maximum d'absorption vers les nombres d'ondes élevés. Coleman et al. [112] ont montré que le maximum d'absorption pour le système binaire poly(styrène-co-vinyl-2-pyridine)/poly(ethyl-co-

acide méthacrylique) s'est déplacé jusqu'à 1708 cm^{-1} .

Pour illustrer l'effet de la variation des pourcentages d'AM et de V4P sur les interactions spécifiques dans les mélanges SAM/SV4P, on a utilisé à titre d'exemple les mélanges binaires de compositions (70/30) et (30/70). Les figures (IV2-38 et IV2-39) regroupent respectivement les spectres des mélanges binaires des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15 de rapports (70/30) et ceux des mêmes mélanges de rapports (30/70). D'après l'évolution des bandes carbonyles décrites par l'ensemble de ces spectres, nous constatons que d'une manière générale les mélanges SAM/SV4P dont les copolymères à taux élevés en vinyl-4-pyridine développeraient les plus fortes interactions spécifiques.

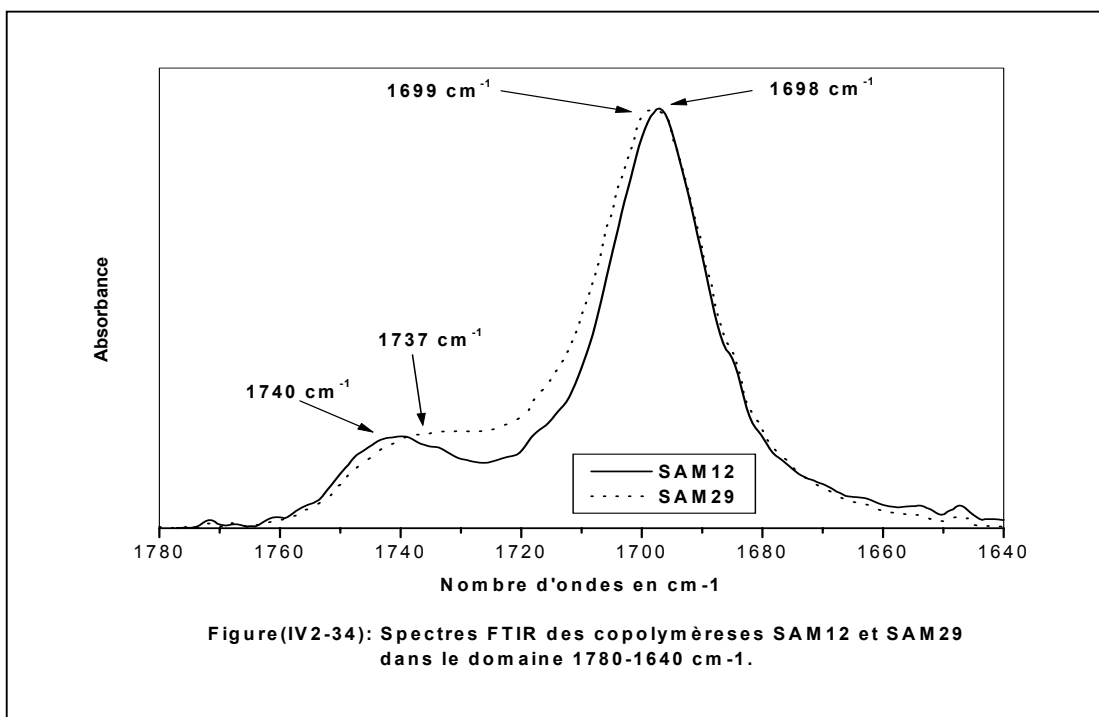


Figure (IV2-34): Spectres FTIR des copolymères SAM12 et SAM29 dans le domaine 1780-1640 cm^{-1} .

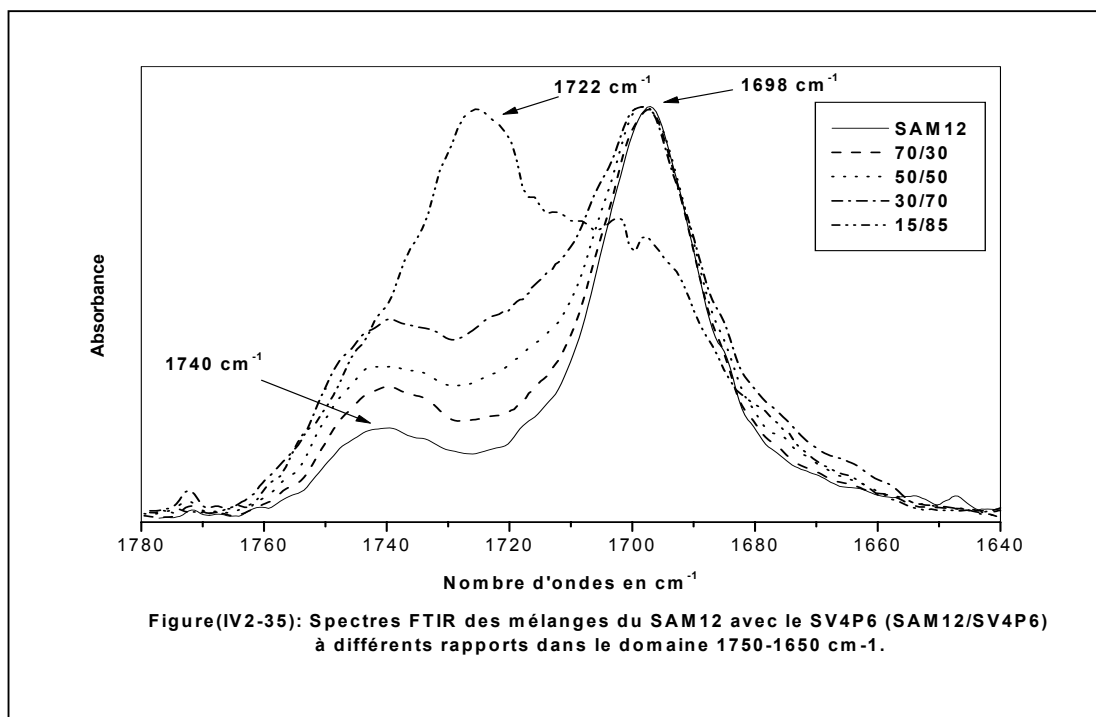
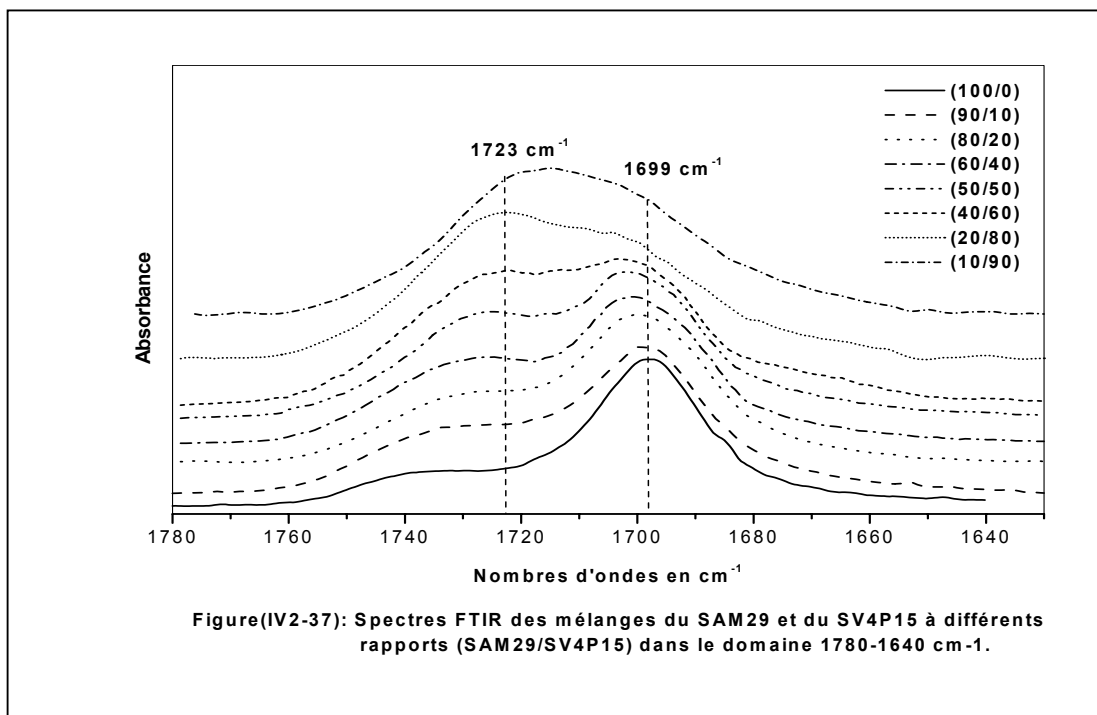
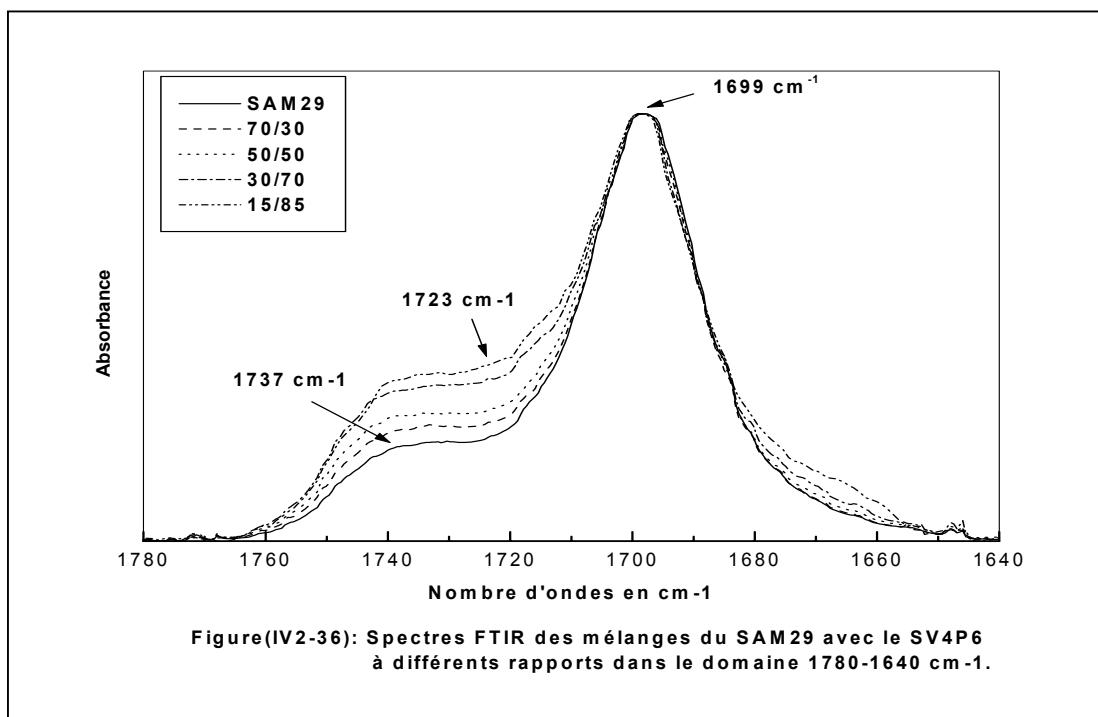
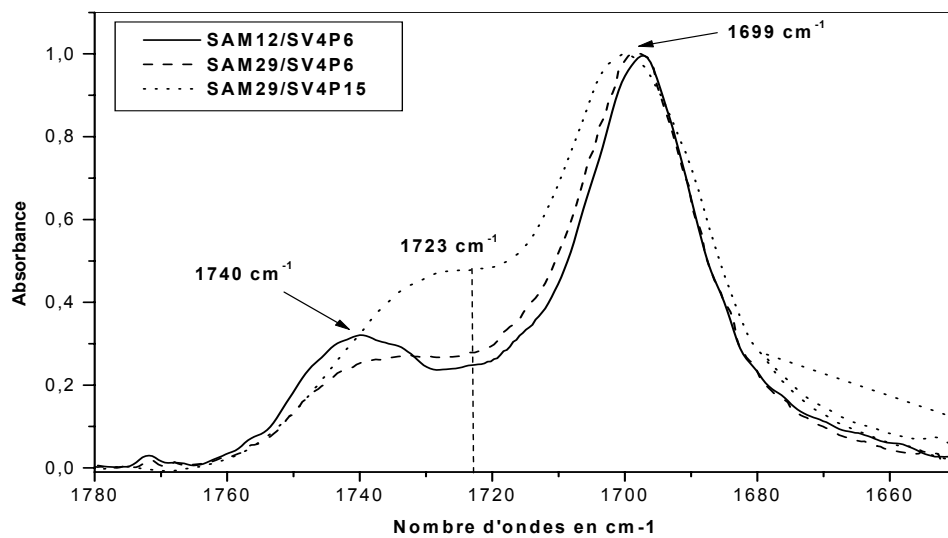
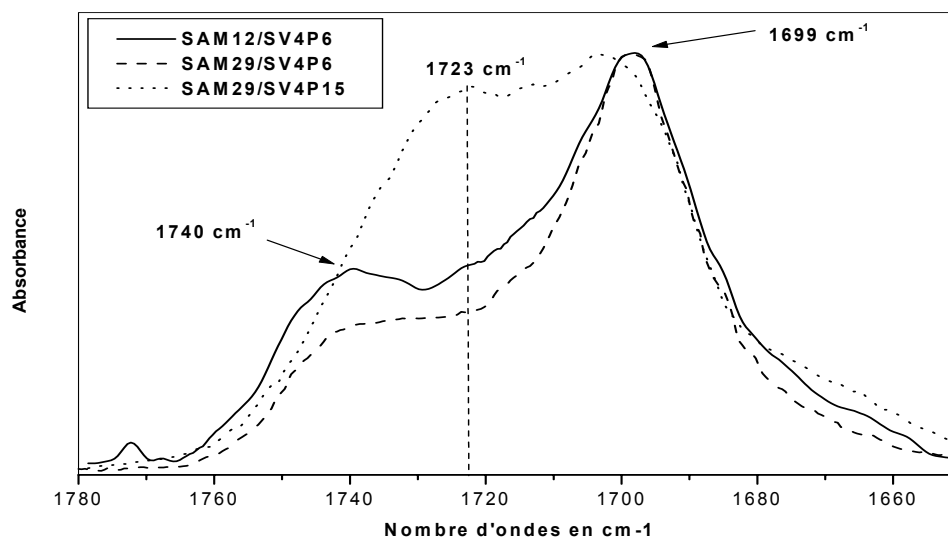


Figure (IV2-35): Spectres FTIR des mélanges du SAM12 avec le SV4P6 (SAM12/SV4P6) à différents rapports dans le domaine 1750-1650 cm^{-1} .





Figure(IV2-38): Spectres FTIR des mélanges des systèmes SAM/SV4P de rapports (70/30) dans le domaine 1780-1640 cm^{-1} .

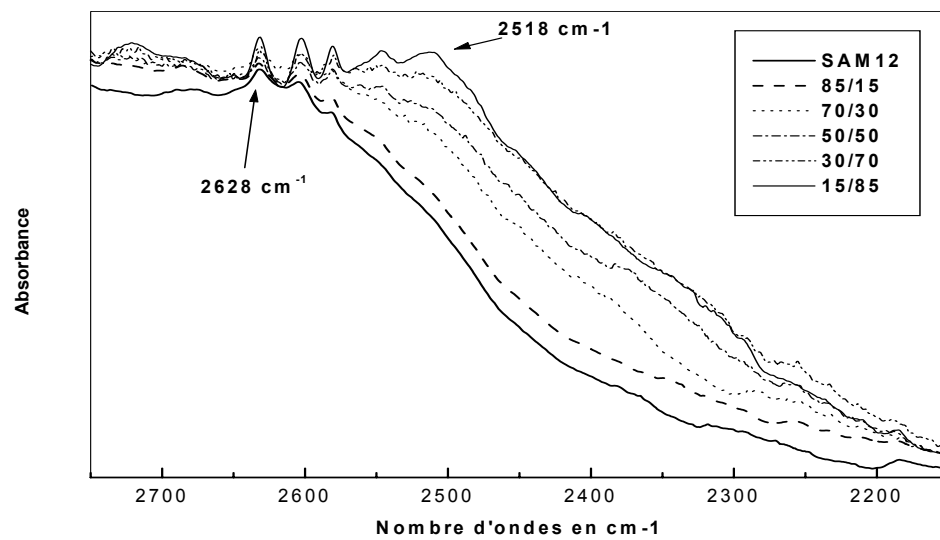


Figure(IV2-39): Spectres FTIR des mélanges des systèmes SAM/SV4P de rapports (30/70) dans le domaine 1780-1640 cm^{-1} .

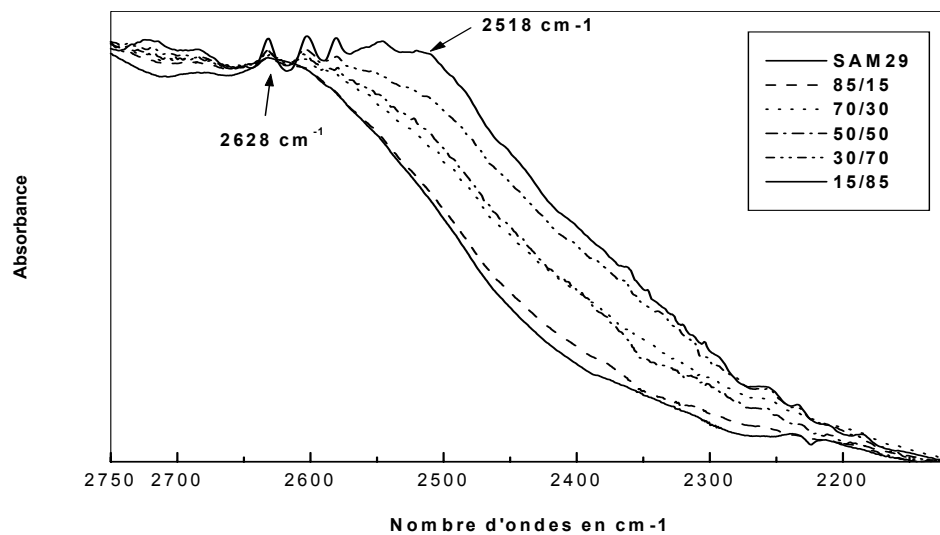
IV-2-3-3- Domaine 2700-2200 cm⁻¹ :

Les figures (IV2-40 – IV2-42) représentent respectivement les spectres FTIR des mélanges binaires, à différents rapports des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15 dans le domaine des nombres d'ondes 2700-2200 cm⁻¹. On observe sur les spectres des copolymères acides purs une bande à 2628 cm⁻¹ qui résulte de la combinaison des modes de vibration des groupements O-H et O...H de l'acide dimérique exalté par la résonance de Fermi [113]. L'ajout des copolymères SV4P6 et SV4P15 aux copolymères SAM12 et SAM29 purs, entraîne la rupture des groupements carboxyliques dimériques dans ces copolymères, comme le montre le déplacement de leurs bandes à 2628 cm⁻¹ vers les nombres d'ondes les plus faibles et qui donne lieu à l'apparition progressive d'une nouvelle bande à 2518 cm⁻¹ caractéristique des interactions acide-pyridine de plus en plus intense.

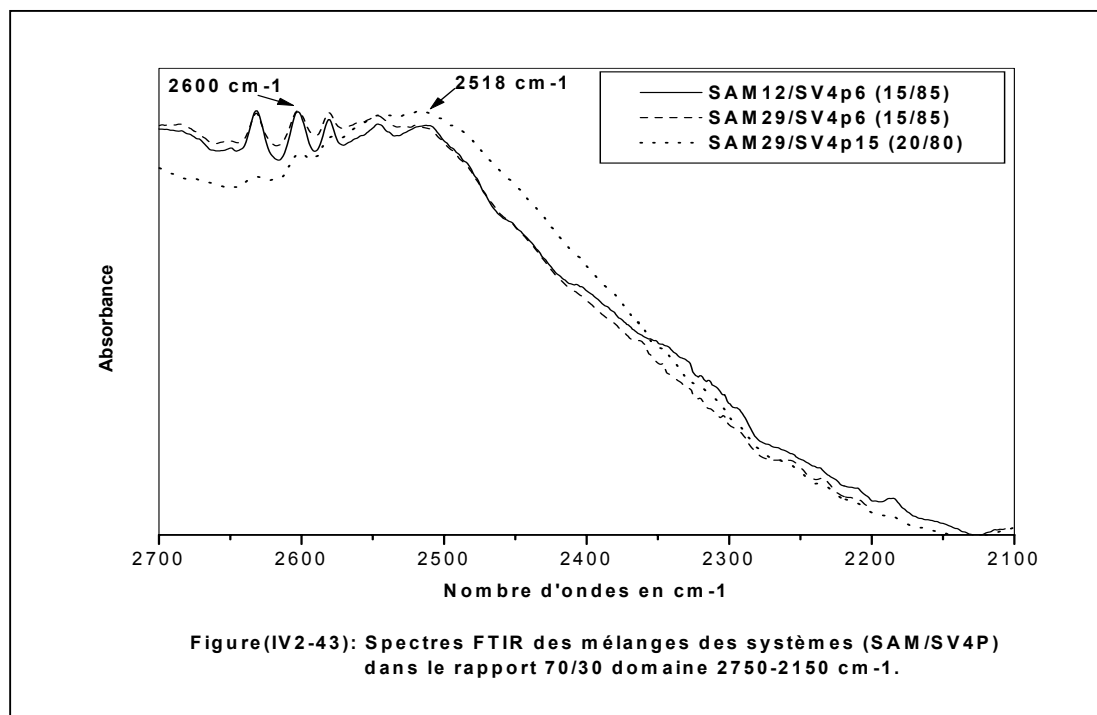
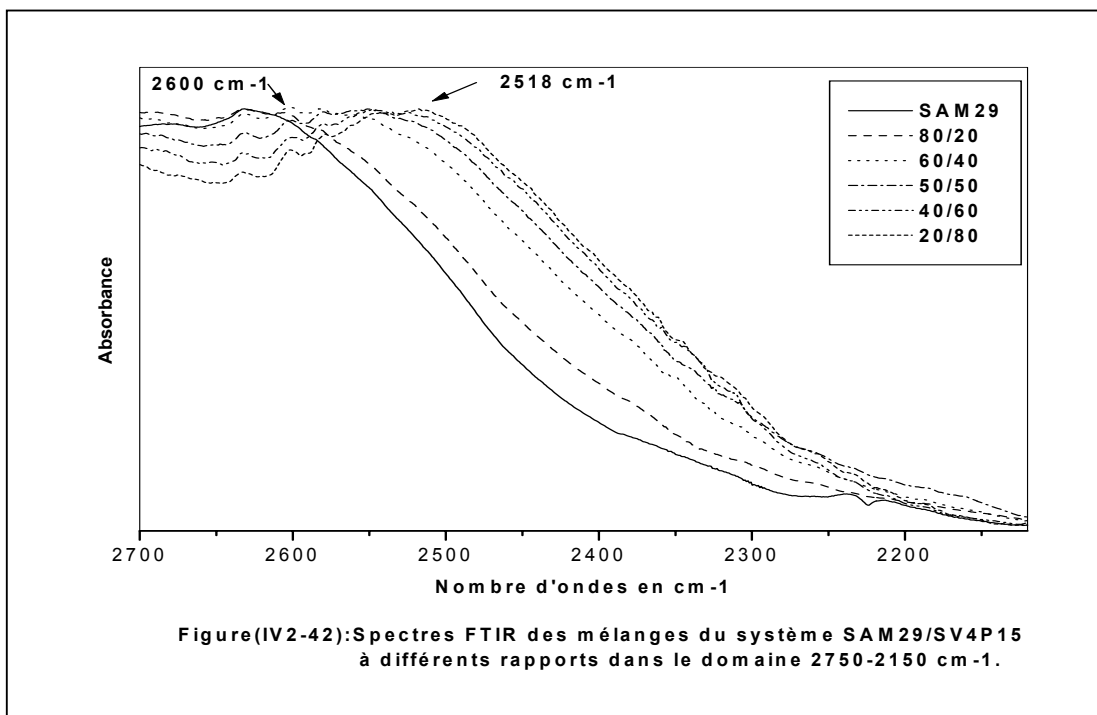
Les effets des taux d'acide et de base sur les interactions spécifiques sont illustrés dans la figure (IV2-43). On constate que l'augmentation du taux d'acide dans le copolymère SAM ne permet pas aux interactions spécifiques de se développer à la mesure de la valeur du pourcentage d'acide utilisé, et ceci est dû à la force des autoassociations dimériques présentes au sein des mélanges. Par contre, l'augmentation du pourcentage basique favorise le développement de ces interactions comme le prouve l'évolution de leur bande caractéristique observée sur la figure (IV2-43).



Figure(IV2-40): Spectres FTIR des mélanges du système SAM 12/SV4P6 à différents rapports dans le domaine 2750-2150 cm^{-1} .



Figure(IV2-41): Spectres FTIR des mélanges du système SAM 29/SV4P6 à différents rapports dans le domaine 2750-2150 cm^{-1} .



IV-2-4- Systèmes BMAM/BMV4P :

Comme pour les systèmes SAM/SV4P, les domaines des nombres d'ondes appropriés pour l'étude des interactions spécifiques des mélanges binaires des systèmes BMAM8/BMV4P10, BMAM25/BMV4P10, BMAM25/BMV4P26 et BMAM18/ BMV4P26 sont: **1650-1570 cm⁻¹, 1760-1650 cm⁻¹, 2700-2200 cm⁻¹ et 3500-3100 cm⁻¹** (domaine relatif aux vibrations d'élongation ν_e (O-H) des groupements carboxyliques et de l'over-tone du groupement carbonyle (C=O)). Cependant, on peut exploiter d'autres domaines du point de vue qualitatif tels que ceux des **1020 – 985 cm⁻¹** relatif au groupement aromatique de pyridine libre et associée et des **1640 –1630 cm⁻¹** propre aux ions pyridiniums qui traduisent la formation de très fortes interactions spécifiques et l'obtention de complexe intrapolymeres.

Cette étude sera menée successivement en fonction de la composition des mélanges binaires et des taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine.

Enfin une étude de stabilité des interactions spécifiques en fonction de la température, a été menée sur le mélange binaire BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50), dans l'intervalle de température [80 –160 °C] et dans le domaine de nombres d'ondes 1620-1570 cm⁻¹ (voir les résultats et commentaires au paragraphe IV-2-8). Ce domaine est idéal pour mener cette étude, étant donné qu'excepté le groupement de vinyl-4-pyridine aucun autre groupement n'y absorbe.

IV-2-4-1-a- Domaines 1620-1570 cm⁻¹ et 1020-985 cm⁻¹ :

Dans ce domaine et contrairement aux systèmes SAM/SV4P, l'étude des interactions spécifiques développées entre les chaînes des copolymères BMAM et BMV4P sera facile à mener, étant donné, que le radical butyle y est transparent à l'inverse du groupement styrénique.

Les spectres FTIR des mélanges binaires de différentes compositions des systèmes BMAM8/BMV4P10, BMAM25/BMV4P10, BMAM18/BMV4P26, BMAM25/ BMV4P26, sont illustrés respectivement par les figures (IV2-44 – IV2-47). Les spectres des copolymères BMV4P10, BMV4P26 présentent chacun une bande centrée autour de 1597 cm⁻¹, attribuée au groupement aromatique de la pyridine libre. Au fur et à mesure que les fractions en poids des copolymères BMAM8, BMAM18 et BMAM25 augmentent dans leurs mélanges respectifs, on observe

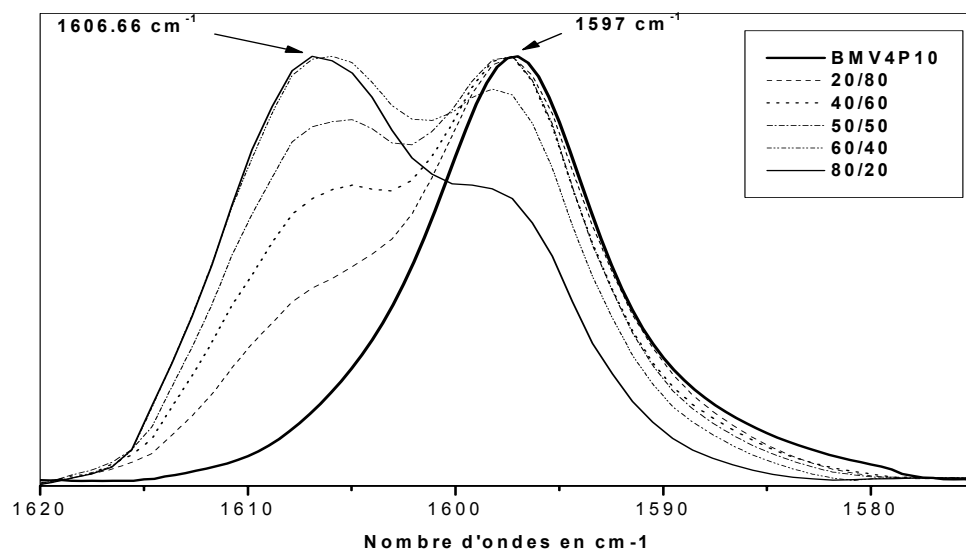
l'apparition d'une nouvelle bande localisée aux environs de 1606 cm^{-1} avec augmentation de la surface de celle-ci. Cette nouvelle bande est attribuée aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène, développées entre les groupements acide-pyridine portés respectivement par les chaînes des copolymères BMAM et BMV4P.

Après l'étude des interactions menée en fonction de la composition des mélanges binaires, il est aussi intéressant de les examiner en fonction de l'évolution des taux d'acide et de pyridine respectivement dans les copolymères BMAM et BMV4P. A titre d'exemple, nous utiliserons les deux rapports suivants (40/60) et (60/40). Les spectres FTIR résultants sont regroupés dans les figures (IV2-48 et IV2-49).

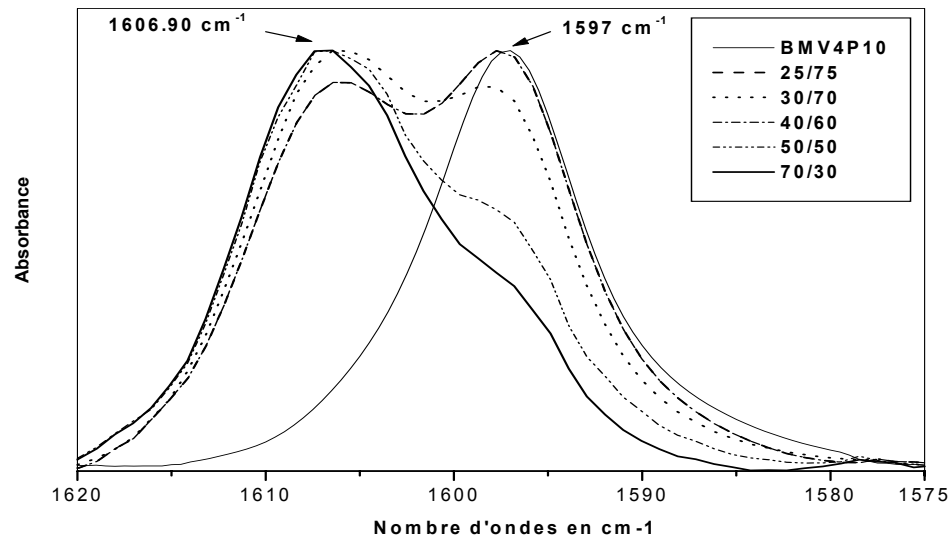
D'après ces spectres, on remarque que le pic à 1606 cm^{-1} caractéristique des interactions spécifiques est le plus intense lorsque le taux d'acide méthacrylique et celui de la vinyl-4-pyridine sont respectivement plus élevé et plus bas. Comme le montrent ces figures, les interactions spécifiques sont les moins intenses lorsque ces taux sont faibles.

L'autre domaine qui permet de mettre en évidence qualitativement le pic ou la bande caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide-pyridine est celui des $1020-985\text{ cm}^{-1}$. En effet, l'analyse des spectres FTIR des copolymères purs BMV4P10 et BMV4P26 représentés respectivement dans les figures (IV2-50 et IV2-51) montre sur chacun des spectres un seul pic propre à la pyridine libre apparaissant à 993 cm^{-1} . Au fur et à mesure qu'on leur rajoute respectivement les copolymères acides BMAM8 et BMAM18, un nouveau pic apparaît sur les spectres des mélanges BMAM/BMV4P aux environs de 999 cm^{-1} (Figures (IV2-50 et IV2-51)). Ce nouveau pic attribuée à la pyridine associée avec l'acide méthacrylique par la liaison hydrogène caractérise les interactions spécifiques. Son intensité est proportionnelle à la fraction en poids des copolymères BMAM.

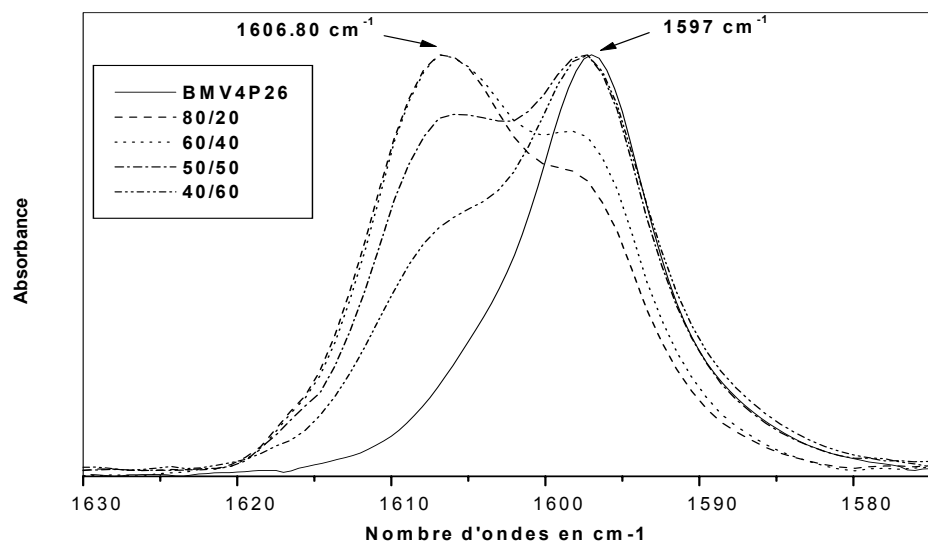
L'intensité des interactions spécifiques peut-être aussi discutée en prospectant les spectres FTIR des mélanges étudiés dans le domaine des nombres d'ondes $1640-1630\text{ cm}^{-1}$. En effet, l'obtention de très fortes interactions spécifiques est accompagnée par la formation d'ions pyridiniums qui apparaissent aux environs de 1635 cm^{-1} et qui traduisent la formation de complexes interpolymères. Le dépouillement de tous les spectres FTIR propres à nos mélanges binaires, ne révèle aucune présence de ce pic.



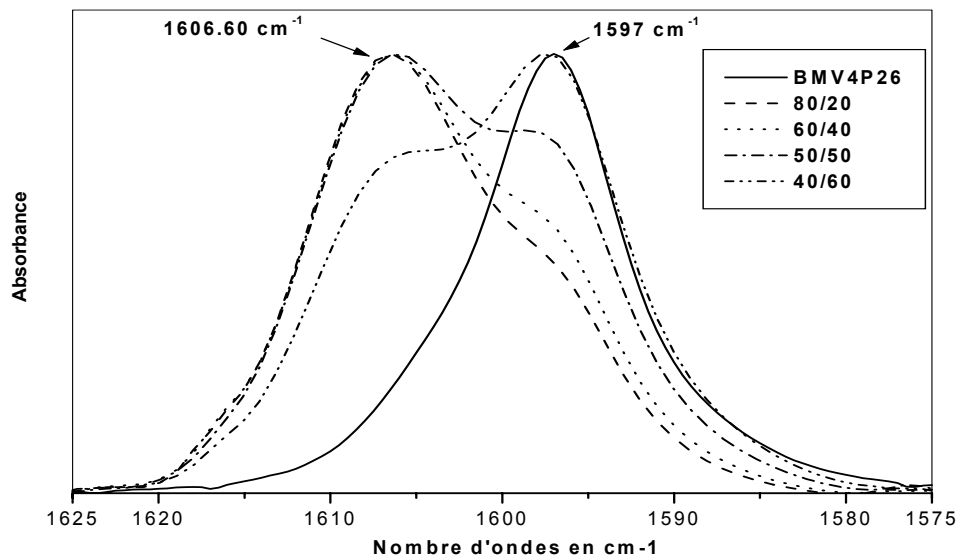
Figure(IV2-44): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM8/BMV4P10 dans le domaine 1620-1575 cm^{-1} .



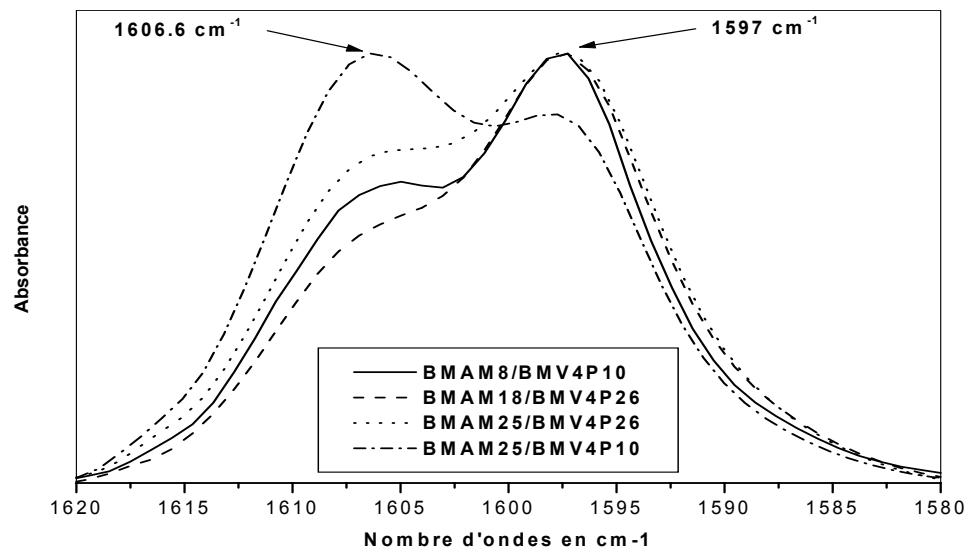
Figure(IV2-45): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM25/BMV4P10 dans le domaine 1620-1575 cm^{-1} .



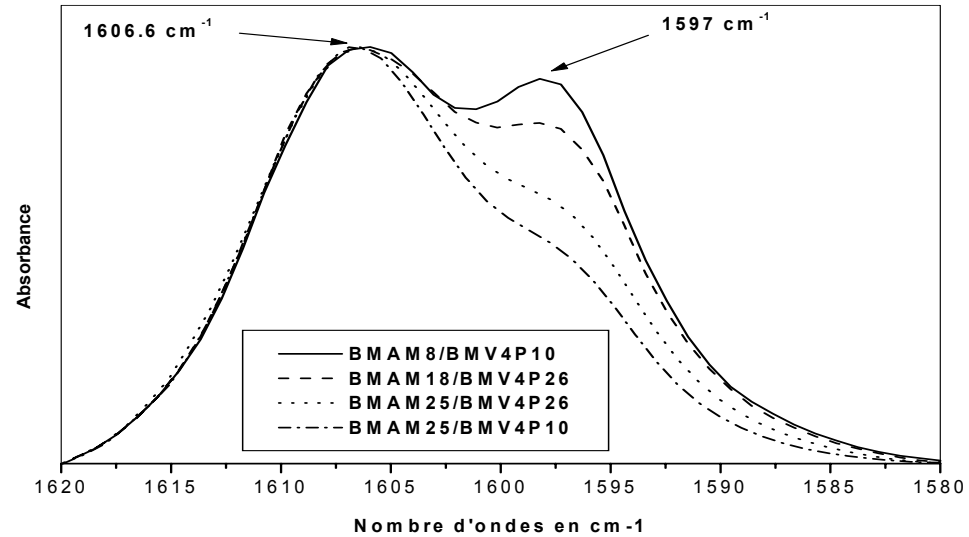
Figure(IV2-46): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM18/BMV4P26 dans le domaine 1620-1575 cm⁻¹.



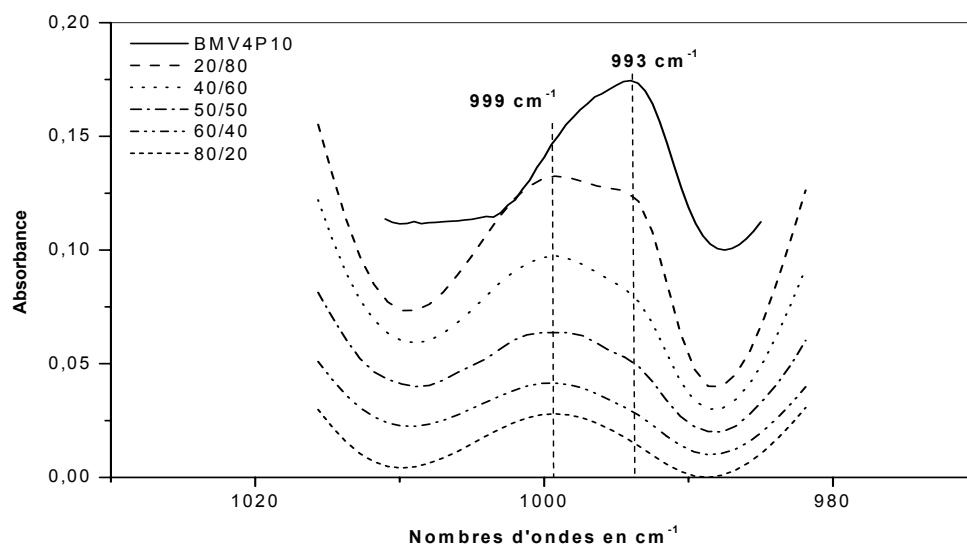
Figure(IV2-47): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM25/BMV4P26 dans le domaine 1620-1575 cm⁻¹.



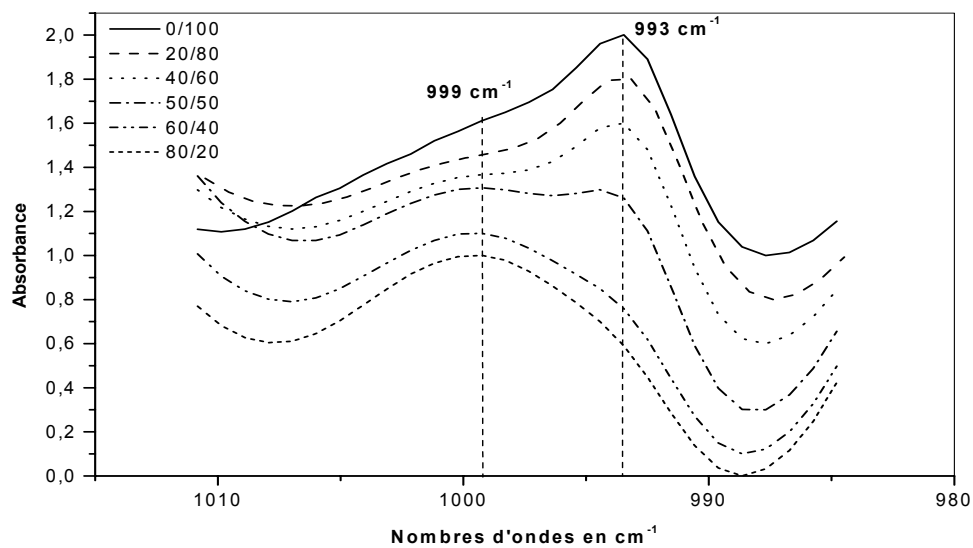
Figure(IV2-48): Spectres FTIR des mélanges des BMAM avec les BMV4P dans le rapport 40/60 dans le domaine 1620-1570 cm^{-1} .



Figure(IV2-49): Spectres FTIR des mélanges des BMAM avec les BMV4P dans le rapport 60/40 dans le domaine 1620-1570 cm^{-1} .



Figure(IV2-50): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM8/BMV4P10 dans le domaine 1020-985 cm⁻¹.



Figure(IV2-51): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système BMAM18/BMV4P26 dans le domaine 1015-980 cm⁻¹.

IV-2-4-2- Domaine 1760-1650 cm⁻¹ :

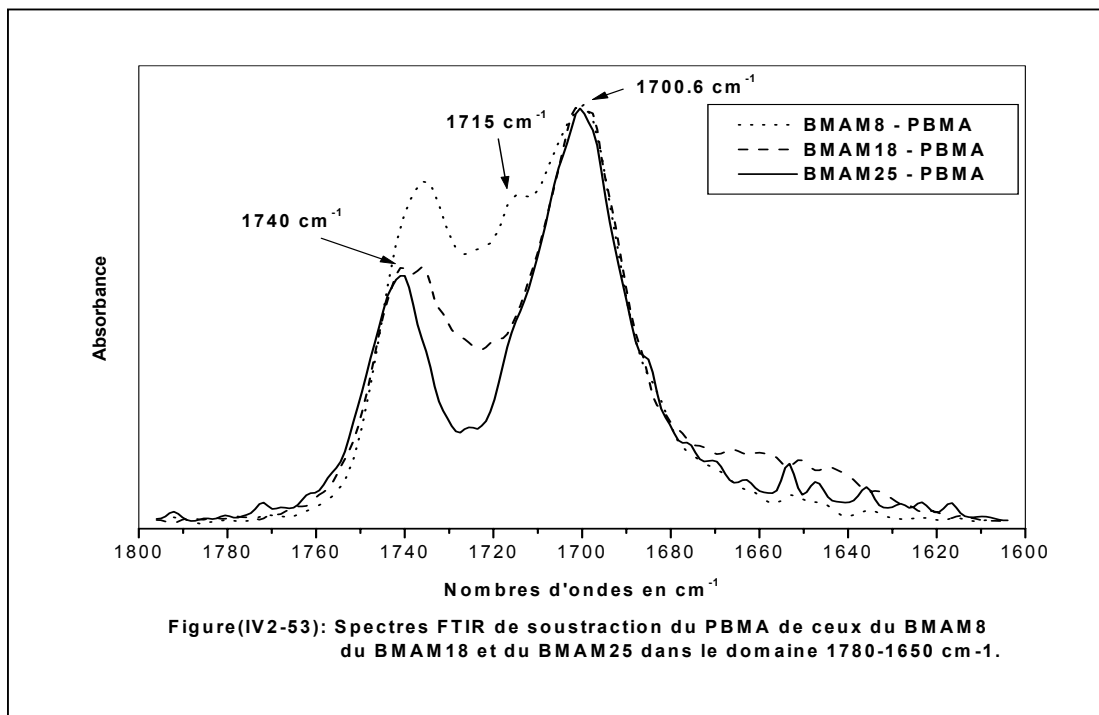
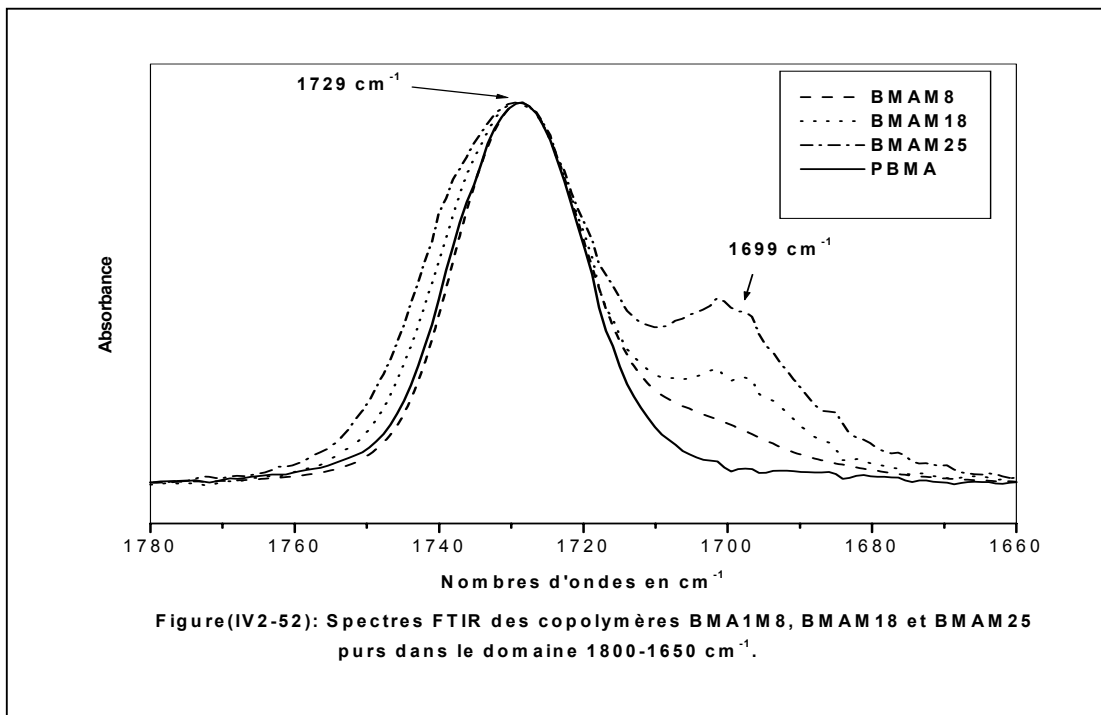
L'étude des spectres FTIR des copolymères BMAM8, BMAM18 et BMAM25 représentés par la Figure (IV2-52), montrent l'existence de deux pics à 1729 cm⁻¹ et à 1698 cm⁻¹ qui sont respectivement attribués aux groupements carbonyle de l'ester libre du méthacrylate de butyle et dimérique de l'acide méthacrylique. Pour cause de recouvrement entre ces deux bandes, la méthode de différence entre le spectre du PBMA, et ceux des copolymères BMAM8, BMAM18 et BMAM25, permet de mettre en évidence les bandes, les pics et les épaulements caractéristiques des différents types d'associations.

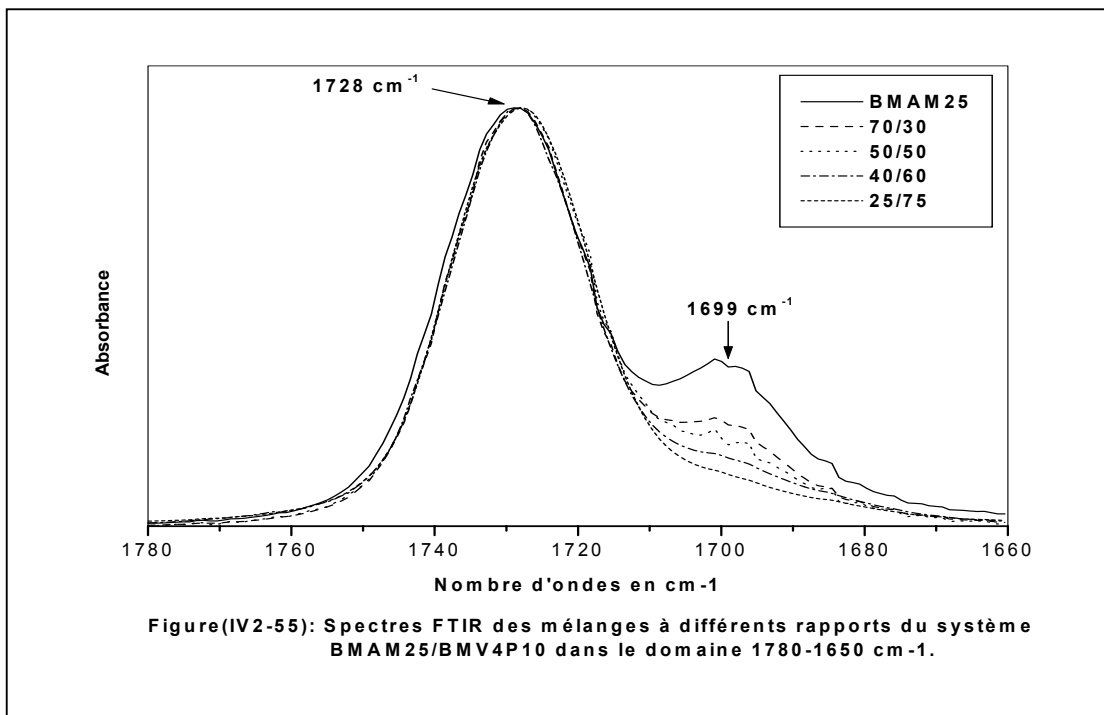
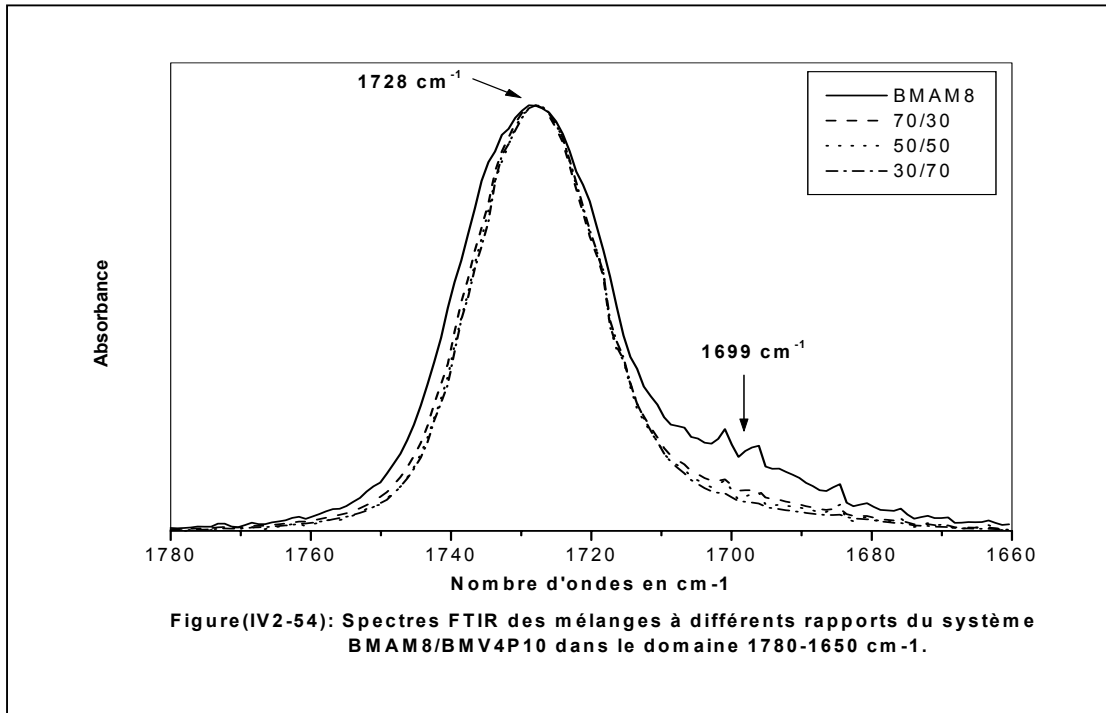
En effet, les spectres FTIR regroupés dans la figure (IV2-53) présentent chacun trois pics centrés autour de 1740 cm⁻¹, 1715 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹ et sont respectivement attribués aux groupements carboxyliques libres, carbonyles libérés et dimériques. Cependant, on constate que l'intensité du pic à 1715 cm⁻¹ diminue avec l'augmentation du taux d'acide méthacrylique dans les copolymères BMAM et le déplacement du maximum d'absorption de la bande des dimériques vers les nombres d'ondes élevés 1700,6 cm⁻¹. La diminution d'intensité constatée dans la bande de 1715 cm⁻¹ peut-être attribuée à la force des autoassociations dimériques favorisées pour cela, par les taux d'acide méthacrylique élevés, par contre, le déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés (1700,6 cm⁻¹) est une indication de leur fragilisation.

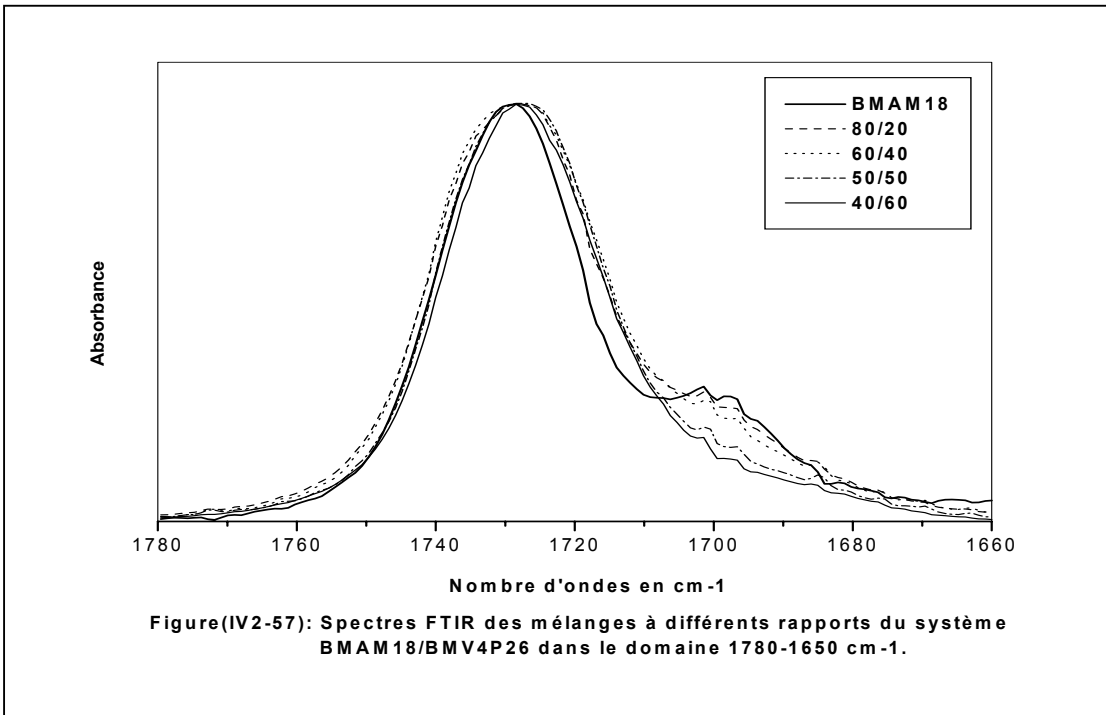
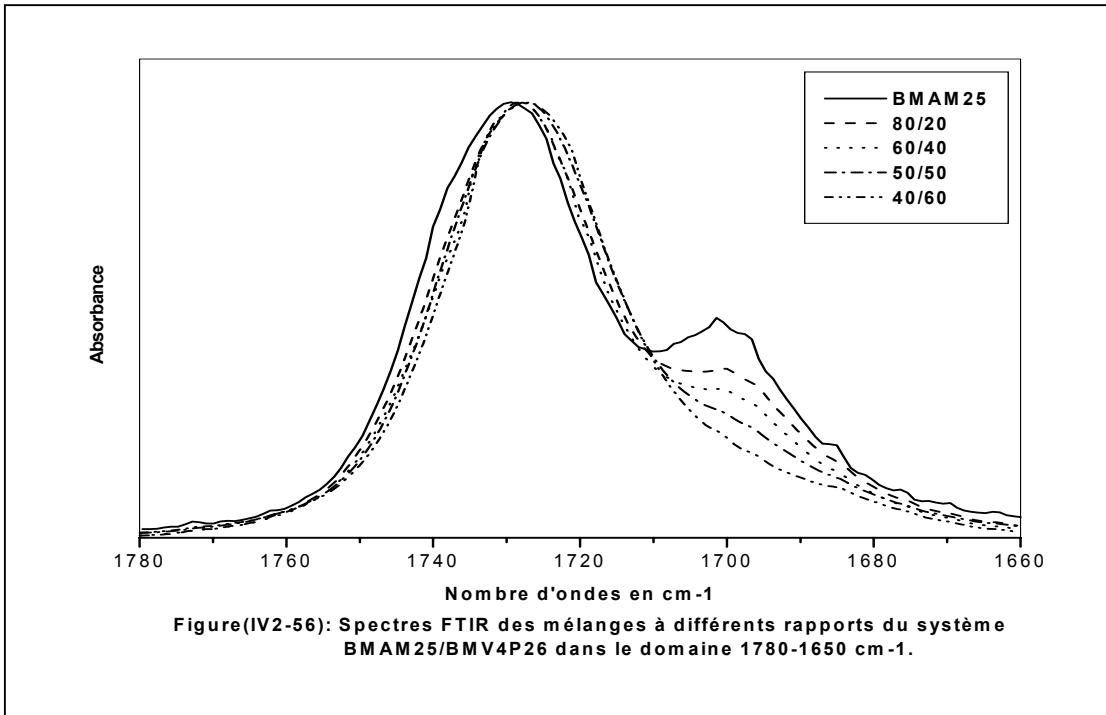
L'étude par FTIR des mélanges binaires à différentes compositions des systèmes BMAM8/BMV4P10, BMAM25/BMV4P10, BMAM25/BMV4P26 et BMAM18/ BMV4P26 montre à partir de leurs spectres respectifs regroupés dans les figures (IV2-54 – IV2-57), une diminution de la bande caractéristique des acides dimériques à 1699 cm⁻¹ et un rétrécissement de celle relative aux carbonyles libres des esters à 1729 cm⁻¹, lors de l'augmentation de la fraction en poids des copolymères basiques BMV4P dans les mélanges. La diminution de la bande des dimères est une indication de formation des interactions spécifiques au sein des chaînes polymériques entre les groupements acides carboxyliques issus de la rupture de dimères avec ceux de la pyridine et éventuellement avec une fraction de groupements carboxyliques monomériques. La bande caractéristique de ces interactions spécifiques pourrait-être mise en évidence à partir des spectres FTIR de soustraction du spectre du PBMA de ceux des mélanges binaires BMAM/ BMV4P. En effet, après les opérations de soustraction, on constate bien sur ces spectres, un nouveau pic à 1715 cm⁻¹ et un

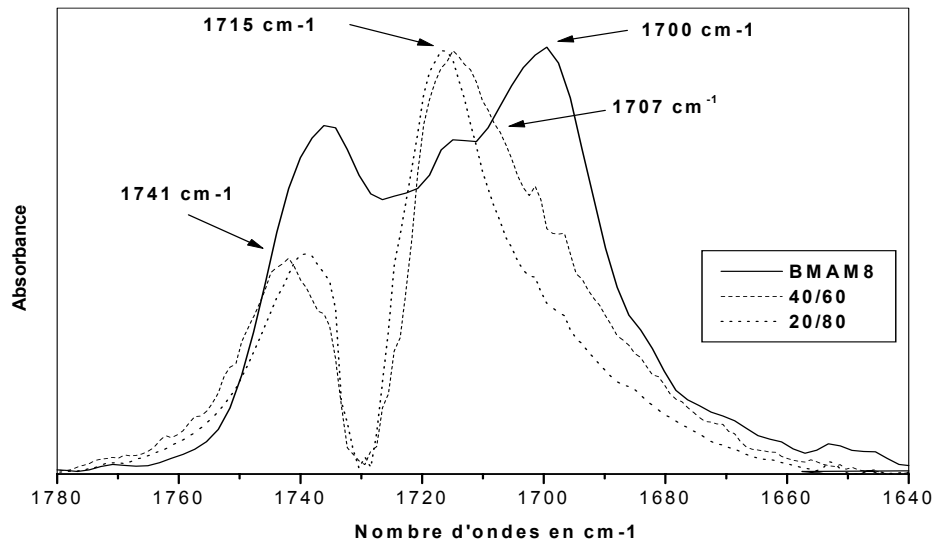
déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés, attribués respectivement aux groupements carbonyles libérés des acides carboxyliques liés avec ceux de la pyridine et à la fragilisation des autoassociations dimériques tels que observés dans les Figures (IV2-58 – IV2-61). Malgré l'utilisation de la méthode de soustraction, il nous est très difficile d'observer la bande ou le pic des interactions acide-ester qui est masqué par la présence des différents pics et bandes qui se recouvrent dans ce domaine.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'intensité du nouveau pic à 1715 cm^{-1} caractéristique des interactions spécifiques acide-pyridine se produit avec l'ajout progressif des copolymères basiques BMV4P aux copolymères acides BMAM.

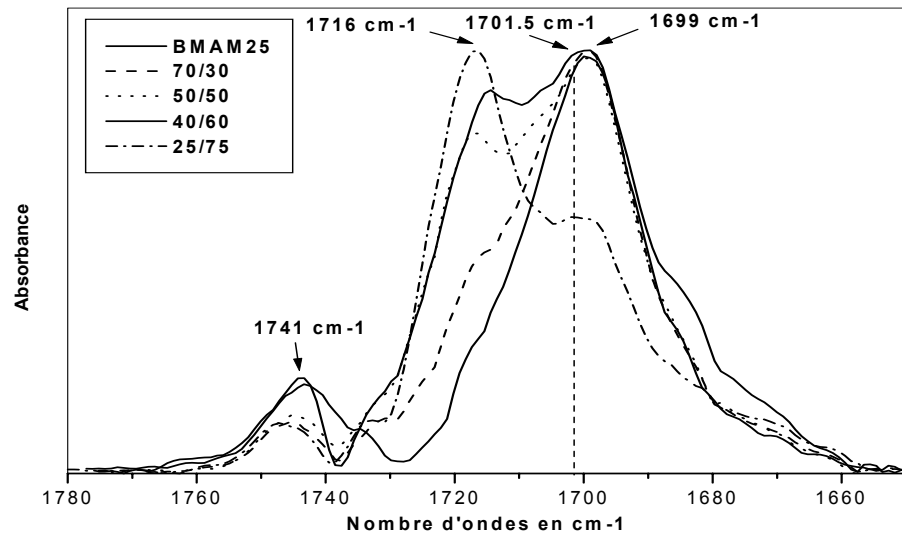




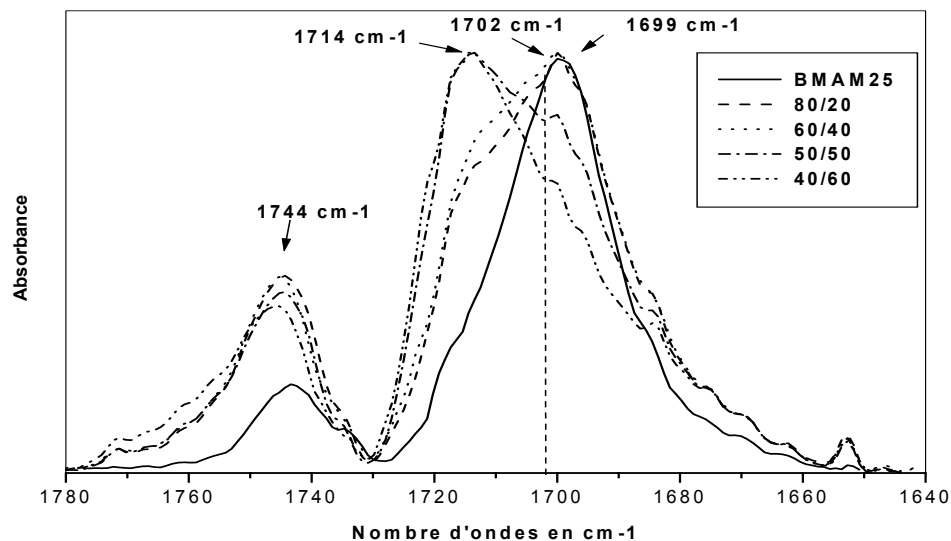




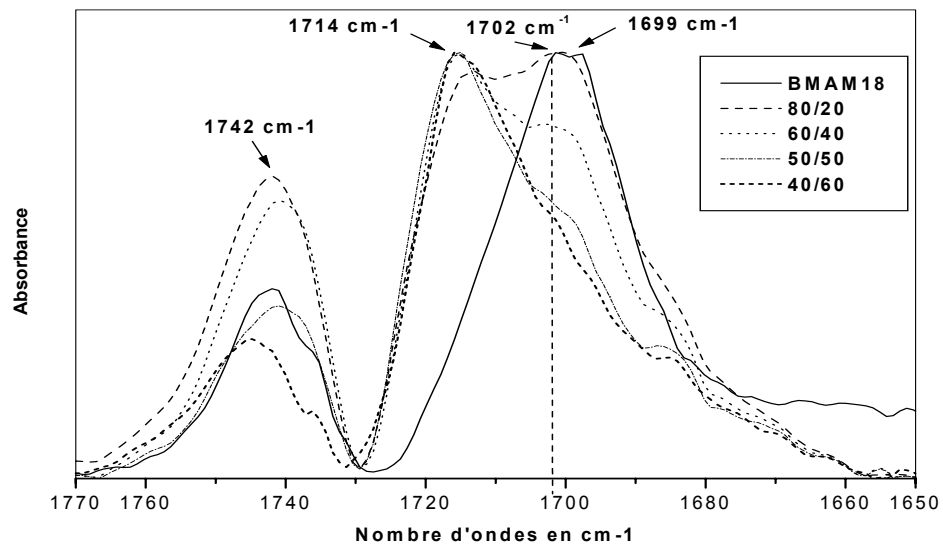
Figure(IV2-58): Spectres FTIR de soustraction du PBMA de ceux de quelques mélanges du BMAM8/BMV4P10 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .



Figure(IV2-59): Spectres FTIR de soustraction du PBMA de ceux des mélanges du BMAM25/BMV4P10 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .



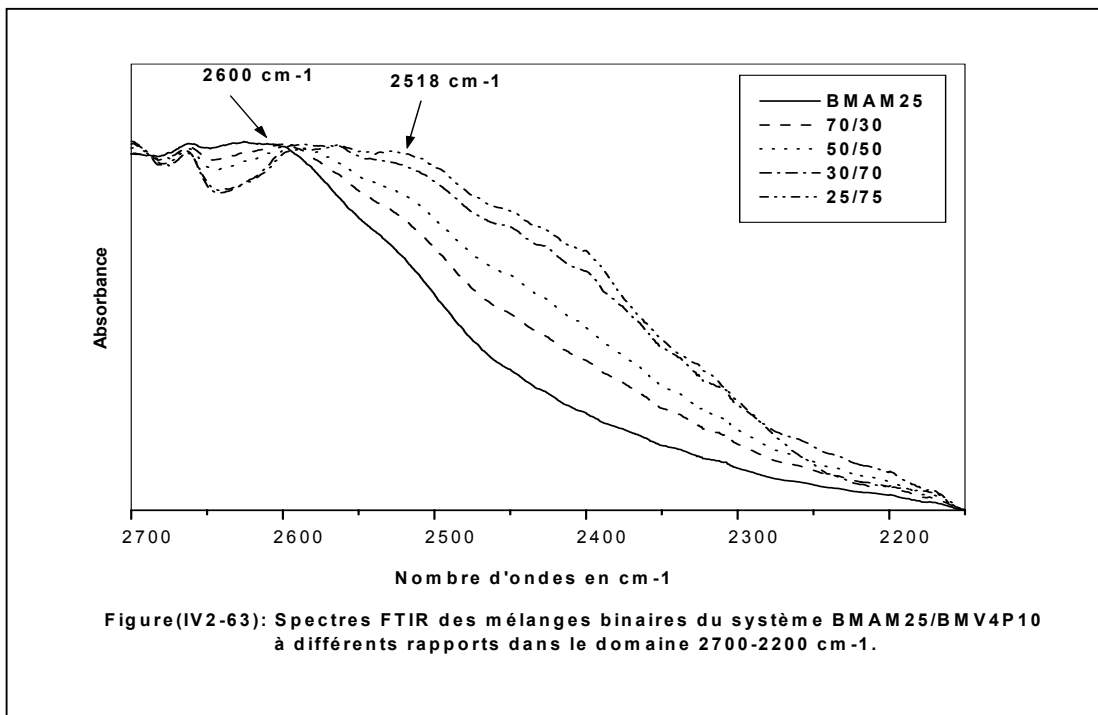
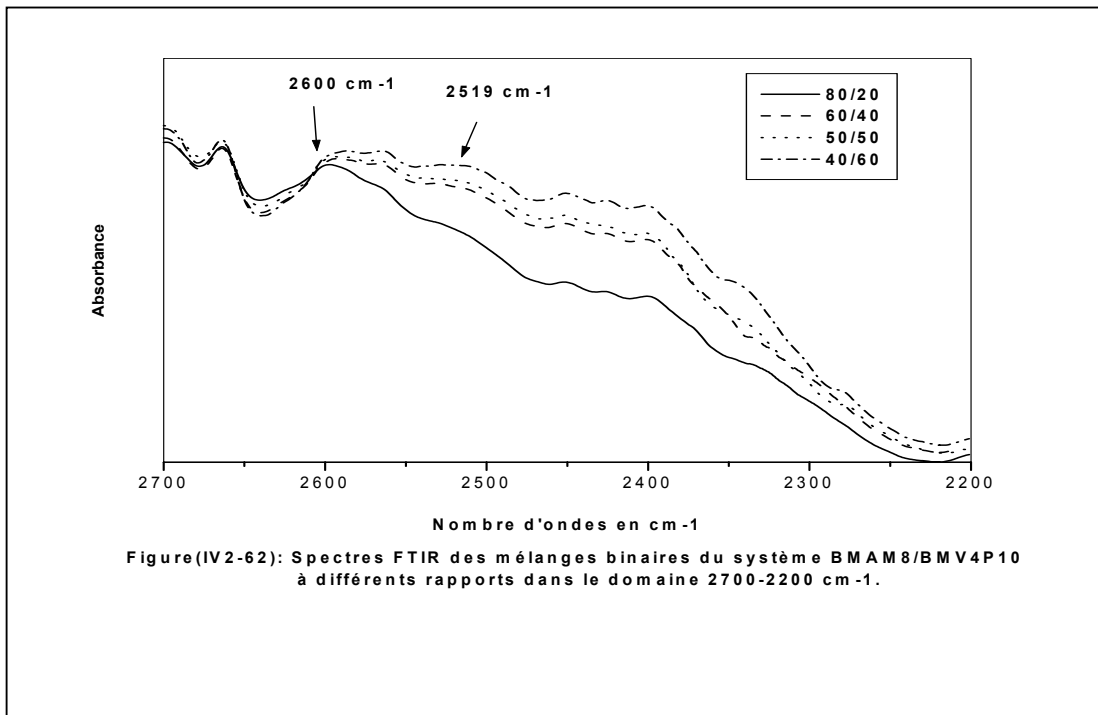
Figure(IV2-60): Spectres FTIR de soustraction du PBMA de ceux des mélanges du BMAM25/BMV4P26 dans le domaine 1770-1650 cm⁻¹.

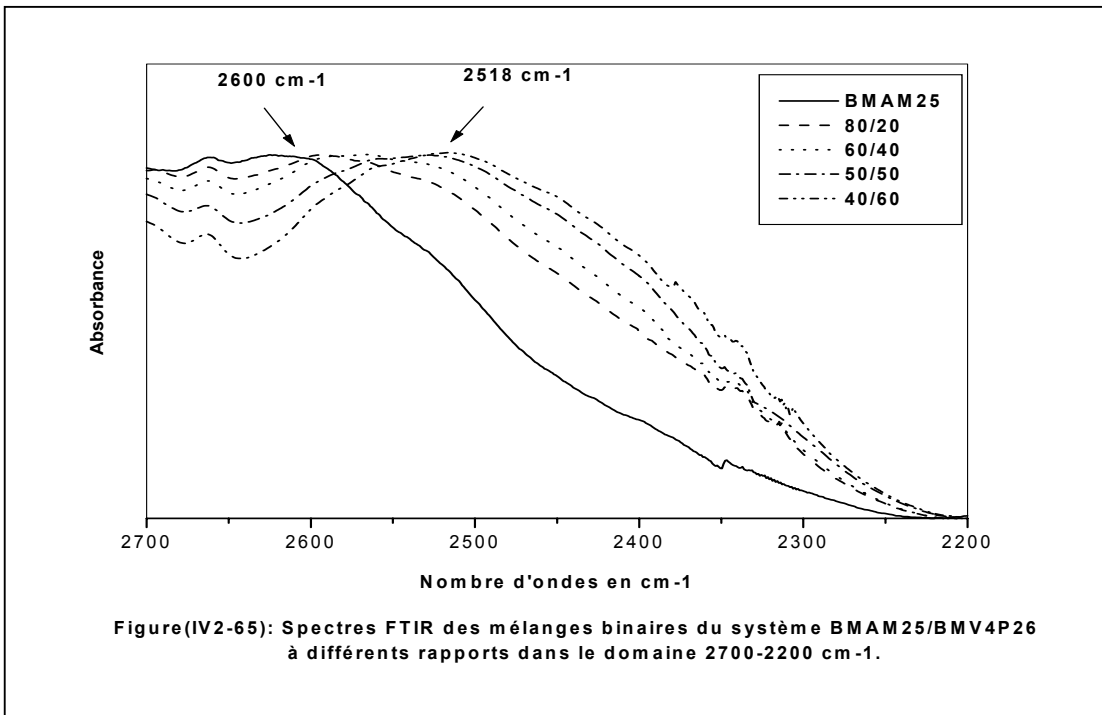
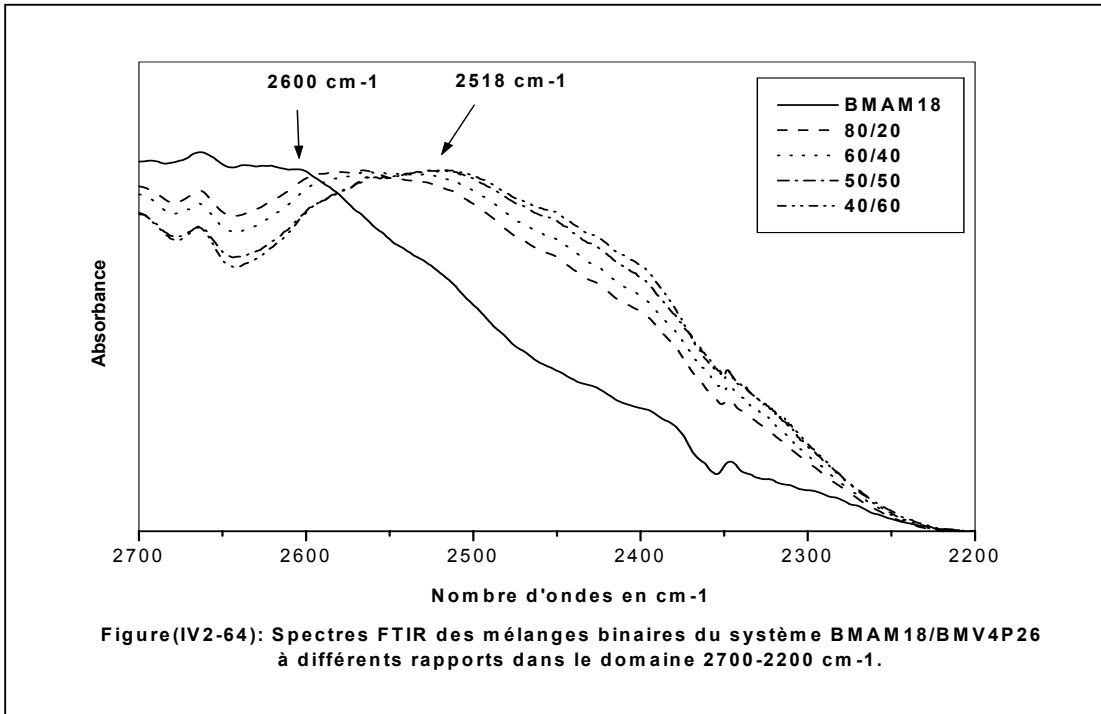


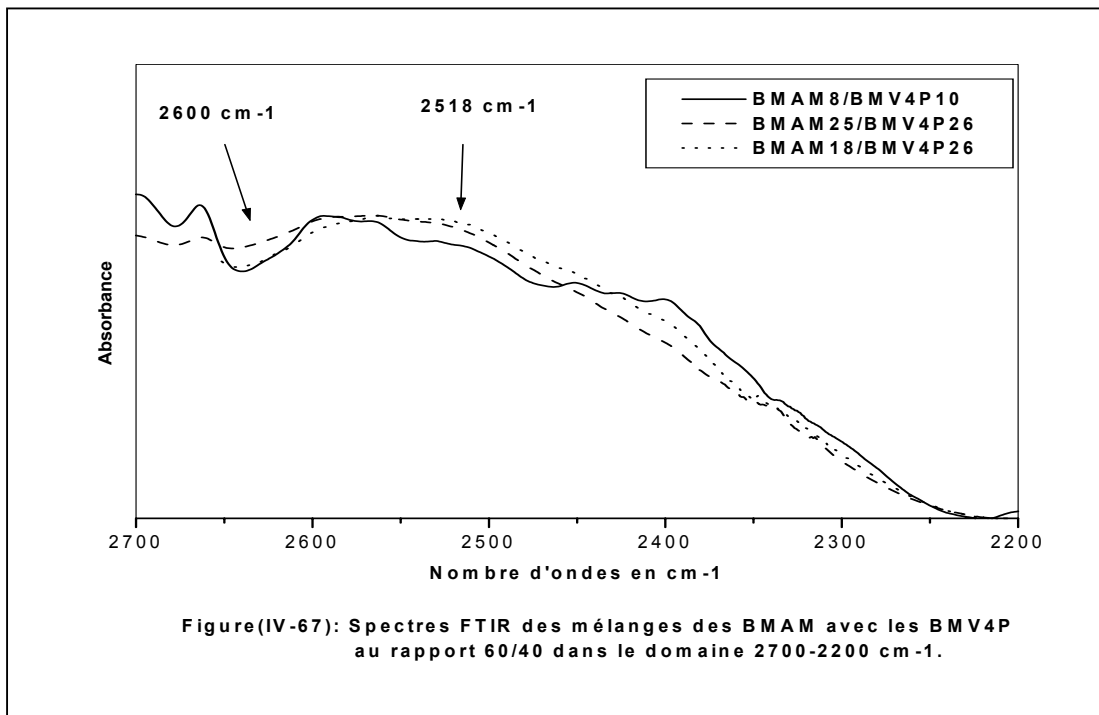
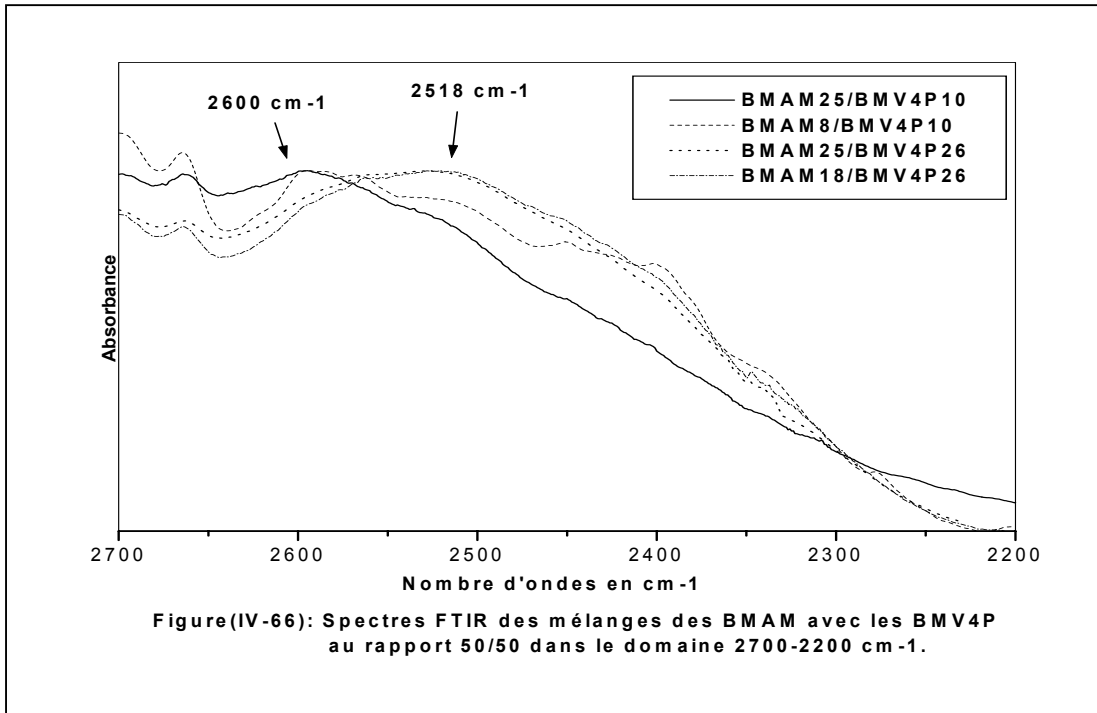
Figure(IV2-61): Spectres FTIR de soustraction du PBMA de ceux des mélanges du BMAM18/BMV4P26 dans le domaine 1770-1650 cm⁻¹.

V-2-4-3- Domaine 2700-2200 cm⁻¹ :

L'étude par la spectroscopie FTIR, dans le domaine des nombres d'ondes 2700-2200 cm⁻¹ a été effectuée sur des mélanges binaires à différentes compositions des systèmes BMAM8/BMV4P10, BMAM25/ BMV4P10, BMAM25/BMV4P26 et BMAM18/BMV4P26 dont les spectres respectifs obtenus sont regroupés dans les figures (IV2-62 – IV2-65). Sur les spectres des copolymères acides purs BMAM8, BMAM18 et BMAM25, on observe une bande aux alentours de 2600 cm⁻¹ qui résulte de la combinaison des modes de vibration du groupement O-H et O...H amplifiée par la résonance de Fermi [113]. Cette bande qui est plus intense dans les spectres des copolymères purs BMAM, se déplace vers les nombres d'ondes les plus faibles au fur et à mesure que l'on rajoute à ces copolymères, les copolymères basiques BMV4P respectifs, pour apparaître sous forme d'une autre bande aux environs de 2518 cm⁻¹ caractéristique des interactions spécifiques entre les groupements acide carboxylique et basique pyridine. Après l'étude de l'effet de la variation de la composition sur les interactions spécifiques, nous étudierons celui de la variation des taux d'acide et de base des copolymères en considérant à titre d'exemple les figures (IV2-64 et IV2-65) qui représentent les spectres FTIR des mélanges binaires respectivement aux rapports 50/50 et 60/40 des quatre systèmes BMAM/BMV4P étudiés précédemment. D'après les spectres des deux figures, nous constatons que le déplacement vers les faibles nombres d'ondes à 2518 cm⁻¹ (bande caractéristique des interactions acide-pyridine) est observé dans les spectres des systèmes à hauts taux d'acide et de base (BMAM25/BMV4P26) et plus particulièrement lorsque le taux de base est plus grand que celui de l'acide (BMAM18/ BMV4P26) et quand aussi le copolymère basique est en excès comme confirmé dans d'autres domaines.







IV-2-4-4- Domaine 3600-3100 cm⁻¹:

Un intérêt particulier est accordé aux différentes interactions apparaissant dans ce domaine de nombres d'ondes, telles que les interactions entre les groupements acide-ester, acide-vinyl-4-pyridine et acide-acide. En effet, celles-ci apparaissent sous forme d'une large bande.

Dans une première étape, on étudiera les spectres FTIR des copolymères BMAM purs avec celui du PBMA et dans une seconde étape, on s'intéressera aux mélanges BMAM/BMV4P.

La figure (IV2-68) regroupe les spectres FTIR des copolymères purs BMAM8, BMAM18 et BMAM25, où l'on constate sur chaque spectre la présence d'une bande principale large située à 3270 cm⁻¹ pour BMAM8, à 3263 cm⁻¹ pour le BMAM18 et à 3259 cm⁻¹ pour le BMAM25. Nous rappelons que chaque bande principale est constituée de deux bandes primaires représentant les interactions dimériques acide-acide (comprise entre 3250 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ pour la paire polymonoethylitaconate/PV4P et les copolymères méthyle méthacrylate-co-acide méthacrylique) [110,111] et acide-ester (~3300 cm⁻¹) [108,109]. La position et l'intensité d'une bande peuvent traduire la force des interactions développées au sein du copolymère. Plus la position de celle-ci tend vers les faibles nombres d'ondes, plus les interactions existantes sont fortes. Le BMAM25 est dans ce cas là, le copolymère qui développe les plus fortes interactions d'autoassociations acide-acide et les plus faibles interactions acide-ester. La diminution du taux d'acide méthacrylique dans le copolymère BMAM a modifié la position la bande principale en la déplaçant vers les nombres d'ondes élevés suivi d'une diminution d'intensité et d'un élargissement de celle-ci. Le déplacement de la bande principale vers les nombres d'ondes élevés et son élargissement avec la diminution du taux d'AM peut-être une indication de la fragilisation des interactions d'autoassociations dimériques au profit des interactions acide-ester un peu plus intenses.

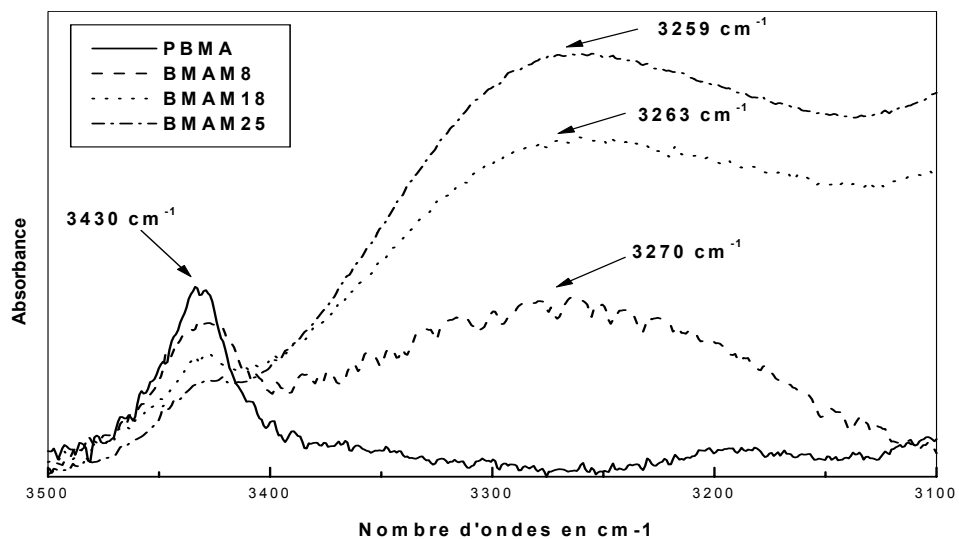
Systèmes BMAM/BMV4P:

L'étude des mélanges binaires à différents rapports des systèmes BMAM8/BMV4P10, BMAM25/BMV4P10, BMAM25/BMV4P26 et BMAM18/BMV4P26 à différents rapports et taux d'acide et de base, a permis l'obtention de spectres FTIR, qui représentés dans les figures (IV2-69 – IV2-72). Leurs dépouillements, nous permet d'observer de larges bandes situées entre 3300 et 3220cm⁻¹. Leurs intensités

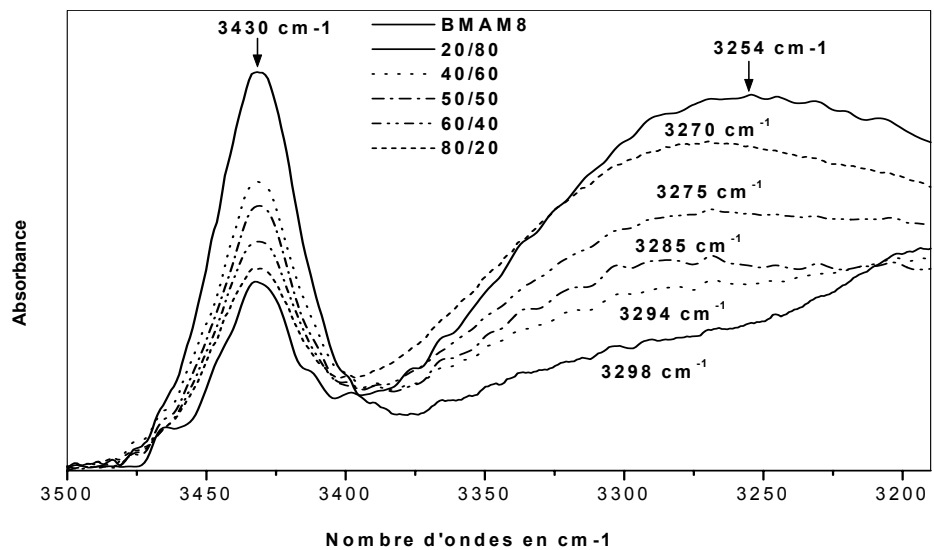
dependent de la fraction en poids des copolymères BMAM dans les mélanges et des taux d'acide méthacrylique. En effet, on remarque qu'au fur et à mesure que la fraction en poids du copolymère BMAM dans le mélange diminue, l'intensité de cette bande diminue et se déplace vers les nombres d'ondes élevés suivi d'un élargissement, figures (IV2-69 – IV2-72). Cette bande principale est la synthèse de trois bandes primaires caractéristiques de trois types d'interactions qui sont en compétition au sein des chaînes polymériques de nos mélanges. Pour cela, nous citons les interactions d'autoassociations dimériques acide-acide, acide-ester et acide-pyridine (pour la paire Résine Phénolique/PV4P. Cette dernière interaction apparaît entre 3320 cm^{-1} et 3250 cm^{-1} et celle de l'hydroxyle-hydroxyle de la résine phénolique pure à 3450 cm^{-1}) [118]. Vu la complexité des bandes principales obtenues qui est due au nombre élevé et à la diversité des groupements spécifiques et fonctionnels de nos chaînes polymériques, il nous est difficile pour cause de recouvrement de distinguer la bande primaire de l'interaction acide-pyridine des autres bandes.

Le déplacement de la bande principale vers les nombres d'ondes élevés et la diminution de son intensité avec l'ajout du BMV4P au BMAM observés dans les spectres FTIR des différents systèmes étudié est une indication d'abord de la fragilisation des interactions d'autoassociations dimériques, ensuite de leur rupture ainsi que de celle des interactions acide-ester, au profit des interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les groupements acide-pyridine.

Les figures (IV2-73 et IV2-74) montrent les spectres FTIR de tous les mélanges BMAM/ BMV4P de rapports (50/50) et (60/40). Nous constatons que la bande principale baisse d'intensité et se déplace vers les nombres d'ondes élevés qu'avec les taux bas d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine élevés.



Figure(IV2-68): Spectres FTIR du PBMA et de ses copolymères avec l'AM à différents pourcentages dans le domaine 3500-3100 cm⁻¹.



Figure(IV2-69): Spectres FTIR des mélanges du système BMAM8/BMV4P 10 à différents rapports dans le domaine 3550-3100 cm⁻¹.

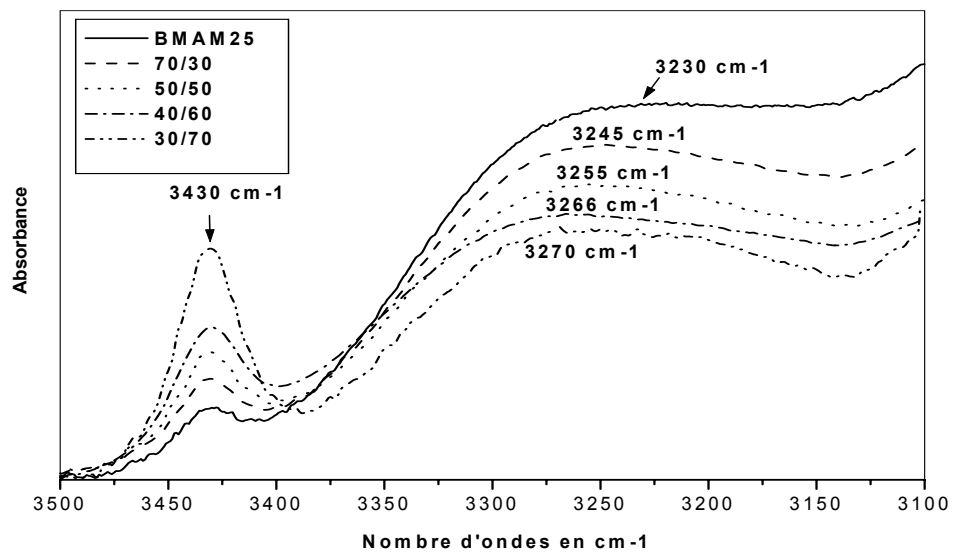


Figure (IV2-70): Spectres FTIR des mélanges du système BMAM25/BMV4P10 à différents rapports dans le domaine 3550-3100 cm^{-1} .

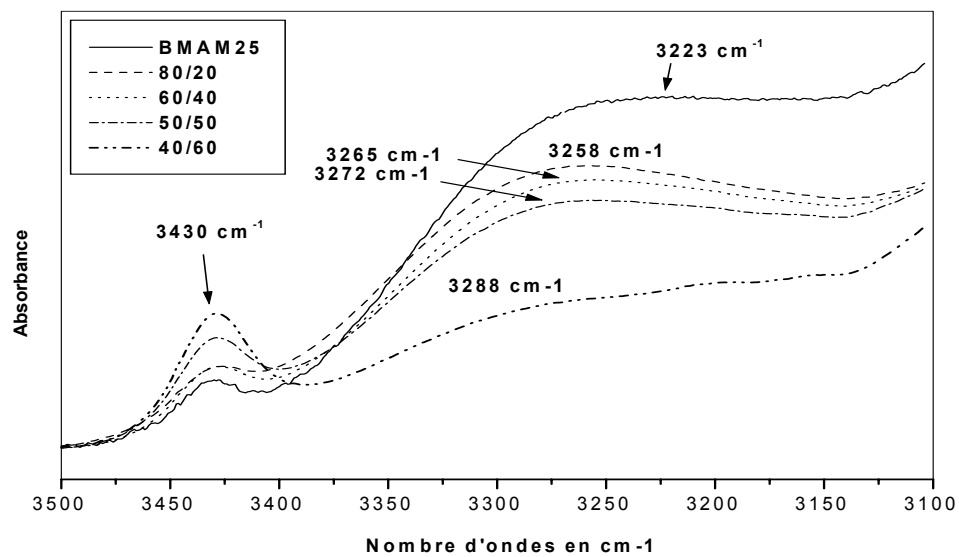
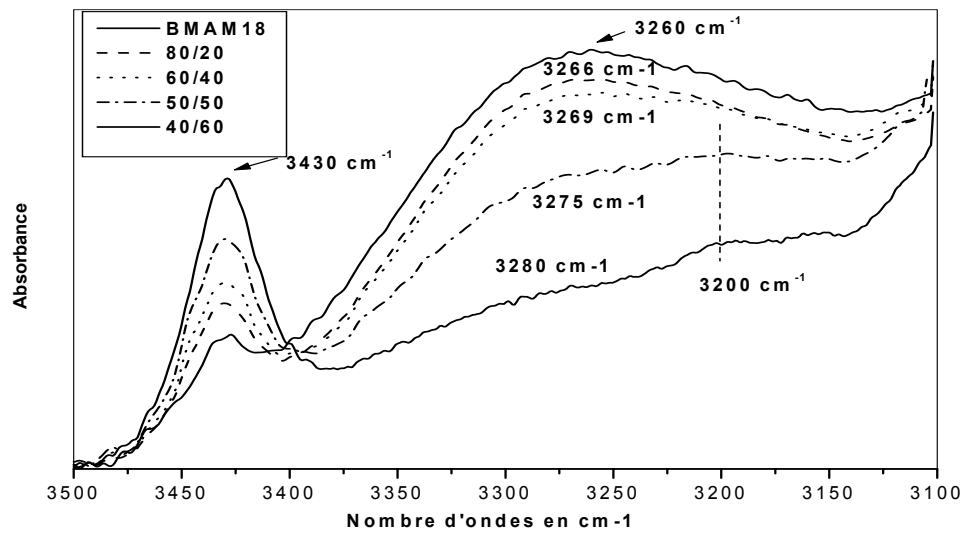
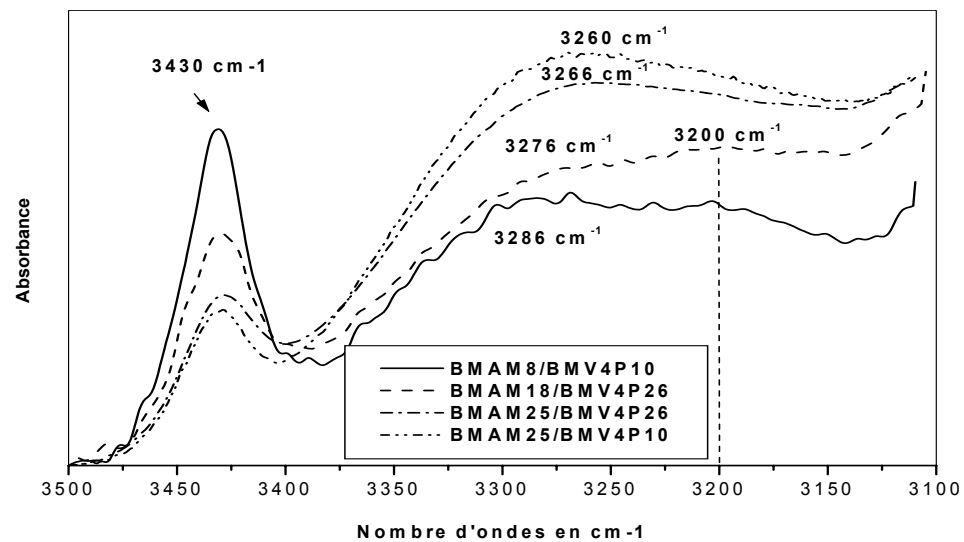


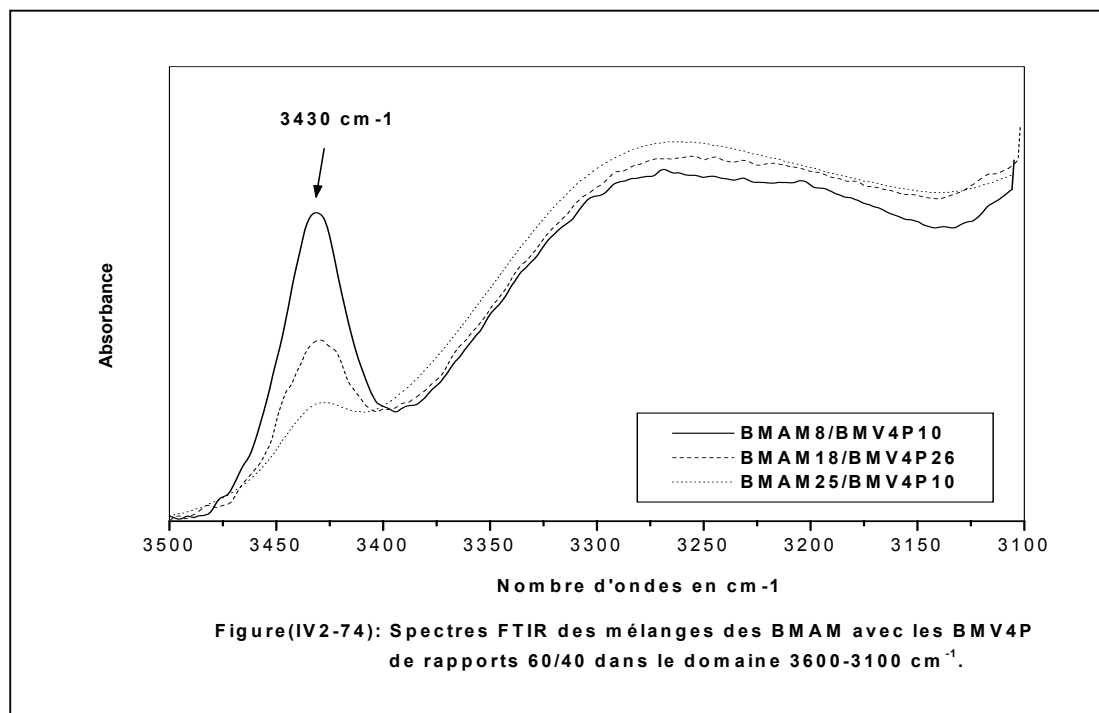
Figure (IV2-71): Spectres FTIR des mélanges du système BMAM25/BMV4P26 à différents rapports dans le domaine 3550-3100 cm^{-1} .



Figure(IV2-72): Spectres FTIR des mélanges du système BMAM 18/BMV4P26 à différents rapports dans le domaine 3550-3100 cm⁻¹.



Figure(IV2-73): Spectres FTIR des mélanges des BMAM avec les BMV4P de rapports 50/50 dans le domaine 3600-3100 cm⁻¹.



IV-2-5- Systèmes BMAM/SV4P :

Comme pour les systèmes binaires précédemment étudiés, le choix des domaines des nombres d'ondes dans l'étude par spectroscopie FTIR reste lié à la structure des chaînes polymériques et à celle des groupes spécifiques.

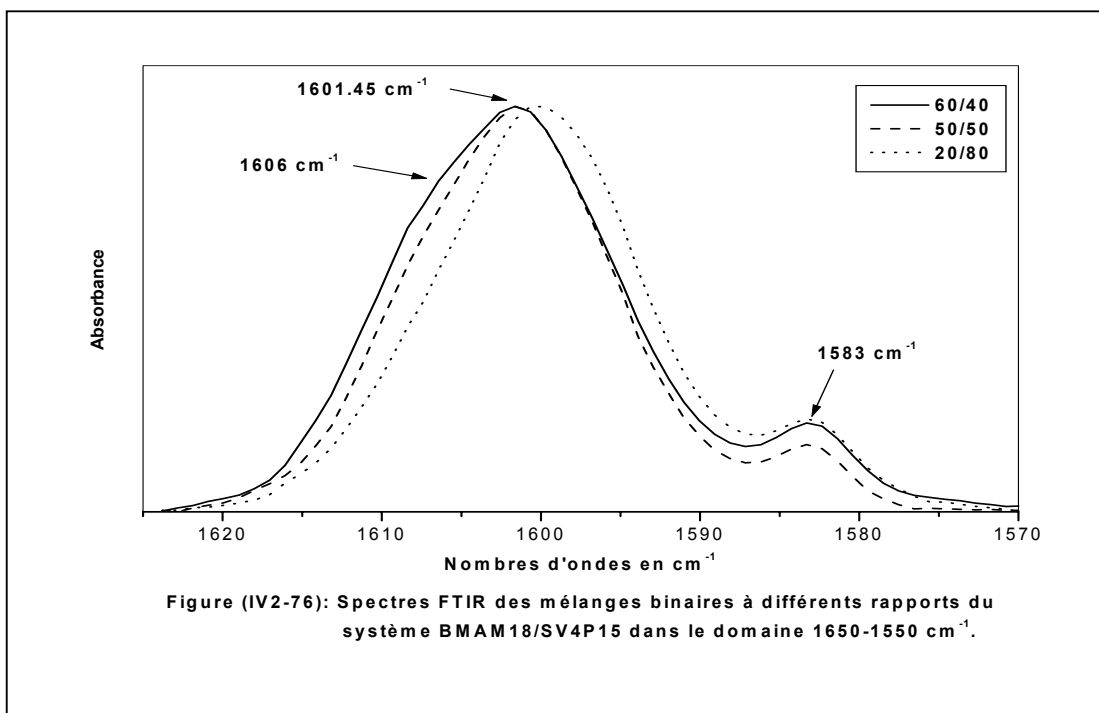
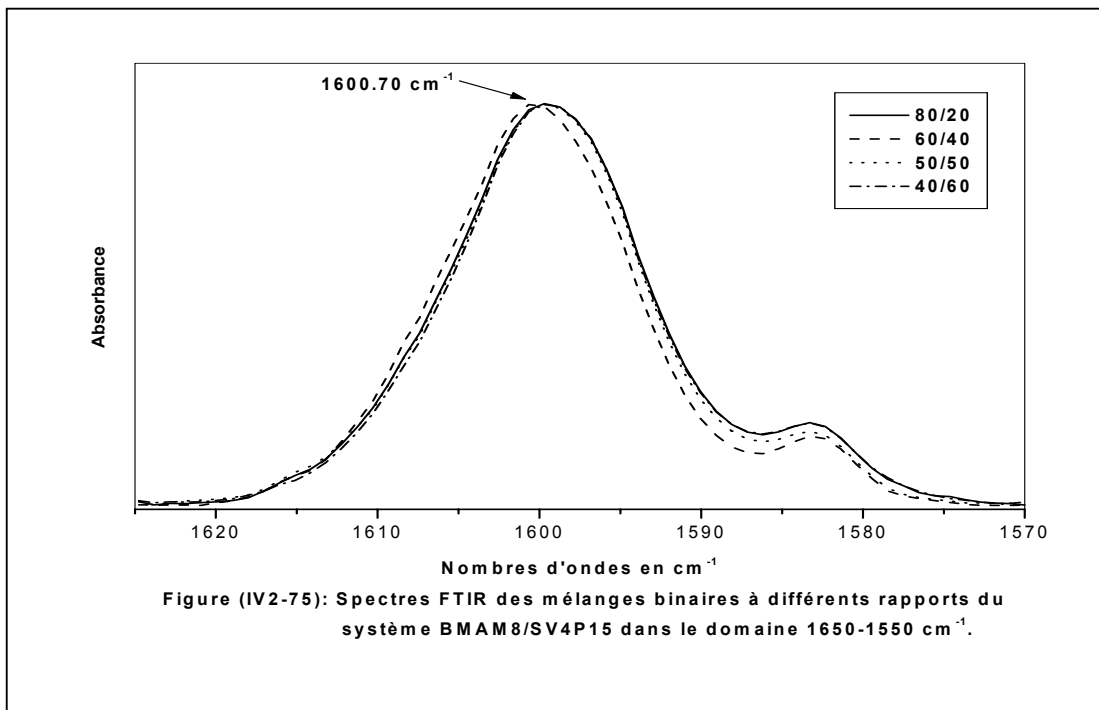
IV-2-5-1- Domaine 1620-1570 cm⁻¹ :

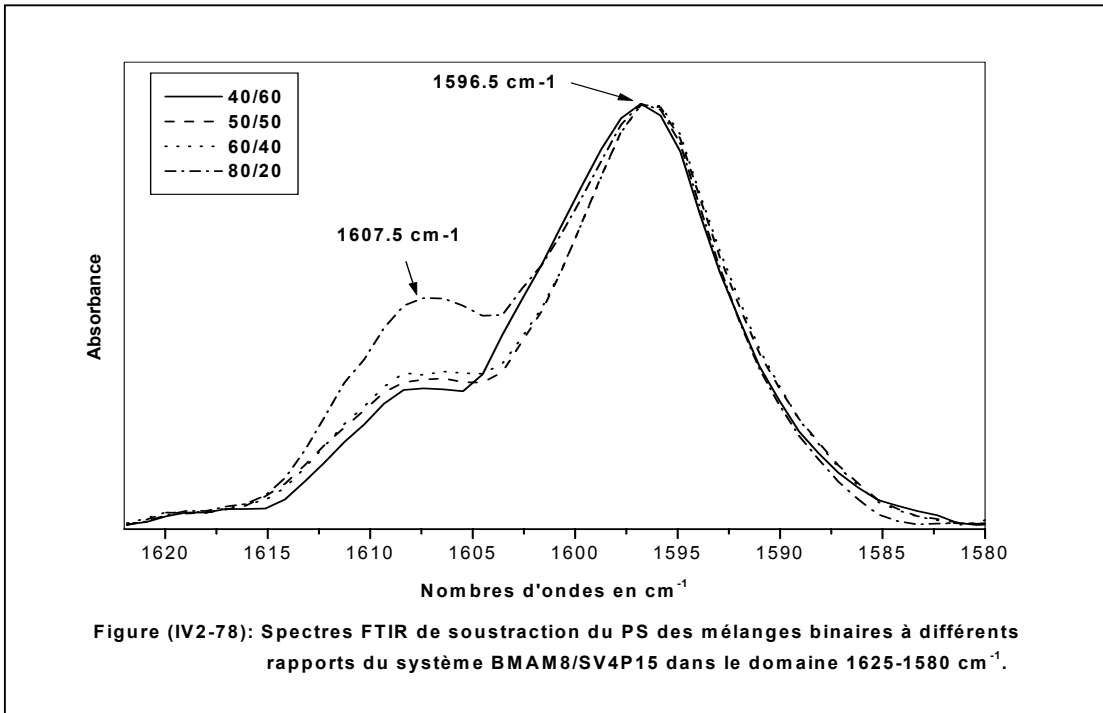
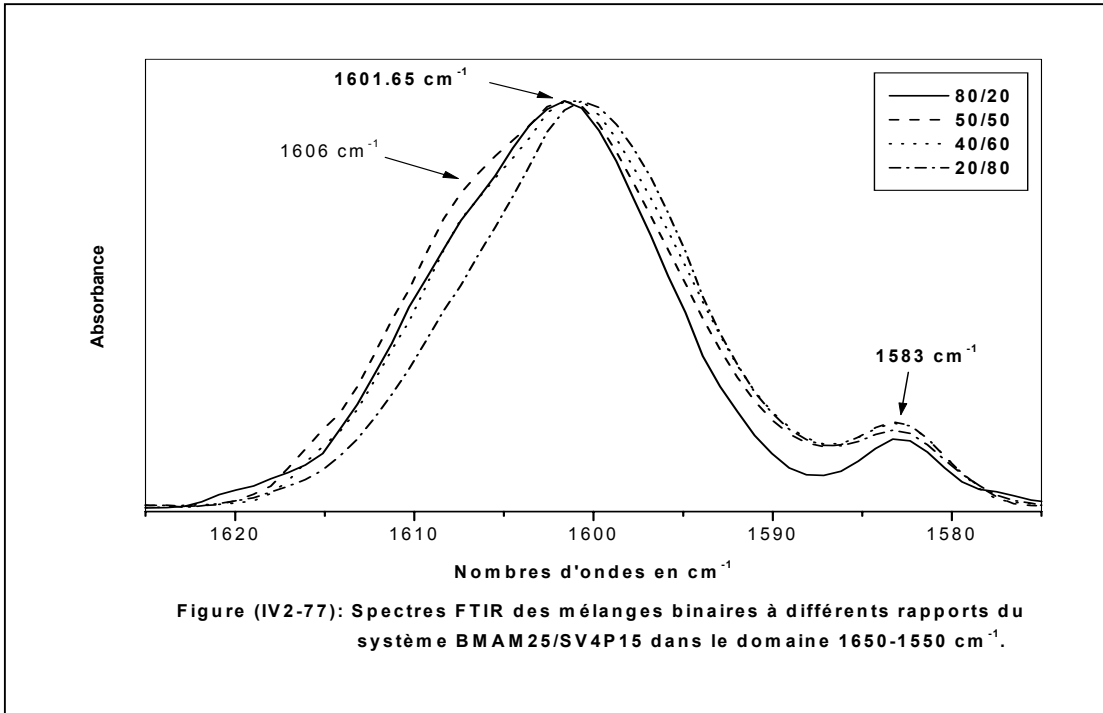
L'étude spectroscopique FTIR des mélanges binaires à différentes compositions des systèmes BMAM8/SV4P15, BMAM18/SV4P15 et BMAM25/SV4P15 a conduit à l'obtention de plusieurs spectres FTIR regroupés respectivement dans les figures (IV2-75 – IV2-77). Nous observons sur chaque figure un déplacement progressif vers les nombres d'ondes élevés du maximum de la principale bande dans les spectres des différents mélanges. Ce déplacement est une indication de l'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les groupements acides carboxyliques et basiques pyridines caractérisées par l'apparition d'un nouveau pic à 1606 cm⁻¹.

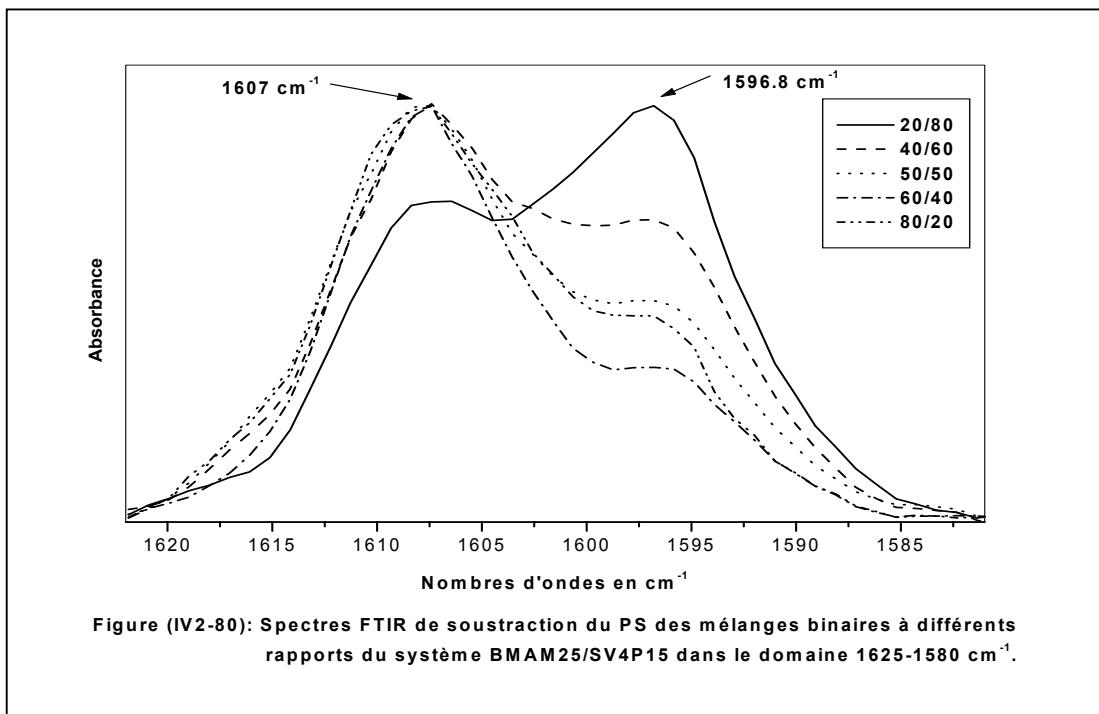
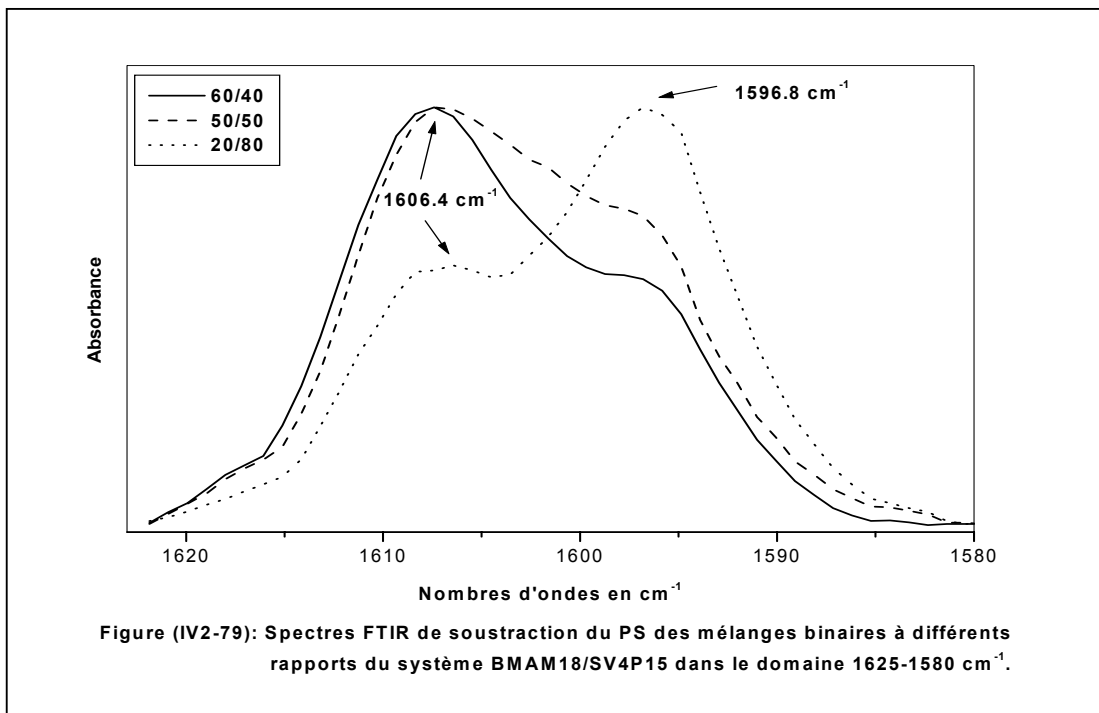
L'interprétation dans le domaine styrénique comme nous l'avons déjà signalé est assez complexe, à cause du recouvrement des bandes de la pyridine libre et associée avec celles du groupement phényle du styrène. Les spectres résultants de la méthode de soustraction regroupés dans les figures (IV2-78 – IV2-80), confirment bien l'existence du nouveau pic apparaissant aux environs de 1606 cm⁻¹ caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements vinyl-4-pyridine et l'acide méthacrylique. Son intensité croît avec l'augmentation de la fraction en poids du copolymère BMAM. Pour déterminer, l'effet du taux d'acide méthacrylique des copolymères BMAM sur les interactions spécifiques, nous avons superposé les spectres de soustraction de chaque système dans les rapports (60/40) et (50/50) respectivement dans les figures (IV2-81 et IV2-82). L'observation de ces spectres montre que l'intensité du nouveau pic croît avec l'augmentation du taux d'acide dans les copolymères BMAM.

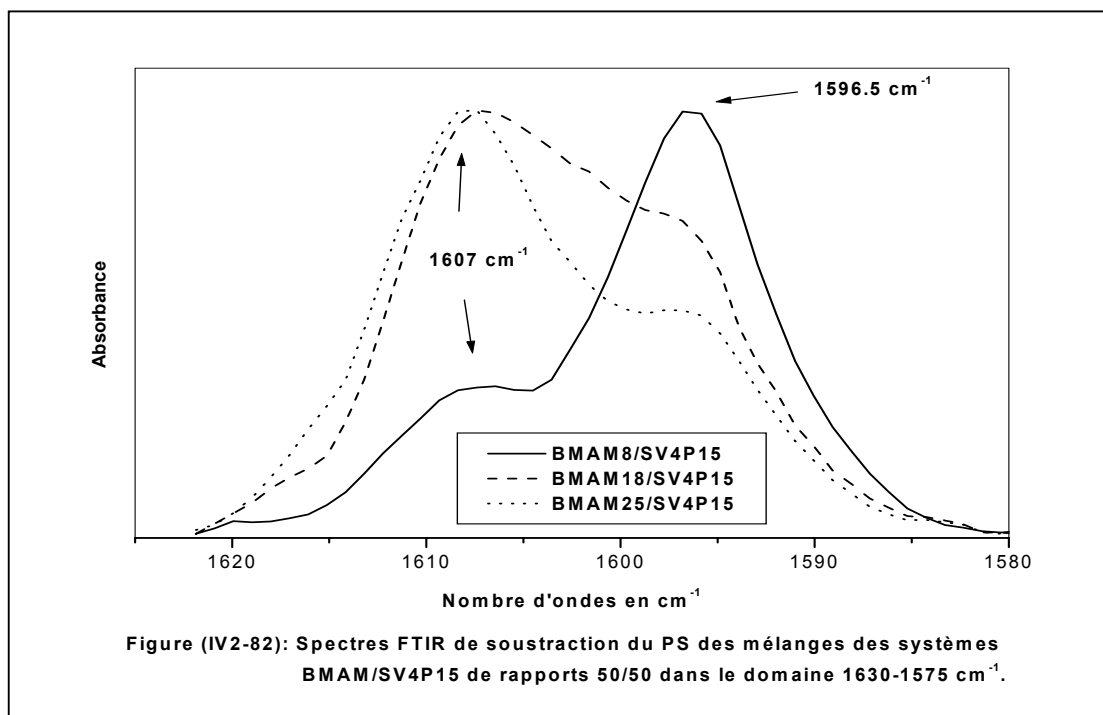
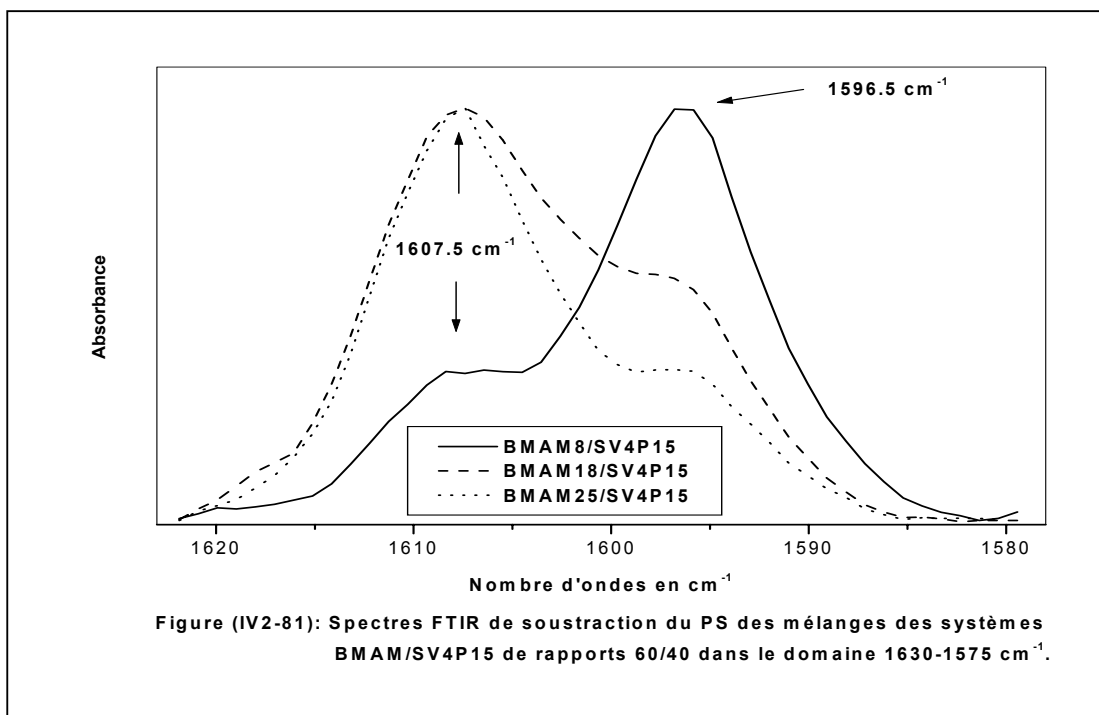
L'intensité et la force des interactions spécifiques peuvent-être aussi discutées dans le domaine des nombres d'ondes 1640-1630 cm⁻¹. Le développement de très fortes interactions spécifiques est accompagnée par la formation d'ions pyridiniums qui apparaissent aux environs de 1635 cm⁻¹. Ceux-ci traduisent la formation de complexes

interpolymères. Le dépouillement des spectres FTIR propres à ces mélanges binaires, ne révèle aucune présence de pic ou de bande relatifs aux ions pyridiniums dans le domaine compris entre 1680-1600 cm^{-1} .







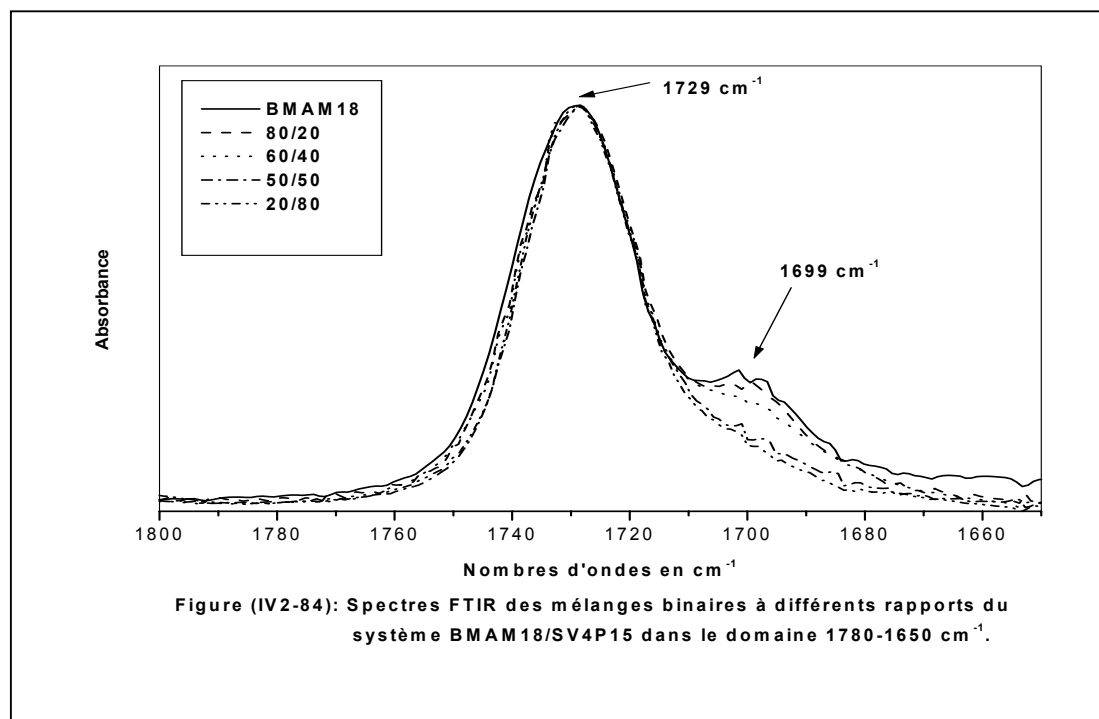
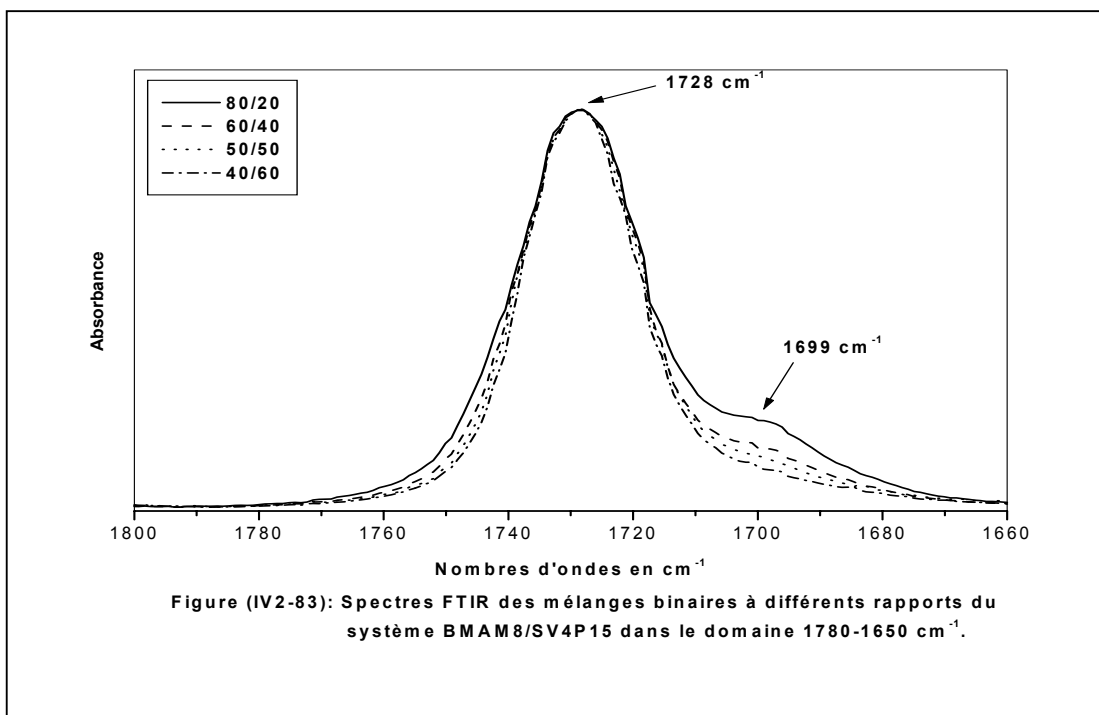


IV-2-5-2- Domaine 1780-1650 cm⁻¹ :

L'étude par FTIR des mélanges binaires des systèmes BMAM/SV4P dans ce domaine, est assez complexe, puisque plusieurs bandes et pics caractérisant les différents modes de vibration de groupements carbonyles d'acide carboxylique et d'ester se recouvrent. Une étude qualitative est menée avec les spectres FTIR des mélanges binaires des systèmes BMAM/SV4P15 et ceux issus de l'application de la méthode de soustraction du spectre du PBMA de ceux des mélanges, afin de pouvoir observer et relever toute différence notable relative aux interactions spécifiques.

Les différents spectres obtenus relatifs aux copolymères BMAM et aux mélanges binaires des systèmes BMAM/SV4P sont regroupés dans les figures (IV2-83 – IV2-85). A partir de l'observation de ces spectres, nous constatons que ceux des copolymères purs BMAM, présentent tous, deux principales bandes aux alentours de 1699 cm⁻¹ et l'autre à 1728 cm⁻¹ attribuées respectivement aux autoassociations dimériques et aux groupements carbonyles libres d'ester du méthacrylate de butyle. L'intensité de la bande des autoassociations dimériques dans les spectres de chaque système diminue au fur et à mesure que l'on ajoute le copolymère SV4P15. La diminution de l'intensité des bandes des dimères est due à la rupture de ces derniers au profit des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide et pyridine.

L'utilisation de la méthode de soustraction du spectre du PBMA de ceux des copolymères BMAM et de leurs mélanges, a permis de mettre qualitativement en évidence dans chaque spectre le pic relatif aux interactions acide-pyridine et le déplacement de la bande des acides dimériques vers les nombres d'ondes élevés et l'évolution de leurs intensités en fonction de la composition du mélange. Les spectres de différence obtenus sont regroupés dans les figures (IV2-86 et IV2-87). Après leurs dépouillements, nous remarquons d'abord l'apparition d'un nouveau pic aux environs de 1716 cm⁻¹ attribué aux groupements carbonyles libérés des acides carboxyliques liés avec ceux du vinyl-4-pyridine confirmant ainsi la présence d'interactions spécifiques de types liaisons hydrogène puis un déplacement de la bande des autoassociations dimériques vers les nombres d'ondes élevés signifiant une large redistribution des dimères donc une fragilisation de ces derniers. Le déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés est une indication de la rupture des dimères au profit des interactions spécifiques développées par les groupements acide et pyridine dont l'intensité augmente avec la fraction en poids du SV4P15.



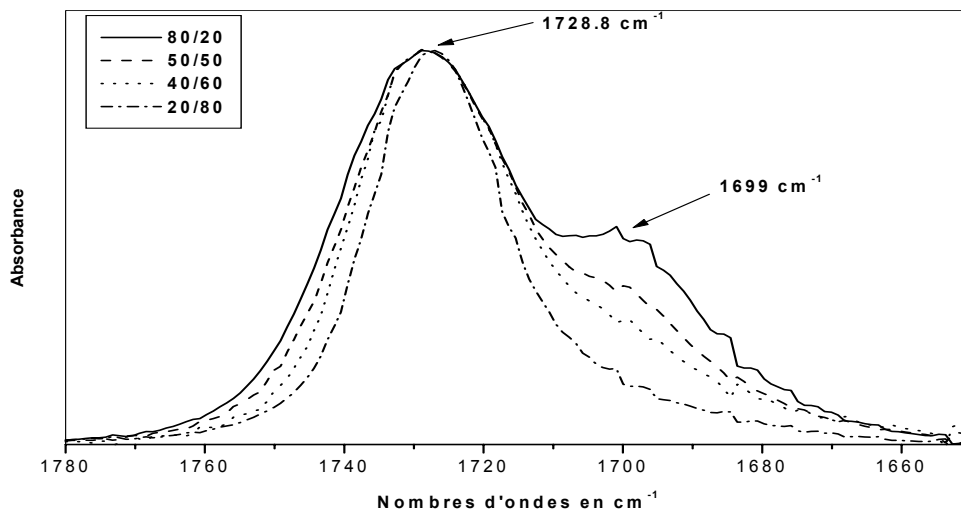


Figure (IV2-85): Spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM25/SV4P15 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .

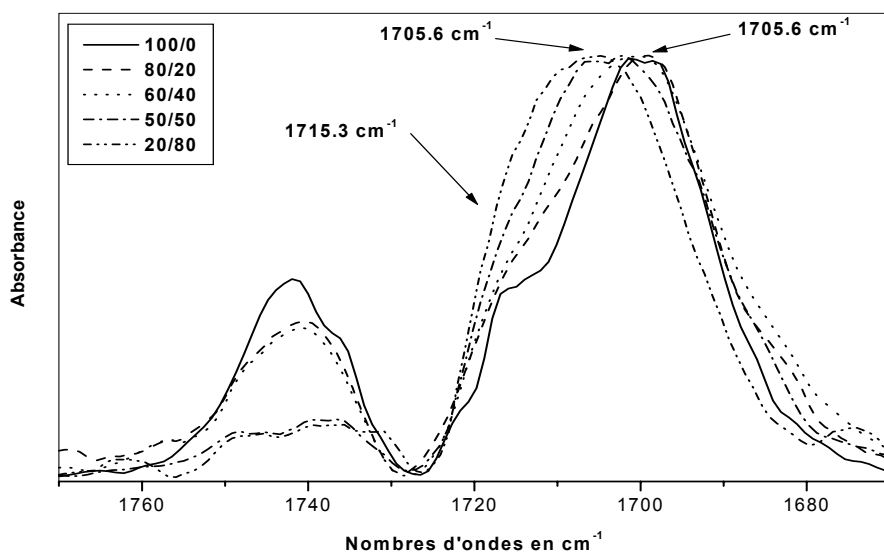


Figure (IV2-86): Spectres FTIR de soustraction du PBMA des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM18/SV4P15 dans le domaine 1780-1660 cm^{-1} .

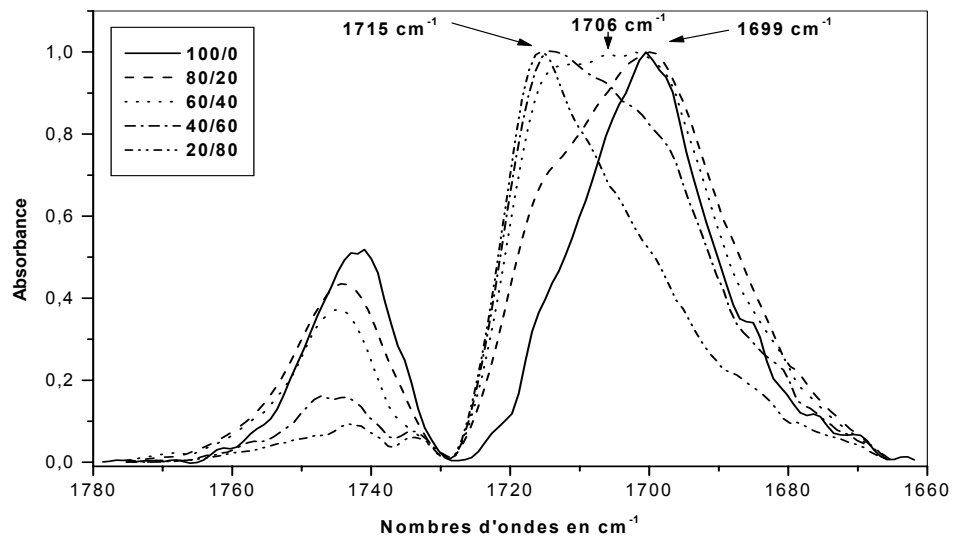
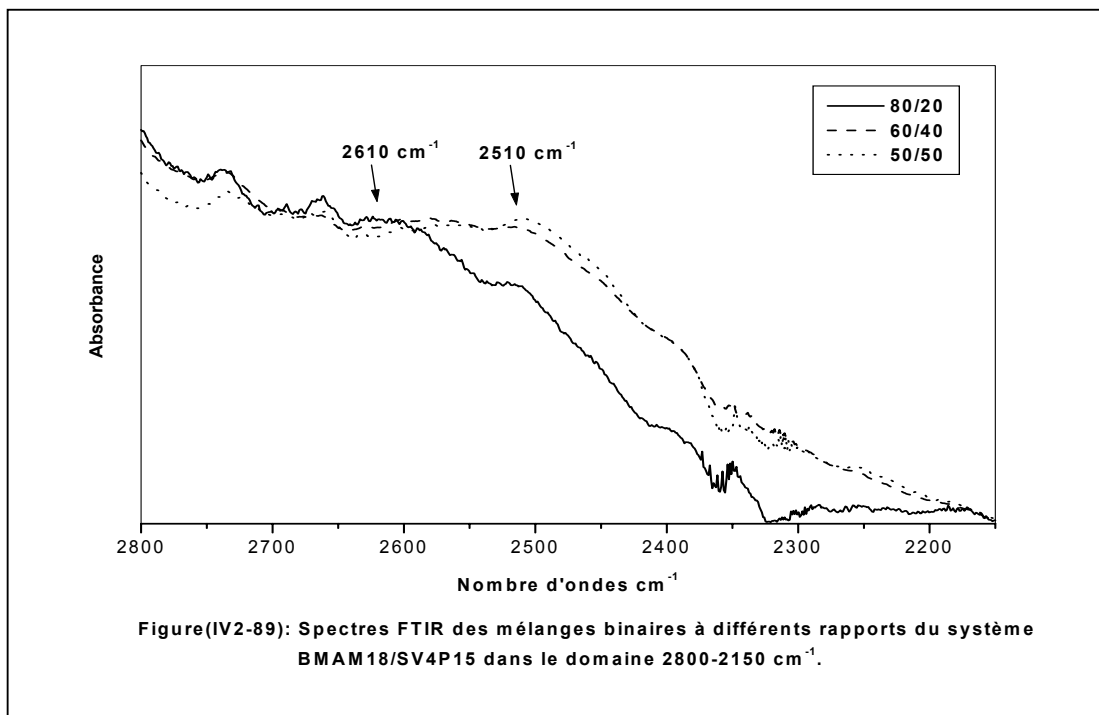
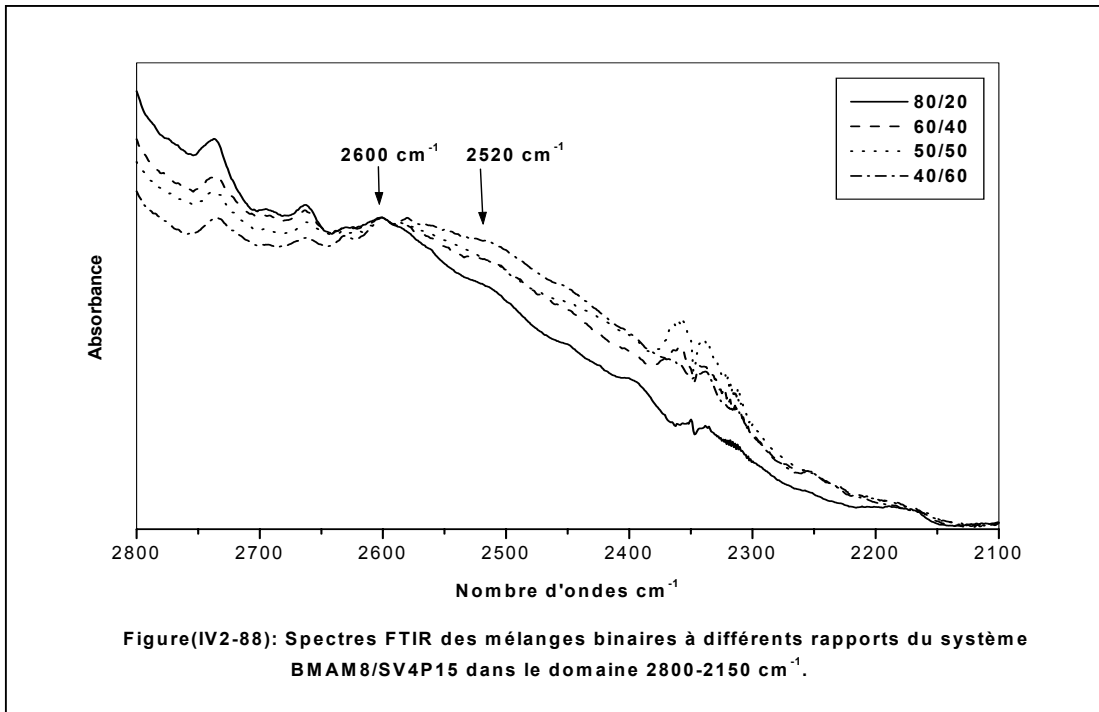


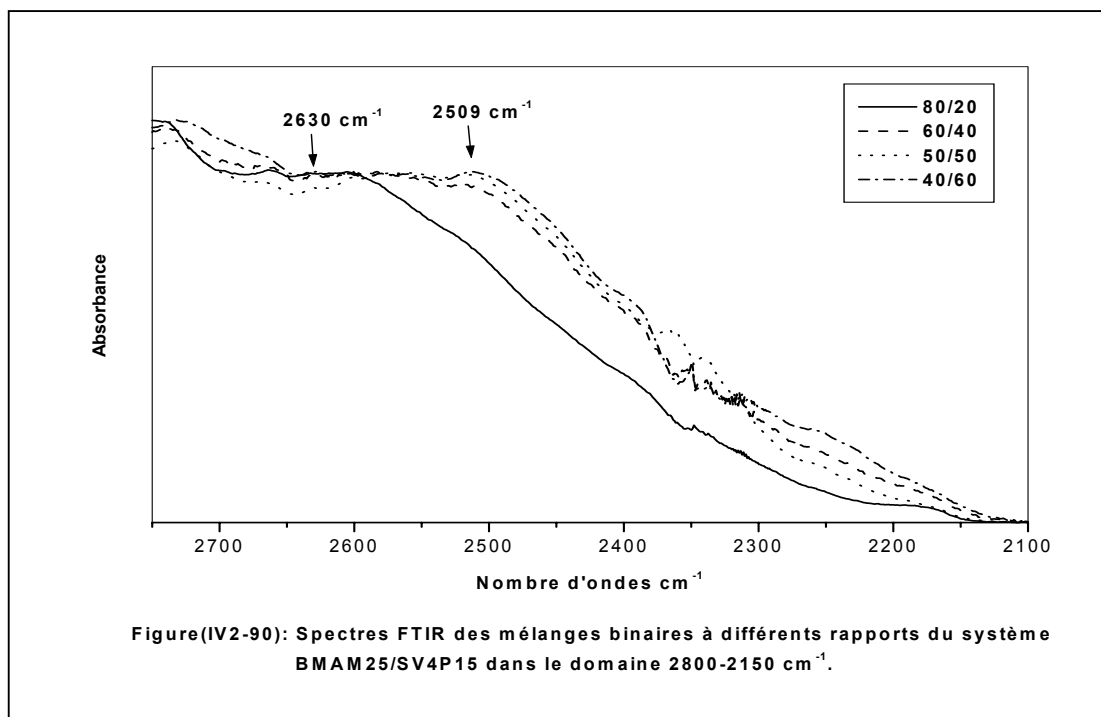
Figure (IV2-87): Spectres FTIR de soustraction du PBMA des mélanges à différents rapports du système BMAM25/SV4P15 dans le domaine 1780-1660 cm⁻¹.

IV-2-5-3- Domaine 2800-2200 cm⁻¹ :

Les figures (IV2-88 – IV2-90) représentent respectivement les spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports des systèmes BMAM8/SV4P15, BMAM18/SV4P15 et BMAM25/SV4P15 dans le domaine des nombres d'ondes 2700-2200 cm⁻¹. On observe sur les spectres des copolymères acides purs une bande à 2628 cm⁻¹ attribuée aux autoassociations dimériques. L'ajout du copolymère SV4P15 aux copolymères BMAM8, BMAM18 et BMAM25 purs, entraîne la rupture des groupements carboxyliques dimériques dans ces copolymères, comme le montre le déplacement de leurs bandes centrées autour de 2630 cm⁻¹ vers les nombres d'ondes les plus faibles et qui donne lieu à l'apparition progressive d'une nouvelle bande aux environs de 2518 cm⁻¹ caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acide et pyridine.

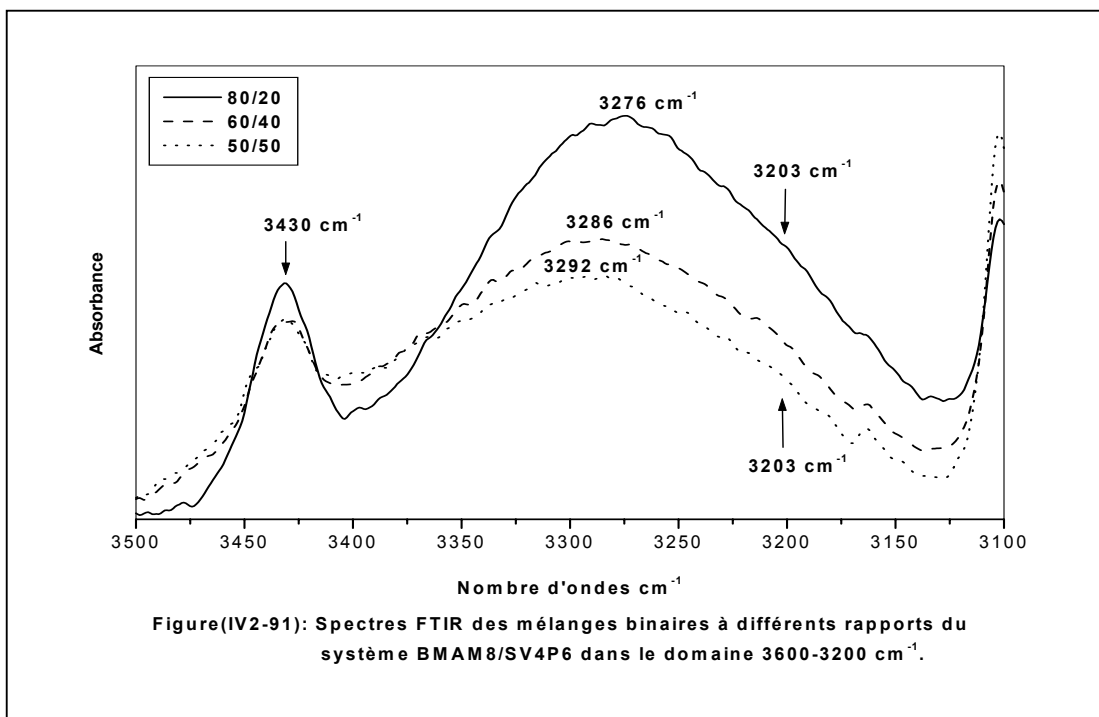
L'effet de l'augmentation du taux d'acide sur les interactions spécifiques est aussi illustré par les figures (IV2-88 - IV2-90). On constate que lors de l'augmentation du taux d'acide dans le copolymère BMAM, les interactions spécifiques se sont développées jusqu'à atteindre une limite puisqu'on remarque que les bandes relatives à ces interactions dans les spectres des systèmes BMAM18/SV4P15 et BMAM25/SV4P15 apparaissent pratiquement à la même position (environ 2510 cm⁻¹) et égales en intensité. Ceci est dû probablement à la force des autoassociations dimériques présentes dans les copolymères BMAM mélangés à le SV4P15.



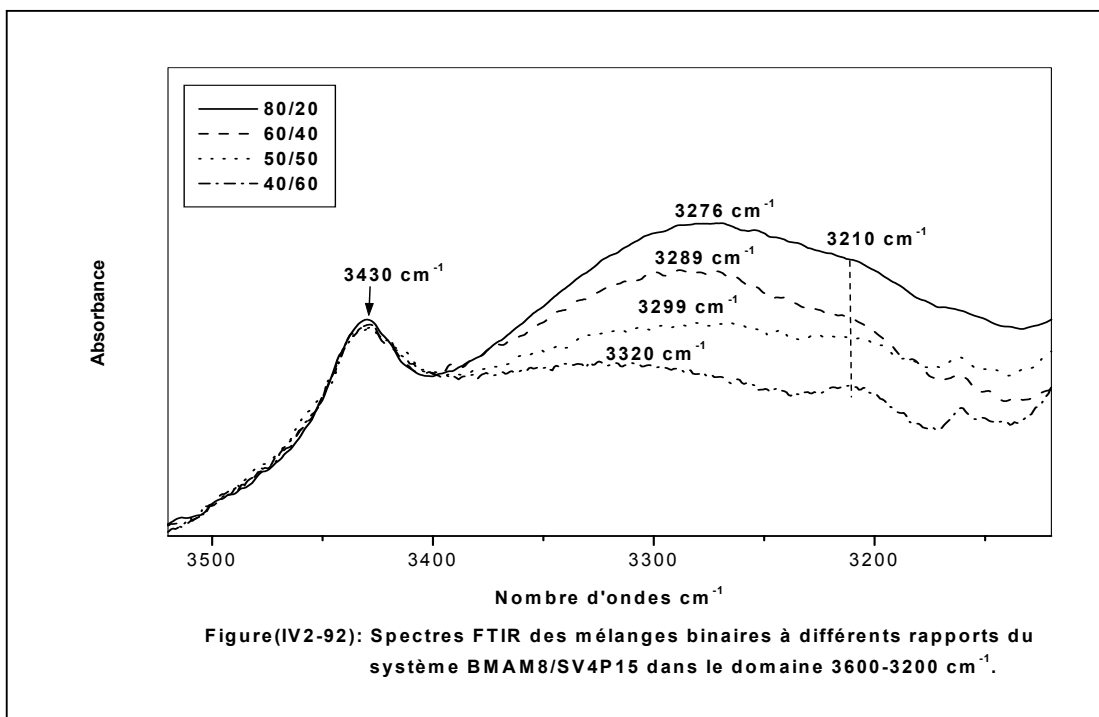


IV-2-5-4- Domaine 3600-3200 cm⁻¹ :

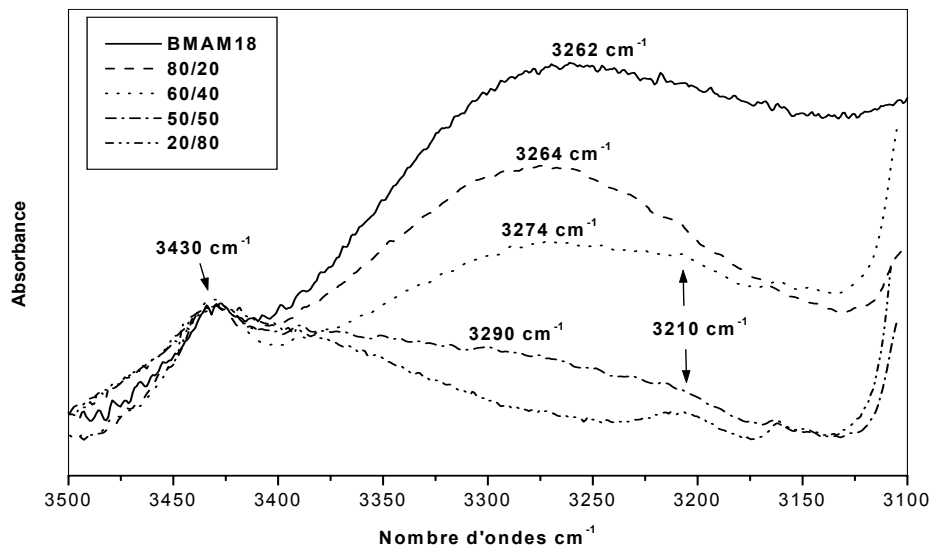
Comme dans les mélanges binaires à étudier, on retrouve les copolymères BMAM, tout l'intérêt est encore une fois accordé aux bandes relatives aux groupements hydroxyles des acides carboxyliques et aux groupements carbonyles d'ester du méthacrylate de butyle, qui coexistent sous les formes libre et liée . Les mélanges binaires à différents rapports étudiés sont BMAM8/SV4P6, BMAM8/SV4P15, BMAM18/SV4P15 et BMAM25/SV4P15. Leur étude par FTIR révèle l'existence sur les spectres obtenus, d'une large bande principale centrée entre 3320 cm⁻¹ et 3257 cm⁻¹, qui se déplace vers les nombres d'ondes élevés et diminue d'intensité avec l'ajout du copolymère SV4P au copolymère BMAM comme nous permet de le constater l'ensemble des spectres FTIR regroupés dans les figures (IV2-91–IV2-94). Comme nous l'avons souligné en paragraphe IV-2-4-4, cette bande est la somme de trois bandes primaires qui caractérisent les interactions acide-acide [110,111], acide-ester [108-109] et acide-pyridine [118]. Vu la complexité des bandes principales la distinction entre ces trois bandes primaire est difficile. Donc le déplacement de la bande principale vers les nombres d'ondes élevés et la diminution de son intensité avec l'ajout du SV4P au BMAM observés dans les spectres FTIR des différents systèmes étudié peuvent être attribués d'abord à la fragilisation des interactions d'autoassociations dimériques, ensuite de leur rupture ainsi que de celle des interactions acide-ester, au profit des interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les groupements acide-pyridine. Quant à l'influence des taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine sur l'ensemble des interactions en compétition dans ce domaine, nous pouvons conclure que les interactions spécifiques acide-pyridine sont favorisées par les bas taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine élevés.



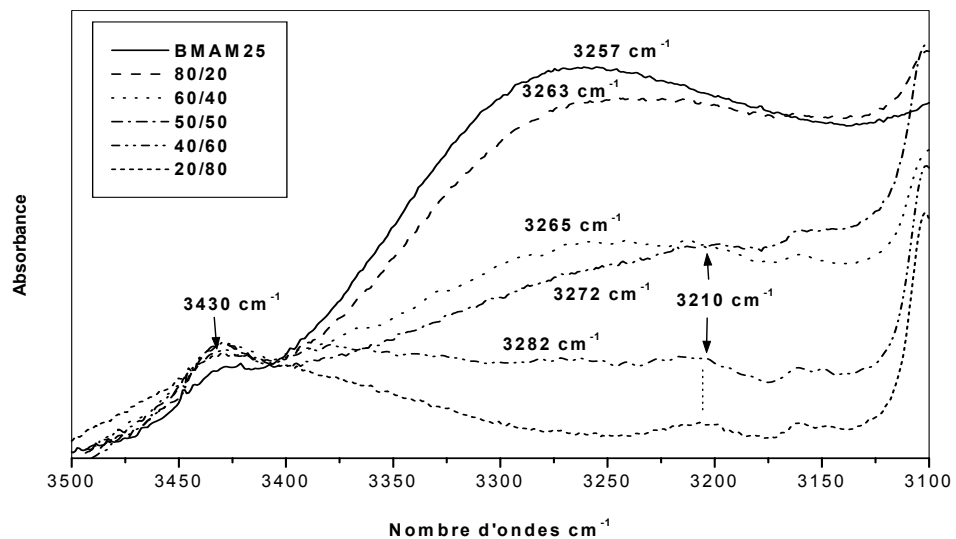
Figure(IV2-91): Spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM8/SV4P6 dans le domaine 3600-3200 cm^{-1} .



Figure(IV2-92): Spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM8/SV4P15 dans le domaine 3600-3200 cm^{-1} .



Figure(IV2-93): Spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM18/SV4P15 dans le domaine 3600-3200 cm^{-1} .



Figure(IV2-94): Spectres FTIR des mélanges binaires à différents rapports du système BMAM25/SV4P15 dans le domaine 3600-3200 cm^{-1} .

IV-2-6- Systèmes SAM/BMV4P :

L'étude par spectroscopie FTIR des systèmes binaires SAM/BMV4P, est menée dans les mêmes conditions et mêmes domaines des nombres d'ondes que les systèmes précédents, puisque les structures des chaînes polymériques et celles des groupements spécifiques restent identiques.

IV-2-6-1- Domaine 1620-1570 cm⁻¹ :

Les mélanges des systèmes binaires étudiés dans ce domaine sont : le SAM5 avec les BMV4P (10 et 18), le BMV4P10 avec les SAM (12 et 22), le BMV4P18 avec les SAM (22 et 29) et enfin le BMV4P26 avec les SAM (24 et 29). Les spectres FTIR obtenus par cette étude sont regroupés par système dans les figures (IV2-95 – IV2-102). Nous observons sur tous ces spectres un élargissement suivi d'un déplacement du maximum de la principale bande du mélange vers les nombres d'ondes élevés. Cet élargissement de la principale bande du spectre du mélange dans ce domaine ainsi que le déplacement de son maximum, sont dus à l'apparition d'un nouveau pic aux environs de 1606 cm⁻¹ attribué aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées au sein des chaînes polymériques de natures différentes des copolymères SAM et BMV4P, par leurs groupements spécifiques acide méthacrylique et vinyl-4-pyridine.

Pour confirmer la présence du nouveau pic aux environs de 1606 cm⁻¹ sur les spectres des mélanges binaires des systèmes étudiés, que nous n'observons pas concrètement, à cause du recouvrement de la bande du phényle du styrène avec celle de la vinyl-4-pyridine, nous avons eu recours à la méthode de soustraction du spectre du PS de ceux des mélanges. A titre d'exemple, nous avons utilisé cette méthode aux mélanges des systèmes SAM24/BMV4P26 et SAM29/ BMV4P26. Les spectres de soustractions obtenus sont regroupés dans les figures (IV2-103 et IV2-104). L'observation de ces spectres nous permet de faire deux remarques essentielles. Le nouveau pic caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre la pyridine liée et l'acide méthacrylique apparaît aux environs de 1606 cm⁻¹. L'intensité de ce nouveau pic augmente avec l'ajout progressif du copolymère SAM au copolymère BMV4P.

Pour la détermination de l'effet de la variation des taux d'acide et de vinyl-4-pyridine respectivement dans les copolymères SAM et BMV4P sur les interactions

spécifiques, nous allons comparer les valeurs des nombres d'ondes ν (cm^{-1}) des maximums d'absorption des principales bandes dans ce domaine, des spectres FTIR des mélanges binaires des systèmes étudiés. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau (IV2-A).

D'après les valeurs obtenues, les systèmes étudiés peuvent être classés en deux groupes.

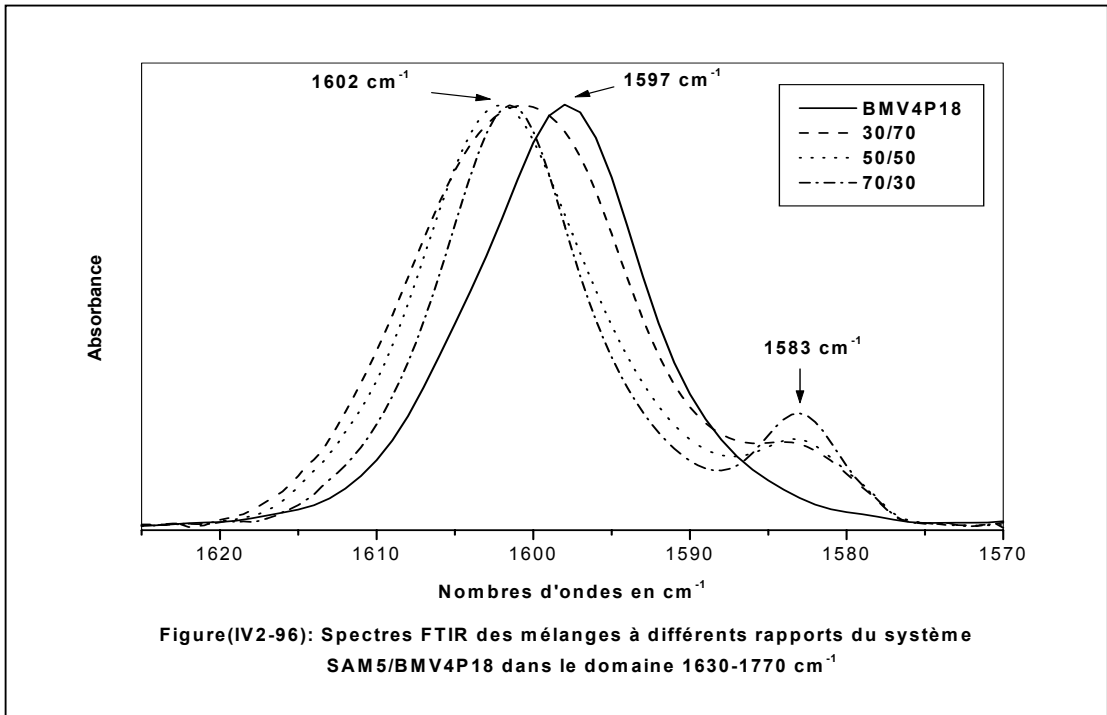
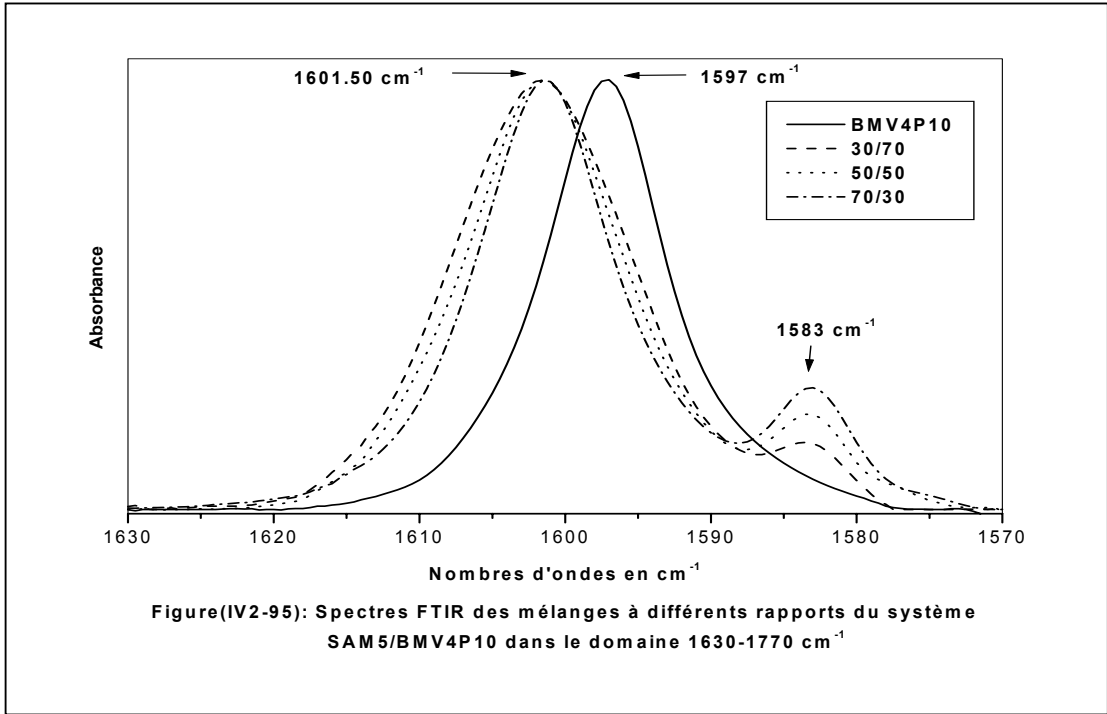
Dans le premier, on retrouve les systèmes à taux d'acide et de base des copolymères SAM et BMAM relativement bas, les valeurs de leurs ν (cm^{-1}) sont les plus faibles indiquant alors l'existence de faibles interactions spécifiques développées au sein de leurs chaînes polymériques.

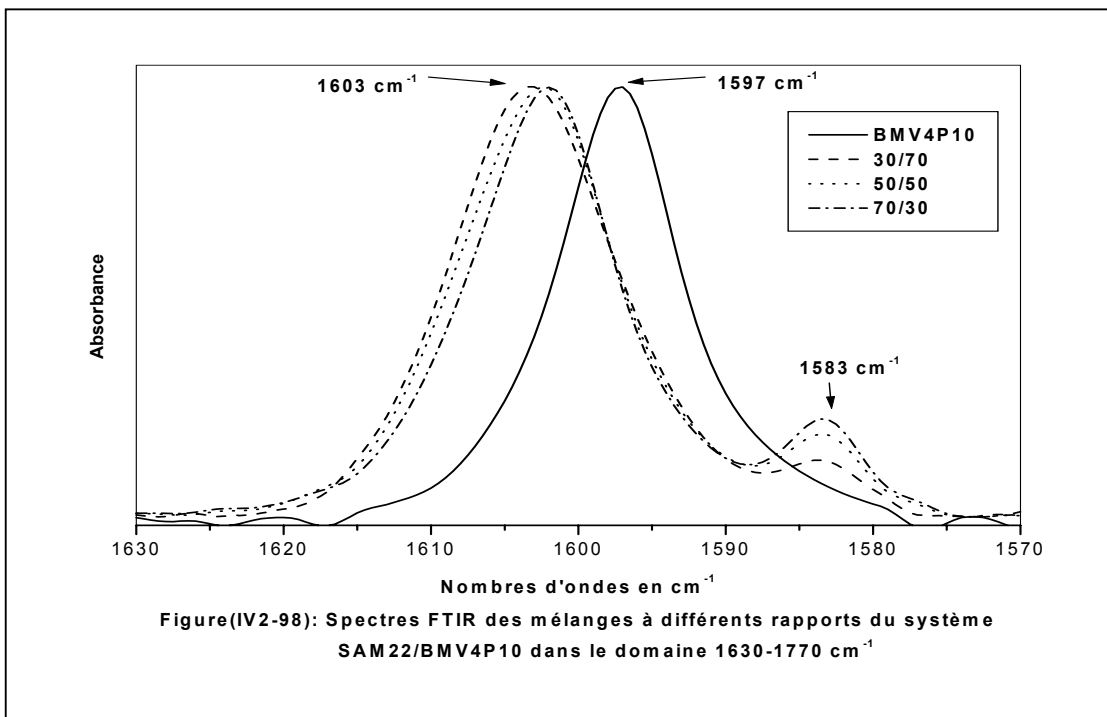
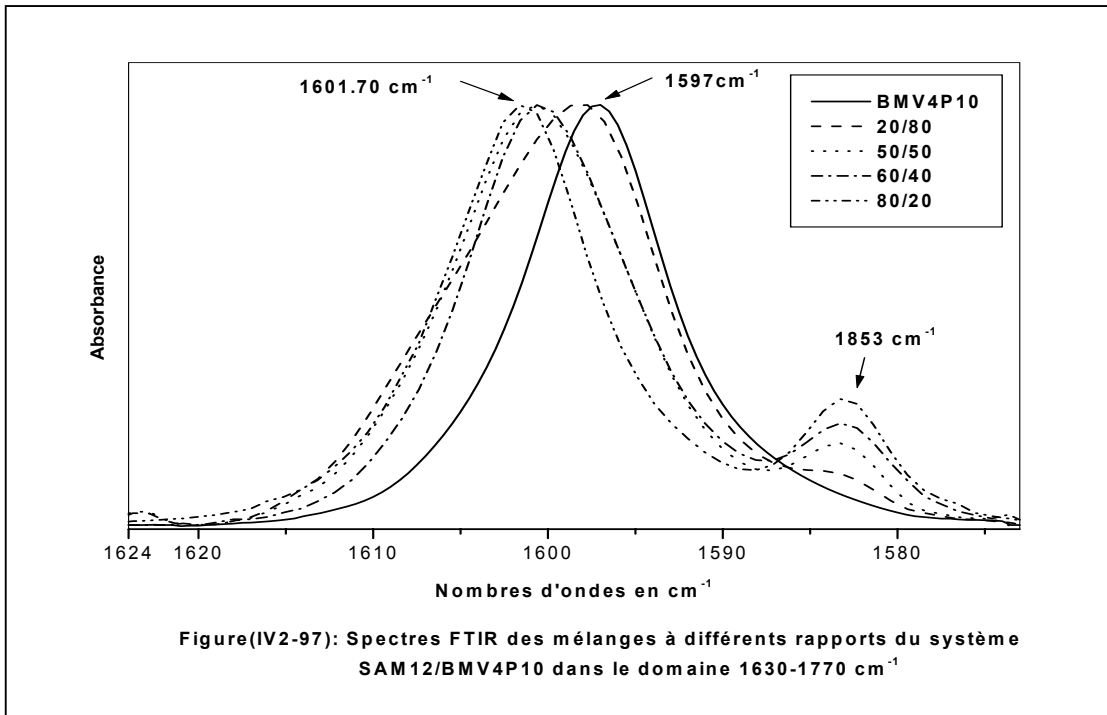
Dans le second groupe, les copolymères composant ses systèmes, sont à des taux d'acide et de base élevés et les valeurs de ν (cm^{-1}) sont plus grandes, indiquant ainsi la présence d'interactions plus fortes.

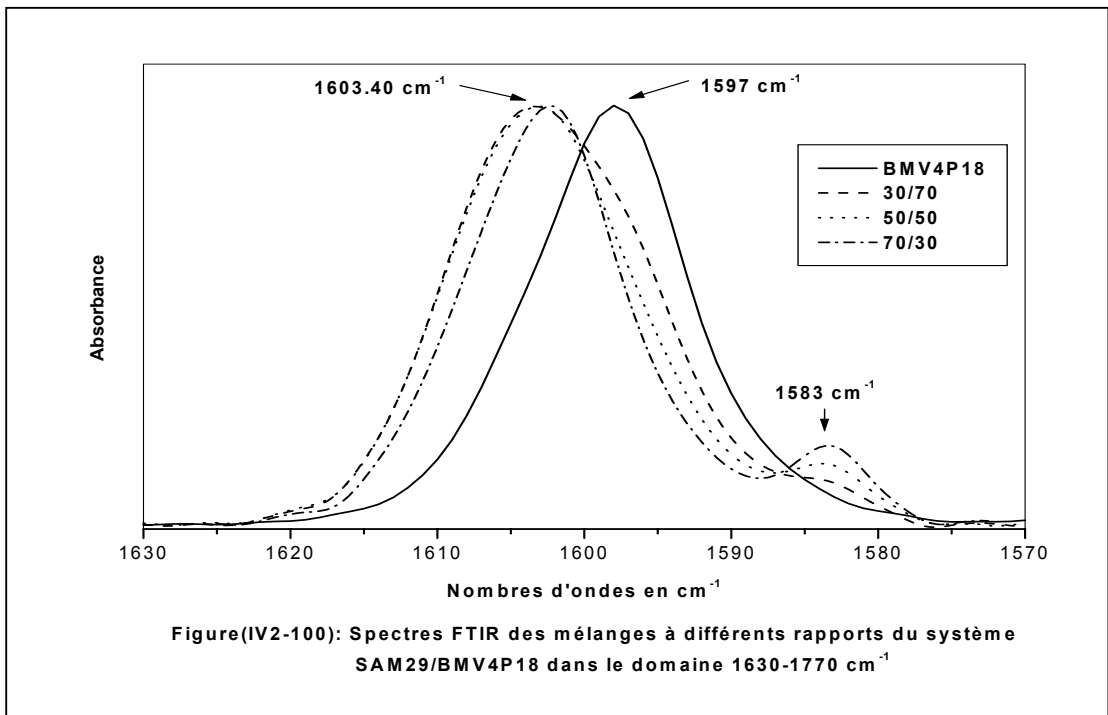
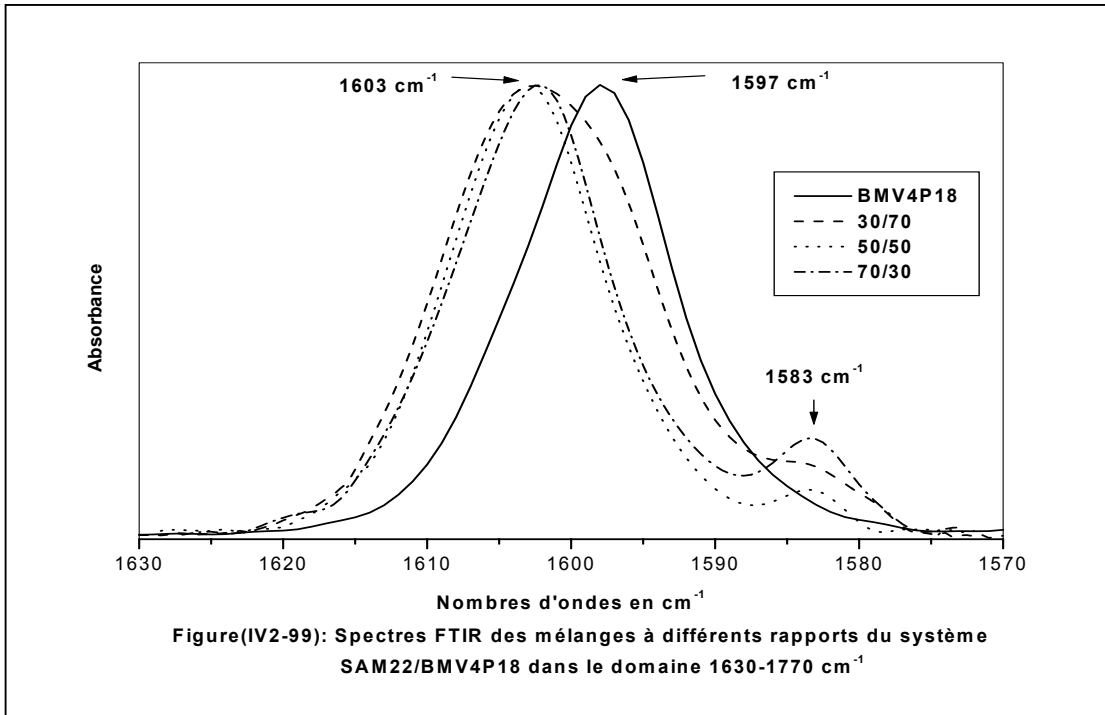
Toujours selon les valeurs regroupées dans le tableau (IV2-A), on constate qu'à partir d'un taux d'acide méthacrylique égal à 22 % en mole, les valeurs de ν (cm^{-1}) des maximums d'absorption des bandes des spectres des mélanges SAM/BMAV4P n'augmentent plus malgré l'augmentation des taux d'AM. Ceci, peut-être expliqué par les fortes interactions d'autoassociations dimériques développées au sein des copolymères SAM, qui empêcheraient les interactions spécifiques de se développer d'avantage. Pour confirmer cette observation, nous avons comparé les spectres FTIR de soustraction du PS de ceux des mélanges SAM24/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26 dans les rapports (60/40) et (50/50). Ces spectres regroupés dans les figures (IV2-105 et IV2-106), montrent bien que les intensités des nouveaux pics apparaissant aux environs de 1606 cm^{-1} dans les spectres des deux systèmes sont presque égales malgré la différence dans le taux d'acide méthacrylique.

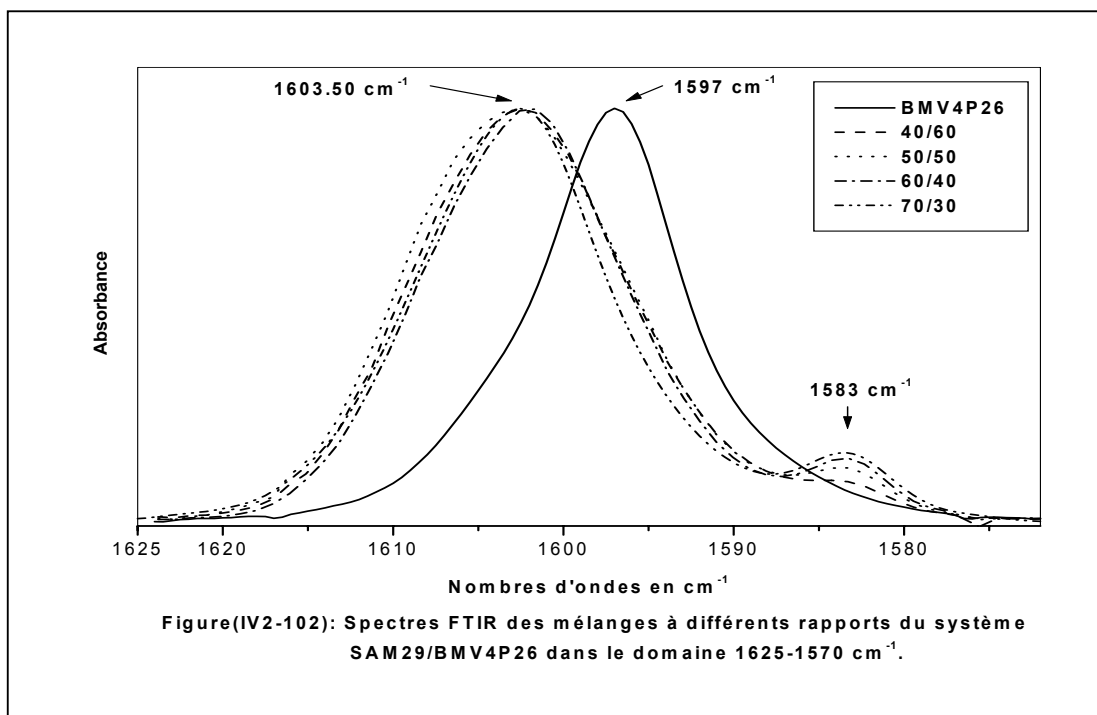
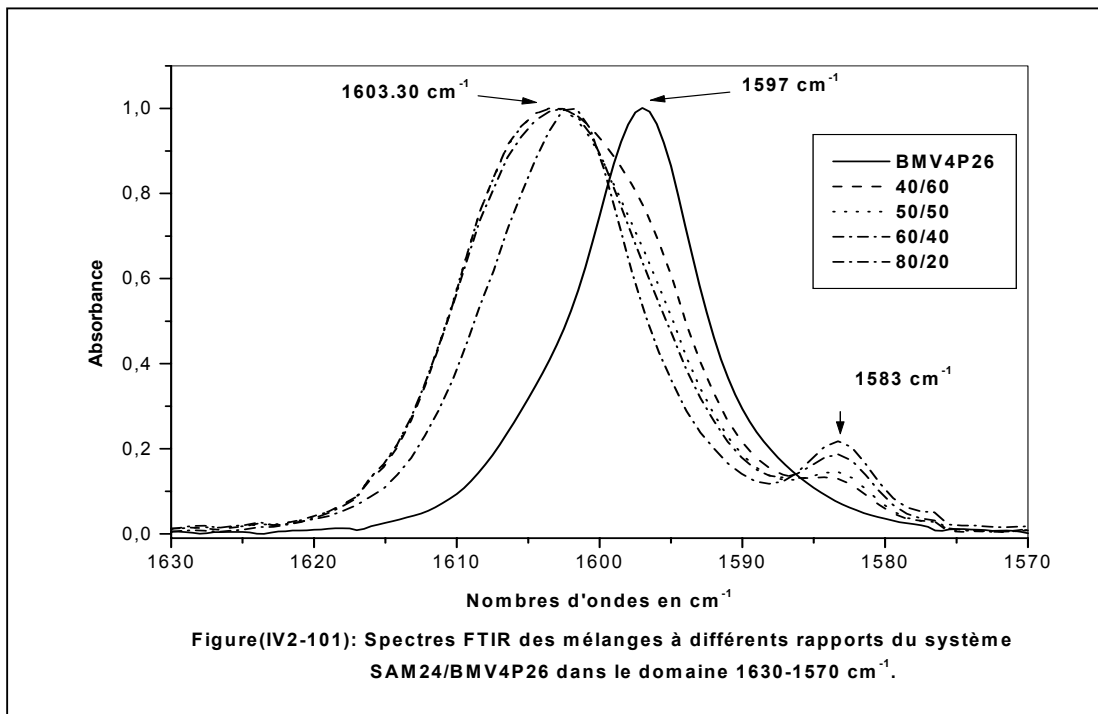
Tableau (IV2-A) : Valeurs de ν (cm^{-1}) du déplacement des maximums d'absorption des principales bandes.

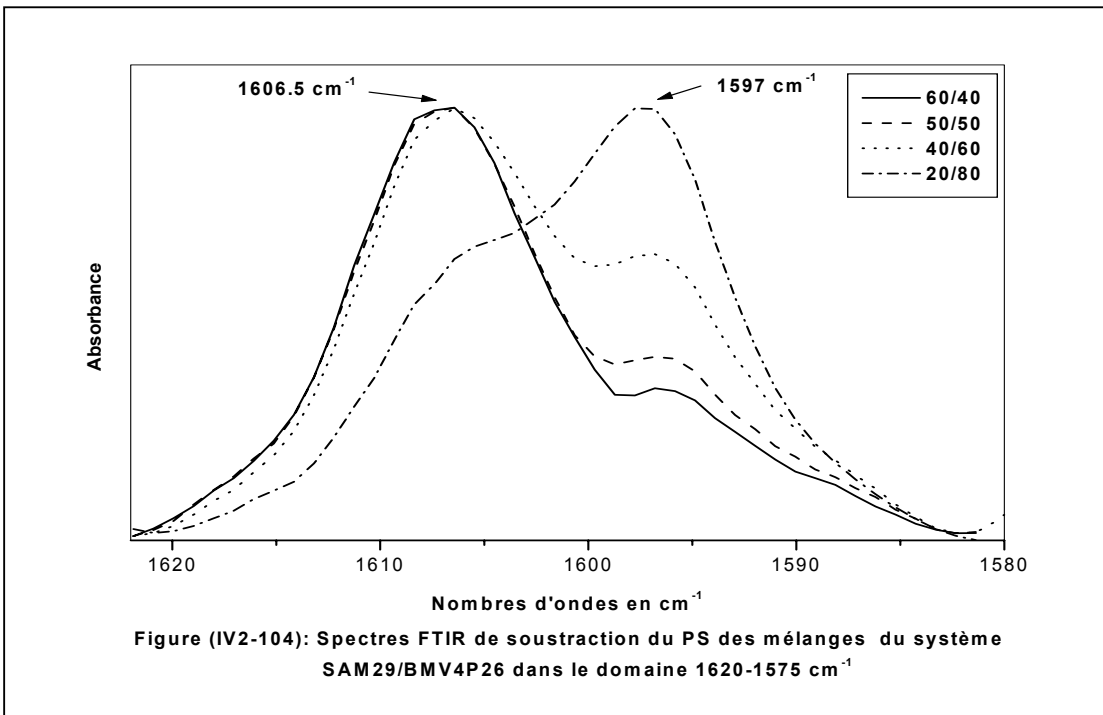
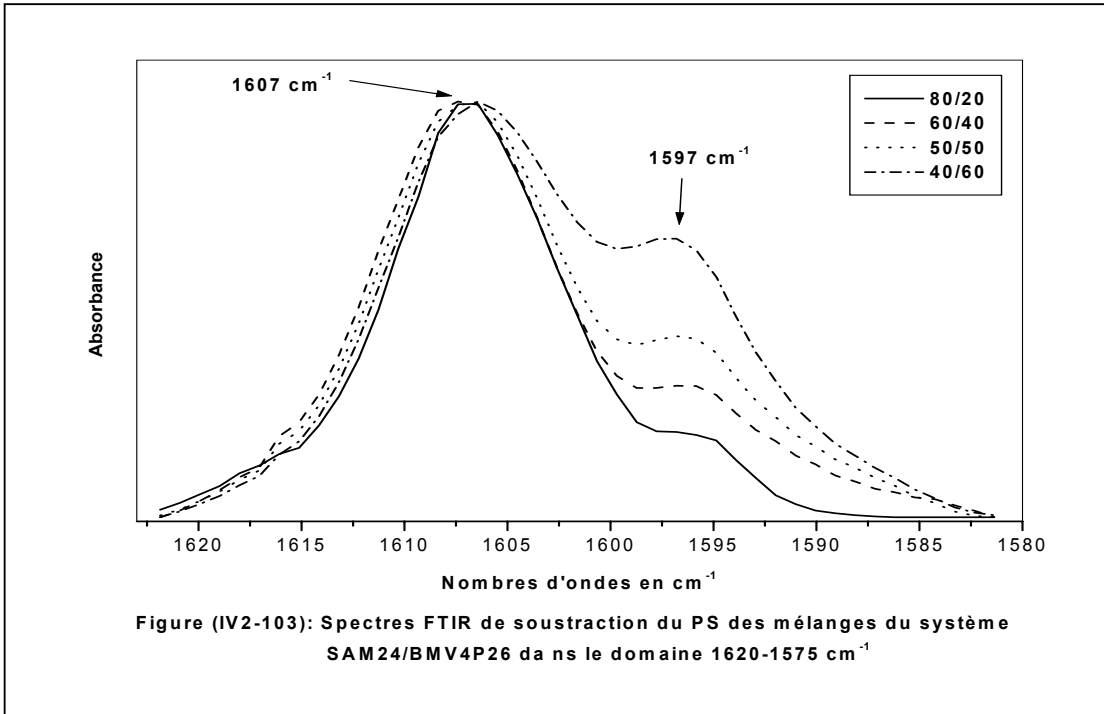
Systèmes	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Systèmes	$\nu(\text{cm}^{-1})$
SAM5/BMV4P10	1601,5	SAM22/BMV4P10	1603,1
SAM12/BMV4P10	1601,6	SAM22/BMV4P18	1603,0
SAM5/BMV4P18	1602,0	SAM29/BMV4P18	1603,4
		SAM24/BMV4P26	1603,3











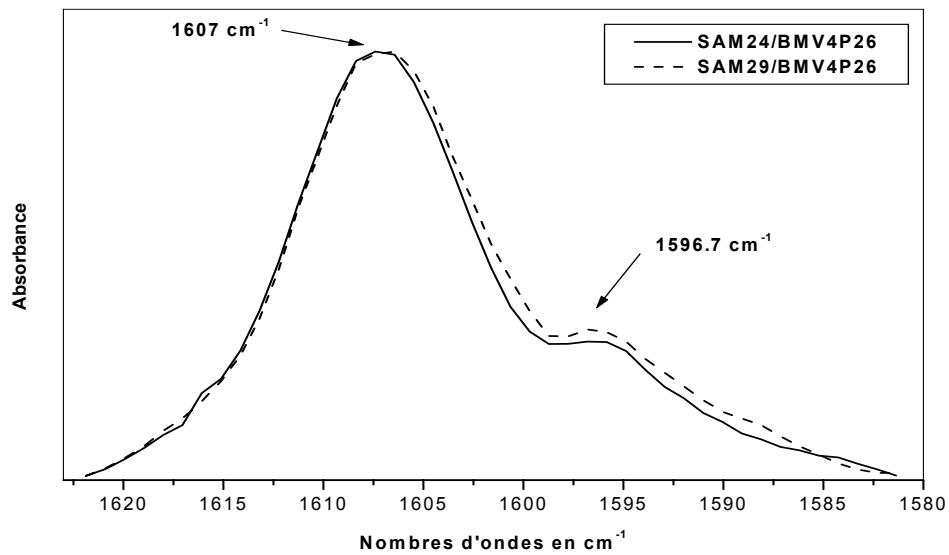


Figure (IV2-105): Spectres FTIR de soustraction du PS des mélanges des systèmes SAM/BMV4P26 dans le rapport 60/40 dans le domaine $1630\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$.

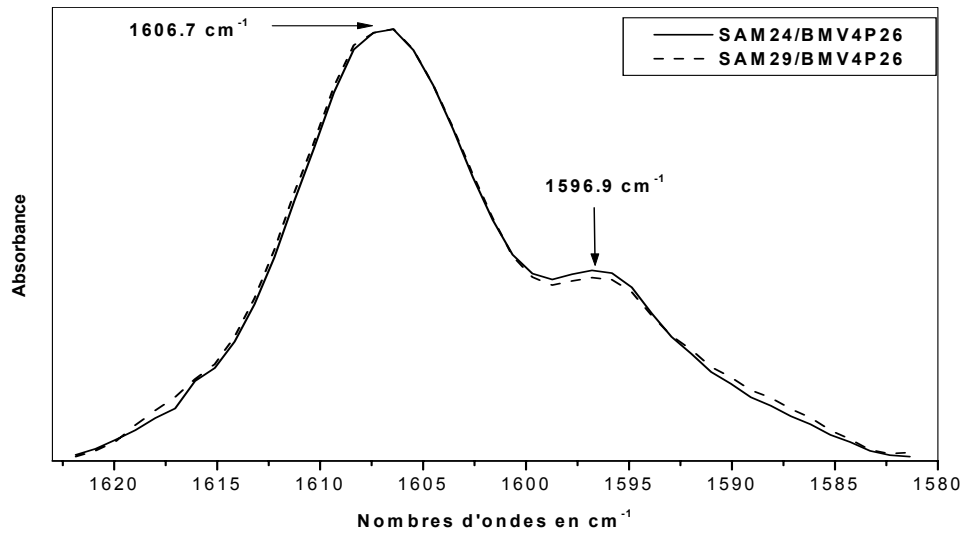


Figure (IV2-106): Spectres FTIR de soustraction du PS des mélanges des systèmes SAM/BMV4P26 dans le rapport 50/50 dans le domaine $1630\text{-}1570 \text{ cm}^{-1}$.

IV-2-6-2- Domaine 1780-1650 cm⁻¹ :

Le domaine des carbonyles demeure un domaine assez complexe pour une étude qualitative par FTIR des mélanges binaires des systèmes SAM/BMV4P. En effet, dans la structure des chaînes des copolymères SAM et BMV4P, on retrouve des groupements carbonyles tels que l'acide carboxylique qui présente deux bandes monomérique et dimérique et le méthacrylate de butyle qui exhibe une bande de carbonyle libre ainsi qu'une bande relative à l'interaction entre les groupements acide et pyridine. L'ensemble de ces bandes et pics se recouvrent rendant ainsi une investigation qualitative assez complexe.

Une étude qualitative est menée par l'analyse de spectroscopie FTIR, des systèmes SAM12/BMV4P10, SAM24/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26 et l'utilisation de la méthode de soustraction des spectres des BMV4P de ceux des mélanges binaires, figures (IV2-107 – IV2-112). L'observation des spectres FTIR des copolymères purs SAM et BMV4P, révèle la présence de deux principales bandes à 1699 cm⁻¹ et à 1740 cm⁻¹, attribuées respectivement aux autoassociations dimériques et aux carbonyles monomériques des groupements acides carboxyliques et d'une bande à 1727 cm⁻¹ caractéristique des groupements carbonyles libres de l'ester du méthacrylate de butyle. Le mélange des deux copolymères en différentes compositions produit des spectres présentant deux bandes essentielles à 1727 cm⁻¹ et à 1699 cm⁻¹. Avec l'ajout progressif des copolymères BMV4P aux SAM, l'intensité des bandes des carbonyles dimériques située à 1699 cm⁻¹ diminue au fur et à mesure, suivi de l'élargissement de celle située à 1727 cm⁻¹. La diminution de l'intensité des bandes des dimères est due à la rupture de ces derniers au profit des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide et pyridine, figures (IV2-107 – IV2-109).

L'utilisation de la méthode de soustraction du spectre du BMV4P des spectres des mélanges SAM/BMV4P, a permis de mettre en évidence le pic ou la bande relatif aux interactions spécifiques développées entre les groupements acide-pyridine, ainsi que l'évolution de son intensité en fonction de la composition des mélanges. Nous remarquons dans les spectres des mélanges, figures (IV2-110 et IV2-111, un déplacement du maximum d'absorption de la bande aux environs de 1699 cm⁻¹ vers

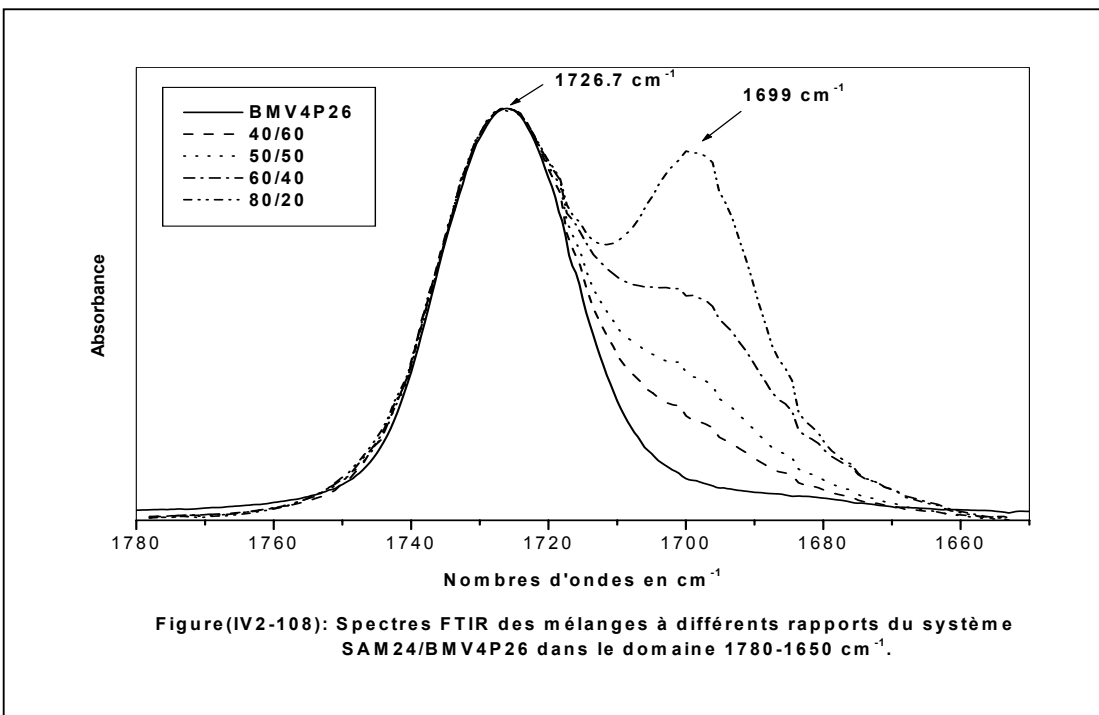
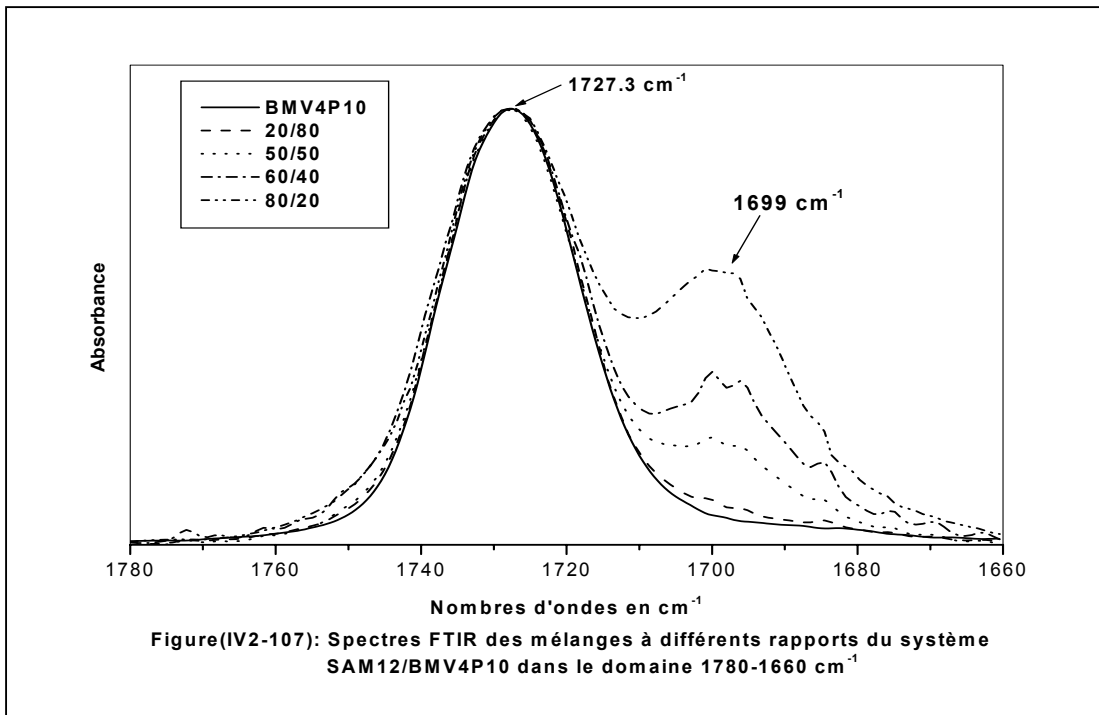
les nombres d'ondes élevés. Ce déplacement est dû à l'apparition de nouveaux pics aux environs de 1707 cm^{-1} dans les spectres des mélanges SAM/ BMV4P qui sont caractéristiques des groupements carbonyles libérés des acides carboxyliques liés à ceux de la pyridine. Ils confirment la présence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène, dont l'intensité augmente avec celle de la fraction en poids du copolymère BMV4P. Le déplacement de la bande des dimères vers les nombres d'ondes élevés est une indication de la rupture de ceux-ci au profit des interactions spécifiques développées par les groupements acide et pyridine. La comparaison entre les spectres de soustraction des systèmes SAM24/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26 de rapports 50/50 et 40/60 réunis respectivement dans les figures (IV2-112 et IV2-113) ne montre pas de différences notables entre ces spectres.

Ceci est dû aux fortes interactions d'autoassociations dimériques puisque les taux d'acide méthacrylique dans les copolymères SAM sont élevés.

La position de la bande des interactions spécifiques développées entre les groupements acide méthacrylique-vinyl-4-pyridine, peut nous renseigner sur la force des interactions développées au sein des mélanges binaires des différents systèmes. En effet, plus la position de cette bande tend vers les nombres d'ondes les plus bas, plus les interactions développées sont considérées comme étant les plus fortes.

Comparativement aux positions des bandes des interactions acide-pyridine développées au sein des mélanges binaires des systèmes SAM/EMV4P8 (1716 cm^{-1}), SAM/SV4P (1723 cm^{-1}), BMAM/BMV4P (1716 cm^{-1}) et BMAM/SV4P (1716 cm^{-1}) étudiés précédemment, celle de la bande des interactions développées au sein des mélanges binaires SAM/BMV4P est la plus faible en nombres d'ondes et est égale à 1707 cm^{-1} . Donc à partir de ces différentes positions de nombres d'ondes, on peut affirmer que les fortes et les faibles interactions spécifiques sont développées respectivement au sein des mélanges binaires des systèmes SAM/BMV4P et SAM/SV4P.

Enfin, les résultats de l'étude des interactions spécifiques et de miscibilité des mélanges binaires des systèmes SAM/BMV4P, menée par la spectroscopie FTIR et par la DSC, semblent être en bon accord puisque les positions en nombres d'ondes des bandes des interactions acide-pyridine et les constantes de Kwei q relatives à ces systèmes sont respectivement les plus faibles et les plus élevés par rapport à celles obtenus en étudiant les autres systèmes par ces deux techniques.



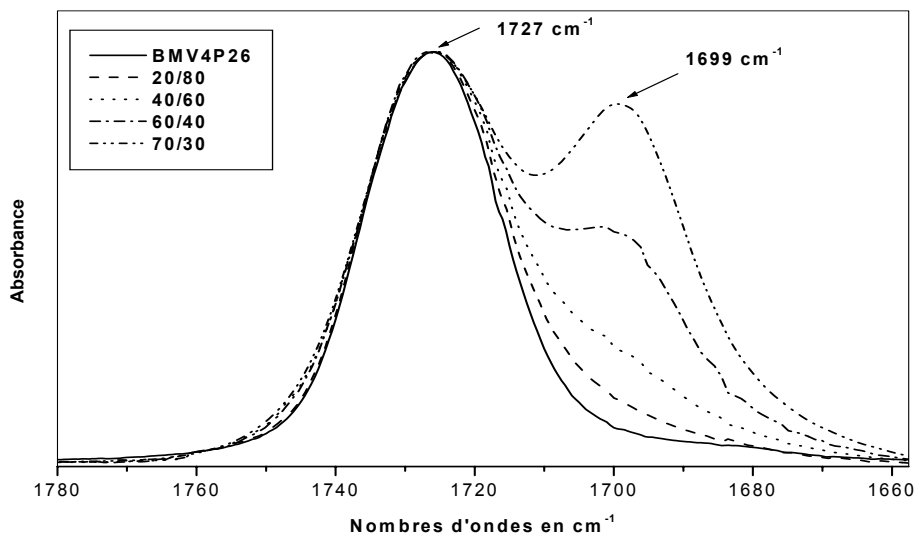


Figure (IV2-109): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système SAM29/BMV4P26 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .

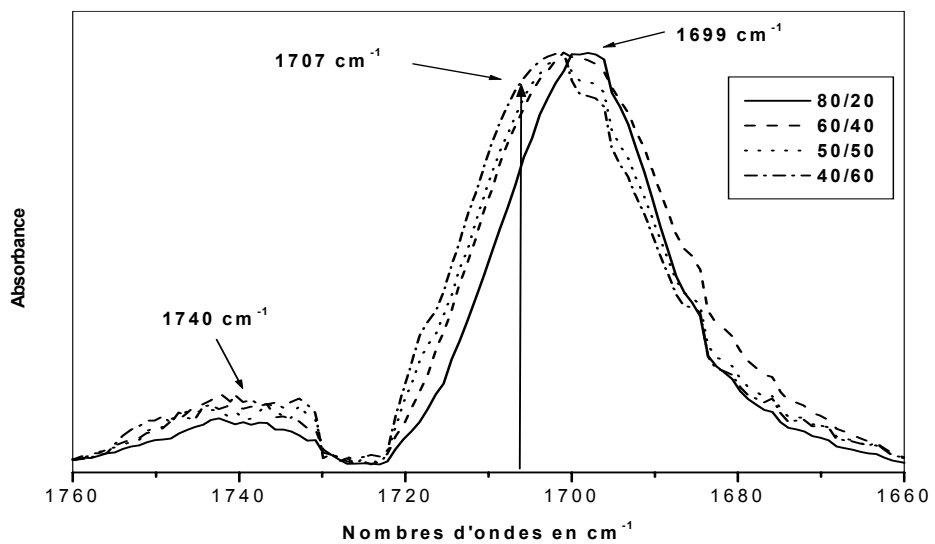


Figure (IV2-110): Spectres de soustraction du BMV4P26 de ceux des mélanges du système SAM24/BMV4P26 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .

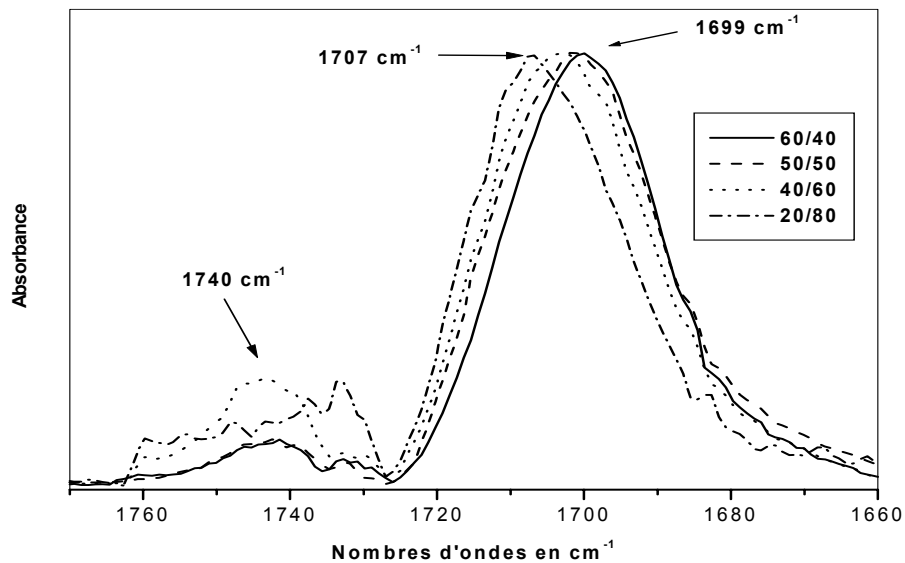


Figure (IV2-111): Spectres de soustraction du BMV4P26 de ceux des mélanges du système SAM29/BMV4P26 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .

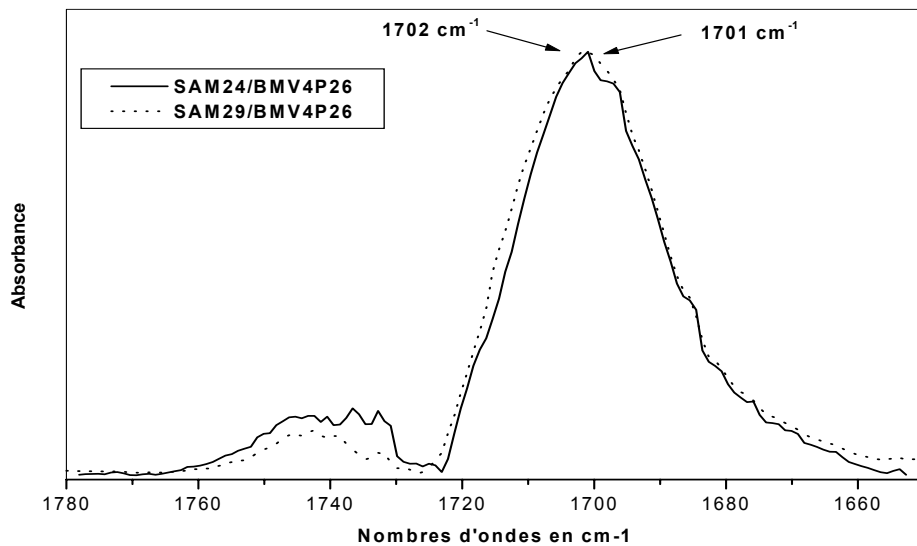


Figure (IV2-112): Spectres FTIR de soustraction du BMV4P26 des mélanges des systèmes SAM/BMV4P26 de rapports 50/50 dans le domaine 1780-1650 cm^{-1} .

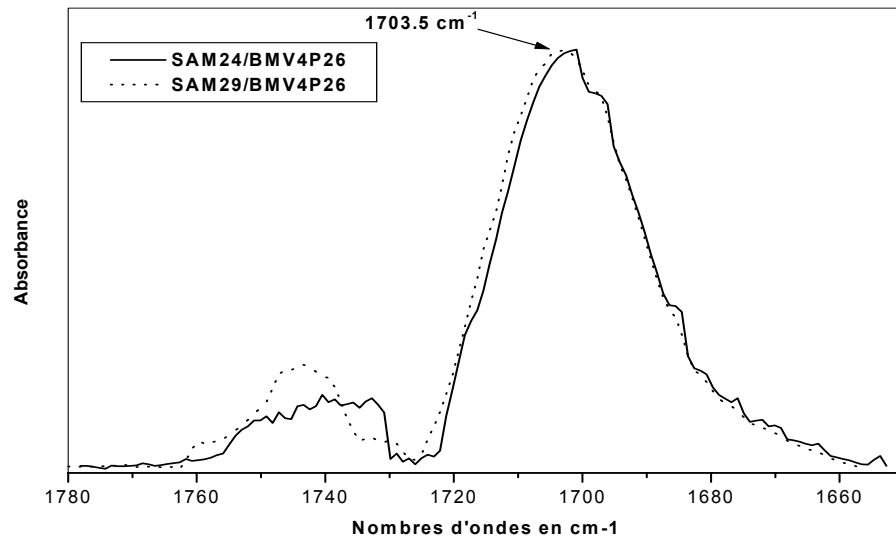


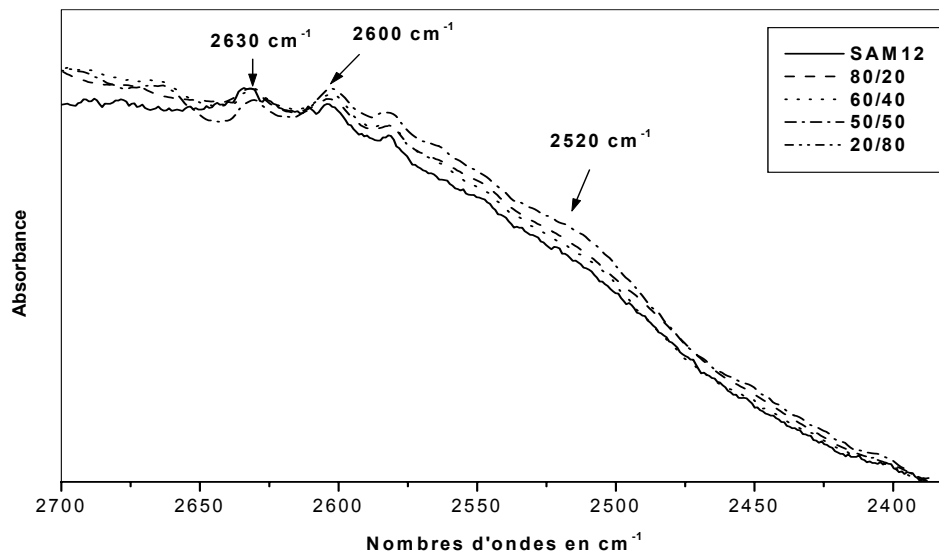
Figure (IV2-113): Spectres FTIR de soustraction du BMV4P26 des mélanges des systèmes SAM/BMV4P26 de rapports 40/60 dans le domaine 1780-1650 cm⁻¹.

IV-2-6-3- Domaine 2700-2100 cm⁻¹ :

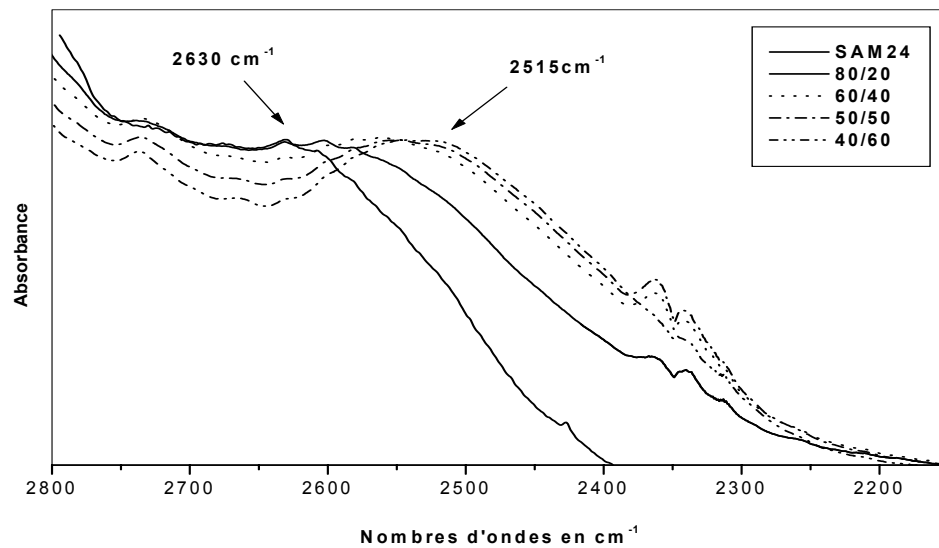
L'étude par la spectroscopie FTIR, dans le domaine des nombres d'ondes 2700-2200 cm⁻¹ a été effectuée sur des mélanges binaires à différentes compositions des systèmes SAM12/ BMV4P10, SAM22/ BMV4P10, SAM22/ BMV4P18, SAM24/ BMV4P26 et SAM29/ BMV4P26. Les résultats de cette étude seront présentés pour quelques systèmes à titre d'exemple, sous forme de spectres regroupés dans les figures (IV2-114 – IV2-116). Sur les spectres des copolymères acides purs SAM12, SAM24 et SAM29, on observe une bande plus intense aux alentours de 2630 cm⁻¹ qui correspond aux groupements acides dimériques. Cette bande se déplace vers les nombres d'ondes les plus faibles, au fur et à mesure qu'on leur rajoute les copolymères basiques BMV4P respectifs et apparaît sous forme d'une nouvelle bande plus intense aux environs de 2520 cm⁻¹ et 2515 cm⁻¹ respectivement dans les spectres des mélanges du système SAM12/BMV4P10 et dans ceux des mélanges des systèmes des copolymères SAM24 et SAM29 mélangés chacun au BMV4P26. Cette nouvelle bande est caractéristique des interactions spécifiques entre les groupements acide carboxylique et pyridine.

Après l'étude de l'effet de la variation de la composition sur les interactions spécifiques, nous considérons en premier lieu, la variation du taux d'acide tout en maintenant celui de la base constant. A titre d'exemple, les figures (IV2-120 et IV2-121) montrent les spectres FTIR des mélanges binaires respectivement aux rapports 40/60 et 50/50 des systèmes SAM24/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26. D'après les spectres observés dans les deux figures, nous constatons que la bande à 2518 cm⁻¹ apparaît dans les spectres des quatre mélanges mais que celle-ci est plus intense dans ceux des mélange du système SAM24/BMV4P26, c'est à dire le système possédant le taux d'acide le moins élevé.

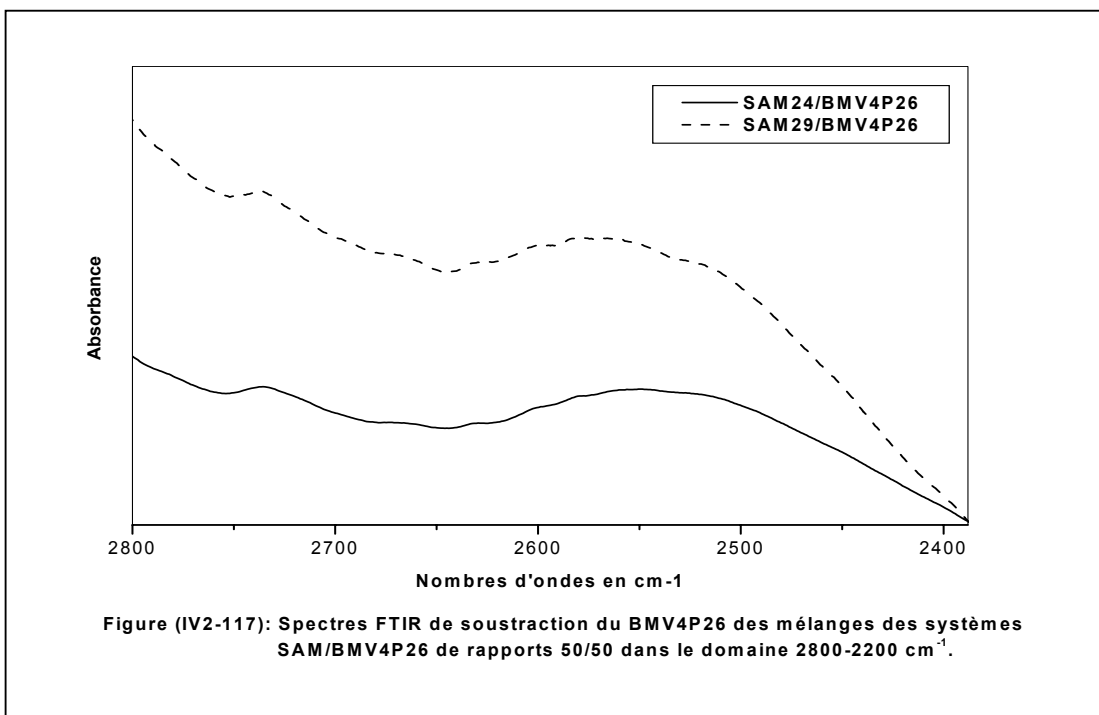
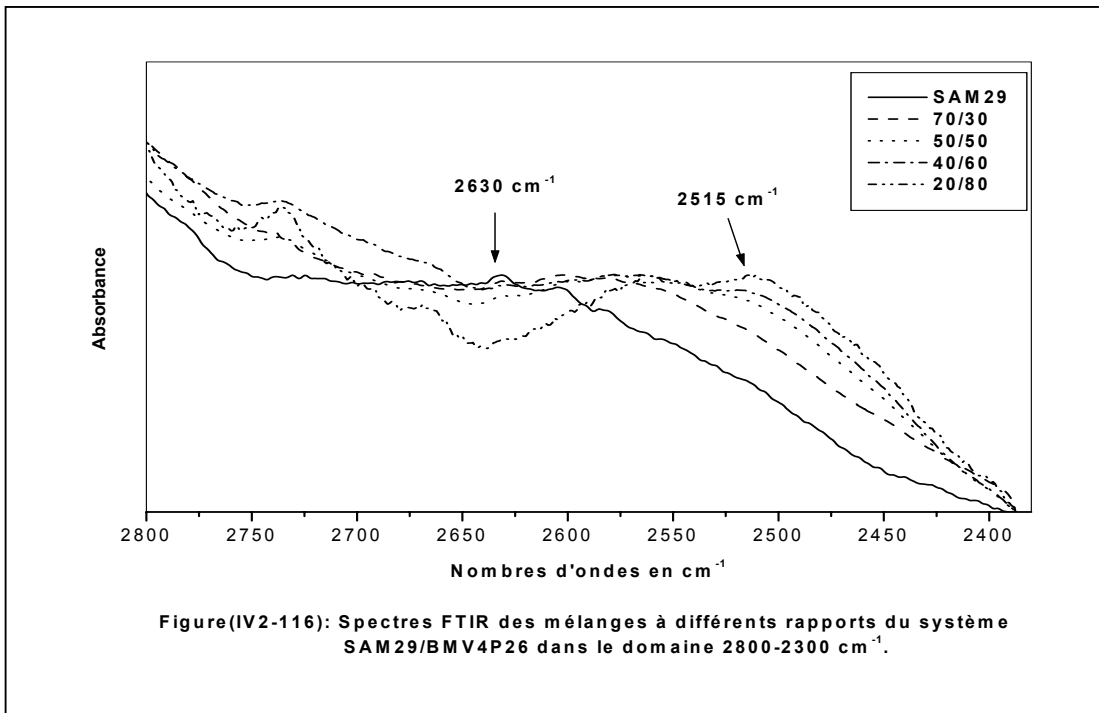
Après l'étude de l'effet du taux d'acide sur les interactions spécifiques, nous examinons l'effet du taux de pyridine en considérant les mélanges binaires de rapports 50/50 et 30/70 des systèmes SAM22/BMV4P10 et SAM22/ BMV4P18. Leurs spectres FTIR respectifs, figures (IV2-122 et IV2-123) montrent que la nouvelle bande caractéristique des interactions spécifiques apparaît à 2518 cm⁻¹ et 2517 cm⁻¹ respectivement dans les spectres des mélanges de rapports 50/50 et 30/70 et que celle-ci est plus intense lorsque le taux de la pyridine est élevé.

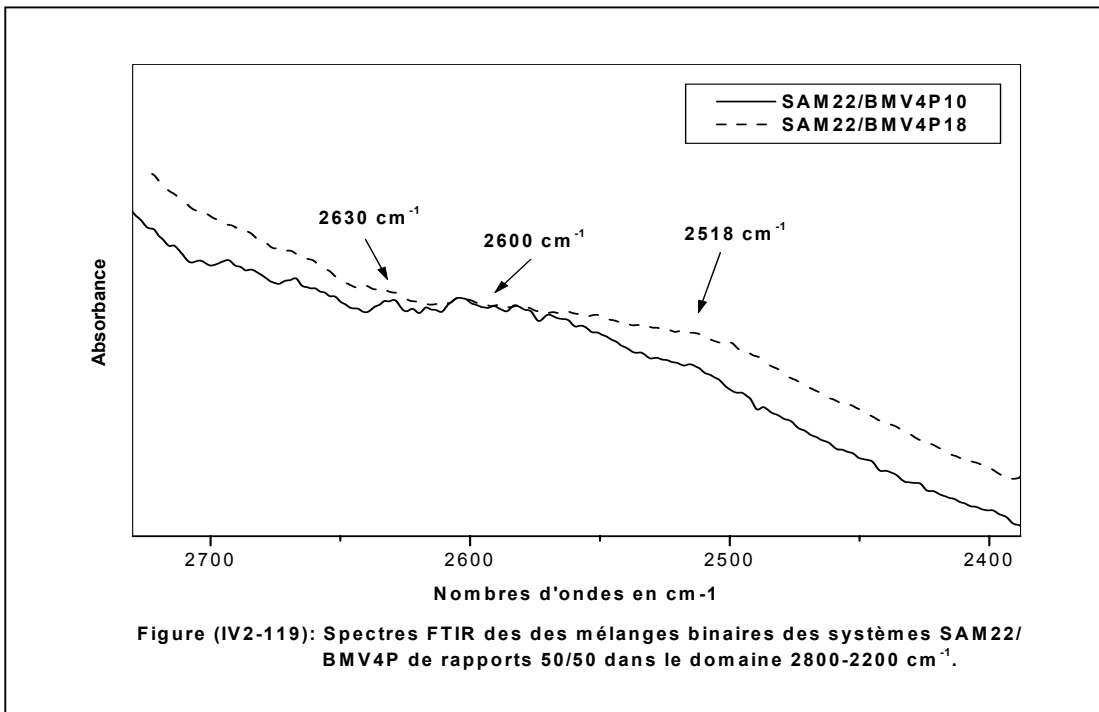
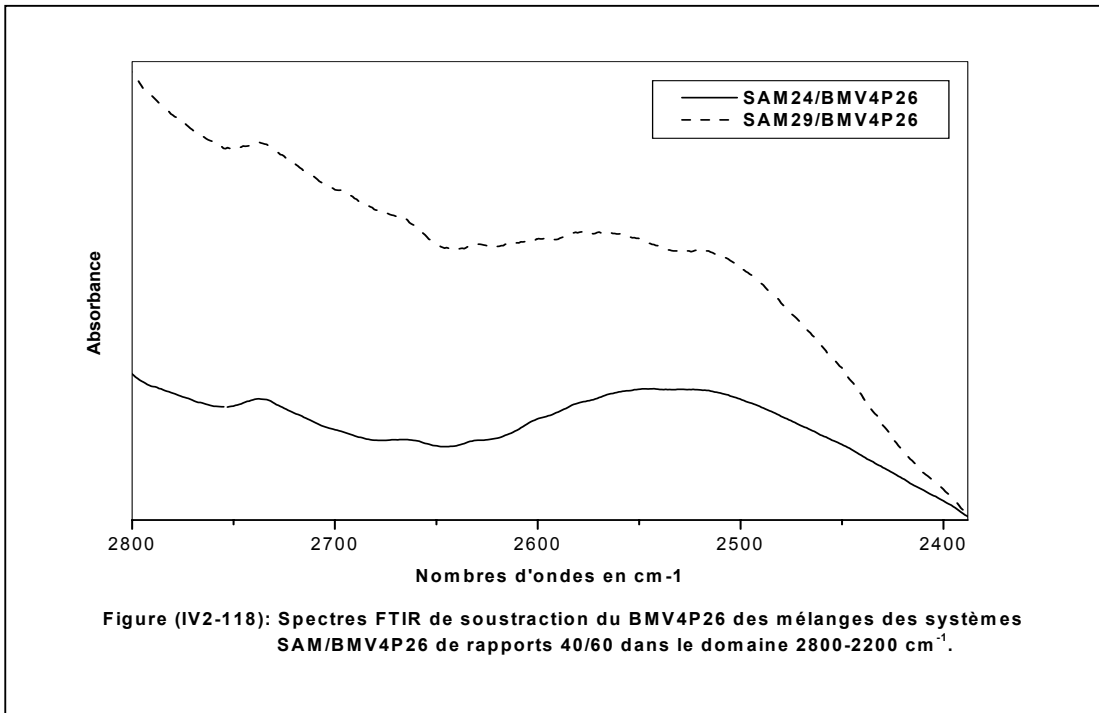


Figure(IV2-114): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système SAM12/BMV4P10 dans le domaine 2800-2100 cm^{-1}



Figure(IV2-115): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système SAM24/BMV4P26 dans le domaine 2800-2100 cm^{-1}





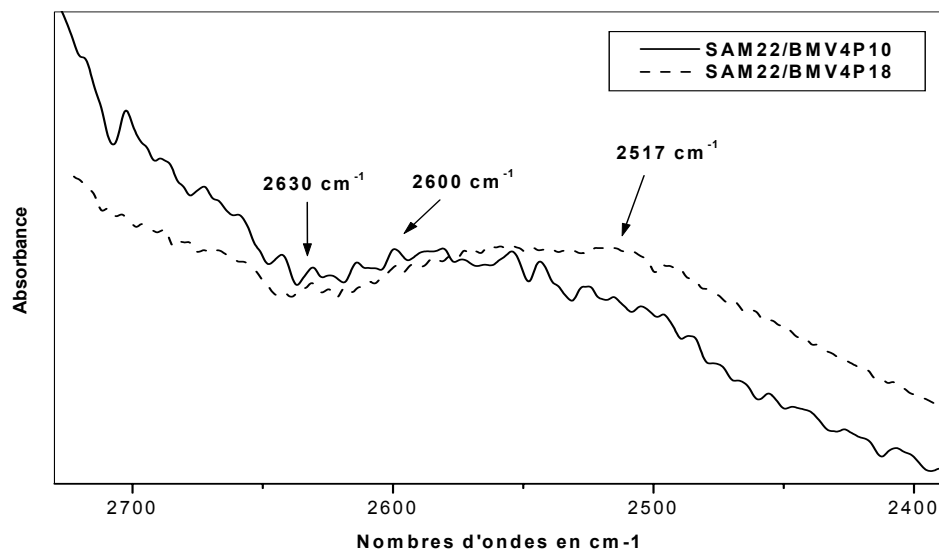


Figure (IV2-120): Spectres FTIR des des mélanges binaires des systèmes SAM22/BMV4P de rapports 30/70 dans le domaine 2800-2200 cm⁻¹.

IV-2-6-4- Domaine 3600-3100 cm⁻¹ :

IV-2-6-4-a- Etude des systèmes SAM/PBMA:

Avant de présenter et de commenter les résultats de l'étude des mélanges binaires SAM/PBMA, nous allons d'abord montrer les spectres FTIR des copolymères SAM12, SAM22, SAM24 et SAM29 purs regroupés dans la figure (IV2-124a). Le traitement préliminaire des ces spectres FTIR, nous permettra d'observer les différences survenues lors du mélange des copolymères SAM avec le polymère PBMA. En effet, les spectres des copolymères purs regroupés dans la figure (IV2-124a) ne présentent aucune bande large comprise entre 3300 cm⁻¹ et 3250 cm⁻¹ qui atteste d'une perturbation ou bien d'un affaiblissement des interactions d'autoassociations acide-acide (bande des dimères) dont la bande caractéristique est située aux environs de 3000 cm⁻¹ dans le cas du polyacide méthacrylique [50,114]. Les copolymères SAM5, SAM12, SAM22, SAM24 et SAM29 ont été mélangés au PBMA suivant le rapport 50/50 et analysés dans le domaine des nombres d'ondes 3600-3100 cm⁻¹. L'étude de tels mélanges, nous permettra de voir si le polymère ester PBMA développe avec les copolymères acides SAM des interactions acide-ester intermoléculaires comme cela a été observé dans les spectres FTIR des mélanges SAM/PEMA. En effet, pour rappel (paragraphe IV-2-1), le mélange des copolymères SAM5 et SAM22 respectivement avec le PEMA, a conduit à l'apparition sur les spectres des mélanges SAM5/PEMA et SAM22/PEMA d'une nouvelle bande large autour de 3300 cm⁻¹ caractéristique d'interactions acide-ester et d'une redistribution des interactions acide-acide correspondant aux groupements acides dimériques fragilisés. L'analyse des spectres FTIR des SAM/PBMA, montre clairement l'absence sur ces spectres d'une bande large située entre 3300 cm⁻¹ et 3250 cm⁻¹ caractéristique des interactions dimériques acide-acide fragilisées et acide-ester, comme on le peut constater sur la figure (IV2-124b). L'absence d'interactions acide-ester, peut-être attribuée essentiellement à la taille du groupement butyle du PBMA, qui crée un encombrement stérique en empêchant la formation de liens entre les carbonyles de l'ester et les hydrogènes des groupements carboxyliques. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DSC (paragraphe IV-1-1 et IV-1-3-1).

IV-2-6-4-b- Etude des systèmes SAM/BMV4P :

En l'absence d'interactions acide-ester au sein des mélanges binaires SAM/BMV4P, tout l'intérêt est accordé aux interactions acide-pyridine qui sont susceptibles de se former entre les groupements acide-pyridine. L'étude par spectroscopie FTIR des mélanges binaires à différents rapports des systèmes SAM12/BMV4P10, SAM24/BMV4P26 et SAM29/ BMV4P26, dans le domaine des nombres d'ondes $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, a conduit à l'obtention de spectres regroupées dans les figures (IV2-125 – IV2-127). D'après ces spectres, on constate que la bande des dimères qui est plus intense dans les copolymères SAM et située aux environs de 3160 cm^{-1} , diminue d'intensité avec l'augmentation de la fraction en poids des copolymères BMV4P, suivi par l'élargissement des spectres autour de 3290 cm^{-1} . Cet élargissement est attribuée a une redistribution des interactions acide-acide donnant lieu à des groupements acides dimériques perturbées et fragilisées. Cet élargissement traduit l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide-pyridine dont la bande se trouve être en recouvrement avec celle des groupements acide-acide fragilisés.

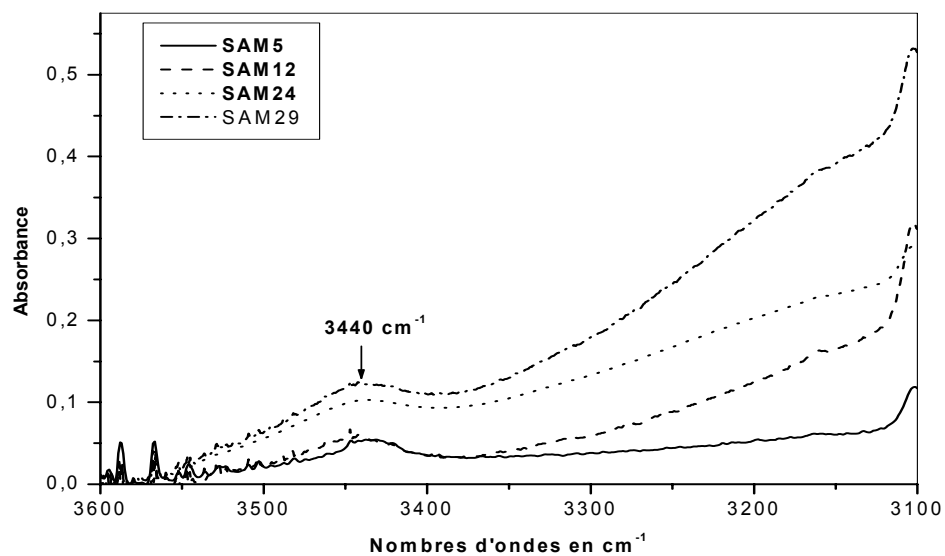


Figure (IV2-124a): Spectres FTIR des copolymères SAM dans le domaine 3600-3100 cm^{-1}

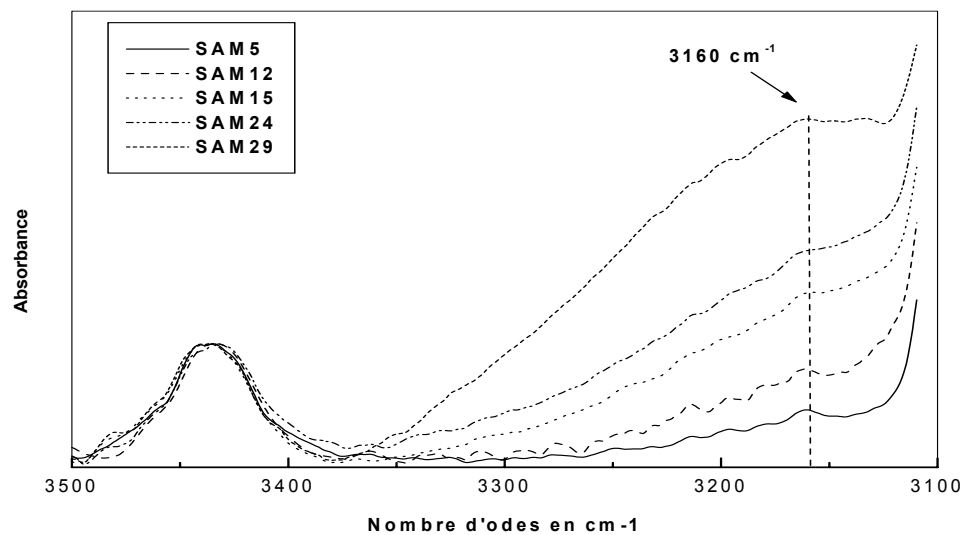
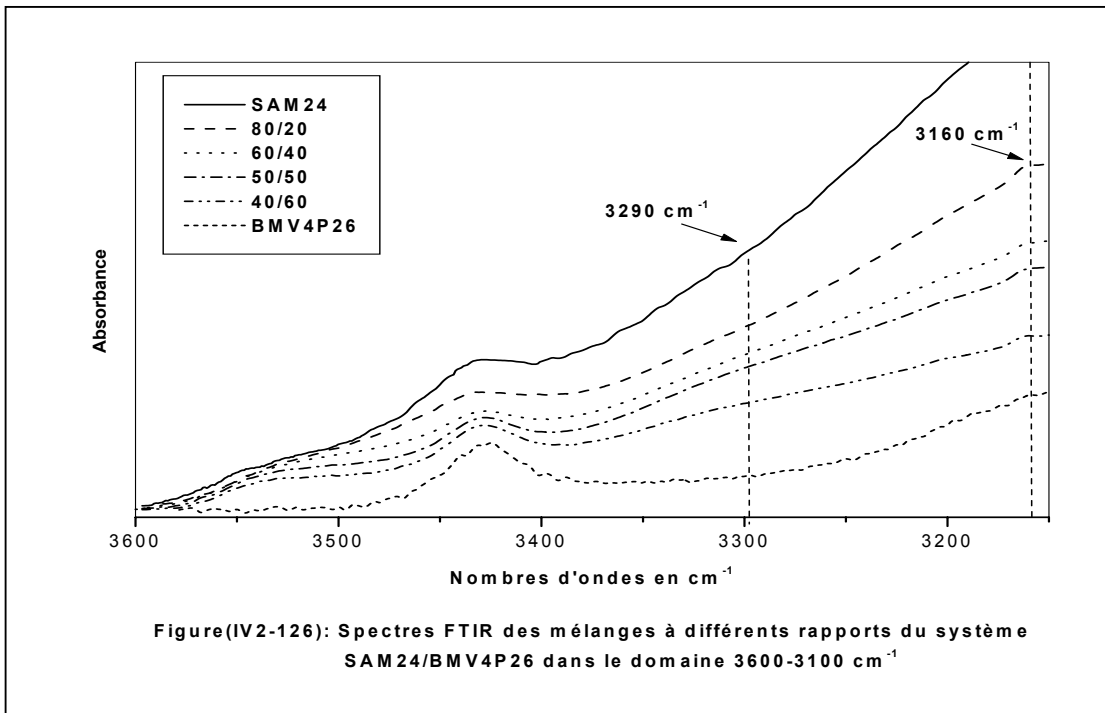
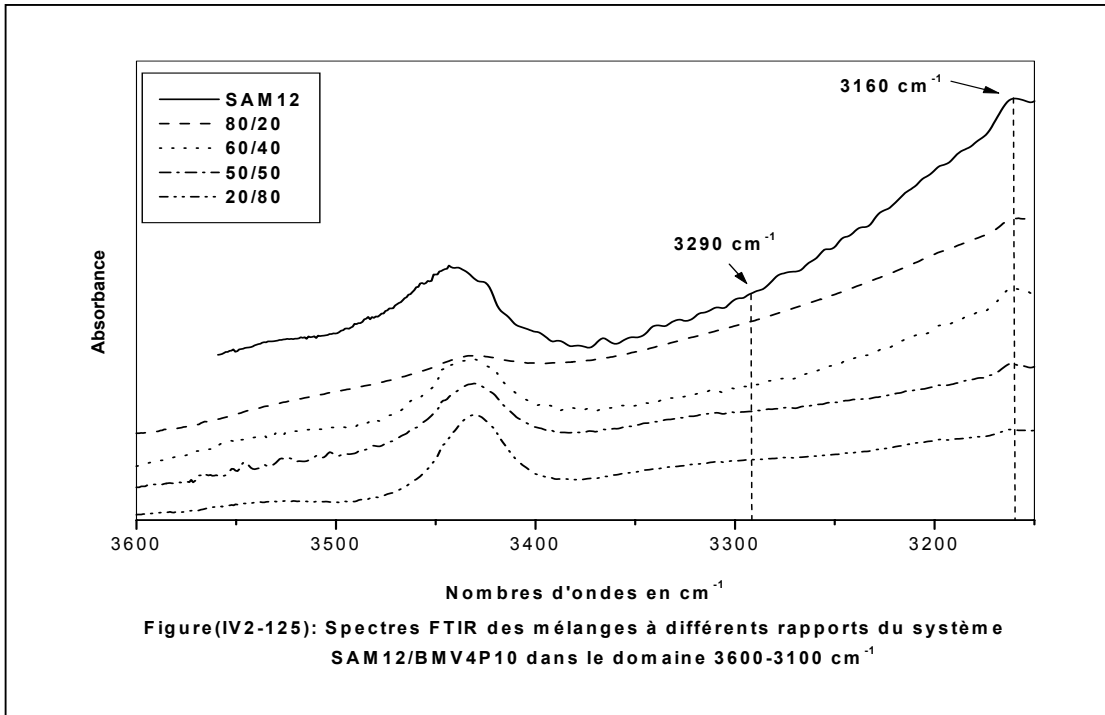
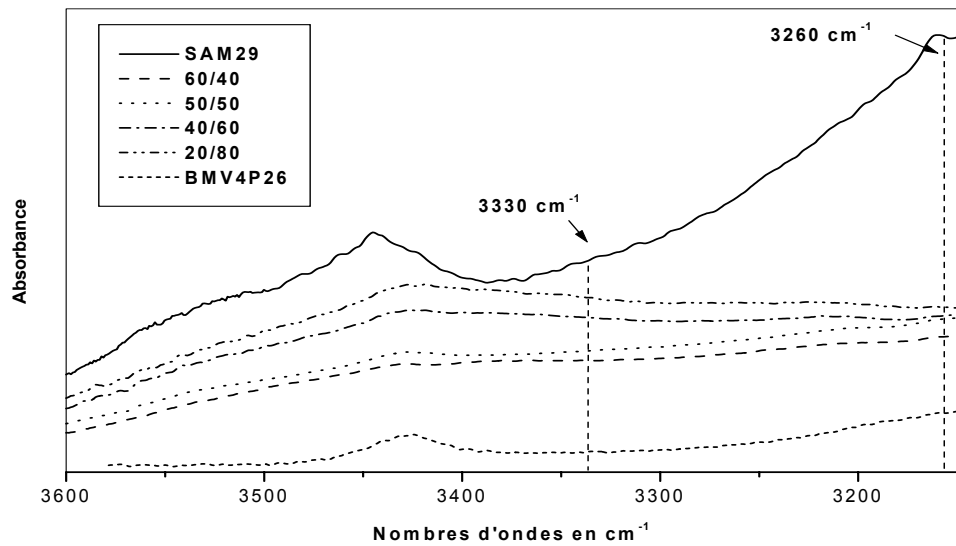


Figure (IV2-124b): Spectres FTIR du PBMA et de ses mélanges avec les SAM de rapport 50/50 dans le domaine 3500-3100 cm^{-1} .





Figure(IV2-127): Spectres FTIR des mélanges à différents rapports du système SAM29/BMV4P26 dans le domaine 3600-3100 cm⁻¹

IV-2-7- Système PaMSAM51/BMV4P26:

L'étude par spectroscopie FTIR des mélanges binaires du système PaMSAM51/BMV4P26 est menée dans les mêmes conditions et mêmes domaines de nombres d'ondes que les systèmes analogues, à savoir les mélanges binaires SAM/BMV4P. Les structures des chaînes polymériques et celles des groupements spécifiques sont similaires. Nous rappelons que les domaines des nombres d'ondes d'intérêt sont ceux de la pyridine ($1620-1570\text{ cm}^{-1}$), des carbonyles ($1800-1670\text{ cm}^{-1}$) et des hydroxyles ($3600-2200\text{ cm}^{-1}$).

IV-2-7-1- Domaine $1620-1570\text{ cm}^{-1}$:

Les mélanges binaires PaMSAM51/BMV4P26 de rapports (100/0, 74/26, 50/50, 25/75 et 0/100) sont analysés par spectroscopie FTIR dans le domaine d'absorption de la pyridine. Les spectres FTIR résultants sont regroupés dans la figure (IV2-128). La mise en évidence du pic relatif aux interactions spécifiques susceptibles de se développer entre l'acide carboxylique et le vinyl-4-pyridine serait difficilement observable peut-être confirmée soit par un déplacement du maximum d'absorption de la principale bande du mélange vers les nombres d'ondes élevés et un épaulement situé à 1606 cm^{-1} , ceci en présence de fortes interactions spécifiques, soit par un déplacement du même maximum d'absorption et un élargissement de la principale bande en présence d'interactions spécifiques moins fortes. L'observation des spectres obtenus à cet effet, montrent qu'au fur et à mesure que l'on ajoute du PaMSAM51 au BMV4P26, un déplacement du maximum d'absorption de la principale bande vers les nombres d'ondes élevés a lieu, suivi d'une apparition d'un épaulement situé aux alentours de 1606 cm^{-1} . Ceci traduit la présence de fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements spécifiques acide-pyridine au sein des chaînes polymériques de nature différentes.

IV-2-7-2- Domaine $1800-1670\text{ cm}^{-1}$:

Dans ce domaine de nombres d'ondes propre aux différents carbonyles, le constat que l'on peut faire en visualisant les spectres obtenus et regroupés dans la figure (IV2-129) est la diminution de l'intensité de la bande des acides dimériques située à 1699 cm^{-1} avec l'ajout progressif du copolymère BMV4P26 au PaMSAM51. Suivi d'un rétrécissement de la seconde bande située à 1728 cm^{-1} . La diminution de

la bande des acides dimériques peut traduire la formation d'interactions spécifiques entre les groupements acide-pyridine dont le pic caractéristique ne peut pas être visible, à cause du recouvrement des différents groupements carbonyles. La présence de ce pic peut-être confirmé par la méthode de soustraction du spectre de PBMA de ceux des mélanges P α MSAM51/BMV4P26.

IV-2-7-3- Domaine 3600-2200 cm⁻¹ :

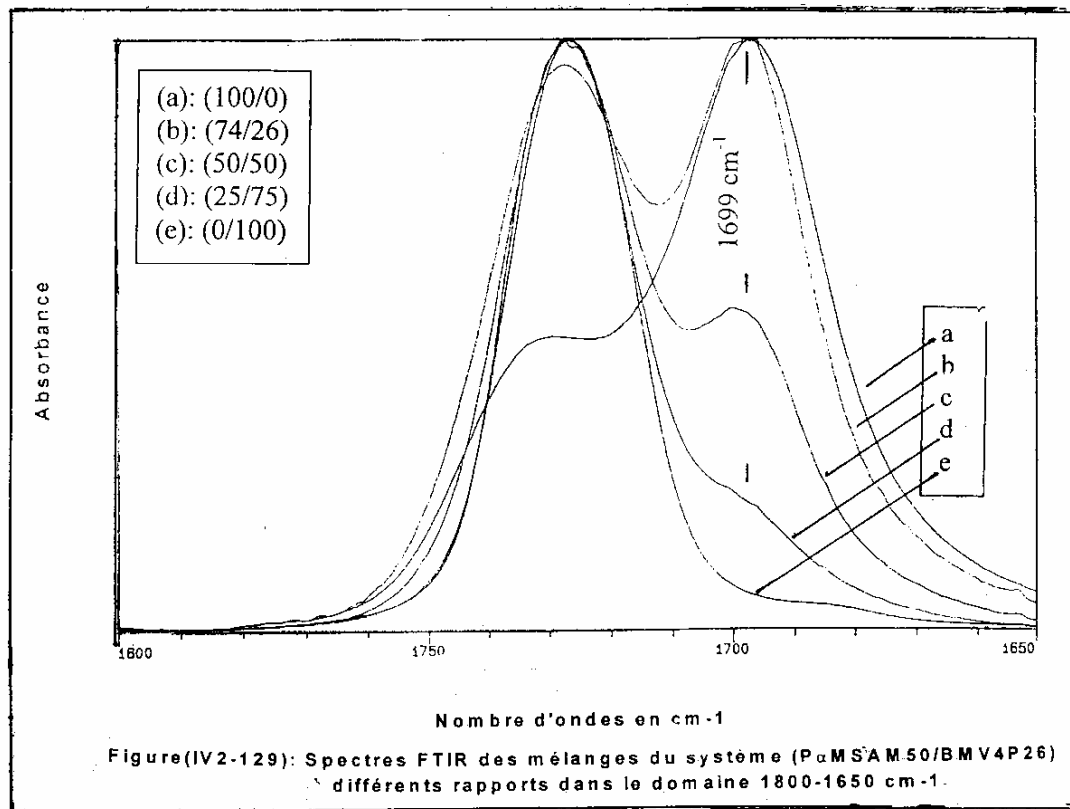
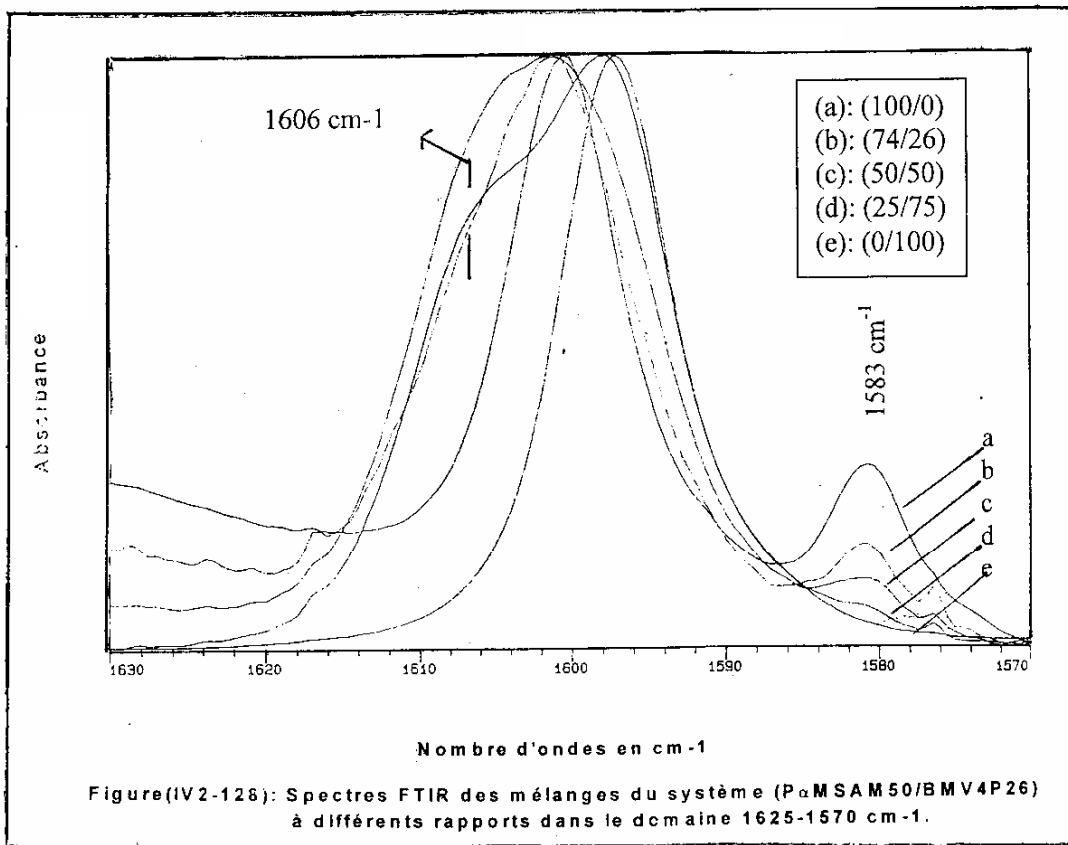
Dans ce domaine, en analysant les spectres FTIR du P α MSAM51 pur et de ses mélanges binaires avec le BMV4P26 à différents rapports figure (IV2-130), on relève les remarques suivantes en considérant deux sous domaines situés entre 3600-3100 cm⁻¹ et 2700-2200 cm⁻¹ :

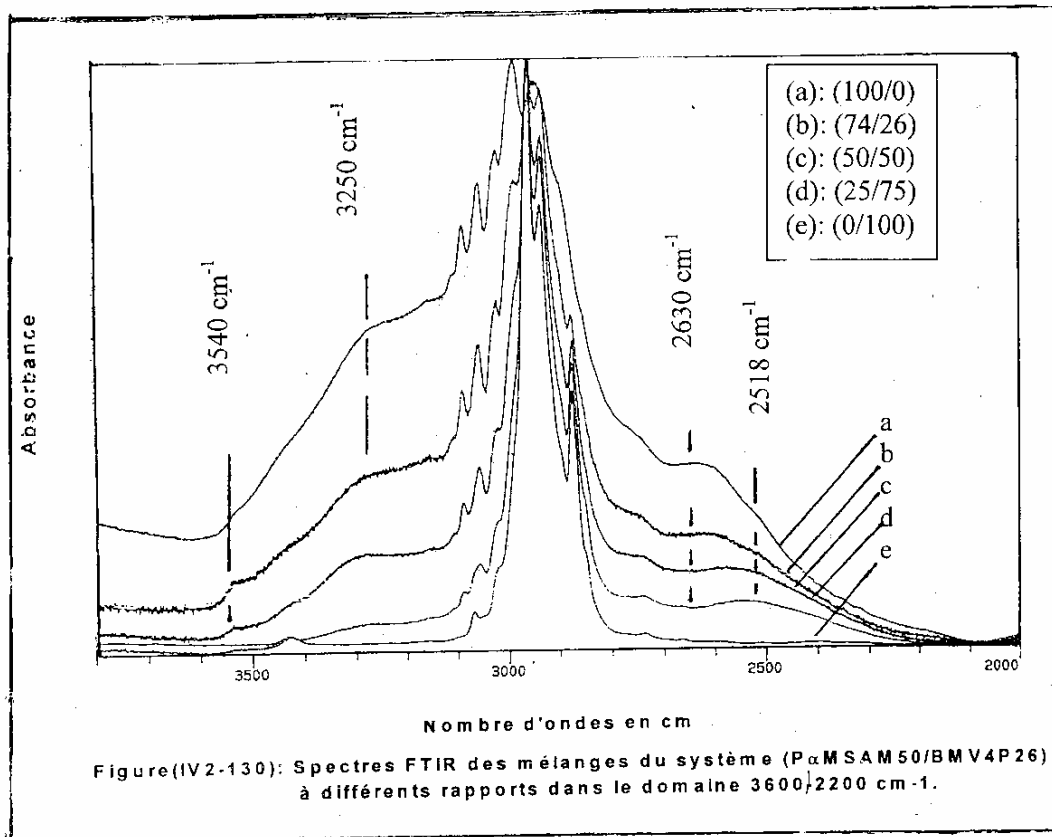
IV-2-7-3- a- Domaine 3600-3100 cm⁻¹ :

Le spectre FTIR du P α MSAM51 pur, présente une bande située à 3250 cm⁻¹ caractéristique des interactions dimériques acide-acide comme le montre la figure (IV2-130). Au fur et mesure qu'on lui ajoute le BMV4P26, on constate que cette bande se déplace vers les nombres d'ondes élevés à 3300 cm⁻¹ tout en s'élargissant. Ce déplacement et cet élargissement de la bande initiale du P α MSAM51 pur, sont attribués à la formations d'interactions spécifiques acide-pyridine qui ont fragilisé les interactions dimériques acide-acide en adoptant par la suite une nouvelle redistribution lors de l'introduction du BMV4P26.

IV-2-7-3- b- Domaine 2700-2200 cm⁻¹ :

Sur le même spectre FTIR du P α MSAM5, on peut observer l'atténuation de la bande des dimères située à 2630 cm⁻¹ lorsque l'on ajout progressivement le BMV4P26 au P α MSAM51. Cette diminution d'intensité est suivi par l'apparition d'une nouvelle bande à 2518 cm⁻¹ caractéristique des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acide-pyridine à partir de la rupture des autoassociations dimériques.





Figure(IV2-130): Spectres FTIR des mélanges du système (P α SAM50/BMV4P26) à différents rapports dans le domaine 3600/2200 cm⁻¹.

IV-2-8- Etude de la stabilité des interactions spécifiques en fonction de la Température:

L'étude de la stabilité des interactions spécifiques en fonction de la température a été menée sur les mélanges binaires des systèmes BMAM18/BMV4P18 et SAM12/SV4P15 respectivement de rapport (50/50) et (75/25). Pour chaque système, il existe un domaine de nombre d'ondes où l'étude par FTIR sera facile à mener. Le domaine compris entre 1650 et 1550 cm^{-1} caractéristique des bandes de pyridine libre et liée et de styrène, s'avère idéal pour l'étude du mélange BMAM18/BMV4P18, puisque dans la structure de ses copolymères on note l'absence de styrène, donc l'absence de recouvrement. Par contre, celui compris entre 1800 et 1660 cm^{-1} caractéristique des bandes de carbonyles de l'acide et de l'ester, nous permet d'étudier sans difficultés le mélange SAM12/SV4P15, pour cause d'absence de carbonyles d'ester, donc absence aussi de recouvrement.

Malgré, les difficultés énumérées ci-dessus qui risquent de compliquer l'étude des interactions spécifiques par FTIR en fonction de la température de nos deux mélanges, nous allons quand même présenter pour chaque mélange les résultats obtenus dans les domaines de nombres d'ondes différents.

IV-2-8-1- Système BMAM18/BMV4P18:

Domaine 1630-1575 cm^{-1} :

L'étude des interactions spécifiques en fonction de la température entre 80° C et 160° C, a été menée sur le mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) dans le domaine d'absorption de la pyridine. Nous rappelons que les deux copolymères utilisés pour cette étude en fonction de la température, possèdent leurs températures de transition vitreuses T_g inférieures à 80°C. En effet, la T_g du BMAM vaut 78°C et celle du BMV4P est égale à 43°C. Les spectres FTIR correspondants obtenus sont regroupés dans la figure (IV2-131). Le dépouillement de ces derniers, montre qu'avec l'augmentation de la température, l'intensité de la bande propre aux interactions spécifiques développées entre les groupements acide-pyridine et représentées par la pyridine associée diminue. Toutefois, ces interactions restent assez stables puisque la bande les représentant à 1606 cm^{-1} reste apparente même à 160° C.

Domaine 1780-1660 cm⁻¹:

L'autre domaine d'intérêt dans l'étude de stabilité des interactions spécifiques est celui des groupements carbonyles puisque la bande les caractérisant apparaît sous forme de groupements carbonyles libérés d'acide carboxyliques liés à la pyridine. La figure (IV2-132) représente les spectres FTIR du mélange BMAM18/ BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température. La méthode de soustraction du spectre du PBMA de ceux du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température, met en évidence les différentes bandes de groupements carbonyles dans ce domaine, y compris celle relative aux interactions spécifiques acide-pyridine comme nous le constatons sur la figure (IV2-133). En effet, en plus des bandes des carbonyles d'acides dimériques et monomériques qui apparaissent respectivement à 1699 cm⁻¹ et 1740 cm⁻¹, nous observons celle des groupements carbonyles libérés d'acide carboxylique liés à ceux de la pyridine située à 1716 cm⁻¹, formant ainsi les interactions spécifiques acide-pyridine de type liaisons hydrogène.

L'augmentation de la température de 80° C à 160° C a provoqué la diminution de l'intensité de la bande des groupements libérés (interactions spécifiques) c'est à dire la rupture des liaisons hydrogène et l'augmentation de l'intensité de la bande des groupements carbonyles monomériques. On peut conclure que même à la température de 160°C, les liaisons d'hydrogène formées ont gardé une certaine stabilité.

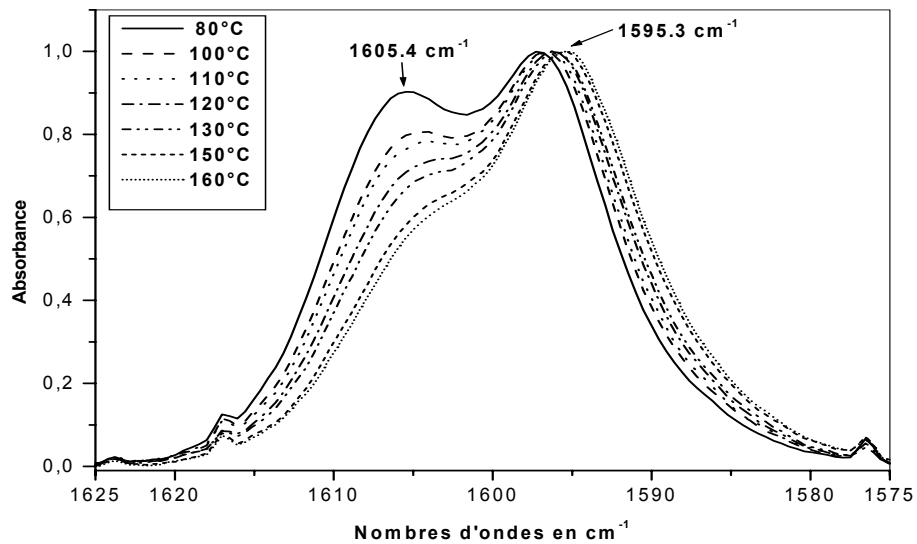
Domaine 2700-2200 cm⁻¹:

Poursuivant l'étude de stabilité des interactions spécifiques en fonction de la température du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50), ce domaine de nombres d'ondes caractéristique des groupements acides dimériques peut nous révéler les variations d'intensité et de largeur que risque subir la bande des dimères située aux environs de 2630 cm⁻¹ et l'apparition éventuelle d'une nouvelle bande localisée à 2520 cm⁻¹ caractéristique des inetractions spécifiques. Pour cela, la figure (IV2-134) représente les spectres FTIR du mélange ci-dessus aux températures de 80° C, 100° C, 130° C et 160° C. En effet, ces spectres montrent l'existence d'une bande à 2520 cm⁻¹ relative aux interactions spécifiques acide-pyridine plus intense à la température de

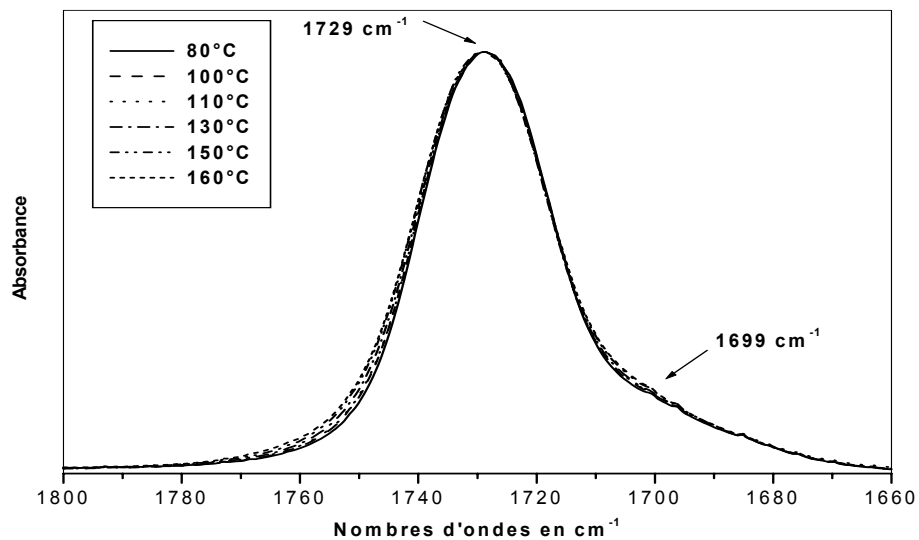
80° C. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le domaine des nombres d'ondes compris entre 1800 et 1660 cm^{-1} .

Domaine 3600-3100 cm^{-1} :

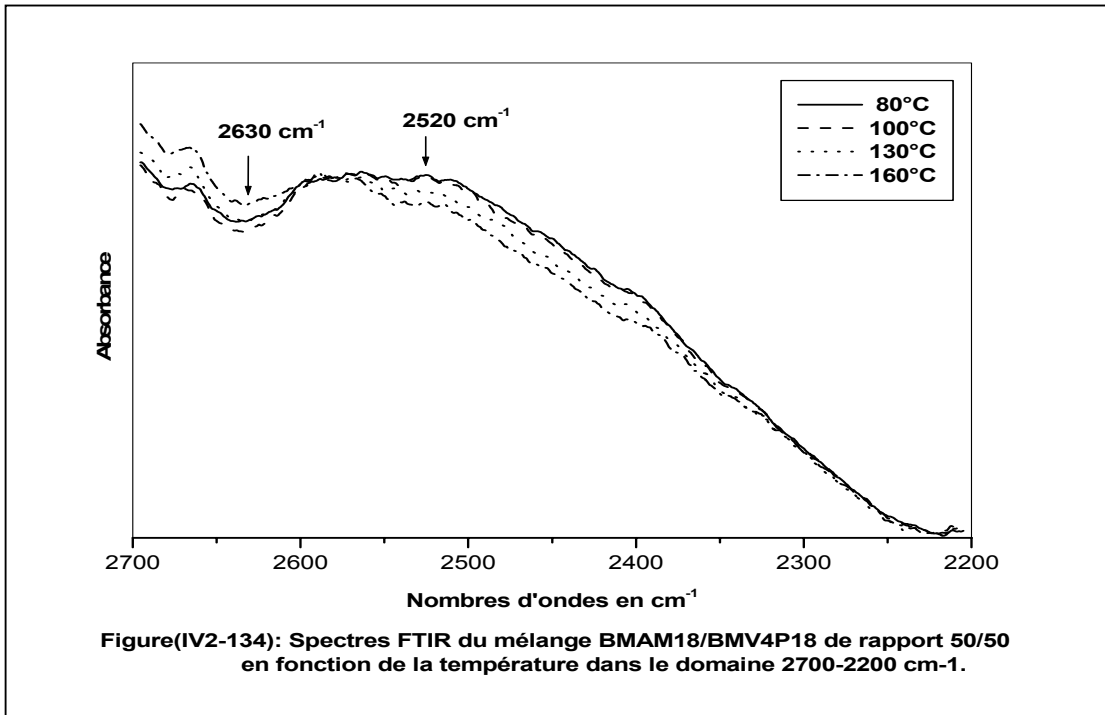
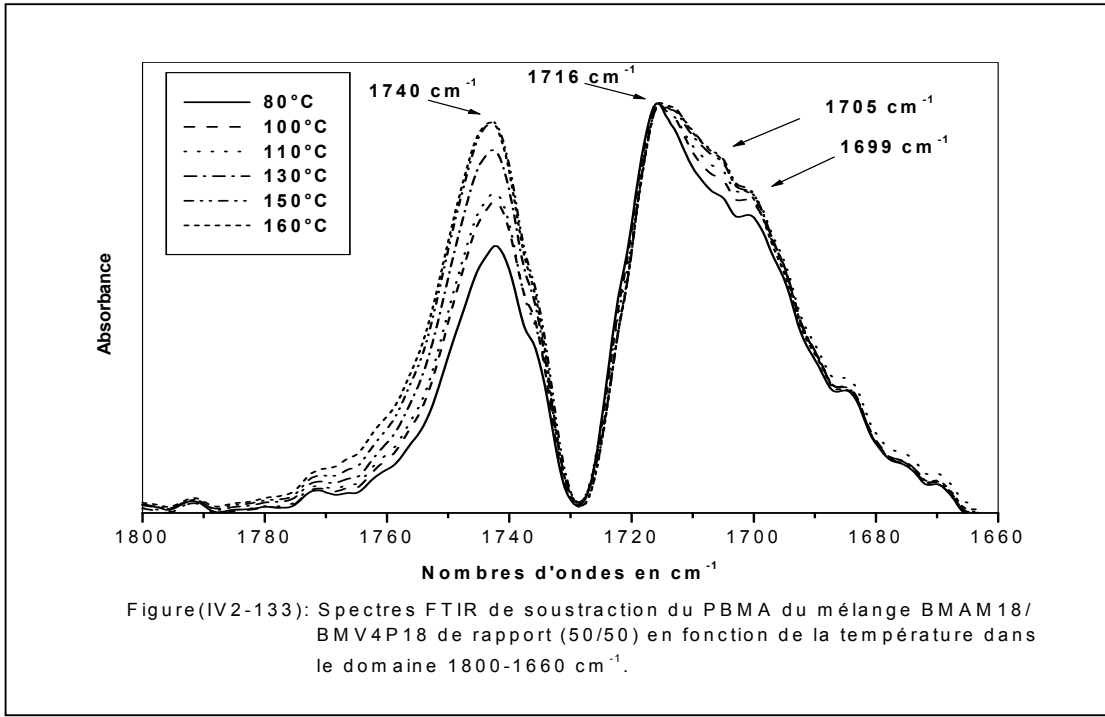
Le spectre FTIR du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) enregistré à la température de 80° C, présente une première bande à 3167 cm^{-1} attribués aux interactions d'autoassociations acide-acide, une seconde bande plus intense et large à 3260 cm^{-1} attribuée à trois types d'interactions qui sont les interactions d'autoassociations acide-acide perturbées ou fragilisées, acide-pyridine et acide-ester et un pic à 3430 cm^{-1} qui représente l'over-tone du groupement carbonyle libre de l'ester comme on peut le constater sur la figure(IV2-135). Au fur et à mesure que la température augmente, on constate la diminution de l'intensité de la bande à 3167 cm^{-1} , un déplacement de la bande à 3260 cm^{-1} vers les nombres d'ondes élevés ainsi que l'apparition d'un nouveau pic à 3540 cm^{-1} que nous avons respectivement attribué à la rupture des interactions dimériques acide-acide, à leur fragilisation et perturbation et enfin aux groupements acides monomériques.

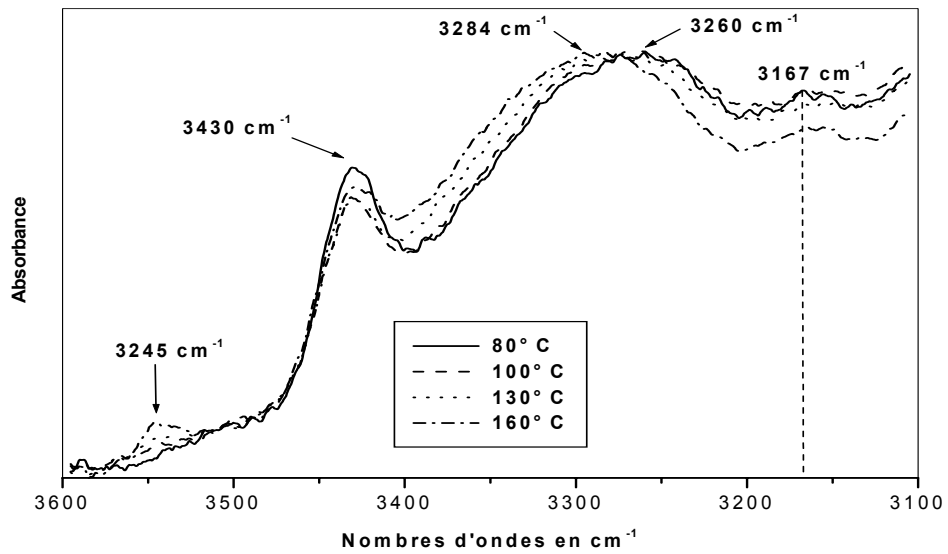


Figure(IV2-131): Spectres FTIR du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport 50/50 en fonction de la température dans le domaine 1620-1575 cm^{-1} .



Figure(IV2-132): Spectres FTIR du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) en fonction de la température dans le domaine 1800-1660 cm^{-1} .





Figure(IV2-135): Spectres FTIR du mélange BMAM18/BMV4P18 de rapport 50/50 en fonction de la température dans le domaine 3600-3100 cm⁻¹.

IV-2-8-b- Système SAM12/SV4P15:

Domaine 1630-1575 cm⁻¹:

Les spectres FTIR du mélange SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) en fonction de la température, dans le domaine compris entre 25°C et 145° C, sont regroupés dans la figure(IV2-136). D'après ces spectres nous constatons un déplacement du maximum d'absorption de la principale bande du mélange vers les nombres d'ondes les plus bas avec l'augmentation de la température. Ce déplacement du maximum d'absorption vers les nombres d'ondes les plus bas est une indication de la rupture des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acide-pyridine. Nous remarquons aussi que ces interactions subsistent même à une température de 145° C. Pour mieux suivre l'évolution des bandes de pyridine libre et associée en fonction de la température, la méthode de soustraction du spectre du PS de ceux du mélange est très indiquée pour cela et les spectres obtenus sont rassemblés dans la figure(IV2-137). L'analyse de ces derniers montre bien la diminution de l'intensité de la bande de la pyridine associée située à 1607 cm⁻¹ avec l'augmentation de la température pendant que celle de la bande de la pyridine libre augmente.

Domaine 1800-1660 cm⁻¹:

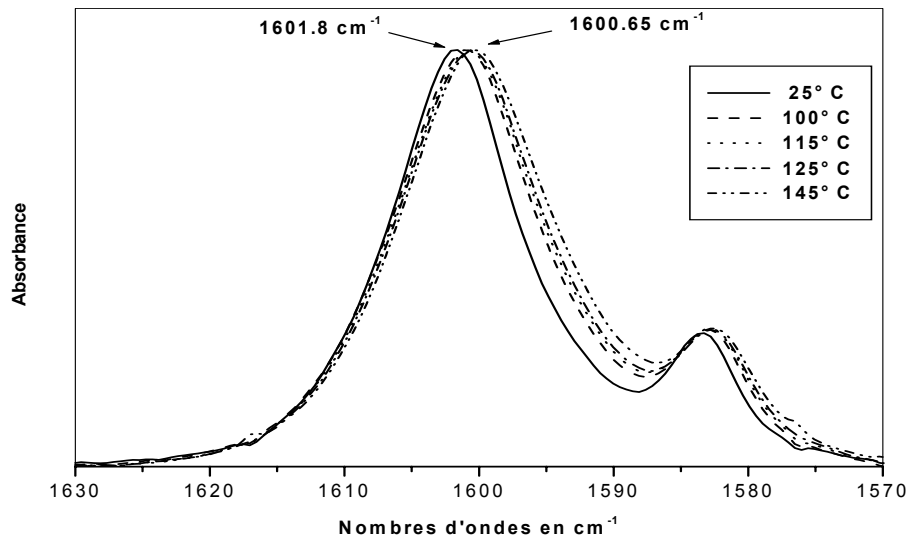
L'étude de l'évolution du spectre FTIR du mélange SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) enregistré à partir de 25° C jusqu'à la température de 175°C a été menée dans le domaine des nombres d'ondes des groupements carbonyles d'acide carboxylique. Plusieurs enregistrements à des températures préalablement établies ont été effectués, donnant lieu à des spectres différents qui sont rassemblés dans la figure(IV2-138).

L'observation de ces spectres, montre un déplacement de la bande des dimériques vers les nombres d'ondes élevés lorsque la température augmente. L'augmentation de la température provoque une fragilisation et une redistribution des interactions acides dimériques ainsi que leur diminution par la rupture au profit des groupements acides monomériques puisque la bande relative à ces derniers s'est intensifiée. Comme la bande propre aux groupements acides carbonylés libérés représentant les interactions spécifiques acide-pyridine est en recouvrement avec les autres bandes, l'observation de son évolution est très difficile.

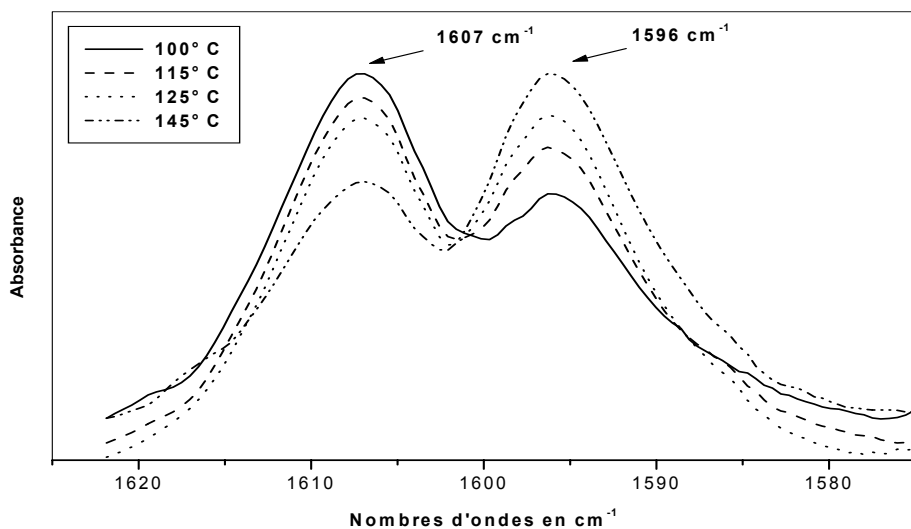
Domaine 3600-2200 cm⁻¹:

L'étude de l'évolution du spectre FTIR du mélange SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) enregistré à partir de 25°C jusqu'à la température de 175°C a été menée dans le domaine des nombres d'ondes des groupements acides dimériques et monomériques. Plusieurs spectres correspondants à différentes des températures ont été enregistrés et sont regroupés dans la Figure (IV2-139).

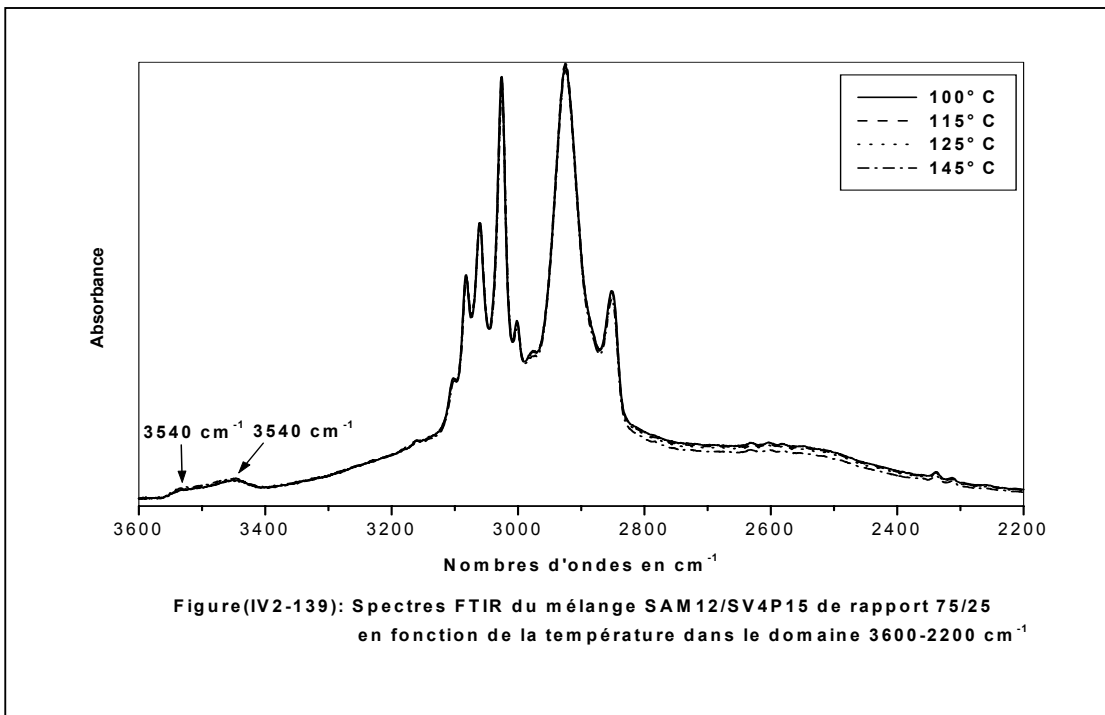
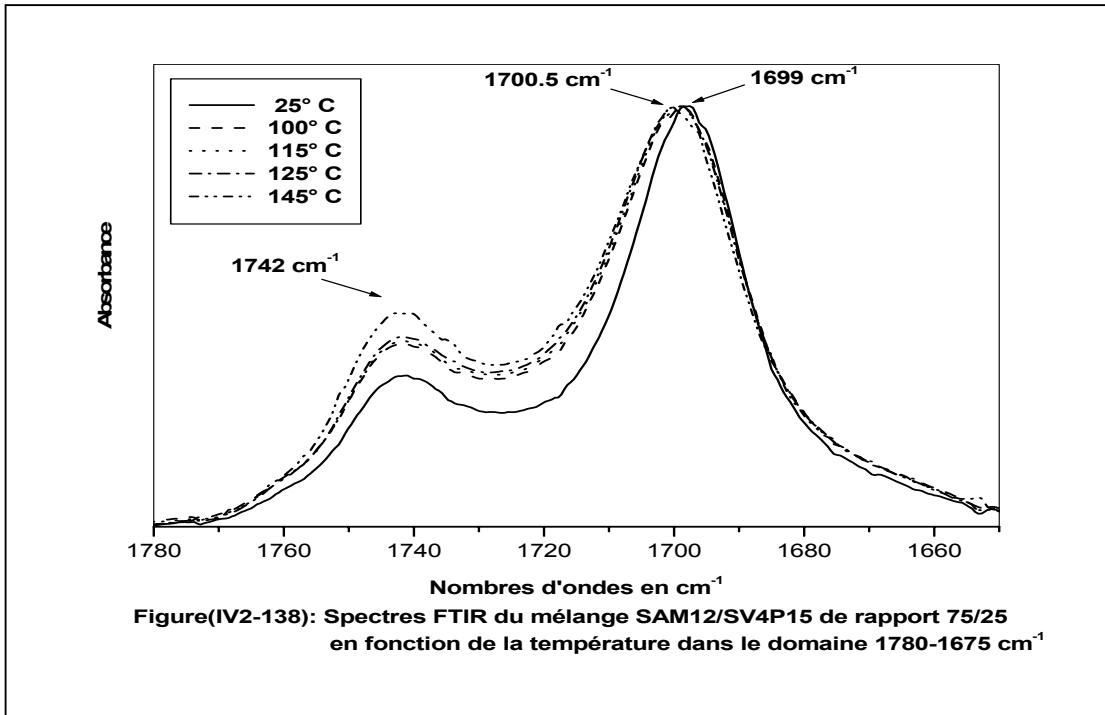
L'observation de ces spectres, montre la diminution de l'intensité de la bande des dimères située à 2630 cm⁻¹ et une augmentation de l'intensité de la bande des groupements acides monomériques localisée à 3540 cm⁻¹. Donc l'augmentation de la température a rompu les autoassociations dimériques et a favorisé la formation de groupements acides monomériques. Concernant les interactions spécifiques acide-pyridine, l'observation de l'évolution de leur bande est très difficile du fait du recouvrement entre les différentes bandes apparaissant dans ce domaine des nombres d'ondes.



Figure(IV2-136): Spectres FTIR du mélange SAM12/SV4P15 de rapport 75/25 en fonction de la température dans le domaine 1620-1575 cm⁻¹.



Figure(IV2-136): Spectres FTIR de soustraction du PS des spectres du mélange SAM12/SV4P15 de rapport 75/25 en fonction de la température dans le domaine 1620-1575 cm⁻¹.



IV-3- Etude des interactions spécifiques par viscosimétrie :

La technique de viscosimétrie reste l'une des méthodes les plus simples et moins coûteuses utilisée pour l'obtention d'informations sur les interactions polymère-polymère nécessaires dans la prédiction de la miscibilité des mélanges binaires de polymères et/ou copolymères. Cependant, le rôle joué par le solvant dans leur miscibilité est primordial, puisque la force de l'interaction développée avec l'un d'eux peut affecter sensiblement celle-ci en affaiblissant l'interaction polymère-polymère à l'origine de la miscibilité. Ainsi, l'utilisation de solvants possédant une affinité d'échange de proton avec l'un des polymères et/ou copolymères du mélange et de solvants ne possédant cette affinité, ne peut que nous éclairer sur la façon avec laquelle le solvant influe sur les interactions spécifiques des mélanges de polymères donc sur leur miscibilité. En plus, nous avons tenu compte dans cette étude de la nature des chaînes polymériques, qui elles aussi influent sur les différentes interactions pouvant survenir au cours d'un mélange. Les différents systèmes utilisés sont les SAM/SV4P6 et BMAM/BMV4P10 respectivement à base de chaînes polymériques rigides et flexibles.

IV-3-1- Systèmes SAM/SV4P6

IV-3-1-1-a- Etude des interactions spécifiques dans le THF:

La variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids des copolymères SAM12 et SAM29 respectivement des mélanges des systèmes SAM12/SV4P6 et SAM29/SV4P6 dans le solvant THF pour deux concentrations, a révélé d'abord pour le système SAM12/SV4P6 une faible déviation négative par rapport à la viscosité prévue par la moyenne arithmétique de celles des constituants purs comme le montre la figure (IV3-1) puis une variation linéaire pour le système SAM29/SV4P6 comme on le constate sur la figure (IV3-2). La faible déviation négative de la courbe de $\eta_{\text{red}} = f(w)$ du système SAM12/SV4P6 s'interprète par l'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène affaiblies par les interactions copolymère (acide)-solvant (THF) plus fortes du fait du pouvoir élevé que possède le THF à former plus facilement des liens hydrogène. Par contre la linéarité de la courbe $\eta_{\text{red}} = f(w)$ du système SAM29/SV4P6 signifie la quasi absence d'interactions spécifiques due en plus de l'effet du solvant aux fortes interactions d'autoassociation dimériques.

IV-3-1-1-b- Quantification des interactions spécifiques:

Après cette étude qualitative, nous avons essayé de quantifier les interactions spécifiques par la détermination des paramètres d'interaction viscosimétriques expérimentaux et théoriques en appliquant les méthodes approximatives de Krigbaum et Wall et de Chee. Les résultats obtenus sont similaires pour les deux systèmes et sont respectivement regroupés dans les tableaux (IV3-a et IV3-d) et en figures (IV3-3 et IV3-4). Après un examen attentif de ces résultats, on observe des valeurs négatives du paramètre d'interaction Δb_{23} déterminé par la méthode de Krigbaum et Wall pour les mélanges dont les fractions en poids en copolymère acide sont inférieures à 50% et faiblement positives pour ceux dont les fractions en poids sont supérieures à 50%. L'évolution de la valeur du paramètre d'interaction effectif μ , déterminé par la méthode de Chee est analogue à celle du paramètre d'interaction Δb_{23} .

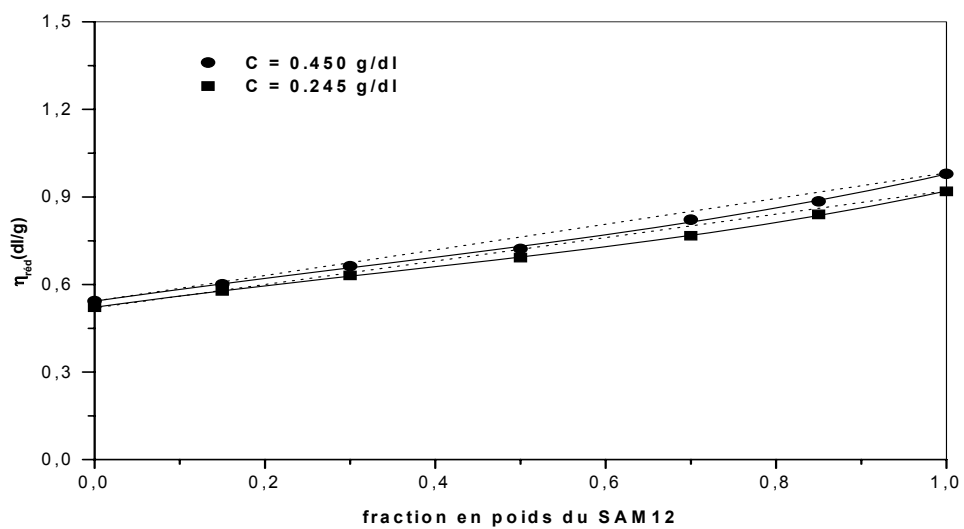
La valeur négative du paramètre d'interaction Δb_{23} traduit l'absence d'interactions spécifiques entre les deux constituants du mélange dû essentiellement aux fortes interactions développées entre le copolymère acide SAM et le solvant (THF). La faible valeur positive traduit l'existence de faibles interactions spécifiques favorables lorsque la fraction en copolymère acide est en excès dans les mélanges (cas du mélange de rapport 70/30).

Enfin, les figures (IV3-5 et IV3-6) présentent l'évolution des paramètres $\Delta[\eta]$ et Δb déterminés respectivement par les approches de Krigbaum et Wall et de Chee, qui nous fournissent des indications sur les interactions spécifiques. L'évolution de ces deux paramètres confirme les interprétations faites avec les valeurs des paramètres Δb_{23} et de μ obtenues précédemment.

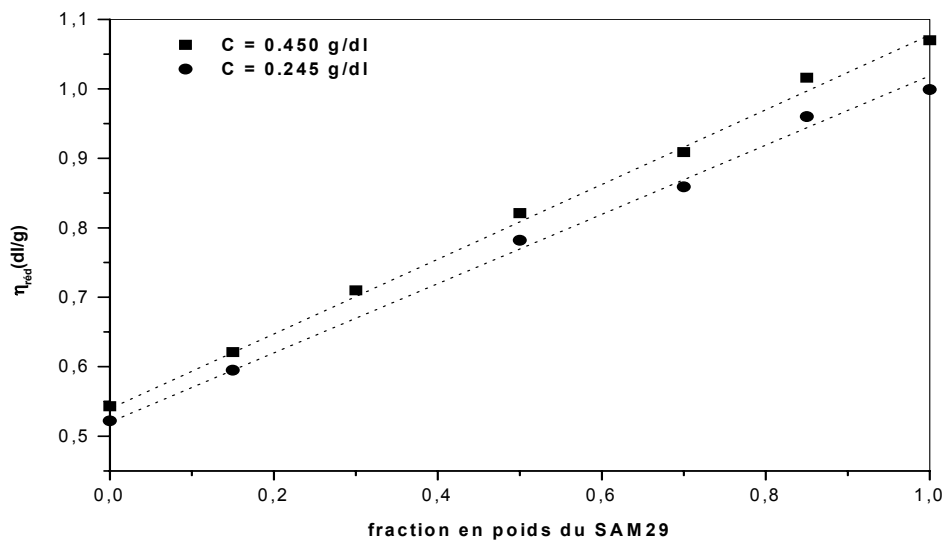
IV-3-1-1-c- Effet du taux d'acide sur les interactions spécifiques :

L'effet de l'augmentation du taux d'acide méthacrylique dans les copolymères SAM de 12 à 29 % en mole sur les interactions spécifiques développées au sein des mélanges SAM/SV4P6, peut-être discuté à partir de la comparaison des valeurs des paramètres d'interaction Δb_{23} et effectif μ des deux systèmes et de l'allure de leurs courbes respectives. En effet, nous constatons que les valeurs des paramètres d'interaction obtenus par les approches de Krigbaum et wall et de Chee avec les mélanges du système SAM12/SV4P6 sont plus positives que celles obtenues avec le système SAM29/SV4P6 pour des fractions en poids en copolymère SAM supérieures

à 50 %, indiquant par là la présence d'interactions spécifiques plus fortes. Ceci est dû principalement aux autoassociations dimériques acide-acide plus fortes que les interactions polymère-polymère, du fait d'un taux d'acide méthacrylique élevé.



Figure(IV3-1): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du SAM 12, des mélanges du système SAM 12/SV4P6 à différentes concentrations dans le THF



Figure(IV3-2): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du SAM 29 des mélanges du système SAM 29/SV4P6 à différentes concentrations dans le THF

Tableau (IV3-a): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système SAM12/SV4P6 déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall mesurés dans le solvant THF à 25°C.

Polymères	b_{ii}	B_m	B_{23}^{exp}	B_{23}^{the}	Δb_{23}	$[\eta]^{exp}$	$[\eta]^{the}$	$\Delta[\eta]$	K_H
SAM12	0.318					0.840			0.450
SV4P6	0.110					0.495			0.447
15/85		0.115	0.112	0.187	-0.075	0.551	0.547	+0.004	0.381
30/70		0.148	0.157	0.187	-0.030	0.594	0.599	-0.005	0.420
50/50		0.185	0.156	0.187	-0.031	0.653	0.668	-0.015	0.434
70/30		0.287	0.289	0.187	+0.102	0.698	0.737	-0.036	0.590

Tableau (IV3-b): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système SAM12/SV4P6 déterminés par la méthode de Chee mesurés dans le solvant THF à 25°C.

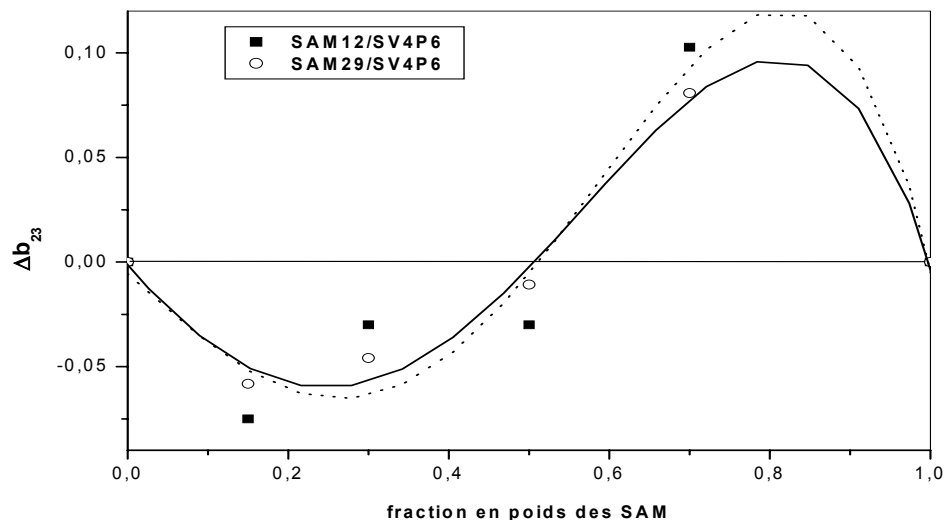
Polymères	b	\bar{b}	$[\eta]^{the}$	Δb	μ
SAM12	0.318				
SV4P6	0.110				
15/85	0.115	0.141	0.547	-0.102	-0.840
30/70	0.148	0.172	0.599	-0.057	-0.477
50/50	0.185	0.214	0.668	- 0.058	-0.480
70/30	0.287	0.255	0.737	+0.076	+0.636

Tableau (IV3-c): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système SAM29/SV4P6 déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall mesurés dans le solvant THF à 25°C.

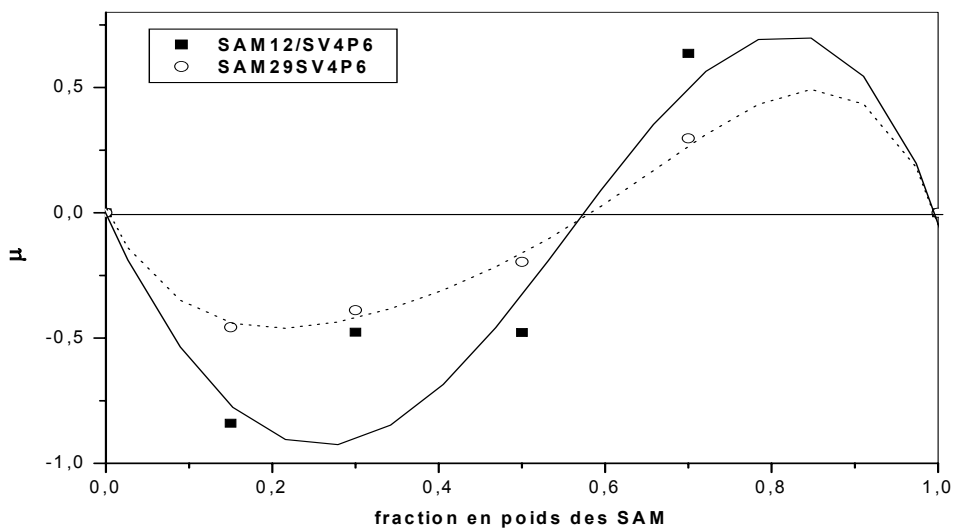
Polymères	b_{ii}	B_m	B_{23}^{exp}	B_{23}^{the}	Δb_{23}	$[\eta]^{exp}$	$[\eta]^{the}$	$\Delta[\eta]$	K_H
SAM29	0.312					0.925			0.364
SV4P6	0.110					0.495			0.447
15/85		0.118	0.127	0.185	-0.058	0.565	0.560	+0.005	0.371
30/70		0.140	0.139	0.185	-0.046	0.648	0.624	+0.025	0.333
50/50		0.192	0.174	0.185	-0.011	0.763	0.710	+0.053	0.330
70/30		0.274	0.266	0.185	+0.081	0.794	0.796	-0.002	0.435

Tableau (IV3-d): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système SAM29/SV4P6 déterminés par la méthode de Chee mesurés dans le solvant THF à 25°C.

Polymères	b	\bar{b}	$[\eta]^{the}$	Δb	μ
SAM29	0.312				
SV4P6	0.110				
15/85	0.119	0.140	0.560	-0.082	-0.457
30/70	0.140	0.170	0.624	-0.071	-0.389
50/50	0.192	0.211	0.710	-0.038	-0.196
70/30	0.274	0.251	0.796	+0.055	+0.297



Figure(IV3-3) : La variation du paramètre d'interaction viscosimétrique Δb_{23} en fonction de la fraction en poids des SAM, déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall.



Figure(IV3-4): La variation du paramètre d'interaction viscosimétrique μ en fonction de la composition en poids des SAM, déterminés par la méthode de K.K.Chee.

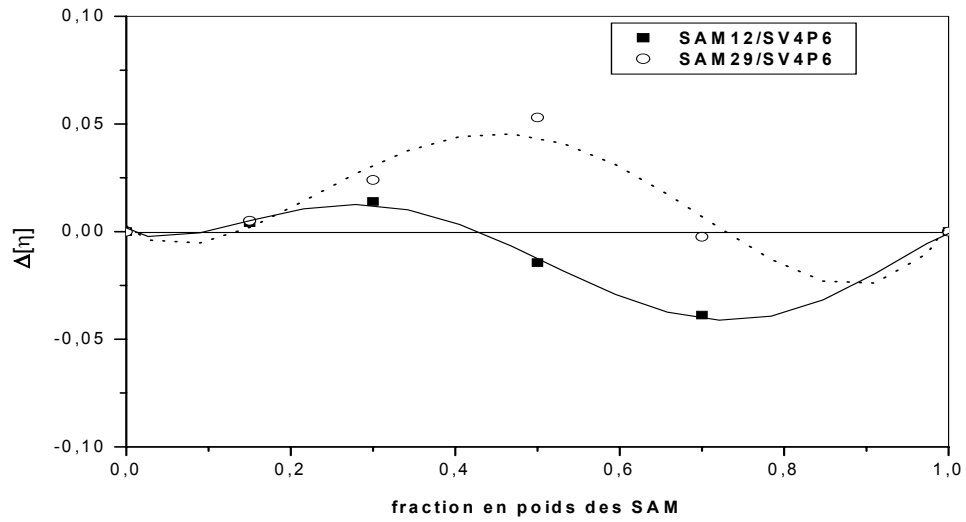


Figure (IV3-5): La variation du paramètre d'interaction viscosimétrique $\Delta[\eta]$ en fonction de la fraction en poids des SAM, déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall.

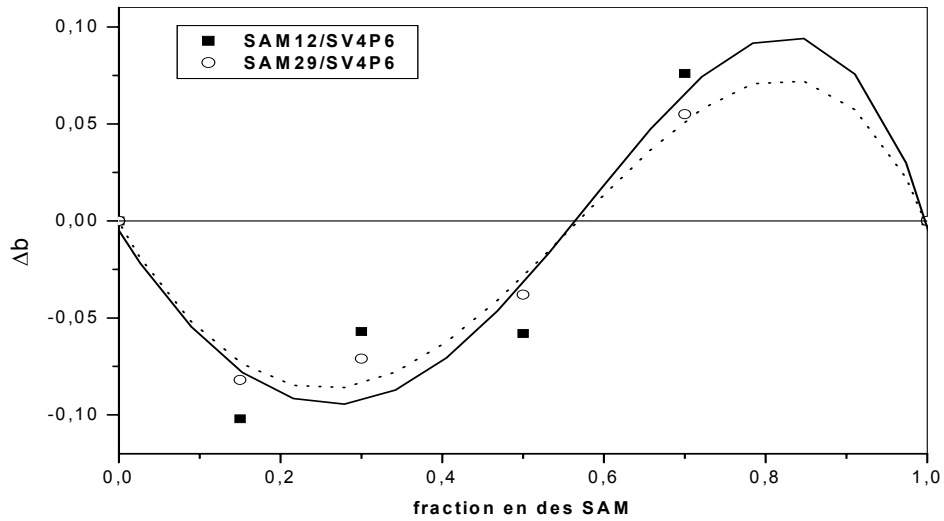


Figure (IV3-6) : La variation du paramètre d'interaction viscosimétrique Δb en fonction de la fraction en poids des SAM, déterminés par la méthode de K.K.Chee

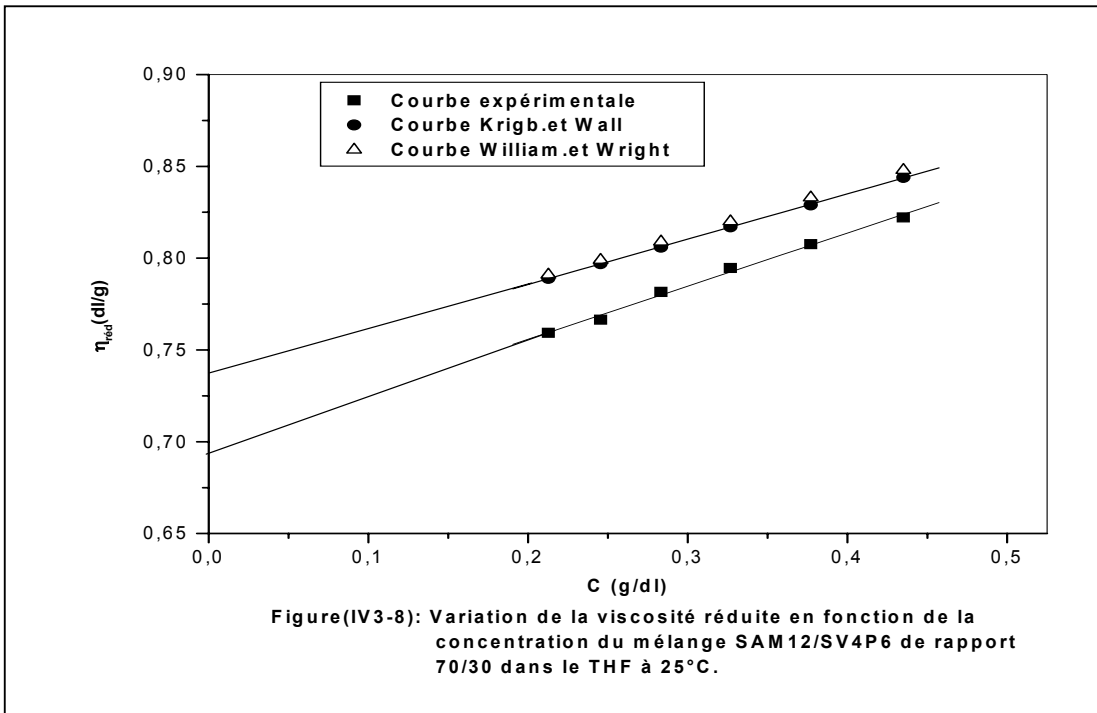
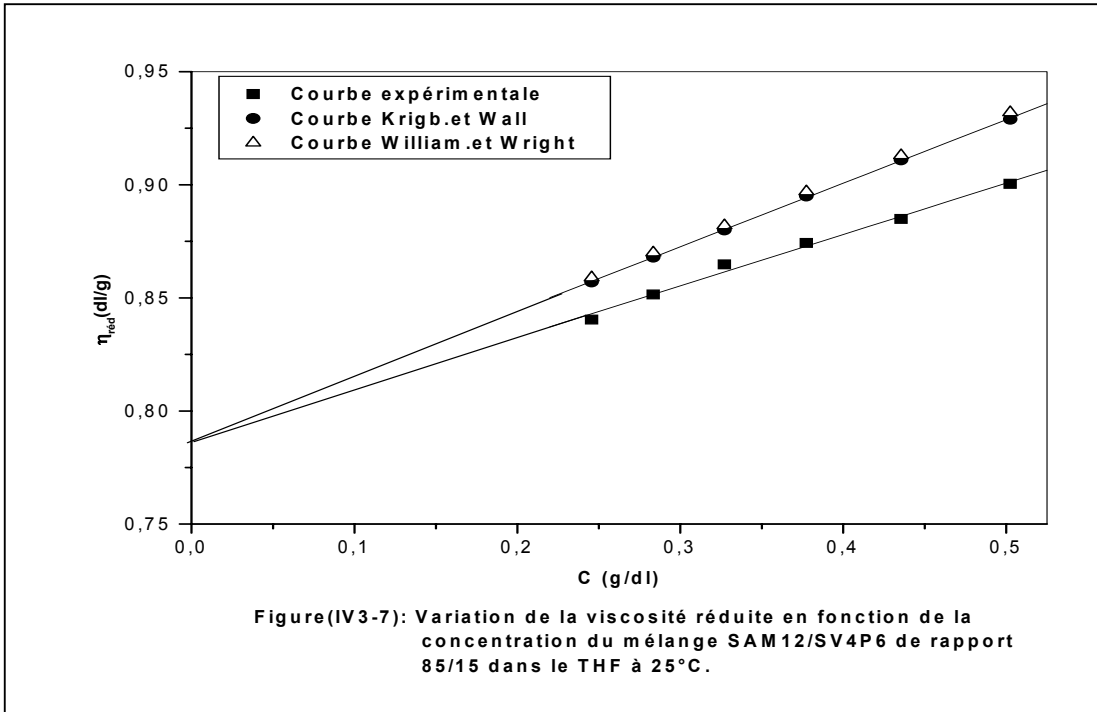
IV-3-1-1-d- Corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques :

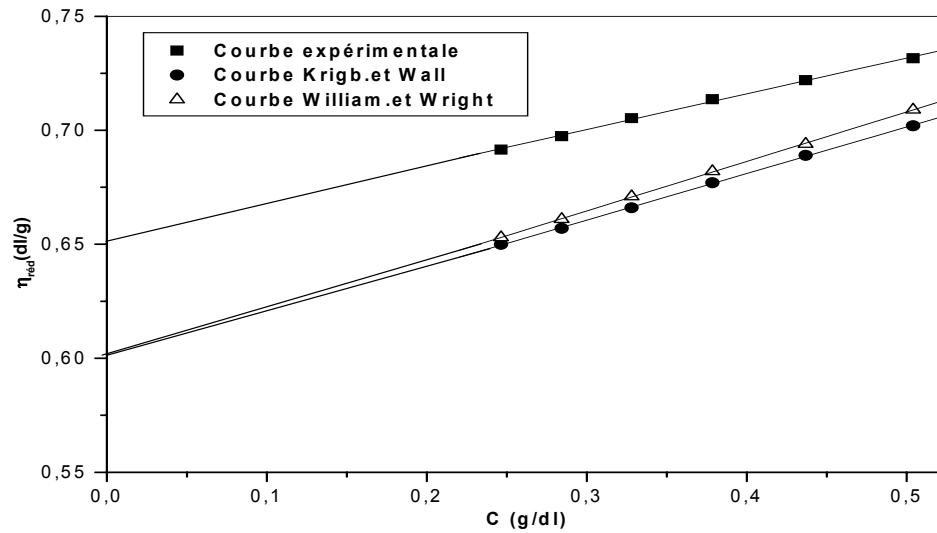
Après l'application des modèles empiriques de Krigbaum et Wall et de K.K.Chee, dans la quantification des interactions spécifiques et de mise en évidence de la miscibilité par le calcul respectif des paramètres d'interactions Δb_{23} et μ , nous avons tracé les courbes expérimentales et théoriques de viscosité réduite en fonction de la concentration, en appliquant à titre d'exemple deux approches qui sont celles de Krigbaum et Wall et de Williamson et Wright [115] aux différents mélanges des systèmes SAM12/SV4P6 et SAM29/SV4P6. Les courbes ainsi tracées sont regroupées dans les figures (IV3-7 – IV3-16), celles-ci, nous permettent de faire deux remarques essentielles sur la corrélation entre les points expérimentaux et théoriques, en tenant compte de la composition des mélanges, ensuite du taux d'acide méthacrylique.

Tout d'abord, on constate qu'il existe un rapprochement entre les courbes expérimentales et théoriques pour les deux systèmes lorsque les rapports sont inférieurs à (30/70) et supérieurs au rapport (70/30). Pour les compositions intermédiaires les écarts sont importants.

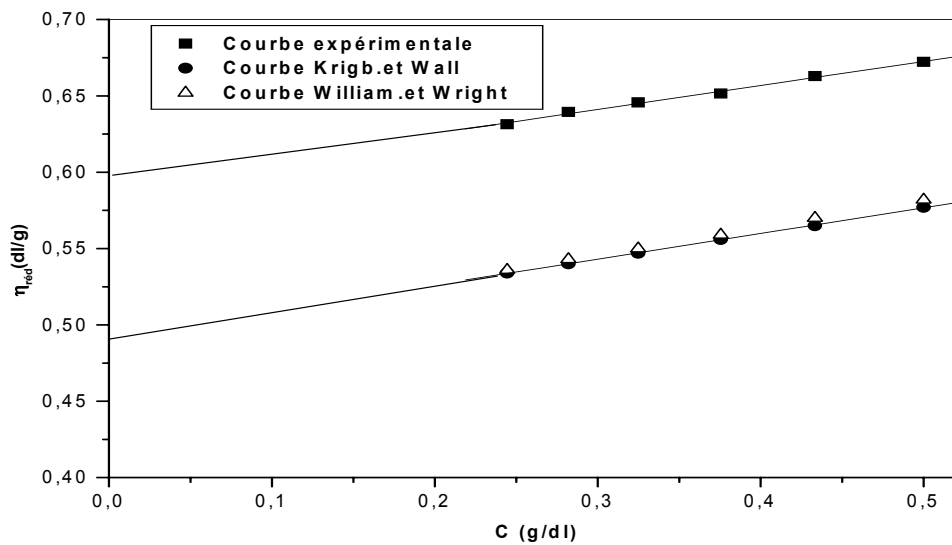
Avec l'augmentation du taux d'acide méthacrylique dans les copolymères SAM de 12 à 29 % en mole, on ne constate pas de différences notables entre les deux systèmes quant à la corrélation théorique, hormis pour le rapport (70/30).

Les écarts observés nous renseignent sur les insuffisances théoriques de ces deux modèles. Nous pensons que leurs limites sont probablement dues à l'application de la relation de Huggins qui est plus adaptée aux systèmes binaires (polymère-solvant) que ternaires (polymère1-polymère2-solvant).

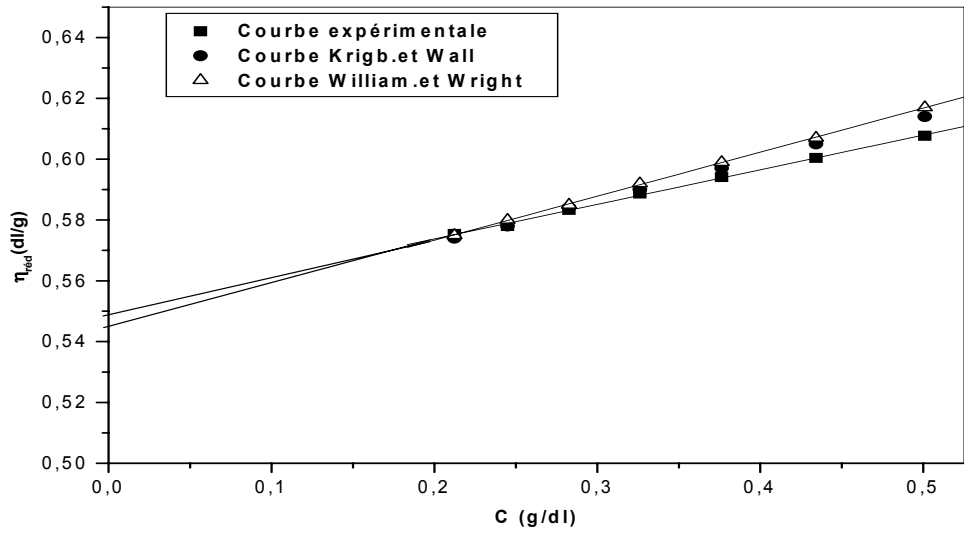




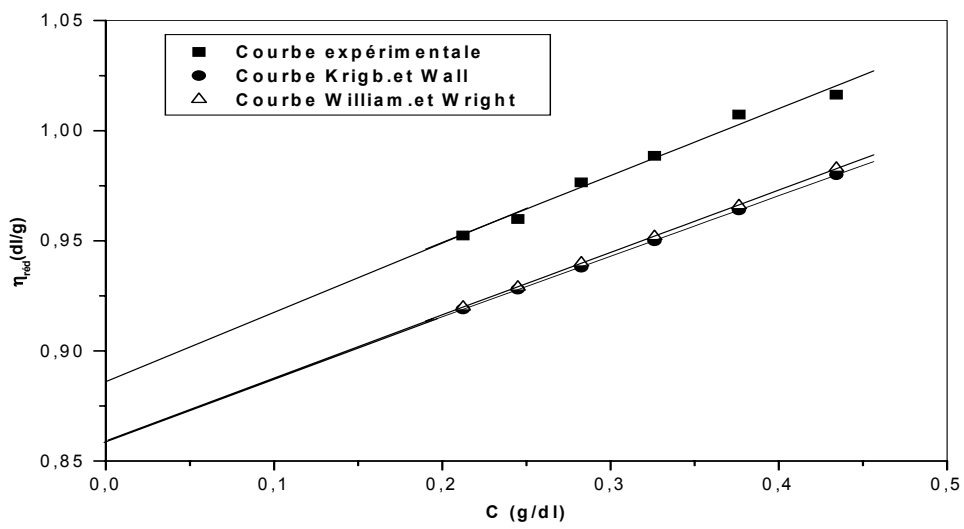
Figure(IV3-9): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM12/SV4P6 de rapport 50/50 dans le THF à 25°C.



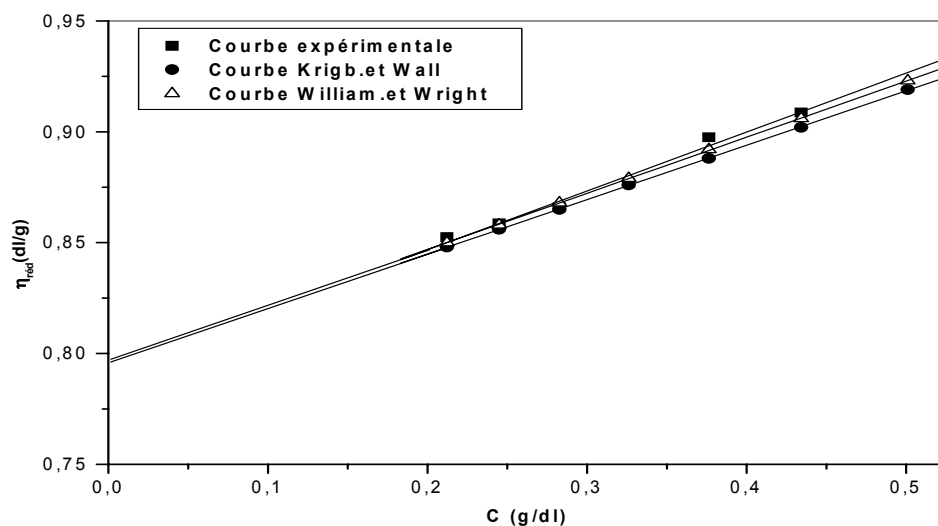
Figure(IV3-10): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM12/SV4P6 de rapport 30/70 dans le THF à 25°C.



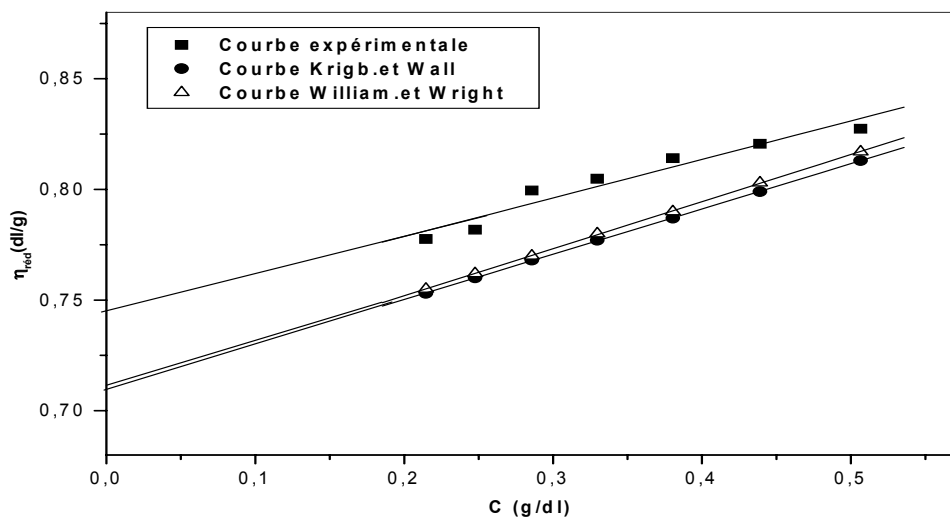
Figure(IV3-11): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM12/SV4P6 de rapport 15/85 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-12): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM29/SV4P6 de rapport 85/15 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-13): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM29/SV4P6 de rapport 70/30 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-14): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM29/SV4P6 de rapport 50/50 dans le THF à 25°C.

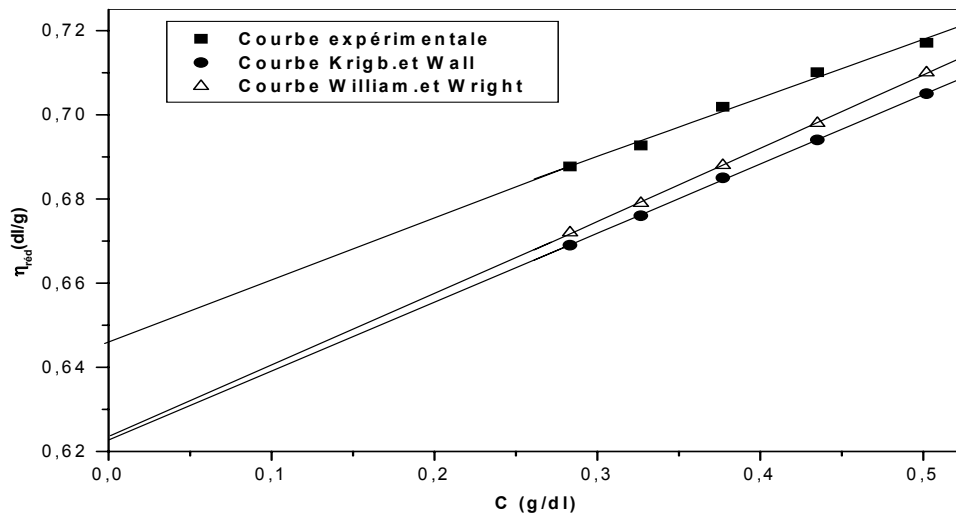


Figure (IV3-15): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM29/SV4P6 de rapport 30/70 dans le THF à 25°C.

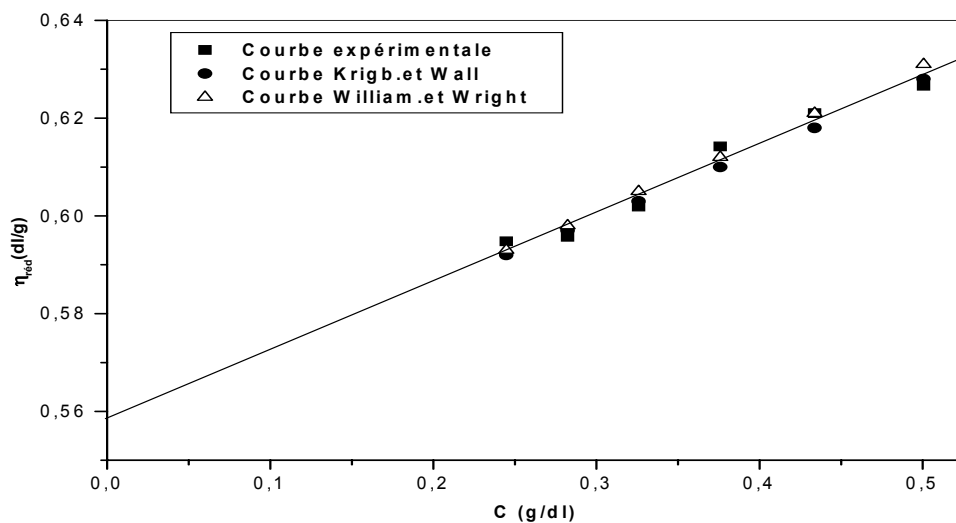


Figure (IV3-16): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange SAM29/SV4P6 de rapport 15/85 dans le THF à 25°C.

IV-3-1-2- Etude des interactions spécifiques dans la butan-2-one :

Le choix de la butan-2-one comme solvant dans l'étude des interactions spécifiques des mélanges binaires des systèmes SAM12/SV4P6 et SAM29/SV4P6 est motivé par le fait que celui-ci, et contrairement au THF ne développe pas d'interactions particulières avec l'un des copolymères et qu'il est considéré comme solvant à pouvoir accepteur de lien hydrogène modéré.

IV-3-1-2-a- Système SAM12/SV4P6 :

Le tracé de la variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du SAM12 dans les mélanges pour une concentration de mélange égale à 0.1 g/dl, montre une déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique des constituants purs comme on le constate à travers la figure (IV3-17).

Cette déviation négative est caractéristique de fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements acide carboxylique et pyridine, induisant ainsi un phénomène de complexation entre les chaînes polymériques SAM12 et SV4P6.

En effet les fortes interactions développées entre les deux copolymères qui sont à l'origine de la complexation, entraînent une réduction importante de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, par conséquent une diminution du volume hydrodynamique et une perte de la viscosité.

La figure (IV3-18) représente la différence $\Delta\eta$ entre la viscosité mesurée et celle calculée à partir de la moyenne arithmétique en fonction de la fraction en poids du SAM12. La fraction de valeur 0,5 correspondant au minimum de la courbe tracée est attribuée à la stoechiométrie du complexe polymérique obtenu (fixed mean stoichiometry FMS) exprimant la composition réelle du complexe.

D'où une stoechiométrie de type 1/1 dans les mélanges SAM12/SV4P6.

IV-3-1-2-b- Système SAM29/SV4P6 :

Une étude similaire à la précédente a été menée sur les mélanges du système SAM29/SV4P6 où l'on constate que seul le taux d'acide méthacrylique est augmenté. En l'absence d'interactions copolymère acide-solvant, l'abondance de groupements carboxyliques génère de très fortes interactions spécifiques puisqu'une forte déviation négative est observée dans le graphe de la figure (IV2-19), représentant la variation de la viscosité apparente en fonction de la fraction en poids du SAM29. L'existence de

ces très fortes interactions spécifiques, de type liaisons hydrogène entre groupements acide-pyridine, a conduit à la formation d'un complexe interpolymère dont la stoechiométrie est déterminée graphiquement comme dans le cas du système SAM29/SV4P6, en traçant la courbe de variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du SAM29 et représentée par la figure (IV3-20). D'après la courbe obtenue, le minimum de celle-ci correspond à la valeur 0,7 de la fraction en poids du SAM29 qui représente la composition réelle du complexe. Ainsi, on peut dire que la stoechiométrie est du type 2/1 dans les mélanges SAM29/ SV4P6.

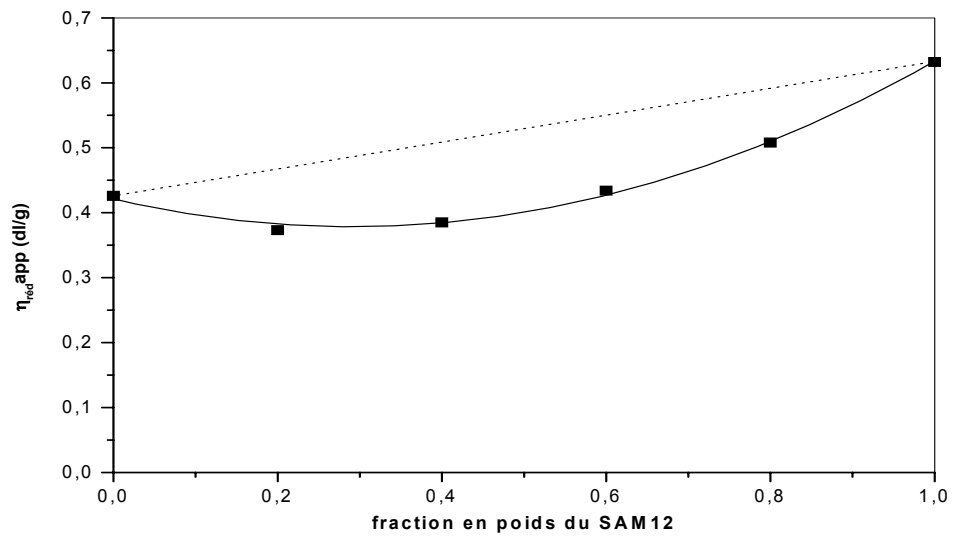


Figure (IV3-17): Viscosité réduite apparente en fonction de fraction en poids du SAM12 dans les mélanges SAM12/SV4P6 à $C = 0,1$ g/dl dans la butanone à 25°C .

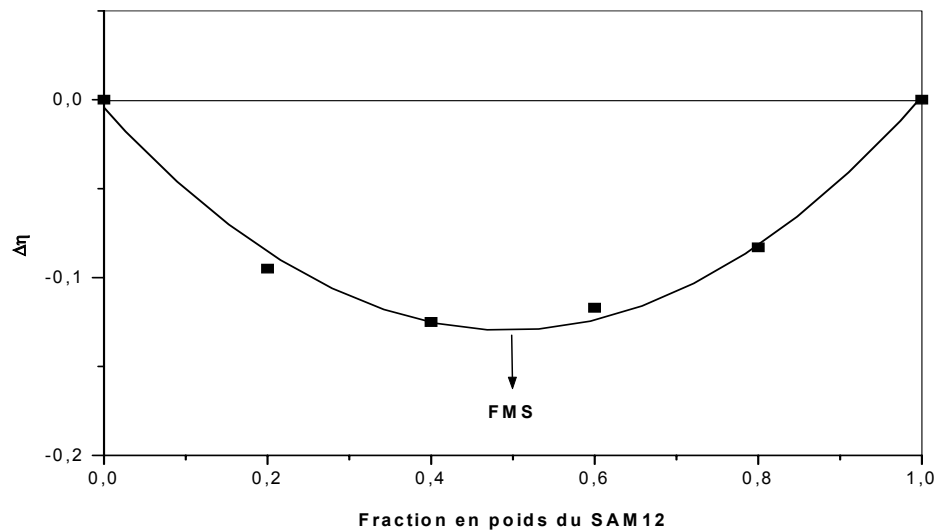
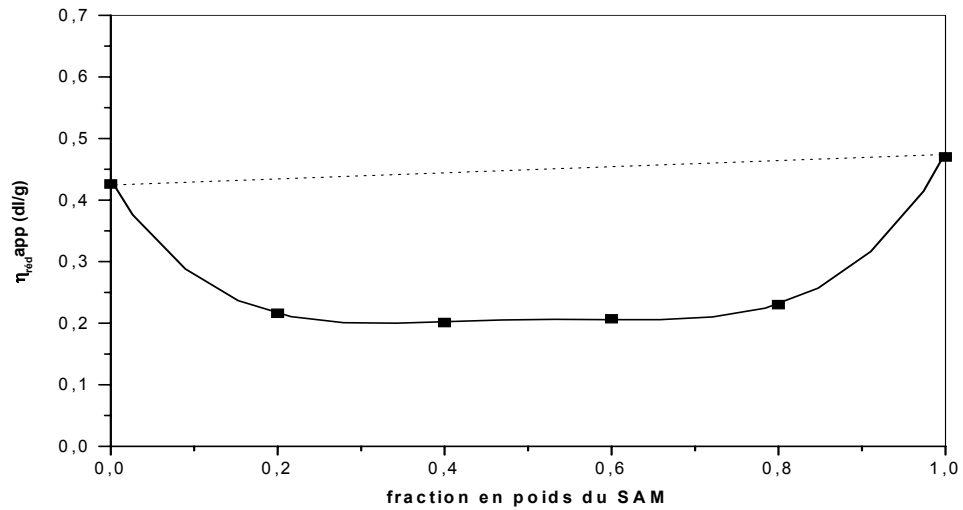


Figure (IV3-18): Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du SAM12 des mélanges SAM12/SV4P6 dans la butanone.



Figure(IV3-19): Viscosité réduite apparente en fonction de fraction en poids du SAM29 dans les mélanges SAM29/SV4P6 à C = 0,1 g/dl dans la butanone à 25°C.

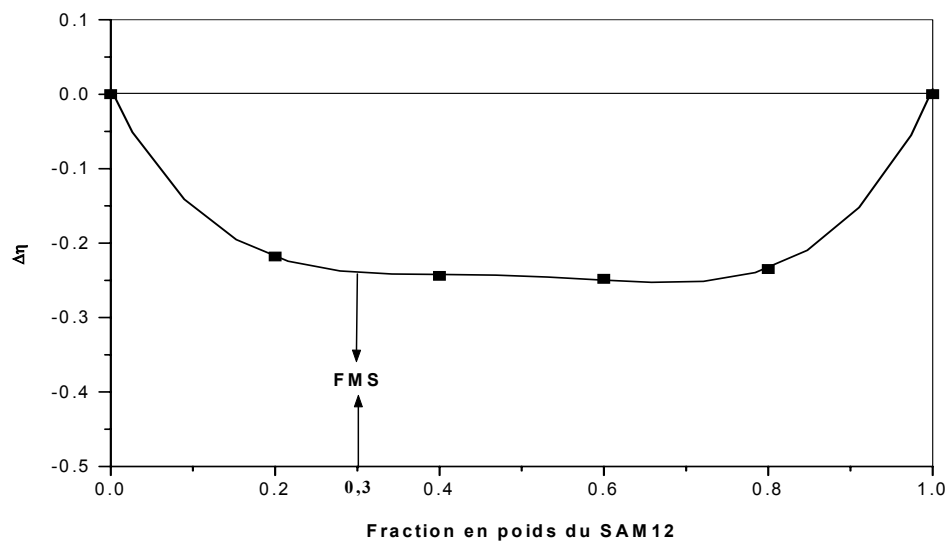


Figure (IV3-20): Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du SAM12 des mélanges SAM29/SV4P6 dans la butanone.

IV-3-2- Systèmes BMAM/BMV4P :

IV-3-2-1-a- Etude des interactions spécifiques dans le THF :

Les courbes de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du copolymère acide BMAM8 et de ses mélanges avec le copolymère basique BMV4P10, dans le solvant THF pour trois concentrations différentes suivent une variation linéaire, comme le montre la figure (IV3-21). Cette observation s'interprète par la présence de très faibles interactions spécifiques de type liaisons hydrogène affaiblies par les interactions copolymère acide-solvant.

Des résultats similaires sont également obtenus avec les mélanges binaires du système BMAM25/BMV4P10, comme le montre la figure (IV3-22).

IV-3-2-1-b- Quantification des interactions spécifiques :

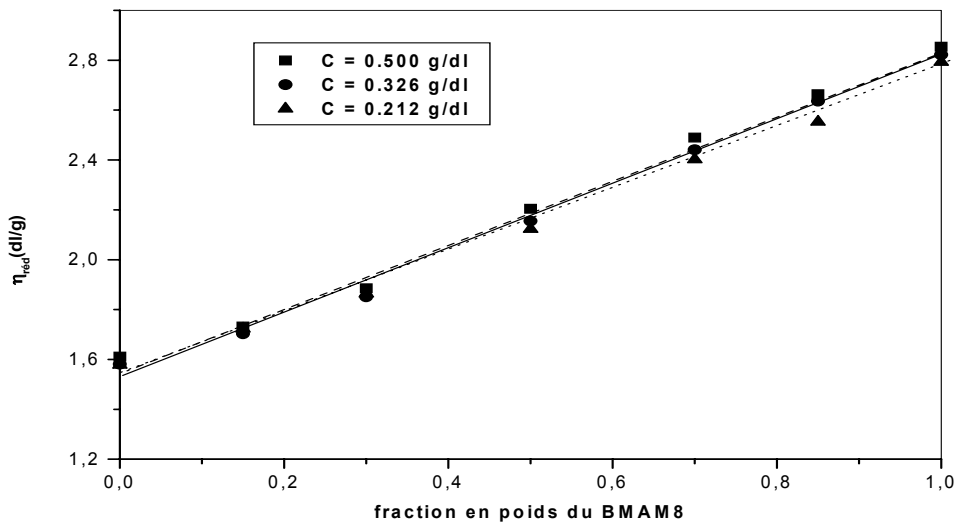
En appliquant l'approche de Krigbaum et Wall, nous avons déterminé les paramètres d'interaction viscosimétriques expérimentaux et théoriques des mélanges de ces deux systèmes et qui sont regroupés dans les tableaux (IV3-e et IV3-g) et la figure (IV3-23).

Les résultats obtenus montrent que pour des fractions en poids en copolymère BMAM8 inférieures à 0,3 ; le paramètre Δb_{23} est négatif traduisant l'absence d'interactions spécifiques au sein des mélanges BMAM8/BMV4P10. Pour les fractions en poids supérieures à 0,3 ; Δb_{23} est légèrement positif et exprime l'existence de faibles interactions spécifiques.

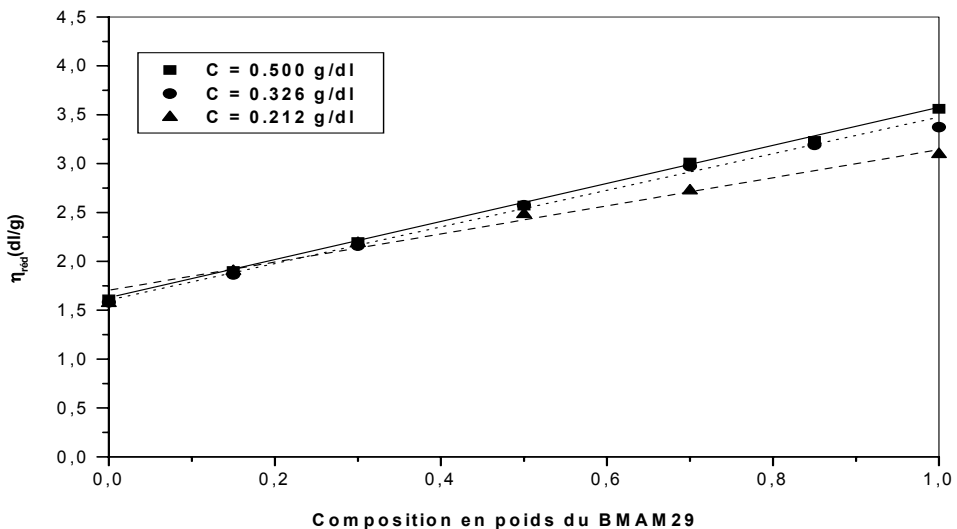
Dans le système BMAM8/BMV4P10, les interactions développées au sein de ses mélanges en solution dans le THF sont entre acide-pyridine et acide-solvant. Ces deux types d'interactions sont en compétition, grâce à la différence du pouvoir à former des liens hydrogène existant entre le comonomère le vinyl-4-pyridine et le solvant THF. Comme le THF a un bon pouvoir de formation de liens hydrogène, les interactions acide-solvant sont prédominantes. Ceci peut expliquer l'absence puis la présence de faibles des interactions spécifiques dans les deux domaines de composition.

Pour le système BMAM29/BMV4P10, nous notons les mêmes observations. En plus de l'effet du solvant, les interactions d'autoassociation acide-acide du fait d'un taux d'AM élevé affaiblissent d'avantage les interactions spécifiques polymère-polymère.

L'application de l'approche théorique de Chee aux mélanges précédents a permis d'aboutir à des résultats analogues avec ceux obtenus en utilisant le modèle théorique de Krigbaum et Wall. L'évolution et l'interprétation des valeurs du paramètre d'interaction effectif μ rassemblées dans les tableaux (IV3-f et IV3-h) et la figure (IV3-24) est similaire à celle des paramètres d'interaction Δb_{23} .



Figure(IV3-21): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM8 des mélanges du système BMAM10/BMV4P8 à différentes concentrations dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-22): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM25 des mélanges du BMAM25/BMV4P10 à différentes concentrations dans le THF à 25°C.

Tableau (IV3-e): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système BMAM8/BMV4P10 déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall mesurés dans le THF à 25°C.

Polymères	b_{ii}	B_m	B_{23}^{exp}	B_{23}^{the}	Δb_{23}	$[\eta]^{exp}$	$[\eta]^{the}$	$\Delta[\eta]$	K_H
BMAM8	0.208					2.752			0.027
BMV4P10	0.188					1.521			0.018
15/85		0.176	0.137	0.198	-0.061	1.645	1.705	-0.060	0.064
30/70		0.191	0.190	0.198	-0.008	1.790	1.890	-0.100	0.060
50/50		0.280	0.361	0.198	+0.163	2.063	2.136	-0.073	0.066
70/30		0.298	0.426	0.198	+0.228	2.343	2.383	-0.040	0.054
85/15		0.190	0.141	0.198	-	2.569	2.567	-0.002	0.029

Tableau (IV3-f): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système BMAM8/BMV4P10 déterminés par la méthode de Chee mesurés dans le THF à 25°C.

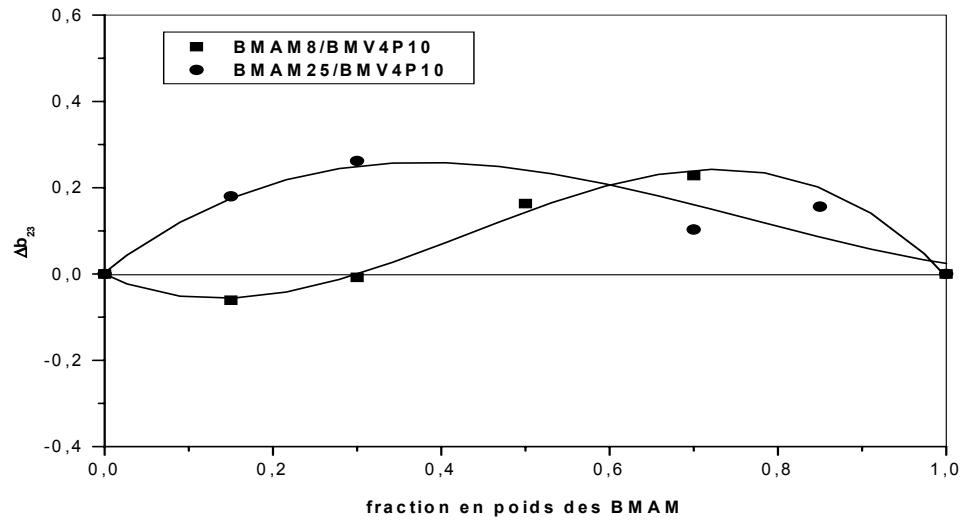
Polymères	b	\bar{b}	$[\eta]^{the}$	Δb	μ
BMAM8	0.208				
BMV4P10	0.188				
15/85	0.176	0.191	1.705	-0.060	-0.040
30/70	0.191	0.194	1.890	-0.083	-0.005
50/50	0.280	0.198	2.136	+0.163	+0.107
70/30	0.298	0.202	2.383	+0.228	+0.150
85/15	0.190	0.205	2.567	-0.057	-0.038

Tableau (IV3-g): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système BMAM25/BMV4P10 déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall mesurés dans le THF à 25°C.

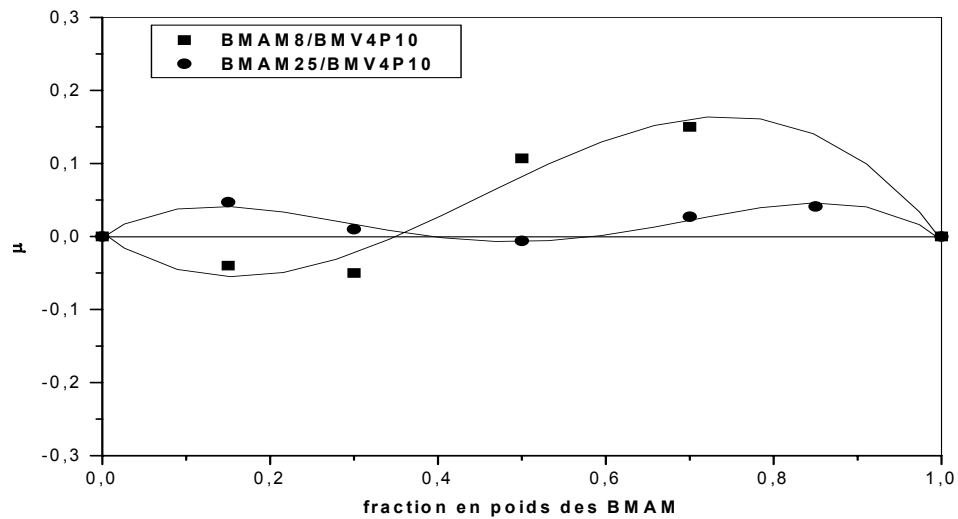
Polymères	b_{ii}	B_m	B_{23}^{exp}	B_{23}^{the}	Δb_{23}	$[\eta]^{exp}$	$[\eta]^{the}$	$\Delta[\eta]$	K_H
BMAM25	0.182					3.471			
BMV4P10	0.188					1.521			0.018
15/85		0.233	0.362	0.185	0.177	1.786	1.813	-0.027	0.064
30/70		0.207	0.235	0.185	0.051	2.094	2.106	-0.012	0.060
50/50		0.173	0.162	0.185	-0.023	2.485	2.500	-0.015	0.066
70/30		0.227	0.288	0.185	+0.103	2.896	2.886	0.010	0.054
85/15		0.222	0.341	0.185	+0.156	3.120	3.179	-0.060	0.029

Tableau (IV3-h): Paramètres d'interaction viscosimétriques du système BMAM25/BMV4P10 déterminés par la méthode de Chee mesurés dans le THF à 25°C.

Polymères	b	\bar{b}	$[\eta]^{the}$	Δb	μ
BMAM25	0.182				
BMV4P10	0.188				
15/85	0.233	0.187	1.815	+0.180	0.047
30/70	0.207	0.186	2.105	+0.050	0.010
50/50	0.173	0.185	2.494	-0.023	-0.006
70/30	0.227	0.184	2.883	+0.103	0.027
85/15	0.222	0.183	3.177	+0.156	0.041



Figure(IV3-23): variation du paramètre d'interaction viscosimétrique Δb_{23} en fonction de la fraction en poids des BMAM, déterminés par la méthode de Krigbaum et Wall.



Figure(IV3-24): variation du paramètre d'interaction viscosimétrique μ en fonction de la fraction en poids des BMAM, déterminés par la méthode de K.K. Chee.

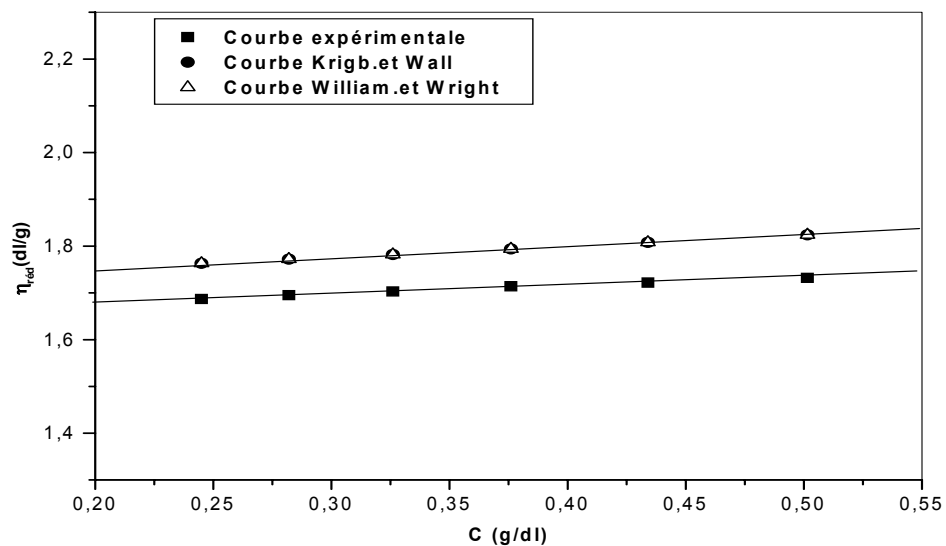
IV-3-1-1-c- Corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques :

Après la mise en évidence des interactions spécifiques et leurs quantification par les calculs respectifs des paramètres d'interactions Δb_{23} et μ , nous avons tracé les courbes de la viscosité réduite expérimentales et théoriques en fonction de la concentration de Krigbaum et Wall et de Williamson et Wright relatives aux différents mélanges du système BMAM8/ BMV4P10, pour l'estimation des écarts pouvant exister entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les courbes tracées à cet effet, sont regroupées dans les figures (IV3-25 – IV3-28). L'observation des différentes courbes révèle encore une fois l'existence d'un écart entre chaque courbe expérimentale et les courbes théoriques. Cependant, au fur et à mesure que la composition du mélange BMAM8/BMV4P10 tend vers un mélange plus riche en copolymère basique (BMV4P), l'écart entre les courbes expérimentale et théoriques s'atténue.

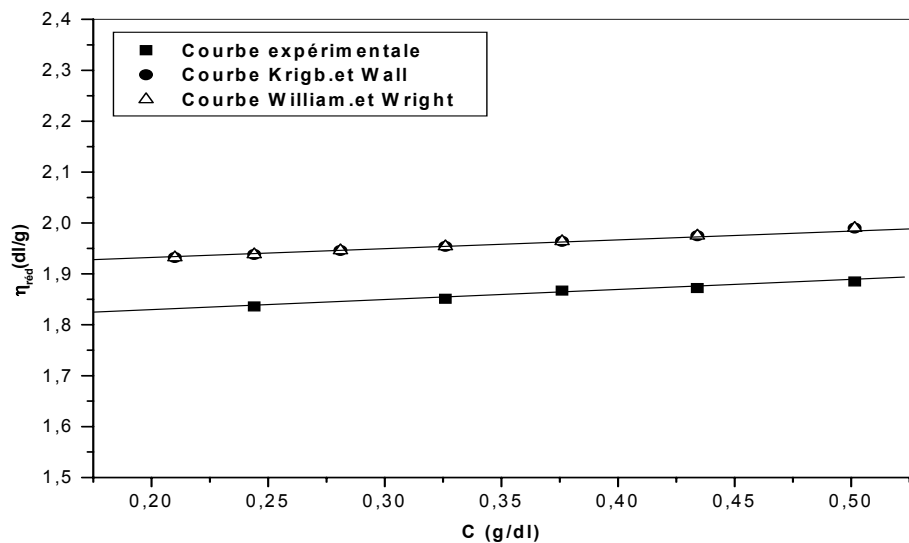
L'écart observé entre les points expérimentaux et théoriques dans pratiquement tout le domaine de la composition est encore une preuve de l'inadéquation théorique de ces deux approches. Nous attribuons ceci à l'inapplicabilité de la relation de Huggins aux systèmes ternaires polymère1-polymère2-solvant alors que celle-ci ne peut-être valable que dans les systèmes binaires polymère-solvant.

En exploitant les résultats trouvés après utilisation des approches de Krigbaum et Wall et de Chee pour les systèmes SAM/SV4P et BMAM/BMV4P, ceux-ci montrent que les mélanges BMAMBMV4P développent plus d'interactions spécifiques que les mélanges SAM/SV4P. En effet, les valeurs de Δb_{23} et $\Delta[\eta]$, μ déduites respectivement par les approches de Krigbaum et Wall et de Chee des mélanges BMAM/BMV4P sont plus positifs que celles trouvées pour les mélanges SAM/SV4P. Ceci est dû au fait que les chaînes polymériques des mélanges BMAM/BMV4P sont plus flexibles. On sait que la flexibilité des chaînes est un facteur qui favorise les contacts entre les groupements spécifiques.

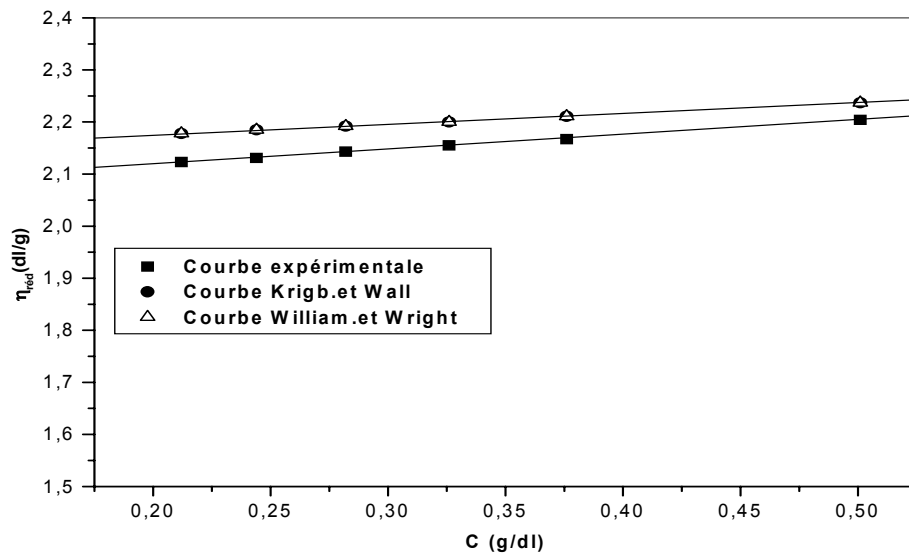
L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus avec les techniques de DSC et de spectroscopie FTIR.



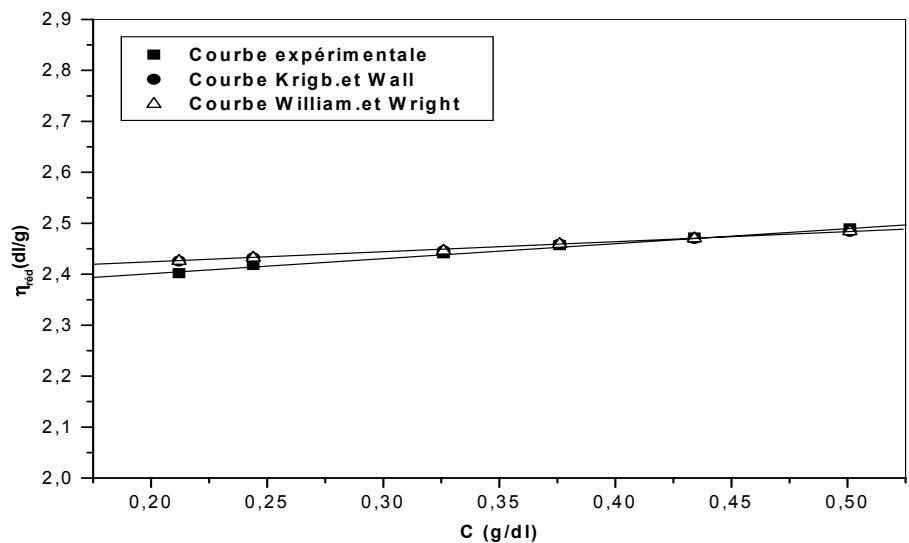
Figure(IV3-25): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange BMAM8/BMV4P10 de rapport 85/15 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-26): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange BMAM8/BMV4P10 de rapport 70/30 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-27): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange BMAM8/BMV4P10 de rapport 50/50 dans le THF à 25°C.



Figure(IV3-28): Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du mélange BMAM8/BMV4P10 de rapport 30/70 dans le THF à 25°C.

IV-3-2-2- Etude des interactions spécifiques dans la butanone :

IV-3-2-2-a- Système BMAM8/BMV4P10 :

La courbe de variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM8 mélangé au BMV4P10 et représentée dans la Figure (IV3- 29), montre une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des constituants purs. Cette déviation positive est due à la présence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène qui ont induit une augmentation du volume hydrodynamique et de la viscosité réduite. Ceci confirme la formation d'un complexe soluble.

IV-3-2-2-b- Système BMAM25/BMV4P10 :

Le tracé de variation de la viscosité réduite apparente en fonction de la fraction en poids du copolymère acide BMAM25 dans les mélanges représenté par la figure (IV3-30), présente une déviation négative par rapport à la moyenne arithmétique de celles des constituants purs.

Cette déviation négative est caractéristique de très fortes interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre les groupements acide carboxylique et basique du vinyl-4-pyridine, induisant alors un phénomène de complexation entre les chaînes polymériques acides et basiques.

En effet les très fortes interactions attractives qui sont à l'origine de la complexation, entraînent une réduction importante de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, par conséquent une diminution du volume hydrodynamique et une perte de la viscosité.

La figure (IV3-31) montre la différence entre la viscosité mesurée et celle calculée à partir de la moyenne arithmétique (notée $\Delta\eta$) en fonction de la fraction en poids du copolymère BMAM25. La composition de valeur 0.5 correspondant au minimum, est attribuée à la stœchiométrie du complexe polymérique obtenue (Fixed mean stoichiometry : FMS) exprimant la composition réelle du complexe. Ainsi, on peut dire que la stœchiométrie est pratiquement celle du type 1/1 dans le dans le système BMAM25/BMV4P10.

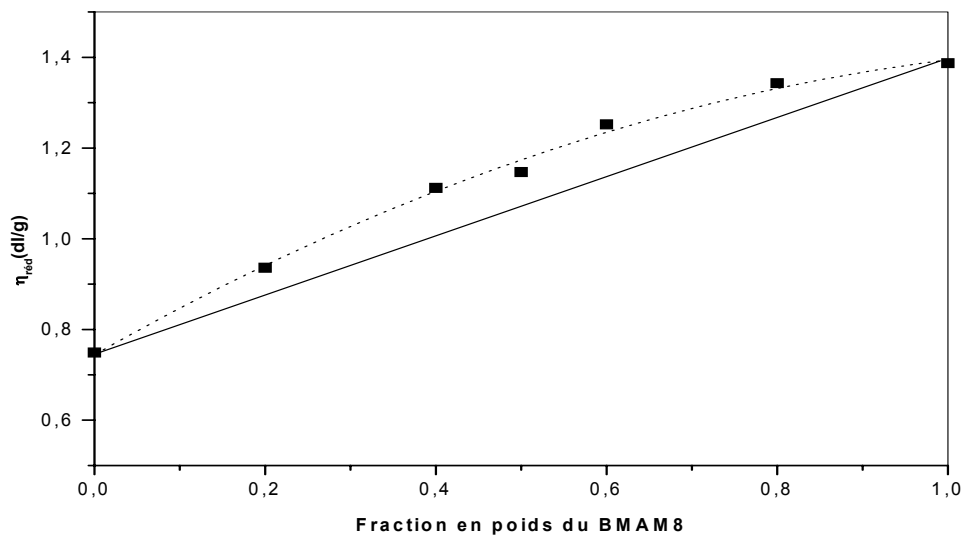


Figure (IV3-29): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM 8 du système BMAM 8/BMV4P10 pour une concentration de 0.1 g/dl dans la butanone à 25°C.

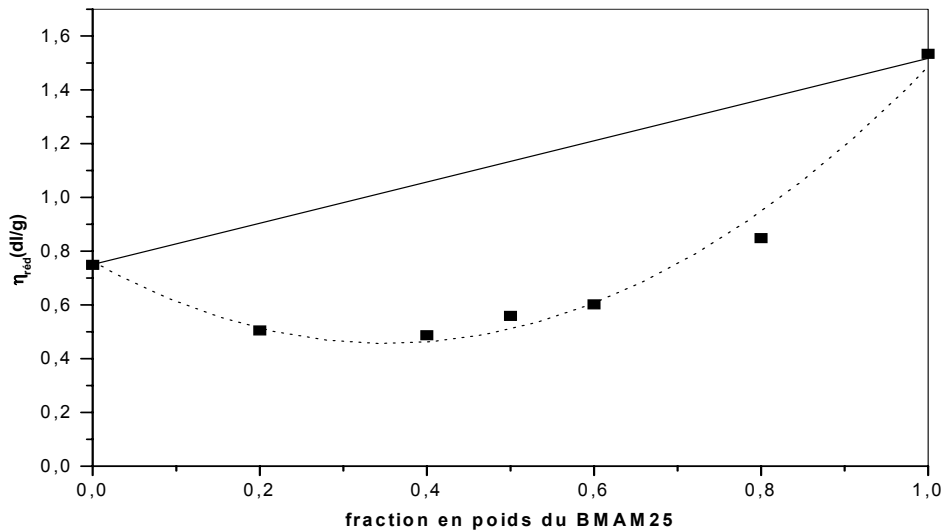


Figure (IV3-30): Variation de la viscosité réduite en fonction de la fraction en poids du BMAM 25 du système BMAM 25/BMV4P10 pour une concentration de 0.1 g/dl dans la butanone à 25°C.

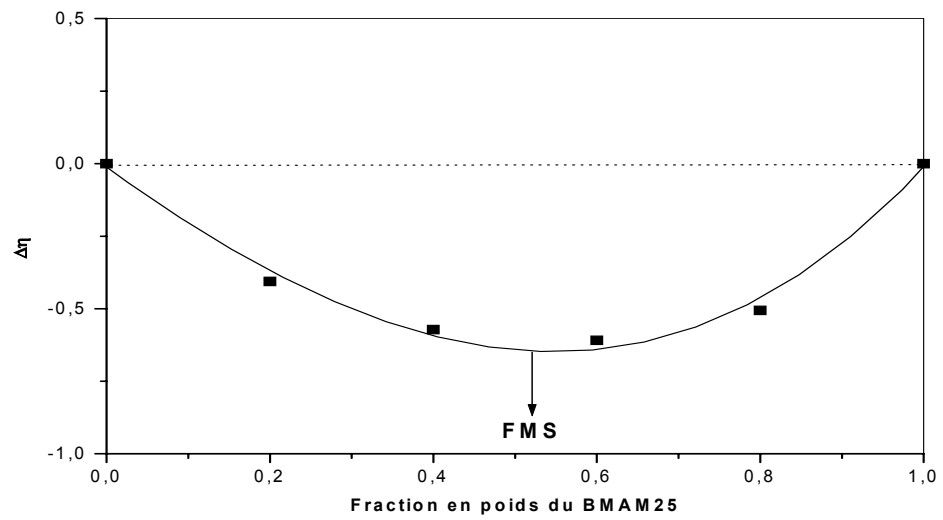


Figure (IV3-31): Variation de $\Delta\eta$ en fonction de la fraction en poids du BMAM25 du système BMAM25/BMV4P10 à une concentration de 0.1 g/dl dans la butanone.

IV-4-1- Tests qualitatifs de complexation :

Les résultats des tests usuels de complexation, réalisés suivant le procédé décrit en partie expérimentale, sur les mélanges binaires des systèmes SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P et BMAM/BMV4P sont regroupés dans les tableaux (IV4-a - IV4-d). L'examen de ces derniers, permet de distinguer deux types de solutions après les opérations de mélange :

Dans le THF et à des taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine relativement bas, toutes les solutions hormis celles des mélanges du système BMAM/BMV4P sont transparentes (1 phase). Par contre, à des taux d'acide et de base élevés, ces mélanges présentent des solutions turbides ou à deux phases distinctes avec formation de précipités ou de gels.

Dans la butanone, la plupart des solutions de mélange, présentent une apparence turbide ou à deux phases distinctes. Les quelques solutions transparentes obtenues sont celles où les taux d'acide méthacrylique sont faibles.

L'état des solutions de mélange de copolymères tel qu'observé dans les différents solvants, dépend des paramètres suivants:

- La nature du solvant.
- La nature des chaînes polymériques.
- Les taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine dans les copolymères.

L'apparition du précipité ou du gel serait dûe à la formation d'un complexe interpolymères résultant des très fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les groupements acide carboxylique et vinyl-4-pyridine d'abord dans la butanone et ensuite dans le THF à des taux d'acide et de base élevés. Comme la butanone est considéré comme solvant à faible pouvoir accepteur de lien hydrogène, les interactions polymère-polymère sont favorisées et on assiste alors à une augmentation de la densité des interactions spécifiques acide-pyridine permettant la formation de gels et de précipités. A cause d'un pouvoir accepteur de protons élevé dû à sa bonne basicité, le THF a tendance à rompre les interactions polymère-polymère au profit des interactions polymère (acide)-solvant favorables aux mélanges miscibles.

Enfin, l'effet de la nature des chaînes polymériques reste non moins négligeable dans la compétition miscibilité-complexation. Malgré le caractère basique du THF la complexation a lieu dans les mélanges binaires des systèmes BMAM/BMV4P.

Contrairement, aux chaînes polymériques du polystyrène plus rigides, celles du polyméthacrylate de butyle par leur flexibilité et mobilité permettent aux groupements antagonistes de se rapprocher et de se lier plus facilement augmentant alors la densité des interactions suffisamment pour induire une complexation interpolymères.

Tableau (IV4-a) : Résultats des tests usuels de complexation des mélanges SAM/SV4P de rapport 1/1.

Mélanges	Dans le THF	Dans la butanone
SAM5/SV4P6	1 ϕ	1 ϕ
SAM5/SV4P15	1 ϕ	1 ϕ
SAM5/SV4P25	1 ϕ	1 ϕ
SAM12/SV4P6	1 ϕ	1 ϕ
SAM12/SV4P15	1 ϕ	2 ϕ
SAM12/SV4P25	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/SV4P6	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/SV4P15	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/SV4P25	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/SV4P6	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/SV4P15	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/SV4P25	2 ϕ	2 ϕ
SAM29/SV4P6	1 ϕ	2 ϕ
SAM29/SV4P15	2 ϕ	2 ϕ
SAM29/SV4P25	2 ϕ	2 ϕ

Tableau (IV4-b): Résultats des tests usuels de complexation des mélanges SAM/BMV4P de rapport 1/1.

Mélanges	Dans le THF	Dans la butanone
SAM5/BMV4P10	1 ϕ	1 ϕ
SAM5/BMV4P18	1 ϕ	1 ϕ
SAM5/BMV4P26	1 ϕ	1 ϕ

SAM5/BMV4P45	1 ϕ	1 ϕ
SAM12/BMV4P10	1 ϕ	1 ϕ
SAM12/BMV4P18	1 ϕ	2 ϕ
SAM12/BMV4P26	1 ϕ	2 ϕ
SAM12/BMV4P45	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/BMV4P10	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/BMV4P18	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/BMV4P26	1 ϕ	2 ϕ
SAM22/BMV4P45	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/BMV4P10	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/BMV4P18	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/BMV4P26	1 ϕ	2 ϕ
SAM24/BMV4P45	1 ϕ	2 ϕ
SAM29/BMV4P10	1 ϕ	2 ϕ
SAM29/BMV4P18	1 ϕ	2 ϕ
SAM29/BMV4P26	1 ϕ	2 ϕ
SAM29/BMV4P45	2 ϕ	2 ϕ

Tableau (IV4-c) : Résultats des tests usuels de complexation des mélanges BMAM/SV4P dans un rapports 1/1.

Mélanges	Dans le THF	Dans la butanone
BMAM8/SV4P6	1 ϕ	1 ϕ
BMAM8/SV4P15	1 ϕ	1 ϕ
BMAM8/SV4P25	1 ϕ	1 ϕ
BMAM18/SV4P6	1 ϕ	2 ϕ
BMAM18/SV4P15	1 ϕ	2 ϕ
BMAM18/SV4P25	1 ϕ	2 ϕ
BMAM25/SV4P6	1 ϕ	2 ϕ
BMAM25/SV4P15	1 ϕ	2 ϕ
BMAM25/SV4P25	2 ϕ	2 ϕ

Tableau (IV4-d) : Résultats des tests usuels de complexation des mélanges BMAM/BMV4P de rapport 1/1.

Mélanges	Dans le THF	Dans la butanone
BMAM8/BMV4P10	1 ϕ	1 ϕ
BMAM8/BMV4P18	1 ϕ	2 ϕ
BMAM8/BMV4P26	2 ϕ	2 ϕ
BMAM8/BMV4P45	2 ϕ	2 ϕ
BMAM18/BMV4P10	1 ϕ	2 ϕ
BMAM18/BMV4P18	2 ϕ	2 ϕ
BMAM18/BMV4P26	2 ϕ	2 ϕ
BMAM18/BMV4P45	2 ϕ	2 ϕ
BMAM25/BMV4P10	2 ϕ	2 ϕ
BMAM25/BMV4P18	2 ϕ	2 ϕ
BMAM25/BMV4P26	2 ϕ	2 ϕ
BMAM25/BMV4P45	2 ϕ	2 ϕ

1 ϕ = solution transparente.

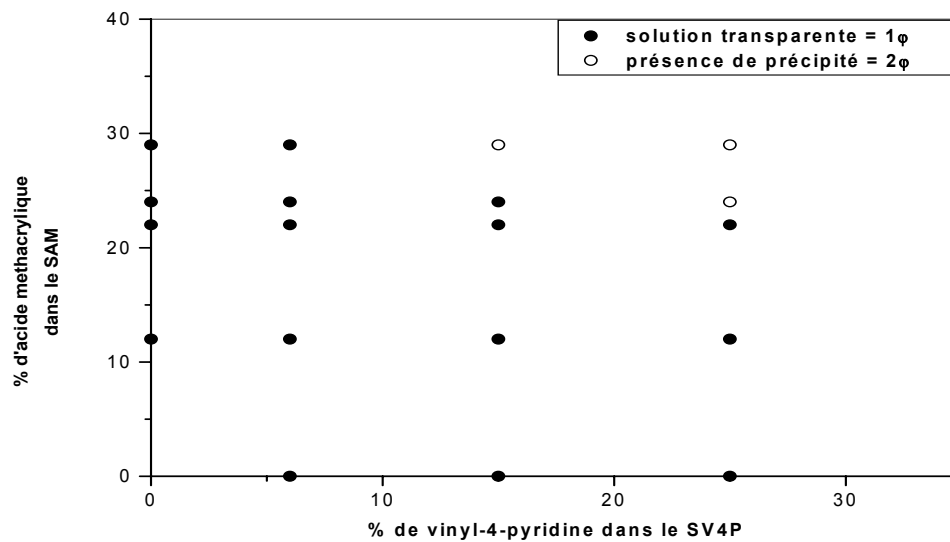
2 ϕ = solution homogène + un précipité ou gel.

IV-4-2- Fenêtre de complexation :

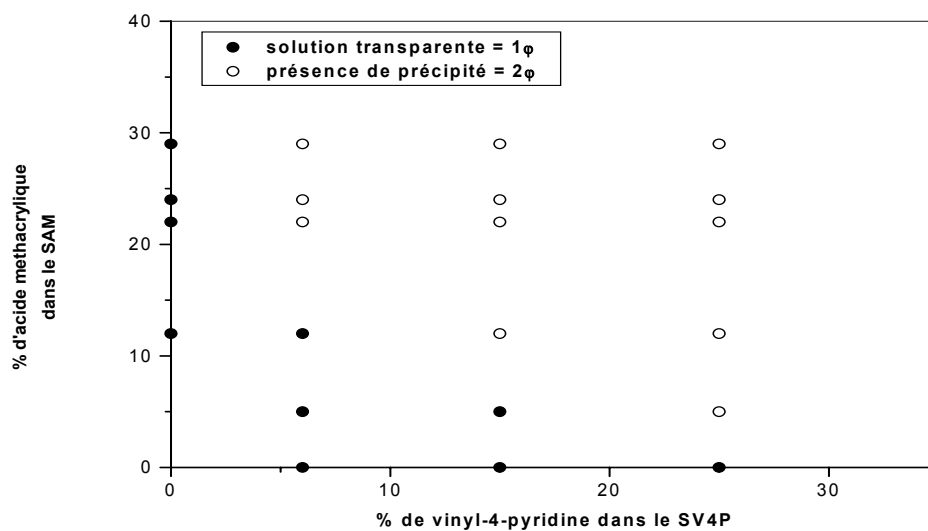
Après avoir effectué tous les tests qualitatifs de solubilité et de complexation sur les mélanges des systèmes étudiés, nous traçons les fenêtres de complexation pour délimiter les domaines de miscibilité et de complexation. Ces tracés sont représentés par les figures (IV4-1-IV4-8).

D'après ces figures, nous remarquons que les fenêtres de complexation réalisées dans le THF sont différentes de celles effectuées dans la butanone. Ces dernières présentent des domaines de complexation plus larges. En effet la butanone est un solvant qui favorise la complexation par sa faible basicité ou par son faible pouvoir accepteur de liens hydrogènes même à des taux acido-basique relativement bas à l'inverse du THF, dans lequel la densité en interactions polymère-polymère est insuffisante pour induire la complexation, sauf à des taux d'acide et base élevés.

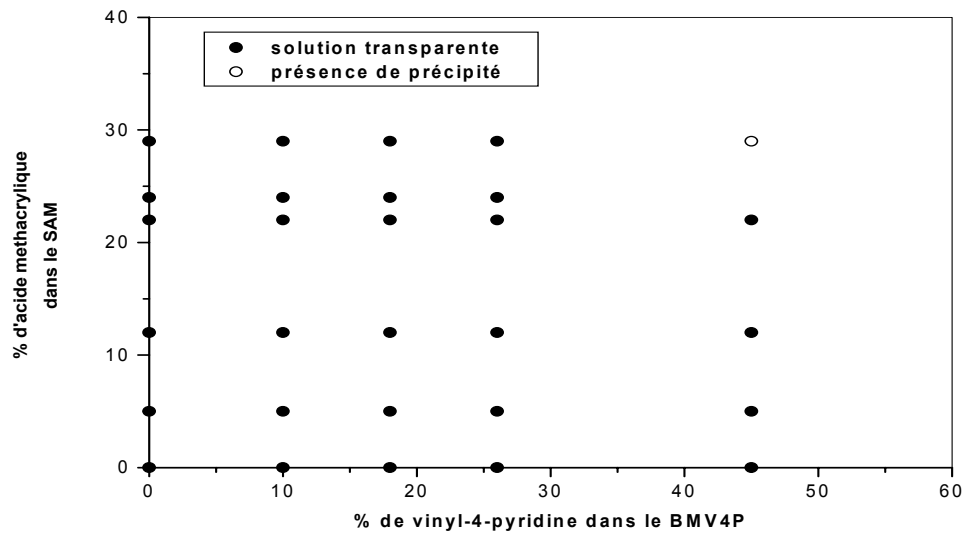
On constate aussi que, les fenêtres de complexation des systèmes, SAM/BMV4P et BMAM/SV4P sont presque identiques à celles des systèmes SAM/SV4P, présentant des domaines de miscibilité ou de non complexation plus larges dans le THF que ceux du système BMAM/BMV4P. La bonne complexation obtenue avec les copolymères BMAM et BMV4P est due à la flexibilité et mobilité des chaînes de polyméthacrylate de butyle à l'inverse de celles du polystyrène qui ont demeuré rigides. Notons enfin que nos résultats corroborent ceux de l'étude menée par Zhu et al. [32] sur les mélanges Poly(styrène-co-vinyl-4-acide benzoïque)/poly(méthacrylate de butyle-co-vinyl-4-pyridine à différents taux d'acide benzoïque et de vinyl-4-pyridine.



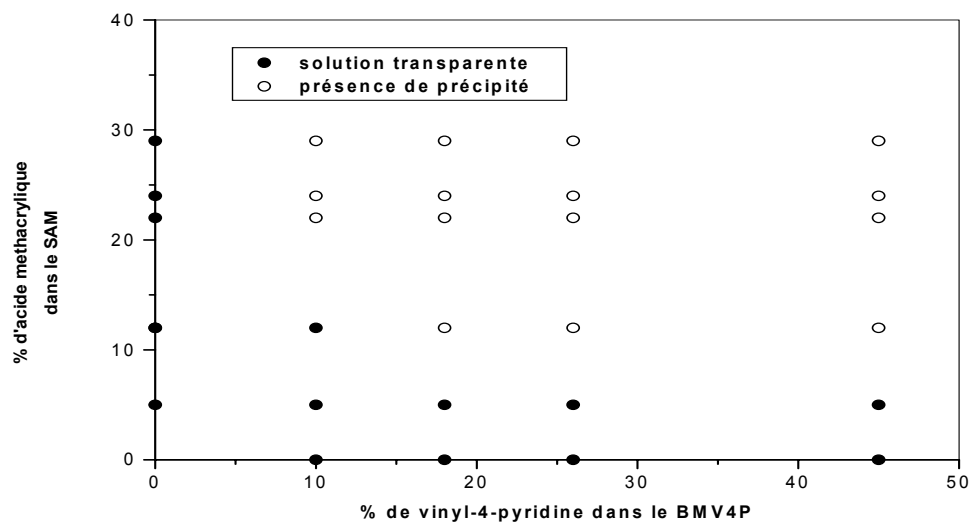
Figure(IV4-1): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges SAM/SV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans le THF à température ambiante.



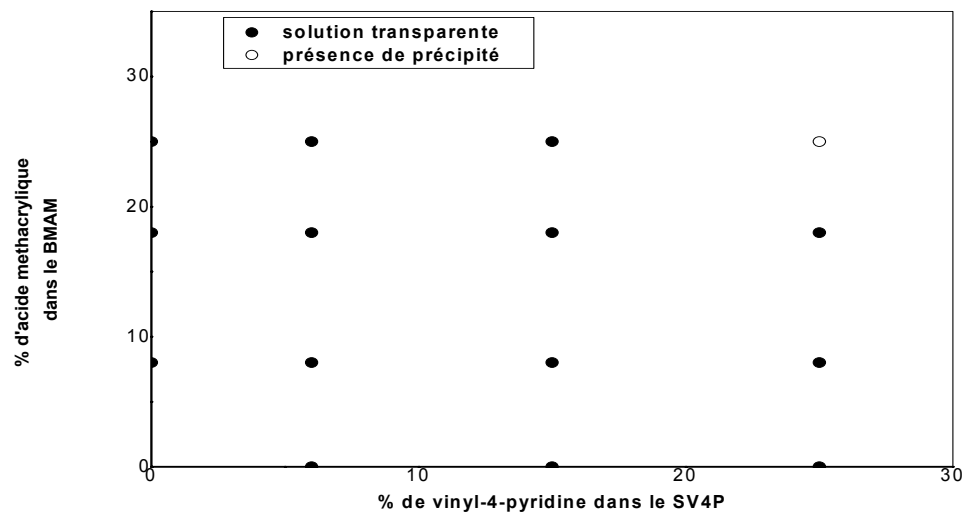
Figure(IV4-2): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges SAM/SV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans la butanone à température ambiante.



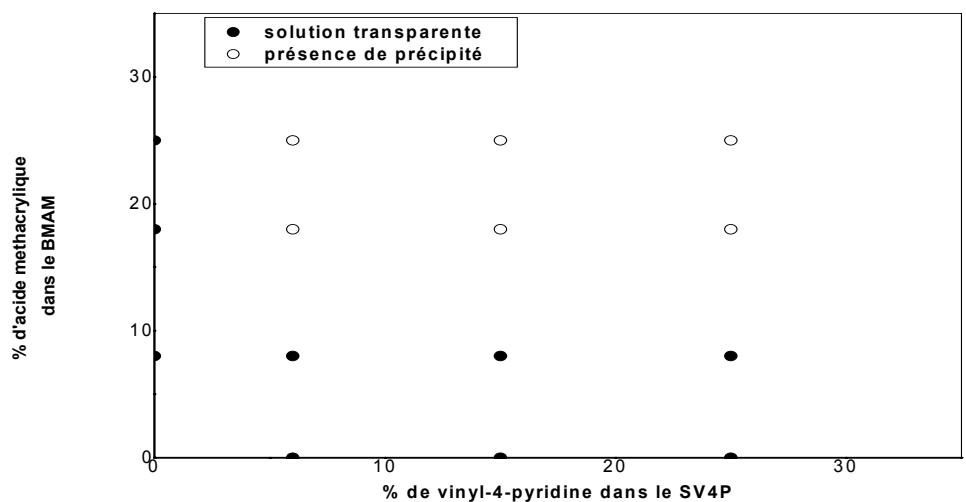
Figure(IV4-3): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges SAM/BMV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans le THF à température ambiante.



Figure(IV4-4): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges SAM/BMV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans la butanone à température ambiante.



Figure(IV4-5): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges BMAM/SV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans le THF à température ambiante.



Figure(IV4-6): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges BMAM/SV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans la butanone à température ambiante.

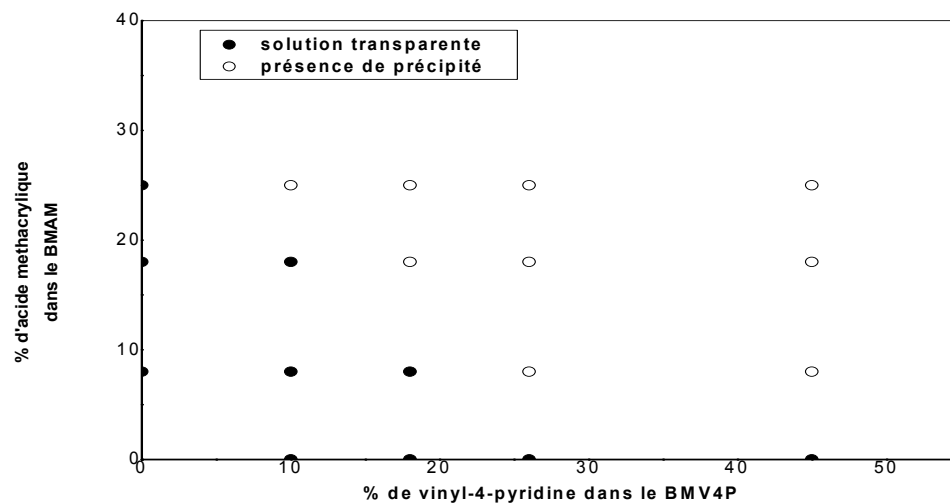


Figure (IV4-7): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges BMAM/BMV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans le THF à température ambiante.

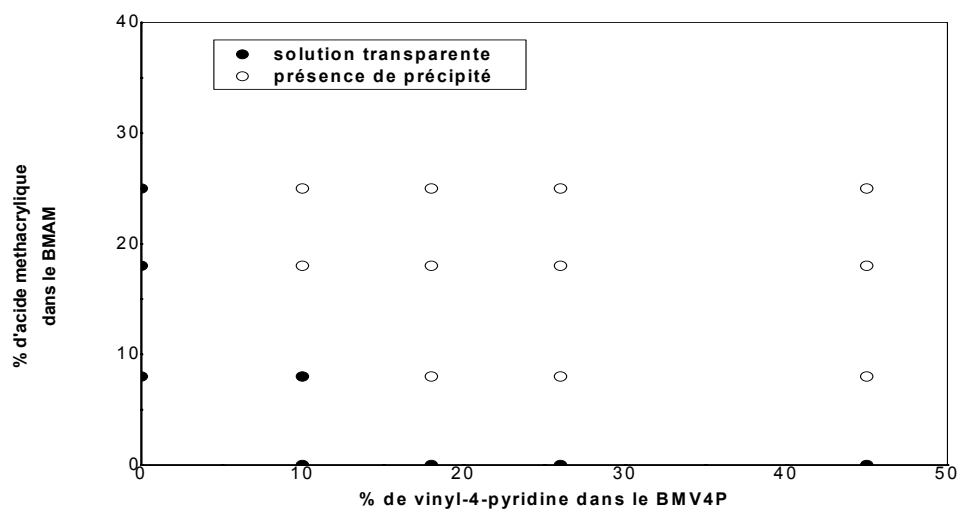


Figure (IV4-8): Diagramme de phases du test de solubilité des mélanges BMAM/BMV4P à différents % d'acide et de base de rapports (50/50) dans la butanone à température ambiante.

IV-5- Etude par la microscopie électronique à balayage (MEB) :

IV-5-1- Rappels théoriques :

IV-5-1-a- Interactions électron-matière :

La technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) est régie par le principe de l'interaction électrons-matière. Pour cela, il existe plusieurs types de sources d'excitation :

- 1- Les ondes électromagnétiques : Visible, UV, IR, RX, Laser ...
- 2- Faisceaux de particules chargées : e⁻, ions.

Parmi toutes ces techniques, celle qui met à profit le bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique a connu un développement remarquable et plusieurs facteurs plaident pour cela :

- 1/- Une bonne maîtrise de la technique de production des faisceaux électroniques.
- 2/- Une bonne connaissance théorique de l'interaction électrons-matière.
- 3/- Technique non destructive des échantillons.
- 4/- La richesse de la réponse émise par le solide bombardé par le faisceau électronique.

Notre intérêt est porté sur l'émission des e⁻ après le bombardement d'un solide par un faisceaux d'électrons accélérés.

On distingue trois types d'électrons :

Electrons retrodiffusés : Ce sont des électrons du faisceau incident qui, suite à des collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la matrice, sont déviés et finissent par atteindre la surface de l'échantillon et la quitter.

Electrons secondaires : Les électrons primaires et rétrodiffusés subissent des chocs inélastiques avec le cortège électronique des atomes de la matrice. Au cours de ces collisions, des e⁻ du cortège peuvent être arrachés et émergés de l'échantillon (si leur énergie est suffisante), en général celle-ci est inférieure ou égale à 50 ev. Donc seuls les électrons secondaires émis au voisinage de la surface réussissent à émerger. Une des propriétés essentielle de l'émission secondaire est la sensibilité de son intensité au relief de l'échantillon. Cette propriété est à l'origine du contraste de topographie, utilisé en MEB pour l'observation des surfaces (Voir schéma-1).

Electrons d'Auger.

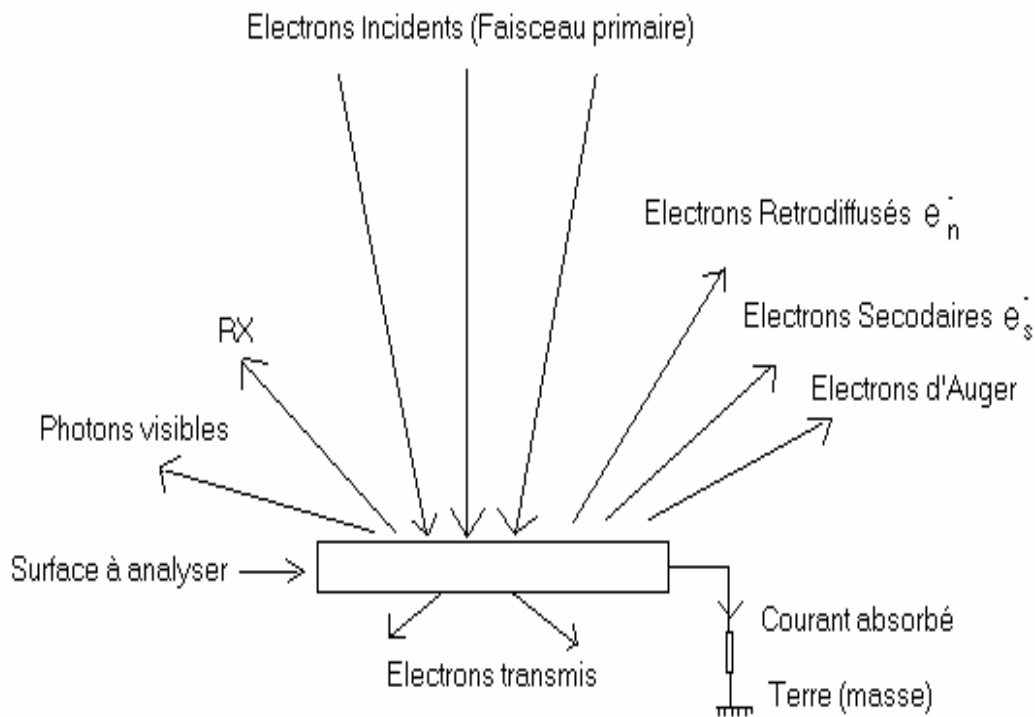


Schéma-1 : Signaux constituant la réponse d'un solide bombardé par un faisceau d'électrons incidents.

IV-5-1- b-1- INSTRUMENTATION :

Le microscope électronique à balayage est un appareil qui sert à visualiser des objets infiniment petits et invisibles à l'œil nu. Il dispose d'une Colonne à vide de l'ordre de 10^{-5} torr et d'un ensemble d'optique électronique constitué d'un canon à électrons porté à potentiel négatif V_0 : { -10, -50 Kv}, d'une anode, d'un système de lentilles électroniques (servant à réduire le diamètre du faisceau électronique (de 100micron à 100 \AA) et d'un système de balayage perfectionné permettant au faisceau incident de balayer la surface de l'échantillon.

Il permet une bonne résolution (jusqu'à 100 \AA), un agrandissement et une très grande profondeur de champ permettant d'avoir une vision tridimensionnelle des objets observés

IV-5-1- b-2- Ses modes de fonctionnement :

L'interaction e^- -échantillon donne lieu à divers types de rayonnements qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus : e^-s , e^-r , RX et à chacun de ses rayonnements peut correspondre un mode de fonctionnement et la formation d'une image.

L'utilisation des microscopes électroniques à balayage fait appel à 90% des e^-s et à 10% des e^-r , ce dernier % reste faible à cause de leur énergie qui très élevée et du fait ils sont faiblement déviés par le champ du collecteur et par conséquent ils sont difficilement détectables.

Le signal choisi, détecté puis amplifié sous forme d'un signal électrique sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope ou tube cathodique d'un téléviseur dont le balayage est synchrone avec celui de l'échantillon.

IV-5-1- b-3- La formation des images :

Une image est observable lorsqu'elle présente un contraste i.e. un écart d'intensité lumineuse entre les différents point de l'image.

On observe deux types de contraste :

- Le contraste topographique.
- Le contraste de composition ou de numéro atomique.

Celui auquel on s'intéresse est le contraste topographique qui est indiqué pour l'observation de reliefs et de surfaces rugueuse et qui émet 95% d' e^-s et 5% d' e^-r .

Au contraste topographique, contribuent trois types de contrastes :

Le contraste d'inclinaison : les e^-s et les e^-r sont à des distances faibles de la surface de l'échantillon et possibilité de collecter des e^- plus profondément (voir schéma-2).

Le contraste d'ombrage : correspond aux zones noirs qu'on ne voit pas et qui reflète un trou à cause de l'éloignement de cette partie de l'échantillon. (les e^-s n'arrivent pas au collecteur).

Le contraste d'arêtes ou de pointes : on observe une grande brillance car les arêtes ou les pointes sont plus proches du collecteur et émettent beaucoup d' e^-s .

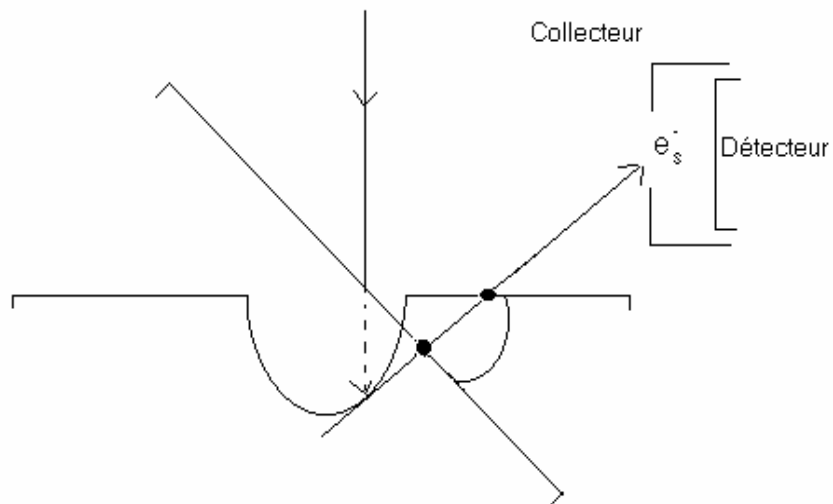
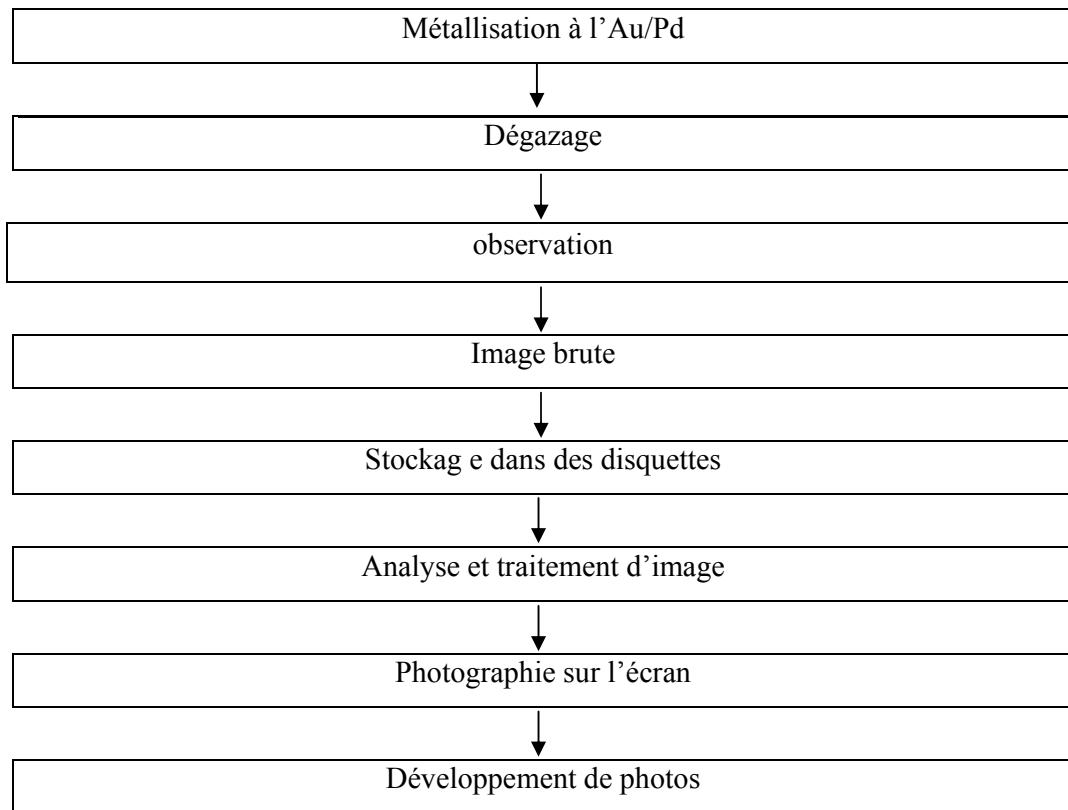


Schéma-2 : Contraste d'inclinaison

IV-5-1-c- PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Il existe plusieurs manières de conditionner et de préparer l'échantillon à analyser par la MEB, c'est sa nature et le type d'information qu'on veut obtenir qui nous les imposent. Dans le cadre de l'utilisation de la MEB afin de visualiser la surface des matériaux polymères, nous devons suivre la procédure décrite au paragraphe III-4-5- de la partie expérimentale.

En résumé voici les différentes étapes à suivre et à effectuer pour l'obtention d'images par la MEB :



IV-5-1-d- APPLICATIONS :

Dans le cadre de l'application de cette technique dans l'étude de la miscibilité des mélanges binaires et ternaires de polymères et/ou copolymères nous avons réalisé une série d'analyse par la MEB, nous présenterons ici les images ou micrographes des mélanges binaires des quatre systèmes suivants:

- 1) SAM5/PBMA
- 2) SAM5/BMV4P8
- 3) SAM22/BMV4P18
- 4) SAM30/BMV4P26

dans les rapports (70/30, 50/50 et 30/70).

Les résultats obtenus sont très intéressants dans la mesure où cette technique nous permet de visualiser les images des surface des fractures des mélanges binaires de polymères et de suivre ainsi l'évolution de leur morphologie en fonction des taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine à l'origine des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène.

Les images microscopiques ou plus précisément les micrographes des mélanges binaires du copolymère SAM5 mélangé avec le polymère PBMA (SAM5/PBMA) dans les rapports (70/30, 50/50 et 30/70), sont représentés par les figures (IV5-1 – IV5-3). Comme le montre ces images, en l'absence d'interaction spécifiques de type liaisons hydrogène, les surfaces des fractures des films présentent chacune une morphologie hétérogène assimilée à une mer (appelée aussi matrice) qui caractérise une phase attribuée au polymère majoritaire, dans laquelle sont éparpillées des îles de tailles appréciables représentant la deuxième phase du polymère minoritaire. Ceci, est une évidence de l'immiscibilité du SAM5 avec le PBMA dans tout le domaine de la composition.

L'introduction de 10 % en mole de vinyl-4-pyridine au sein des chaînes de PBMA mélangées à celles du SAM5 (SAM5/BMV4P10) à différents rapports, a généré une certaine quantité d'interactions spécifiques améliorant ainsi leur miscibilité puisqu'on constate sur les figures (IV5-4 – IV5-6) représentant les surfaces des fractures des mélanges de rapports (30/70, 50/50 et 70/30), une diminution des diamètres des boules (îles) diluées dans la matrice. Ainsi, nos résultats corroborent ceux de Liu et al [116] qui aboutissent aux mêmes observations que les nôtres.

En augmentant simultanément les taux d'AM et de pyridine respectivement de 5 à 22 % et de 10 à 18 % en mole, les micrographes des mélanges du système SAM22/BMV4P18 regroupés dans les figures (IV5-7 – IV5-9), montrent des surfaces différentes de celles des mélanges du système SAM5/BMV4P10. En effet, sur les images obtenus, on n'observe plus de morphologie hétérogène due à la réduction significative des nodules (îles), mais plutôt une morphologie homogène. Ceci est une preuve de la totale miscibilité de ce système. Des résultats similaires sont obtenus avec les mélanges SAM29/BMV4P26, où nous n'observons que des surfaces homogènes (figures (IV5-10 – IV5-12) qui illustrent sa totale miscibilité.

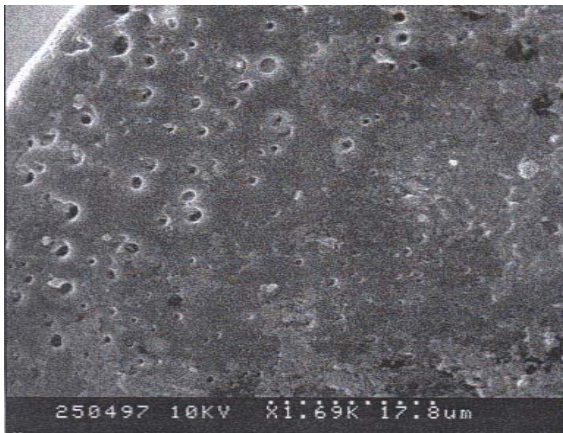


(a)

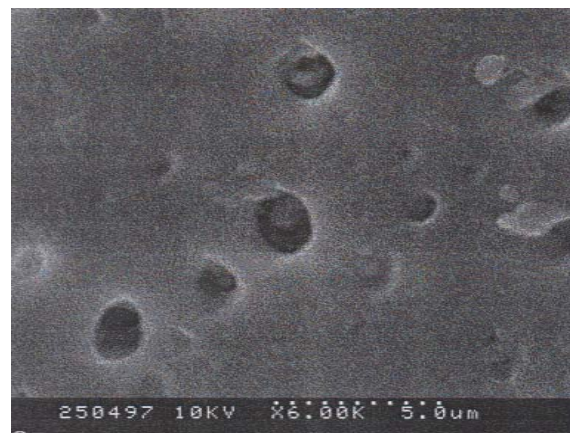


(b)

Figure (IV5-1) : Micrographes électroniques à balayage du mélange SAM5/PBMA de rapport 50/50, pour les prises de vue : (a) à 30 μm et (b) à 5 μm .



(a)



(b)

Figure (IV5-2) : Micrographes électroniques à balayage du mélange SAM5/PBMA de rapport 70/30, pour les prises de vue : (a) à 17.8 μm et (b) à 5 μm .

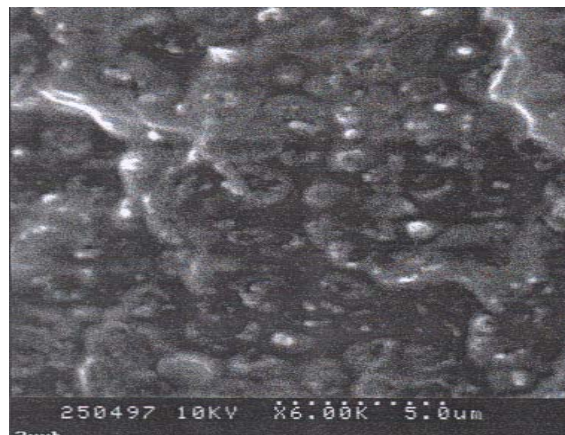


Figure (IV5-3) : Micrographie électronique à balayage du mélange SAM5/PBMA de rapport 30/70, pour une prise de vue de 5 μm .

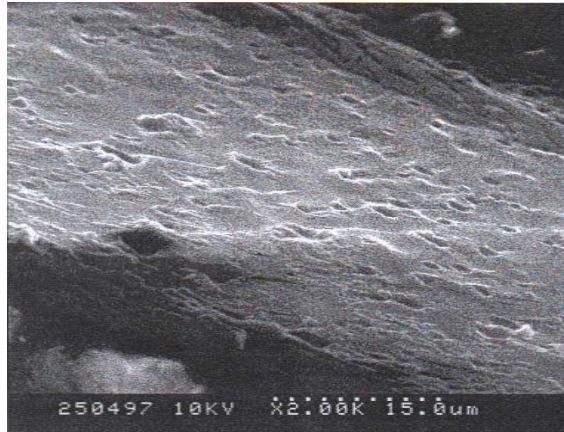


Figure (IV5-4) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM5/ BMV4P10 de rapport 50/50, pour une prise de vue de 15 μm .

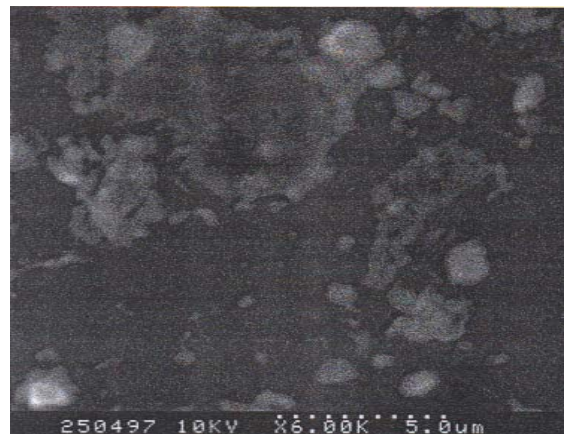


Figure (IV5-5) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM5/ BMV4P10 de rapport 70/30, pour une prise de vue de 5 μm .

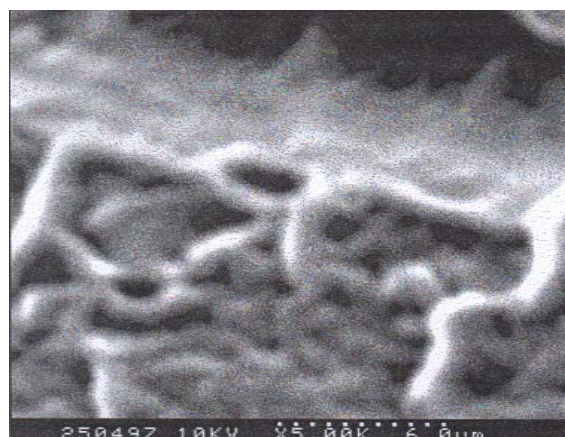
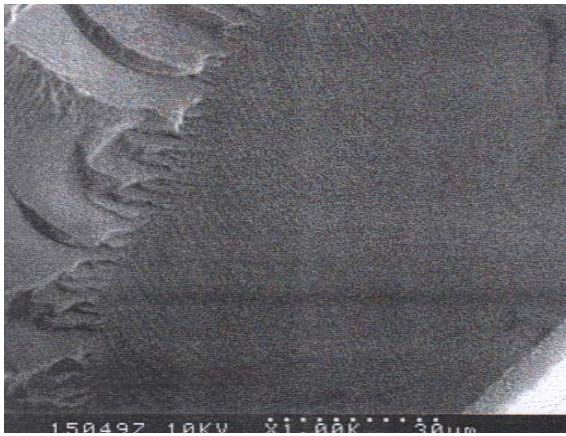


Figure (IV5-6) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM5/ BMV4P10 de rapport 30/70, pour une prise de vue de 6 μm .

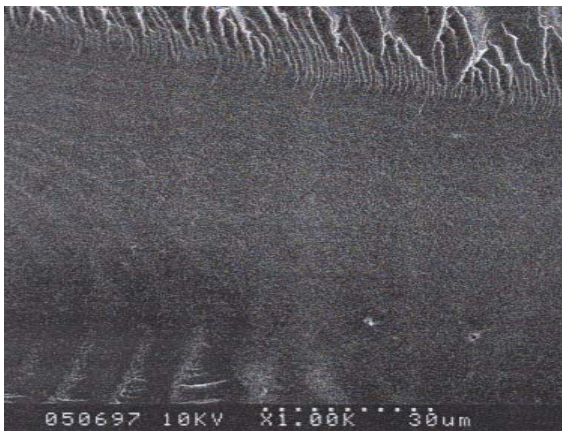


(a)



(b)

Figure (IV5-7) : Micrographes électroniques à balayage du mélange SAM22/ BMV4P18 de rapport 50/50, pour les prises de vue : (a) à 30 μm et (b) à 5 μm .



(a)



(b)

Figure (IV5-8) : Micrographes électroniques à balayage du mélange SAM22/ BMV4P18 de rapport 50/50, pour les prises de vue : (a) à 30 μm et (b) à 6.1 μm .

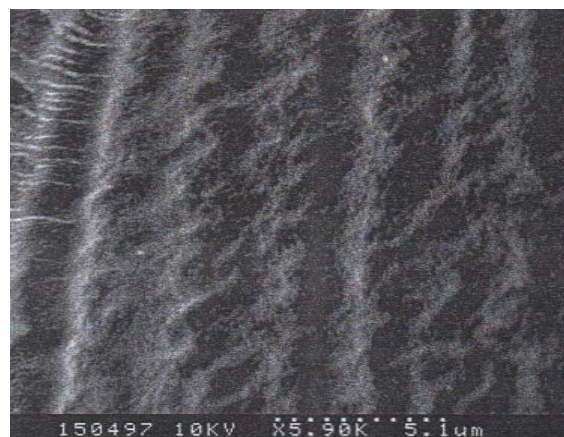


Figure (IV5-9) : Micrographie électronique à balayage du mélange SAM22/ BMV4P18 de rapport 30/70, pour une prise de vue de 5.1 μm .



Figure (IV5-10) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM29/ BMV4P26 de rapport 50/50, pour une prise de vue de 5.1 μm .



Figure (IV5-11) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM29/ BMV4P26 de rapport 70/30, pour une prise de vue de 5.1 μm .

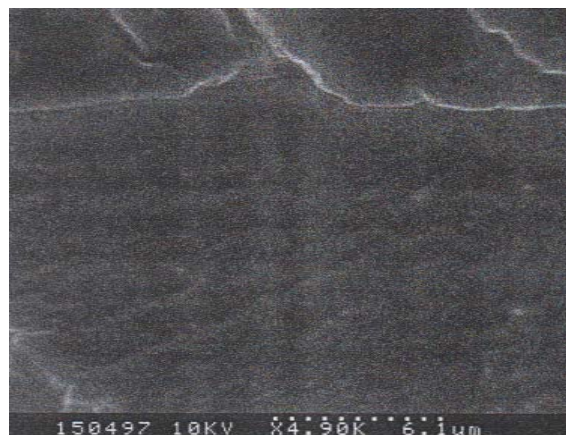


Figure (IV5-12) : Micrographe électronique à balayage du mélange SAM29/ BMV4P26 de rapport 30/70, pour une prise de vue de 6.1 μm .

VI-6- Méthode de deconvolution et Corrélation théorique :

La méthode de deconvolution [46, 50, 57 et 117] reste une des méthodes de quantification des interactions spécifiques la plus largement utilisée pour la résolution d'une bande principale constituée par deux ou plusieurs bandes et/ou pics élémentaires en recouvrement. Ces bandes et pics caractérisent les espèces libres et celles liées par des interactions de type liaison hydrogène entre groupements spécifiques. Cependant, les meilleurs résultats de deconvolution ne sont obtenus que si l'on connait avec exactitude les espèces chimiques présentes dans le mélange et qui contribuent à la formation de la principale bande ainsi que le choix de la fonction mathématique la plus adaptée. Dans le cas de nos systèmes, il existe deux domaines de nombres d'ondes où les deconvolutions sont faciles à réaliser. Le premier qui est relatif aux groupements carbonyles se situe entre 1780-1620 cm^{-1} et le second qui est propre aux groupements aromatiques du styrène et de la pyridine se trouve entre 1640-1570 cm^{-1} . A cause de l'absence de recouvrement entre les bandes des groupements d'espèces différentes, les systèmes SAM/SV4P sont deconvolués plus facilement dans le premier domaine et ceux des systèmes BMAM/BMV4P dans le second domaine.

Nous avons effectué la deconvolution dans le domaine de la pyridine en utilisant la fonction de Lorentz qui est théoriquement la plus adéquate pour la description de ces bandes [119]. Par contre dans le domaine des carbonyles, nous avons deconvolué les bandes des spectres des mélanges des systèmes SAM/SV4P en présence et en absence du styrène en employant respectivement les fonctions de Lorentz et de Gauss.

Le calcul des fractions de la pyridine libre et associée ainsi que celles des carbonyles monomériques, libérés et dimériques est effectué à partir de la loi de Beer-Lambert et de certaines relations (1) et (2).

VI-6-1-a- Calcul des fractions de pyridine libre et associée :

Par la loi de Beer-Lambert, on peut relier la concentration de l'espèce à son absorbance et utiliser la relation suivante permettant de calculer les fractions des espèces libres et associées :

$$F_{\text{P Associée}} = \frac{A_{\text{associée}}}{A_{\text{libre}} + (\epsilon_{\text{libre}}/\epsilon_{\text{Associée}}) A_{\text{Associée}}} \quad (1)$$

où $F_{p_{\text{Associée}}}$, A_i et ϵ_i sont respectivement la fraction de l'espèce associée, l'absorbance et le coefficient d'extinction des espèces correspondantes. Lors de la déconvolution d'une bande principale, la connaissance des pics et bandes qui la constituent, de leurs positions, de leurs formes ainsi que de leurs largeurs est nécessaire pour pouvoir obtenir les meilleurs résultats. En déconvoluant, nous avons utilisé l'expression mathématique de Lorentz dans le domaine des nombres d'ondes 1650-1550 cm^{-1} propre aux groupements pyridine pour le calcul des fractions de pyridine libre et liée où le rapport ($\epsilon_{\text{libre}}/\epsilon_{\text{Associée}}$) est considéré égal à 1 [120]. A cet effet, nous avons déconvolué les mélanges des systèmes suivants : SAM/ SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P et BMAM/BMV4P malgré la présence des groupements styréniques dans les trois premiers qui rendent la déconvolution beaucoup plus complexe du fait du recouvrement de quatre bandes.

VI-6-1-b- Calcul des fractions de carbonyle libre, libéré et dimérique :

Dans ce domaine entre 1780-1623 cm^{-1} relatif aux groupements carbonyles, le calcul des différentes fractions des espèces présentes dans le mélange obéit à la relation suivante :

$$f_{\text{F}}^{\text{C=O}} = \frac{a_{\text{r}} A_{\text{F}}}{a_{\text{r}} (A_{\text{F}} + A_{\text{L}}) + A_{\text{D}}} \quad (2)$$

Où :

A_{F} , A_{L} et A_{D} sont respectivement les surfaces des bandes des carbonyles monomériques, libérés et dimériques.

a_{r} représente le rapport de l'absorptivité de la bande des carbonyles monomériques sur celle des dimériques où celle des libérés $a_{\text{r}} = a_{\text{F}} / a_{\text{D}}$, sa valeur a été calculé par Coleman et al [117] et est égale à 1,1.

Les systèmes que nous avons déconvolué sont les mélanges des copolymères SAM/SV4P et ceci à cause de la simplicité de la bande principale qui n'est formée que des bandes des groupements carbonyles monomériques, libérés et dimériques. Les autres systèmes à base de copolymères de méthacrylate de butyle ne sont pas déconvolués du fait de la complexité de la bande mère qui est formée de plusieurs bandes primaires de carbonyles de nature différente dont certaines sont inconnues.

IV-6-2- Systèmes SAM/SV4P :

IV-6-2-a- Domaine des 1780-1620 cm⁻¹ :

La deconvolution des spectres FTIR des mélanges binaires des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15 a été effectuée à l'aide des fonctions mathématiques de Lorentz et de Gauss en présence et en absence des bandes caractéristiques du groupement phényle du styrène, puisque celui-ci n'est pas transparent dans cette région. L'utilisation de ces deux fonctions mathématiques lors des opérations de deconvolution, nous permettent grâce à leurs résultats de déterminer laquelle des deux fonctions est la plus adaptée.

a)- Choix de la fonction mathématique de deconvolution :

Le logiciel avec lequel nous avons traité nos spectres FTIR est le Grams-386 version 3.01B niveau I de la galactic industries corporation. Les critères qui permettent d'opter pour les résultats de l'une ou l'autre fonction mathématique de deconvolution sont les coefficients de corrélation et de lissage de courbe. Ces coefficients doivent tendre respectivement vers les valeurs 1 et 0. Les résultats que nous avons obtenus en utilisant ces deux fonctions mathématiques de deconvolution montrent que la fonction de Lorentz semble être la plus appropriée pour la deconvolution de la bande mère des carbonyles des espèces présentes dans les mélanges, au vu des valeurs des coefficients de corrélation et de fit trouvées ainsi que les valeurs des largeurs à mi-hauteur des bandes des groupements carbonyles monomériques, libérés et dimériques qui sont en accord avec les valeurs des largeurs à mi-hauteur relevées dans la littérature où l'on a utilisé la fonction de Lorentz.

Les résultats globaux de deconvolution sont regroupés dans les tableaux (IV6-a1 – IV6-c2) pour la fonction Lorentz et en partie annexe dans les tableaux (IV6-A1 – IV6-A6) pour la fonction Gauss.

b)- Effet de la bande du styrène :

Comme nous l'avons souligné plus haut, le motif styrène n'est pas totalement transparent dans ce domaine, si l'on observe attentivement son spectre FTIR. Pour cela et afin d'estimer l'influence de sa fraction, nous avons deconvolué par la fonction de Lorentz les bandes des mélanges des systèmes cités plus haut, en présence et en absence de la bande du PS. Les résultats regroupés dans les tableaux (IV6-a1 – IV6-c2) sont représentés sur les figures (IV6-1 – IV6-3). En effet, ces derniers montrent qu'il existe un écart entre les valeurs des deux deconvolutions, en particulier dans le système SAM12/SV4P6. Cet écart diminue si l'on passe aux systèmes

SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15, où l'on note la diminution la diminution du pourcentage du styrène dans ces mélanges.

c)- Effet de la composition :

Après avoir montré la nécessité de soustraire la bande du styrène de la bande mère des mélanges et le type de fonction mathématique de deconvolution appropriée, nous allons déterminer l'effet de la composition sur l'évolution des fractions en carbonyle des espèces présentes dans le mélange. D'après les valeurs regroupées dans les tableaux (IV6-a2, IV6-b2 et Iv6-c2), nous remarquons que les largeurs à mi-hauteur des bandes primaires des carbonyles monomérique, libéré et dimérique prennent des valeurs plus importantes à partir d'une composition inférieure à 50 % en poids du copolymère SAM, c'est à dire dans le domaine où le copolymère basique SV4P est en excès. Ceci indique bien qu'en présence d'un excès de base l'interaction acide-base n'est plus la même que quand on est en présence d'un excès d'acide et qu'il se forme parallèlement des espèces chimiques nouvelles liées par des liaisons hydrogène conférant à celles-ci des conformations différentes de celles des monomériques, libérés et dimériques. Ces conformations peuvent être des multimères et expliquer par là l'élargissement des bandes primaires. Alors l'exploitation de la corrélation entre les courbes théoriques et les valeurs expérimentales dans le domaine de la composition riche en copolymère basique SV4P s'avère erronée. Ceci est dû à l'existence de plusieurs types d'interactions en plus de celles déjà établies (acide-acide et acide-pyridine). Par contre dans le domaine de composition supérieure à 50 % en copolymère acide, nous remarquons que la fraction des carbonyles monomériques dans les mélanges des trois système reste pratiquement constante, pendant que celle des dimériques diminue avec la diminution de la fraction en poids des SAM et que celle des libérés augmente.

Ceci peut-être une indication de la formation des interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les groupements acide carboxylique-pyridine issus majoritairement de la dissociation des groupements acides carboxyliques dimériques.

d)- Effet du taux d'acide et de base :

Les valeurs des fractions des groupements carbonyles des comonomères acides sous ses trois formes dans les mélanges des systèmes SAM/SV4P en fonction de la composition, sont regroupées dans le tableau (IV6-d). Nous constatons que les fractions des groupements carbonyles dimériques sont les plus élevées dans les mélanges du système SAM29/ SV4P6 suivies d'abord par celles des mélanges du

système SAM12/SV4P6 puis par celles des mélanges du système SAM29/SV4P15. L'évolution des fractions des groupements carbonyles libérés des mélanges des systèmes précédents est inverse à celle des fractions des groupements carbonyles dimériques. Ceci est une indication de la présence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène provenant essentiellement de la rupture des dimères. L'augmentation du taux d'acide dans les copolymères SAM favorise les autoassociations acide-acide au détriment des interactions acide-pyridine contrairement à l'augmentation du taux de base dans les copolymères SV4P.

IV-6-1-b- Domaine des 1650-1550 cm⁻¹ :

Cette région représente le domaine des bandes de vibration des groupements pyridines libres et associées ainsi que celles des groupements phényles du styrène, toutes ces bandes sont en recouvrement rendant ainsi plus difficile la deconvolution pour la quantification des interactions spécifiques. La fonction mathématique de deconvolution utilisée qui semble la plus adaptée à nos systèmes dans ce domaine de nombres d'ondes est la Lorentzienne. Durant toute l'étape de deconvolution, nous avons fixé les paramètres suivants:

Les nombres d'ondes des bandes de pyridine libre et celles du styrène apparaissant respectivement aux environs de 1596,7 cm⁻¹, 1601 cm⁻¹ et 1583 cm⁻¹ et les largeurs à mi-hauteur des bandes de pyridine libre et associée. Les résultats de deconvolution obtenus en traitant les mélanges des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P15 et SAM29/SV4P15 sont regroupés respectivement dans les tableaux (IV6-e1– IV6-e3) et leurs courbes expérimentales représentés par la figure (IV6-4), qui exhibe la variation de la fraction de la pyridine associée (**F_{pa}**) en fonction de la fraction en poids du copolymère SAM pour chaque système étudié.

L'observation de l'évolution de ces fractions en fonction de la composition à partir des valeurs rassemblées dans les tableaux et les courbes tracées montre bien que celles-ci augmentent avec l'accroissement des fractions en poids des copolymères acides SAM12 et SAM29. Ainsi, les mélanges où le copolymère acide est en excès développent le maximum d'interactions spécifiques au sein de leurs chaînes. L'influence des taux d'acide et de base sur les fractions de pyridine associée est non négligeable. En effet, nous remarquons que les fractions les plus élevées sont obtenues avec les mélanges où le taux d'acide est le plus grand et celui de la base le plus petit.

Pour effectuer la corrélation entre nos résultats expérimentaux et les résultats théoriques, nous avons utilisé les fractions de pyridine associée expérimentales regroupées dans les tableaux (IV6-e1– IV6-e3). Les constantes d'équilibre d'autoassociation des groupements acides carboxyliques standards à 25 °C K_B^{Std} sont calculées pour les deux copolymères SAM12 et SAM29 en déterminant leurs fractions en groupements carbonyles libres $f_F^{C=O}$ par la relation suivante :

$$f_F^{C=O} = \frac{A_F}{A_F + a_r A_D} \quad (3)$$

où A_F et A_D sont les surfaces des bandes primaires des groupements carbonyles libres et dimériques déterminés par deconvolution de leur principale bande privée de la bande du styrène et en utilisant la fonction de Lorentz, la valeur de a_r est égale à 1,1. Nous rappelons que, vu le faible taux d'acide méthacrylique dans le SAM12, la deconvolution de la bande principale des groupements carbonyles de son spectre située dans le domaine 1780-1680 cm^{-1} est effectuée avec deux bandes primaires seulement, celle des carbonyles monomériques et dimériques, puisque celles-ci sont bien séparées ($\Delta\nu = 42 \text{ cm}^{-1}$). Comme le taux d'acide méthacrylique du SAM29 est élevé, la différence a diminué par rapport à celle du SAM12 ($\Delta\nu = 38 \text{ cm}^{-1}$), alors la bande principale est deconvolué suivant la méthode de Coleman et al [117]. En plus des bandes monomériques et dimériques, nous avons considéré une troisième bande primaire intermédiaire aux deux située à 1729 cm^{-1} , pour pouvoir avoir une bonne séparation et la surface relative de celle-ci est négligée dans le calcul de la fraction de carbonyle monomérique. Après la détermination des fractions $f_F^{C=O}$ relatives aux copolymères SAM12 et SAM29 dont les valeurs sont respectivement **0,163** et **0,140** ; nous avons utilisé la relation [50] suivante pour le calcul des constantes d'équilibres respectives :

$$K_B = \frac{1 - f_F^{C=O}}{2 (f_F^{C=O})^2} \quad (4)$$

La constante d'équilibre K_B est déterminée à 25° C en prenant comme volume molaire de référence celui de l'unité répétitive acide méthacrylique $V_B = 100 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Alors les constantes d'équilibres K_B des copolymères SAM12 et SAM29

seraient respectivement égales à **15,75** et **21,94**. Donc, il est indispensable pour pouvoir comparer cette constante avec d'autres constantes d'équilibre relatives à d'autres types d'autoassociations, de considérer la constante d'équilibre standard K_B^{STD} pour un volume molaire d'acide méthacrylique $V_B = 1030 \text{ cm}^3/\text{mole}$ calculé à partir des groupes de contribution [117]. Ainsi, par application de la règle de trois, les constantes d'équilibre standard K_B^{Std} des copolymères SAM12 et SAM29 sont **162,24** et **226** respectivement.

Les constantes d'interassociation des groupements vinyl-4-pyridine avec l'acide carboxylique relatives aux trois systèmes sont déterminées de telle manière à ce que celles-ci, nous donne la meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques déterminées par simulation. Les graphes relatifs aux corrélations des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15 sont représentés respectivement par les figures (IV6-4 - IV6-6). Chaque figure représente une courbe expérimentale et une courbe théorique de la fraction de la pyridine associée F_{pa} en fonction de la fraction en poids du copolymère SAM. Nous constatons que celles-ci sont identiques, traduisant une bonne corrélation avec des constantes d'interassociation K_A égales à **370**, **180** et **250** respectivement pour les systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15.

En comparant les constantes d'équilibres d'autoassociations et d'interassociation respectivement K_B^{Std} et K_A dans les systèmes binaires étudiés, nous remarquons que les valeurs des constantes d'interassociation sont supérieures à celles des autoassociations dimériques. Ceci est une indication d'une tendance à la formation d'interactions spécifiques acide-pyridine plus fortes au détriment des interactions d'autoassociations dimériques acide-acide. En plus, nous constatons que le système SAM12/SV4P6 développe des interactions spécifiques plus fortes car il présente une constante d'interassociation K_A la plus élevée. Ceci est dû donc au bas taux d'acide méthacrylique où les interactions d'autoassociations dimériques sont plus faibles.

Tableau (IV6-a1) : Deconvolution des bandes carbonylés du système SAM12/SV4P6 dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM12	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
70	1740	22	1722	16	1698	21	0,24	0,03	0,73
50	1740	23	1722	20	1698	23	0,25	0,07	0,68
30	1740	24	1722	25	1698	26	0,24	0,15	0,61
15	1740	23	1722	26	1698	32	0,16	0,47	0,37

Tableau (IV6-a2) : Deconvolution des bandes carbonylés du système SAM12/SV4P6 dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM12	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
70	1740	22	1722	19	1698	21	0,21	0,03	0,76
50	1740	24	1722	18	1698	23	0,21	0,06	0,73
30	1740	26	1722	22	1698	26	0,19	0,12	0,69
15	1740	29	1722	26	1698	23	0,09	0,55	0,36

Tableau (IV6-b1) : Deconvolution des bandes carbonyles du système **SAM29/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
85	1738	26	1723	13	1699	25	0,22	0,03	0,75
70	1738	24	1723	15	1699	23	0,20	0,02	0,78
50	1738	26	1723	15	1699	22	0,23	0,03	0,74
30	1738	26	1723	19	1699	25	0,25	0,05	0,70
15	1738	23	1723	22	1699	29	0,12	0,22	0,66

Tableau (IV6-b2) : Deconvolution des bandes carbonyles du système **SAM29/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
85	1738	25	1723	13	1699	24	0,21	0,03	0,76
70	1738	24	1723	14	1699	22	0,22	0,02	0,75
50	1738	25	1723	14	1699	22	0,21	0,03	0,76
30	1738	26	1723	19	1699	24	0,22	0,06	0,72
15	1738	23	1723	22	1699	29	0,12	0,22	0,66

Tableau (IV6-c1) : Deconvolution des bandes carbonyles du système **SAM29/SV4P15** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM29	<u>O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
80	1737	21	1723	21	1699	27	0,16	0,11	0,73
60	1737	23	1723	24	1699	25	0,20	0,19	0,61
50	1737	18	1723	23	1699	26	0,12	0,30	0,58
40	1737	16	1723	26	1699	35	0,09	0,31	0,60
20	1737	15	1723	31	1699	32	0,04	0,58	0,38

Tableau (IV6-c2) : Deconvolution des bandes carbonyles du système **SAM29/SV4P15** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Lorentz.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
100	1737	23	-	-	1699	23	0,14	-	0,86
90	1737	21	1723	20	1699	25	0,18	0,11	0,71
80	1737	20	1723	23	1699	25	0,14	0,15	0,71
70	1737	19	1723	22	1699	25	0,12	0,24	0,64
60	1737	19	1723	23	1699	25	0,16	0,22	0,62
50	1737	16	1723	25	1699	25	0,09	0,33	0,58
40	1737	15	1723	26	1699	27	0,08	0,42	0,50
30	1737	13	1723	28	1699	27	0,02	0,51	0,47
20	1737	13	1723	32	1699	28	0,02	0,58	0,40
10	-	-	1723	32	1699	28	-	0,57	0,43

Tableau (IV6-d) : Valeurs des fractions des carbonyles monomériques, libérés et dimériques des systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/SV4P15 en fonction de la fraction en poids des copolymères SAM, en absence de PS, utilisant la fonction de Lorentz.

	SAM12/SV4P6			SAM29/SV4P6			SAM29/SV4P15		
	$f_F^{c=0}$	$f_L^{c=0}$	$f_D^{c=0}$	$f_F^{c=0}$	$f_L^{c=0}$	$f_D^{c=0}$	$f_F^{c=0}$	$f_L^{c=0}$	$f_D^{c=0}$
100%		-		0,14	-	0,86	0,14	-	0,86
90%	-	-	-	-	-	-	0,18	0,11	0,71
85%	-	-	-	0,21	0,03	0,76	-	-	-
80%	-	-	-	-	-	-	0,14	0,15	0,71
70%	0,21	0,03	0,76	0,22	0,02	0,75	0,12	0,24	0,64
60%	-	-	-	-	-	-	0,16	0,22	0,62
50%	0,21	0,06	0,73	0,21	0,03	0,76	0,09	0,33	0,58
40%	-	-	-	-	-	-	0,08	0,42	0,50
30%	0,19	0,12	0,69	0,22	0,06	0,72	0,02	0,51	0,47
20%	-	-	-	-	-	-	0,02	0,58	0,40
15%	0,09	0,55	0,36	0,12	0,22	0,66	-	-	-
10%	-	-	-	-	-	-	-	0,57	0,43

Tableau (IV6-e1) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système SAM12/SV4P6.

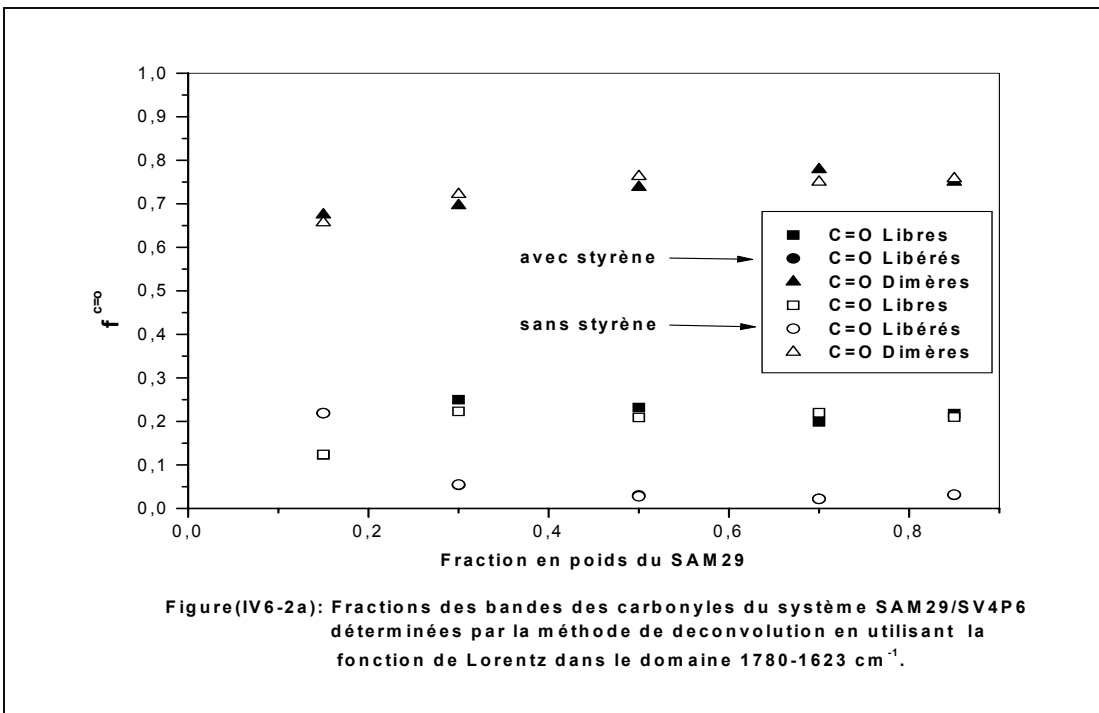
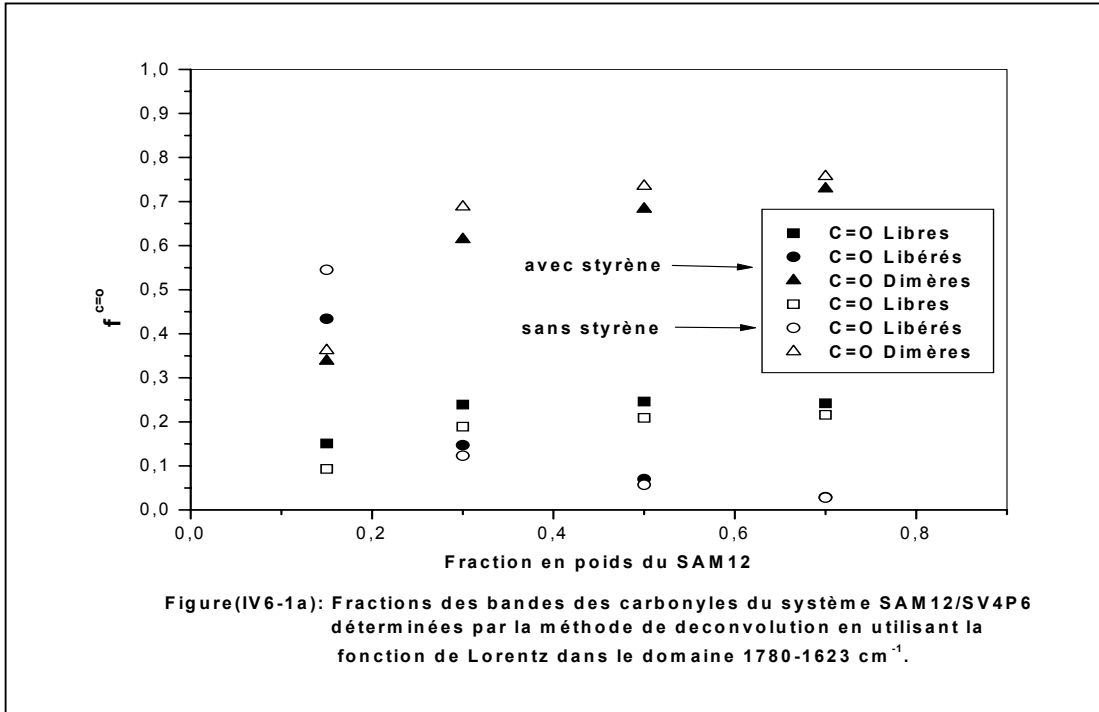
% en SAM12	Pyridine libre		Styrène		Styrène		Pyridine associée		$F_p^{\text{Associée}}$
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
85	1596,7	10,3	1583,1	6,18	1601	8,0	1603,1	10,7	0,869
70	1596,7	10,4	1583,1	5,62	1601	8,2	1603,6	10,7	0,767
50	1596,7	10,7	1582,9	4,95	1601	8,6	1604,5	10,7	0,733
30	1596,7	10,6	1582,9	5,42	1601	8,8	1605,2	10,5	0,536
15	1596,7	10,8	1582,9	6,10	1601	9,3	1604,7	10,7	0,445

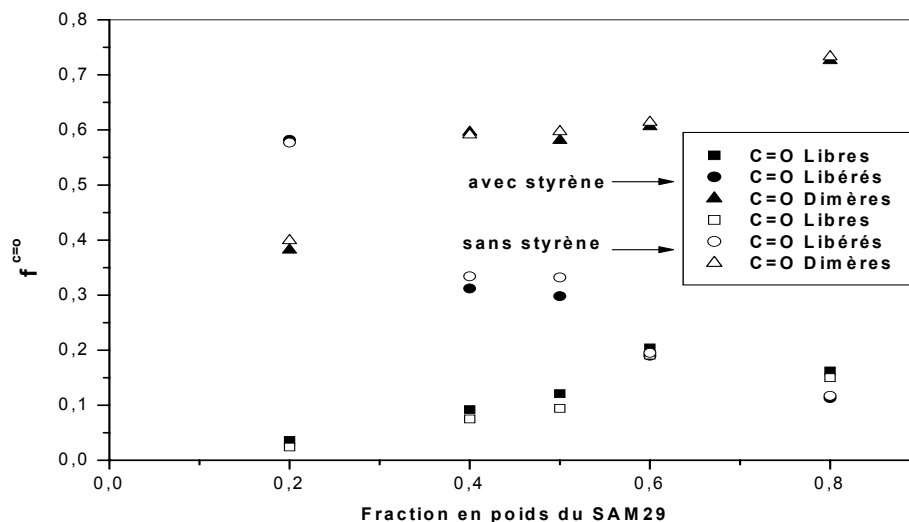
Tableau (IV6-e2) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm⁻¹ de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système SAM29/ SV4P6.

% en SAM29	<u>Pyridine libre</u>		<u>Styrène</u>		<u>Styrène</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fp _{Associée}
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
85	1596,7	10,5	1583,0	6,2	1601,4	9,0	1603,5	10,7	0,772
70	1596,7	10,3	1583,0	5,5	1601,0	8,2	1603,9	10,9	0,739
50	1596,7	10,1	1583,0	5,4	1601,1	8,6	1605,0	11,4	0,705
30	1596,7	10,9	1583,0	5,2	1601,3	9,1	1605,9	11,3	0,511
15	1596,7	11,1	1583,0	6,0	1601,1	8,3	1605,4	11,7	0,413

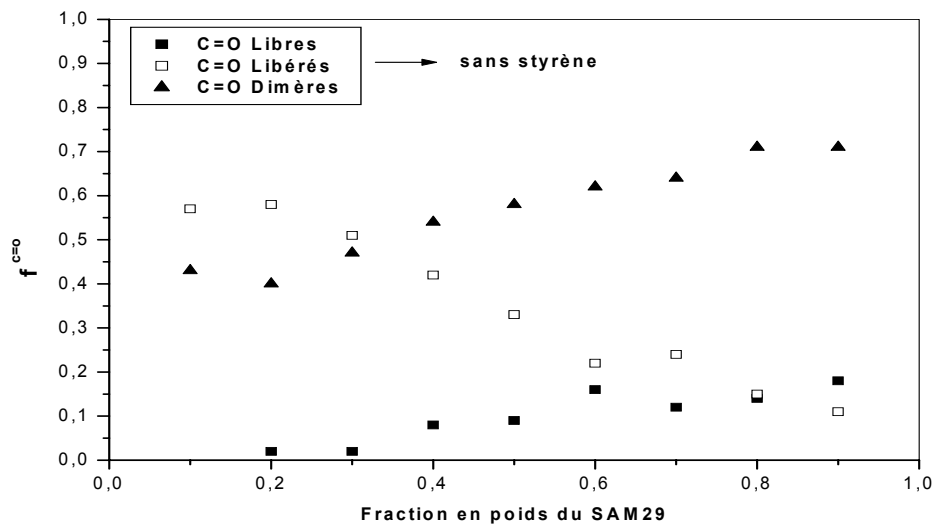
Tableau (IV6-e3) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm⁻¹ de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système SAM29/ SV4P15.

% en SAM29	<u>Pyridine libre</u>		<u>Styrène</u>		<u>Styrène</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fp _{Associée}
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
90	1596,7	10,0	1583,0	6,1	1601,4	9,8	1606,2	10,0	0,812
80	1596,7	10,3	1583,0	5,9	1601,4	9,5	1606,8	10,9	0,792
70	1596,7	11,0	1583,0	6,3	1601,4	9,7	1606,8	11,7	0,751
60	1596,7	10,0	1583,0	5,9	1601,4	9,0	1606,8	11,4	0,745
50	1596,7	10,5	1583,0	5,8	1601,4	8,8	1606,9	11,9	0,718
40	1596,7	11,7	1583,0	6,0	1601,4	9,1	1607,2	13,2	0,562
30	1596,7	10,5	1583,0	5,5	1601,4	9,0	1606,8	10,5	0,520
20	1596,7	10,1	1583,0	6,1	1601,4	8,8	1606,7	11,7	0,386
10	1596,7	10,1	1583,0	6,4	1601,4	9,5	1606,6	11,0	0,333

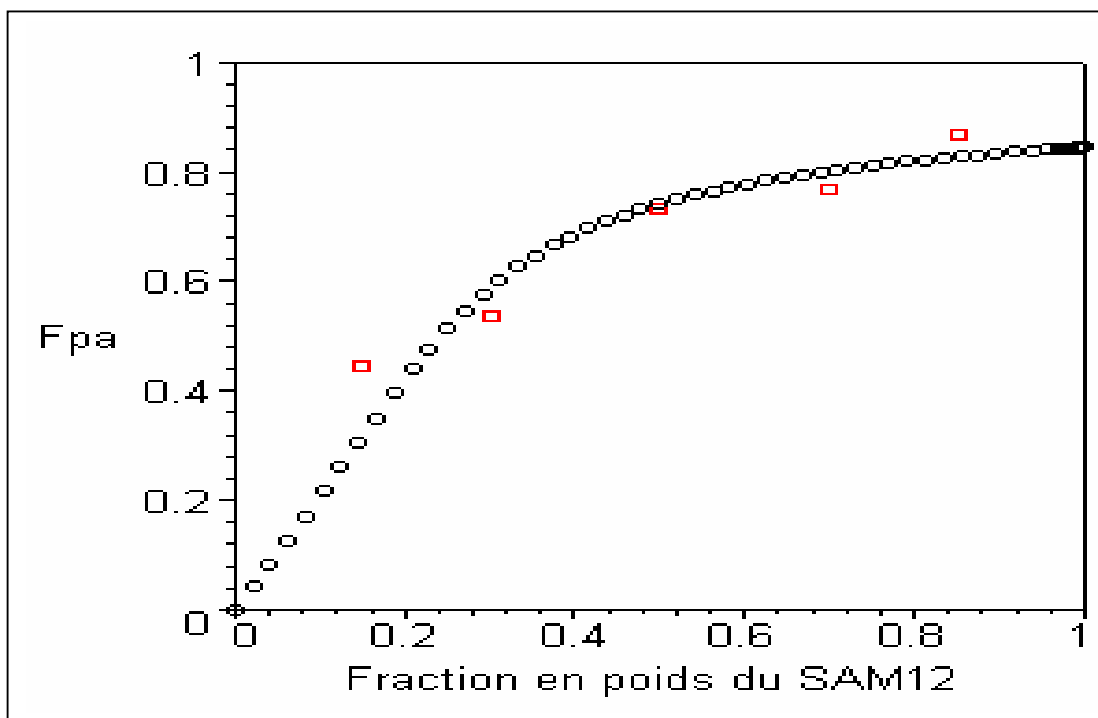




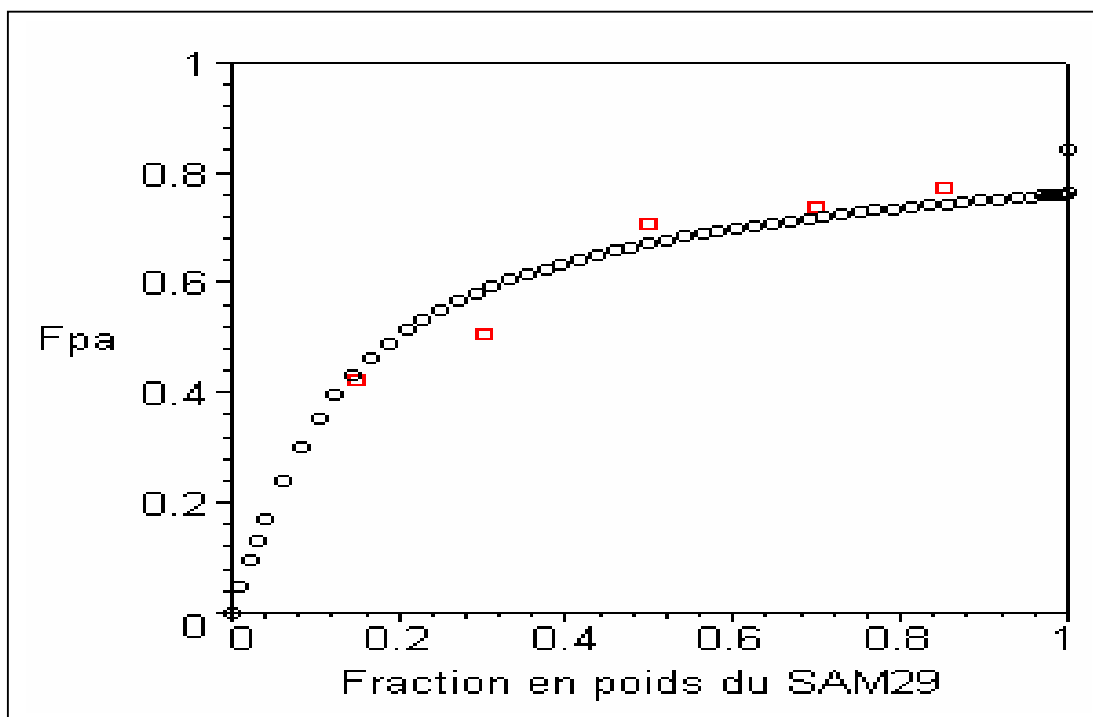
Figure(IV6-3a): Fractions des bandes des carbonyles du système SAM29/SV4P15 déterminées par la méthode de deconvolution en utilisant la fonction de Lorentz dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} .



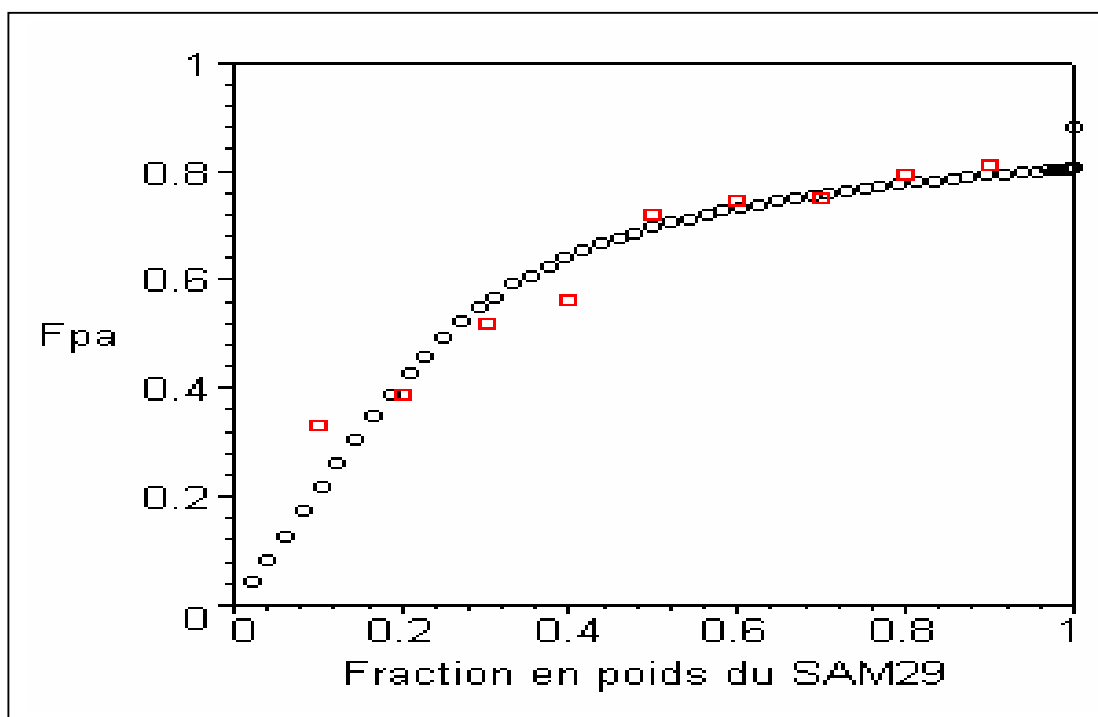
Figure(IV6-3b): Fractions des bandes des carbonyles du système SAM29/SV4P15 déterminées par la méthode de deconvolution en utilisant la fonction de Lorentz dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} .



Figure(IV6-4) : Corrélation entre les fractions de la pyridine associée expérimentales et théoriques du système SAM12/SV4P6 avec $K_A=370$ et $K_2=162.24$



Figure(IV6-5) : Corrélation entre les fractions de la pyridine associée expérimentales et théoriques du système SAM29/SV4P6 avec $K_A=180$ et $K_B=226$.



Figure(IV6-6) : Corrélation entre les fractions de la pyridine associée expérimentales et théoriques du système SAM29/SV4P15 avec $K_A=250$ et $K_2=226$.

IV-6-2- Systèmes SAM/BMV4P :

La deconvolution de la bande mère, dans le domaine 1780-1660 cm^{-1} est relativement complexe, à cause du recouvrement des bandes primaires des espèces coexistantes. Ces dernières peuvent adopter plusieurs conformations et créer ainsi une multitude d'interactions différentes les unes des autres, rendant plus difficiles leurs quantifications. Alors, nous n'allons deconvoluer que la bande principale se situant dans la région entre 1650-1550 cm^{-1} relative aux groupements pyridylique et styrénique, comme cela, a été déjà fait avec les mélanges binaires des systèmes SAM/SV4P. Effectivement, cette région représente le domaine des bandes des groupements de pyridine libre, de pyridine associée et du phényle. Toutes ces bandes se recouvrent rendant plus difficile leurs deconvolutions. L'existence d'un seul type d'interaction acide-pyridine et la connaissance parfaite des positions et des largeurs à mi-hauteur avec une certaine précision des différentes bandes rend la quantification des interactions spécifiques assez abordable. Lors des opérations de deconvolution, nous avons utilisé la fonction mathématique de Lorentz en fixant les nombres d'ondes des bandes de pyridine libre et celles du styrène ainsi que les largeurs à mi-hauteur des bandes de pyridine libre et associée. Les résultats obtenus sont similaires avec ceux des systèmes SAM/SV4P et sont regroupés respectivement dans les tableaux (IV6-f1 – IV6-f3) et représentés graphiquement dans la figure (IV6-7). La corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques, a été faite de la même façon que pour les systèmes SAM/SV4P. Pour cela nous avons utilisé les fractions de pyridine associée expérimentales regroupées dans les tableaux (IV6-d – IV6-f) et les constantes d'équilibre K_B^{Std} des copolymères SAM12 et SAM29 calculées précédemment. Les courbes obtenues sont représentés dans les figures (IV6-8 – IV6-10). Chaque figure exprime en effet, une courbe expérimentale et une courbe théorique $F_{pa} = f(w_{\text{SAM}})$ qui semblent être identiques, traduisant une bonne corrélation pour les constantes d'interassociation K_A égales à **80**, **470** et **300** respectivement avec les systèmes SAM12/BMV4P26, SAM12/BMV4P10 et SAM29/BMV4P26.

La corrélation a été effectuée en supposant que $K_C = 0$ (absence d'interactions acide-ester) dû au groupement radical d'ester exerçant une gêne stérique.

Tableau (IV6-f1) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **SAM12/ BMV4P26**.

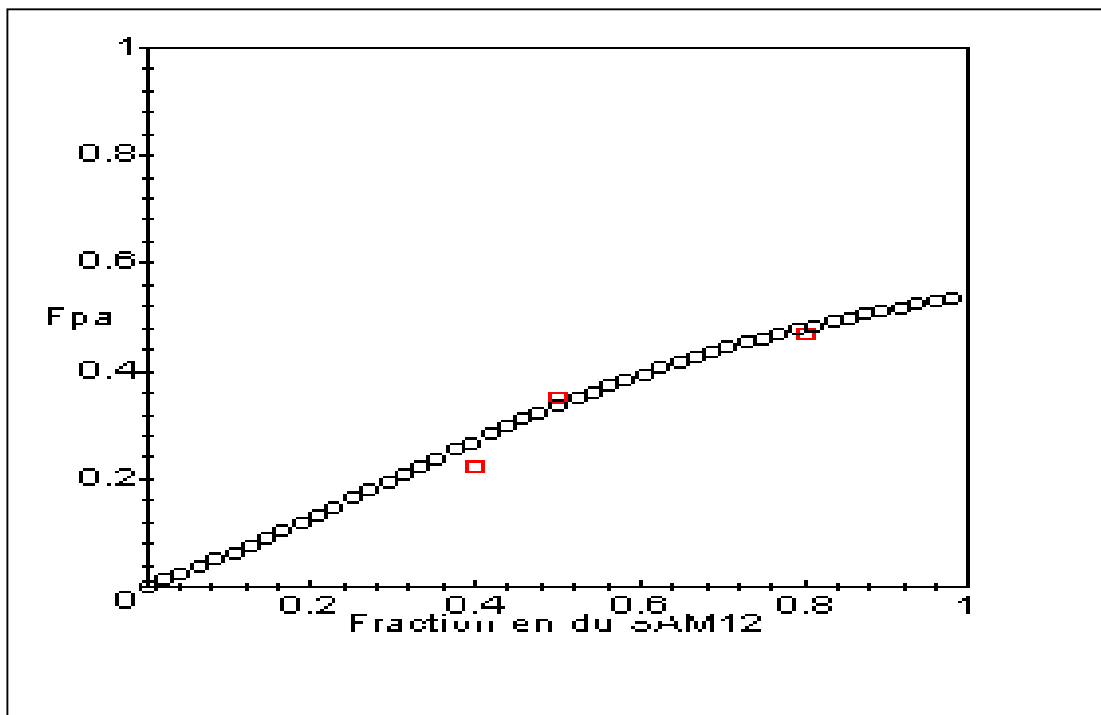
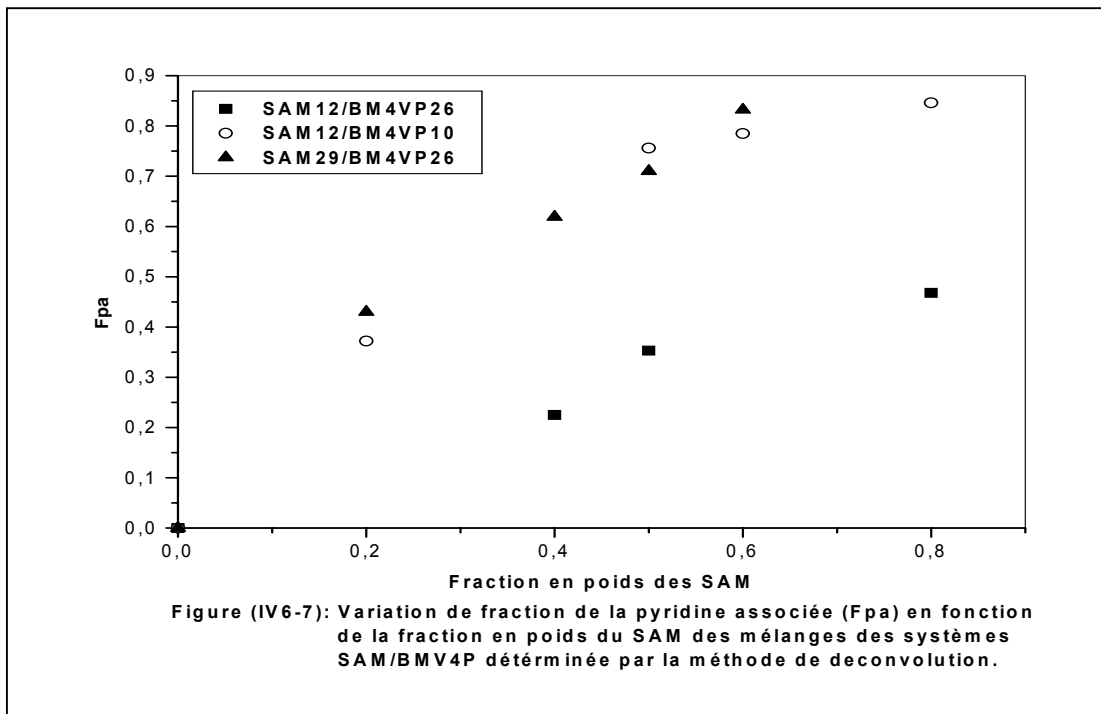
% en SAM12	Pyridine libre		Styrène		Styrène		Pyridine associée		Fp _{Associée}
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,9	09,3	1582,8	5,46	1600,6	8,0	1603,7	09,3	0,468
50	1596,7	09,2	1583,0	5,90	1601,0	8,4	1603,8	09,0	0,353
40	1596,7	10,3	1582,8	8,00	1601,0	9,0	1606,0	10,9	0,225

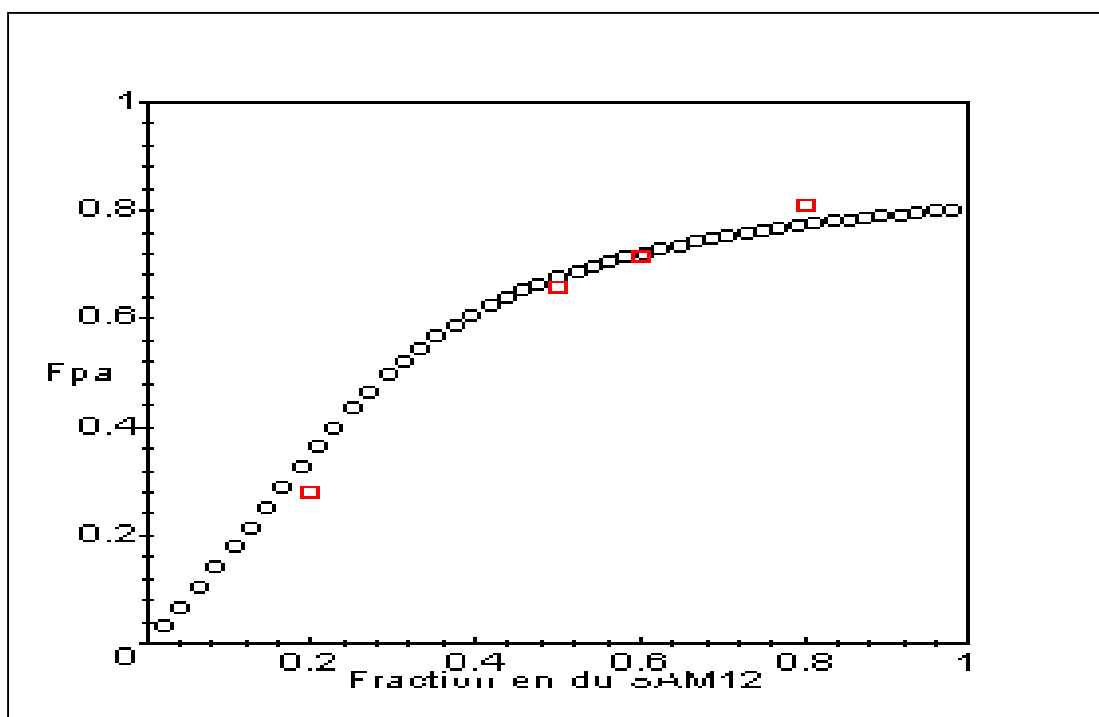
Tableau (IV6-f2) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **SAM12/ BMV4P10**.

% en SAM12	Pyridine libre		Styrène		Styrène		Pyridine associée		Fp _{Associée}
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,7	9,0	1582,9	5,8	1601,0	8,20	1604,2	10,5	0,846
60	1596,7	10,0	1582,9	5,6	1601,0	8,9	1605,5	10,4	0,785
50	1596,7	10,1	1582,9	6,8	1601,1	8,6	1604,7	10,6	0,756
20	1596,8	9,5	1583,0	6,0	1601,3	9,1	1606,4	10,1	0,280

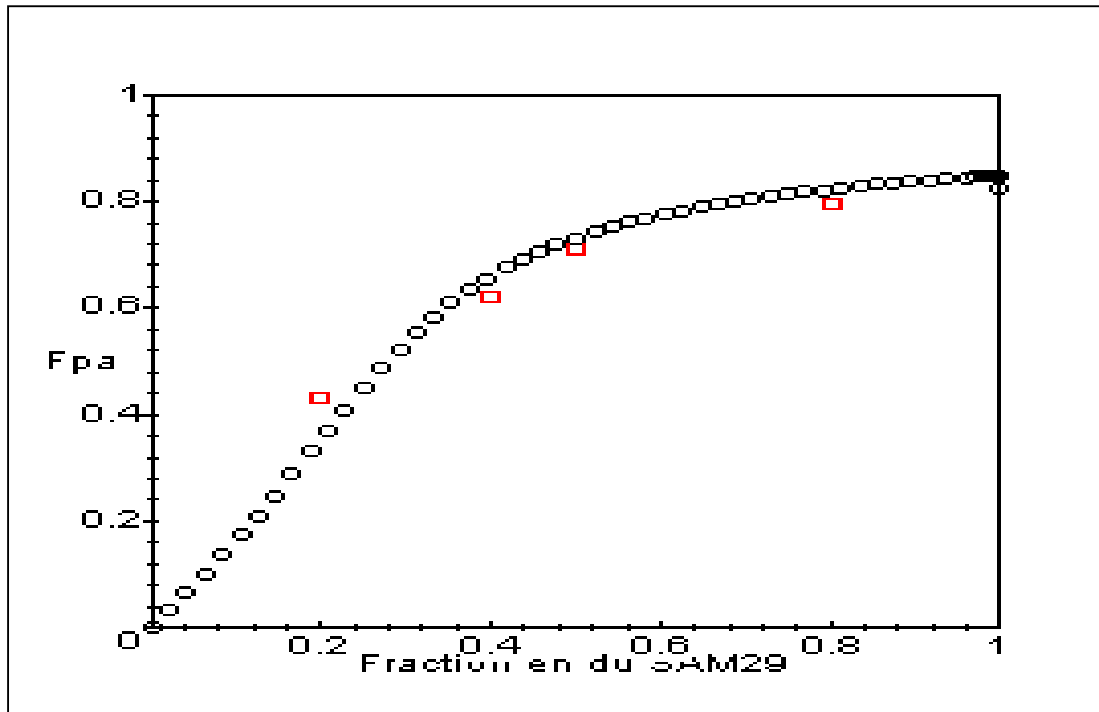
Tableau (IV6-f3) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **SAM29/ BMV4P26**.

% en SAM29	Pyridine libre		Styrène		Styrène		Pyridine associée		Fp _{Associée}
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,8	10,0	1583,0	5,8	1601,0	8,7	1605,5	13,2	0,832
50	1597,0	10,2	1583,0	5,7	1601,3	8,9	1606,5	11,0	0,710
40	1596,9	11,7	1583,1	6,1	1601,7	9,4	1606,5	11,9	0,619
20	1596,8	10,1	1582,8	7,0	1600,7	9,5	1606,0	12,3	0,430





Figure(IV6-9) : Corrélation entre les fractions de la pyridine associée expérimentales et théoriques du système SAM12/BMV4P10 avec $K_A = 470$ et $K_B^{Std} = 162,24$.



Figure(IV6-10) : Corrélation entre les fractions de pyridine associée expérimentales et théoriques du système SAM29/BMV4P26 avec $K_A = 230$ et $K_B^{Std} = 226$.

VI-6-3- Systèmes BMAM/BMV4P :

Comme pour les mélanges binaires des systèmes SAM/BMV4P, la déconvolution de la bande mère des spectres FTIR des mélanges binaires BMAM8/BMV4P10, BMAM25/BMV4P10, BMAM18/BMV4P26 et BMAM25/BMV4P26 dans le domaine de vibration des groupements carbonyles entre 1780-1620 cm^{-1} est très complexe, toujours à cause des recouvrements entre les bandes primaires des différents espèces chimiques présentes. Ces espèces sont à l'origine de plusieurs types d'interactions, rendant très difficiles leurs quantifications. Comme le styrène est absent dans la structure des chaînes polymériques des deux copolymères, la bande principale se situant dans la région entre 1650-1550 cm^{-1} sera la plus facile à réaliser pour la quantification des interactions spécifiques puisqu'on ne retrouve que les bandes primaires de la pyridine libre et associée.

Les bandes des mélanges binaires de ces systèmes ont été déconvolué de la même manière que ceux des systèmes SAM/BMV4P, en utilisant la fonction mathématique de Lorentz et en fixant les largeurs à mi-hauteur des bandes de pyridine libre. Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans les tableaux (IV6-g1 – IV6-g4) et représentés graphiquement dans la figure (IV6-11). D'après, ces résultats nous remarquons que pour tous les mélanges des systèmes BMAMBVM4P, la fractions de la pyridine associée F_{pa} augmente avec celle de la fraction en poids des copolymères acides BMAM et atteint un palier avec un excès en copolymères BMAM. On constate aussi que les fractions de pyridines associées F_{pa} , sont plus importantes avec les systèmes en taux élevés en acide méthacrylique et faibles en vinyl-4-pyridine. Les résultats de cette étude quantitative sont en parfait accord avec ceux de l'étude qualitative discutée en partie (IV-2-4). La corrélation théorique telle que faite pour les systèmes SAM/SV4P et SAM/BMV4P, ne peut pas être menée dans cette partie, à cause de la non disponibilité de la troisième constante d'association acide-ester K_C indispensable au même titre que les constantes d'autoassociation dimérique K_B et d'interassociation acide-pyridine K_A à la corrélation.

Tableau (IV6-g1) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système BMAM8/BMV4P10.

% en BMAM8	<u>Pyridine libre</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1597,4	10,3	1606,9	11,6	0,638
60	1597,3	10,0	1607,0	12,1	0,606
50	1597,3	10,0	1607,0	11,0	0,490
40	1597,3	10,0	1607,0	11,2	0,405
20	1597,3	10,8	1607,3	10,2	0,225

Tableau (IV6-g2) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système BMAM25/BMV4P10.

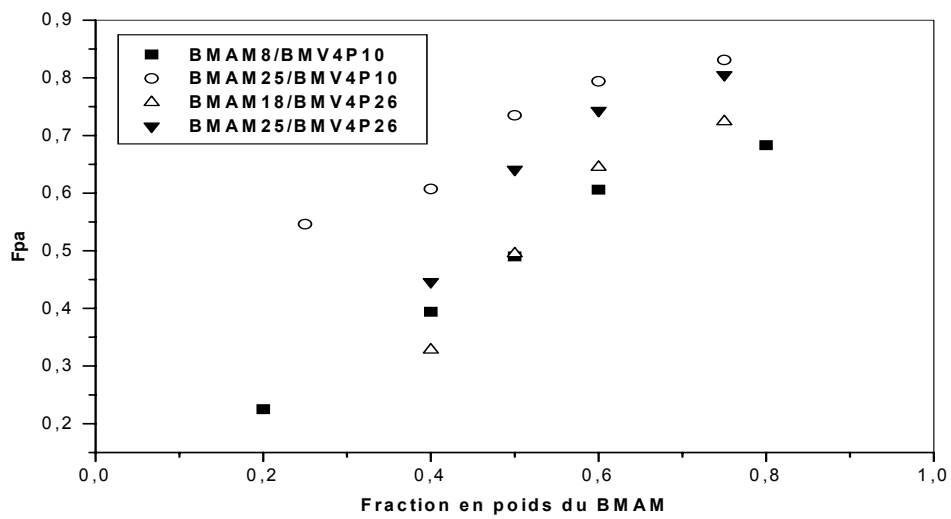
% en BMAM25	<u>Pyridine libre</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
75	1597,3	10,0	1607,1	13,1	0,831
60	1597,2	10,4	1606,8	12,5	0,794
50	1597,2	10,6	1607,1	13,8	0,735
40	1597,0	10,8	1606,8	12,4	0,607
25	1597,0	10,0	1606,8	12,8	0,546

Tableau (IV6-g3) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système BMAM18/BMV4P26.

% en BMAM18	<u>Pyridine libre</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
75	1597,0	10,0	1606,9	13,3	0,724
60	1597,2	10,7	1607,0	12,5	0,645
50	1597,1	10,4	1606,9	12,0	0,488
40	1597,2	11,0	1607,1	11,9	0,328

Tableau (IV6-g4) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm^{-1} de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système BMAM25/BMV4P26.

% en BMAM25	<u>Pyridine libre</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
75	1596,9	10,1	1606,7	13,3	0,805
60	1597,1	10,8	1606,7	13,2	0,743
50	1596,7	11,0	1606,8	13,0	0,641
40	1596,7	11,0	1606,8	12,9	0,446



Figure(IV6-11): Variation des fractions de pyridine associée F_{pa} des mélanges binaires des systèmes BMAM/BMV4P en fonction des fractions en poids des BMAM.

VI-6-4- Systèmes BMAM/SV4P :

La deconvolution de la bande mère, dans le domaine des nombres d'onde 1780-1620 cm^{-1} des systèmes BMAM/SV4P est aussi complexe que celles dans les systèmes étudiés précédemment. Cette complexité est due aux groupements butyle et acide carboxylique qui présentent tous les deux cinq bandes carbonyles de formes différentes en recouvrement, rendant ainsi la quantification des différentes interactions résultantes très difficile. Donc, la deconvolution de la principale bande située dans la région des nombres d'onde 1650-1550 cm^{-1} est la seule effectuée, dans les mêmes conditions que celles des systèmes SAM/SV4P et SAM/ BMV4P pour la quantification des interactions spécifiques développées entre l'hydrogène de l'acide et l'azote de la pyridine des mélanges binaires BMAM8/SV4P15, BMAM18/SV4P15 et BMAM25/SV4P15. Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans les tableaux (IV6-h1 – IV6-h3) et représentés graphiquement dans la figure (IV6-12).

D'après ces résultats nous remarquons que les courbes de variation de la fraction de pyridine associée F_{pa} des systèmes BMAM/SV4P, en fonction des fractions en poids des copolymères BMAM sont croissantes et atteignent des plateaux quand ceux-ci sont en excès. On constate aussi que les valeurs des fractions de pyridines associées F_{pa} , sont plus importantes avec les taux d'acide méthacrylique les plus grands. Les résultats de cette étude quantitative sont en accord avec ceux de l'étude qualitative discutée en partie (IV-2-5). La corrélation de ces résultats expérimentaux avec le modèle théorique de Coleman et al, ne peut pas être menée comme dans le cas des systèmes SAM/SV4P et SAM/BMV4P, à cause de la non disponibilité de la constante d'association acide-ester K_C .

Tableaux (IV6-h1) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm⁻¹ de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **BMAM8/SV4P15**.

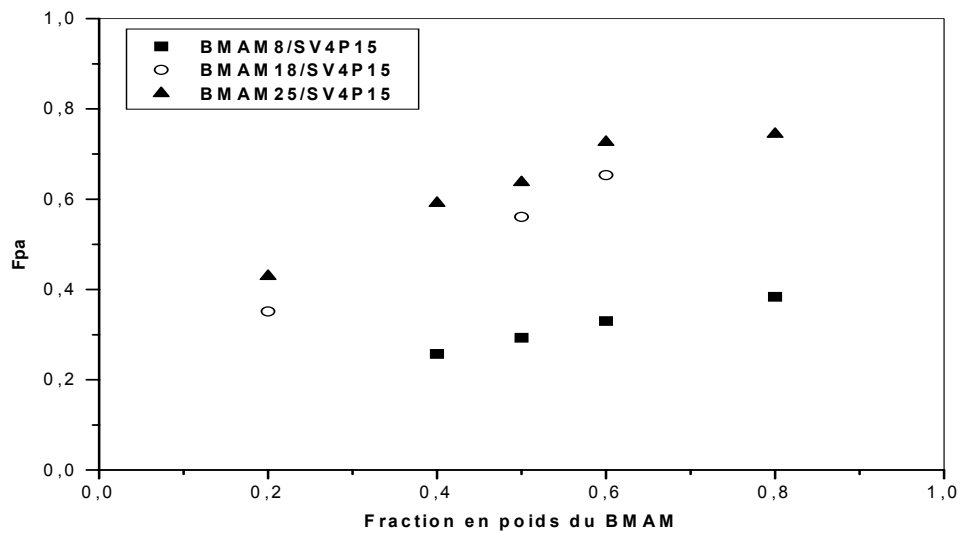
% en BMAM8	<u>Pyridine libre</u>		<u>Styrène</u>		<u>Styrène</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,7	9,0	1582,4	4,9	1601,0	8,1	1605,9	10,5	0,384
60	1596,2	9,4	1582,6	5,6	1600,7	8,2	1605,8	11,8	0,330
50	1596,7	9,8	1582,7	5,2	1601,0	8,4	1605,9	11,4	0,293
40	1596,7	10,0	1582,6	5,1	1601,0	8,6	1605,9	10,7	0,257

Tableaux (IV6-h2) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm⁻¹ de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **BMAM18/SV4P15**.

% en BMAM8	<u>Pyridine libre</u>		<u>Styrène</u>		<u>Styrène</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,7	9,0	1582,4	4,9	1601,0	8,1	1607,0	11,5	0,694
60	1596,6	9,8	1582,6	5,7	1601,2	8,5	1607,0	11,7	0,653
50	1596,7	10,0	1582,7	5,7	1601,5	8,8	1607,0	11,3	0,561
20	1596,5	10,3	1582,6	5,9	1601,2	9,0	1607,0	11,4	0,351

Tableaux (IV6-h3) : Deconvolution dans le domaine 1640-1560 cm⁻¹ de la principale bande en fixant quelques nombres d'ondes et largeurs pour les mélanges du système **BMAM25/SV4P15**.

% en BMAM25	<u>Pyridine libre</u>		<u>Styrène</u>		<u>Styrène</u>		<u>Pyridine associée</u>		Fpa
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	
80	1596,7	9,0	1582,4	4,7	1601,2	9,1	1607,0	12,7	0,744
60	1596,6	10,0	1582,5	5,7	1601,1	8,9	1607,0	12,3	0,726
50	1596,7	10,7	1582,6	6,0	1601,3	9,0	1607,5	12,5	0,637
40	1596,4	10,8	1582,6	6,0	1601,0	9,0	1607,0	12,3	0,591
20	1596,8	11,0	1582,5	5,6	1601,0	8,5	1606,5	11,3	0,429



Figure(IV6-12): Variation de la fraction de pyridine associée Fpa en fonction de la fraction en poids du copolymère BMAM des systèmes BMAM/SV4P

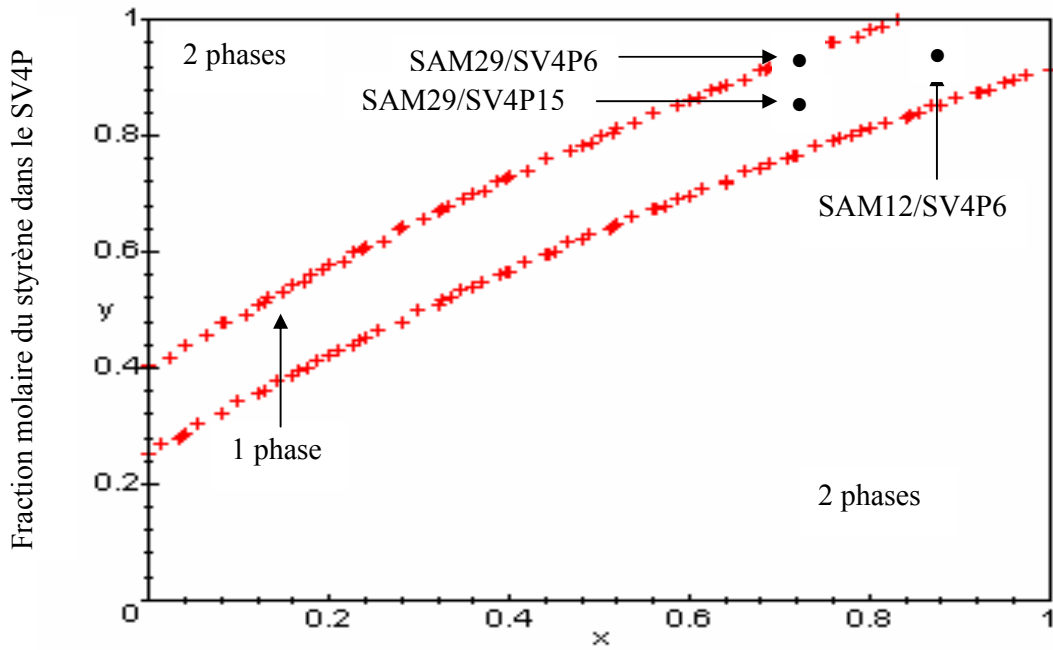
IV7- Application de la théorie de Flory-Huggins et de l'approche de Coleman :

Dans l'étude de la miscibilité des mélanges binaires de polymères et/ou copolymères, nous nous sommes proposés d'appliquer les modèles théoriques de Flory-Huggins et de Coleman. Selon la théorie de Flory-Huggins la miscibilité des mélanges binaires de polymères est due au seul effet des interactions physiques de type forces de Van-Der-Wals limitant ainsi son domaine d'application du point de vue thermodynamique. L'approche théorique de Coleman qui est l'extension de la théorie de Flory-Huggins, est basée sur l'introduction d'un nouveau terme dans la formulation de l'enthalpie libre de mélange qui représente l'effet des interactions chimiques favorables à la miscibilité. L'utilisation de ces modèles théoriques permettra de déterminer les diagrammes de phases, les zones et les fenêtres de miscibilité, ainsi qu'un certain nombre de paramètres thermodynamiques théoriques tels que les températures LCST (température critique de dissolution inférieur) et UCST, les enthalpies libres de mélange.

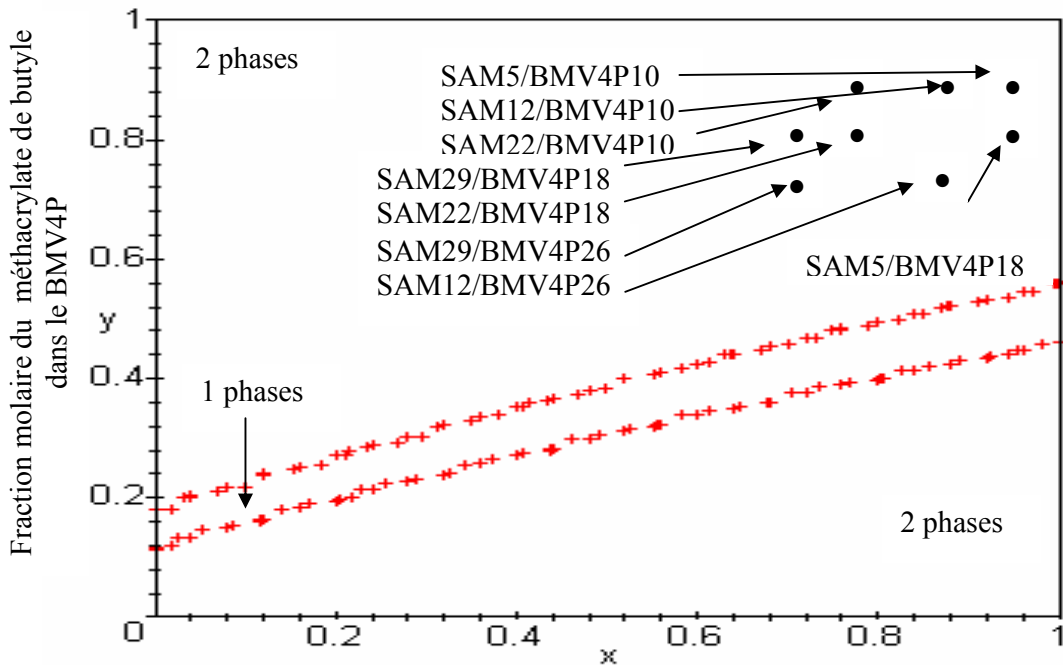
IV7-1- Diagrammes de phases selon Flory :

Selon la théorie classique de Flory-Huggins [99] l'expression de l'enthalpie libre de mélange de deux polymères ΔG_M qui dépend du paramètre d'interaction polymère-polymère $\chi_{\text{mélange}}$, ne tient compte que des interactions physiques de type Van der Waals. Le tracé des diagrammes de phases a nécessité au préalable, le calcul par la méthode de Small [101] des paramètres de solubilité et des volumes molaires des motifs constituant les copolymères à partir desquels les mélanges binaires sont formés. A l'aide d'un programme écrit sous le logiciel Maple V Release 4 [55], tous les diagrammes de phases relatifs aux différents systèmes ont été obtenus et représentés dans les figures (IV7-1 et IV7-8).

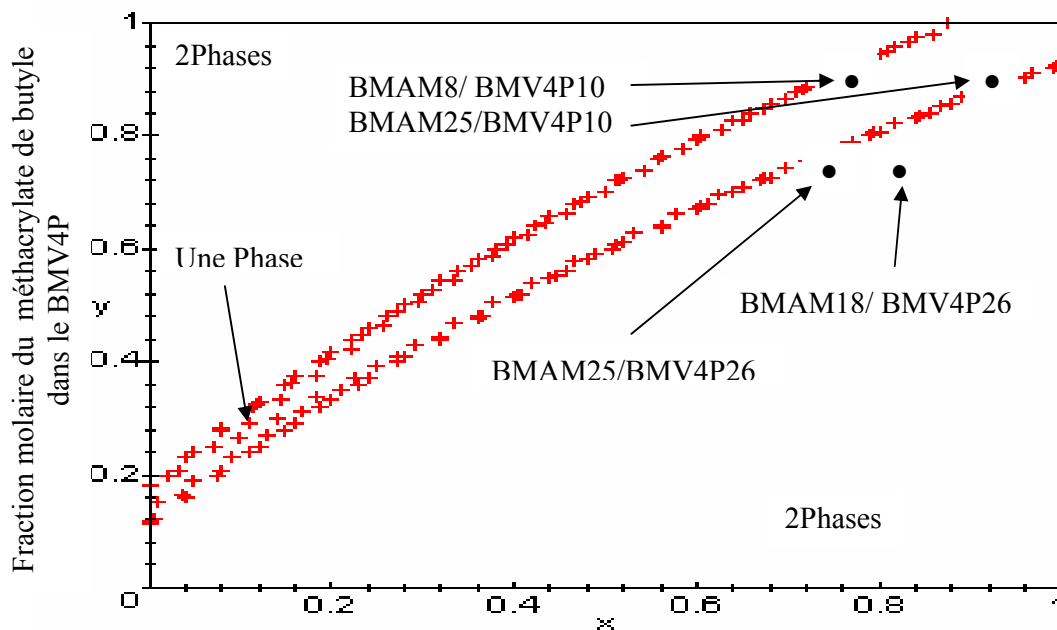
D'après les figures obtenues, nous remarquons bien que les domaines de miscibilité représentés par les bandes du milieu à une phase, sont très réduits et que la plupart des systèmes étudiés sont dans les zones d'immiscibilité malgré la présence en leur sein de groupements spécifiques développant des interactions spécifiques à l'exception de des paires SAM/SV4P, BMAM8/BMV4P10 et BMAM25/BMV4P10 qui sont respectivement miscibles et à la limite de la miscibilité. Ces résultats sont prévisibles car la théorie de Flory-Huggins ne considère que les interactions d'ordre physiques type Van Der Waals dans l'expression de l'enthalpie libre de mélange. Alors en raison des écarts constatés entre les résultats de cette théorie et les résultats expérimentaux,



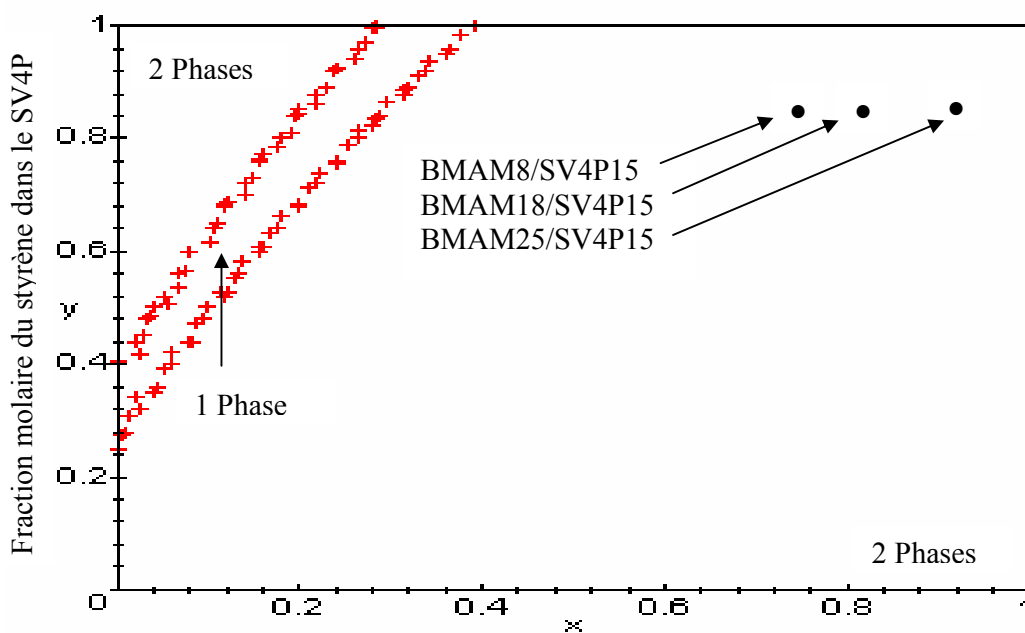
Fraction molaire du styrène dans le SAM
 Figure (IV7-1) : Diagramme de phases du système SAM/SV4P à 25°C avec $\Phi(\text{SAM})=0,5$; $M[\text{SAM}]=M[\text{SV4P}]=1000$.



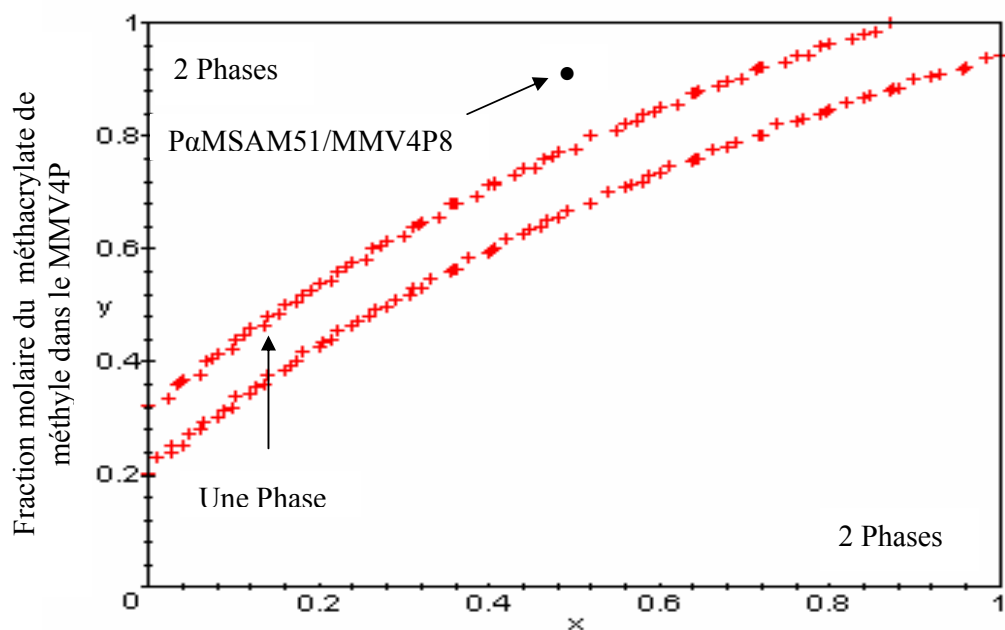
Fraction molaire du styrène dans le SAM
 Figure (IV7-2) : Diagramme de phases du système SAM/BMV4P à 25°C avec $\Phi(\text{SAM})=0,5$; $M[\text{SAM}]=M[\text{BMV4P}]=1000$.



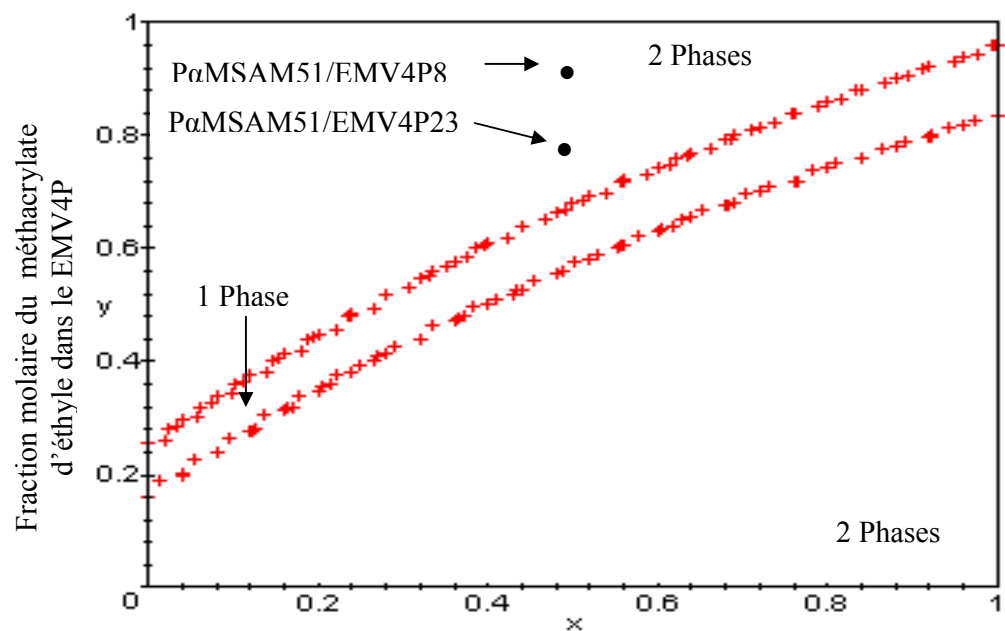
Fraction molaire du méthacrylate de butyle dans le BMAM
 Figure (IV7-3) : Diagramme de phases du système BMAM/BMV4P à 25°C avec $\Phi(\text{BMAM})=0,5$; $M[\text{BMAM}]=M[\text{BMV4P}]=1000$.



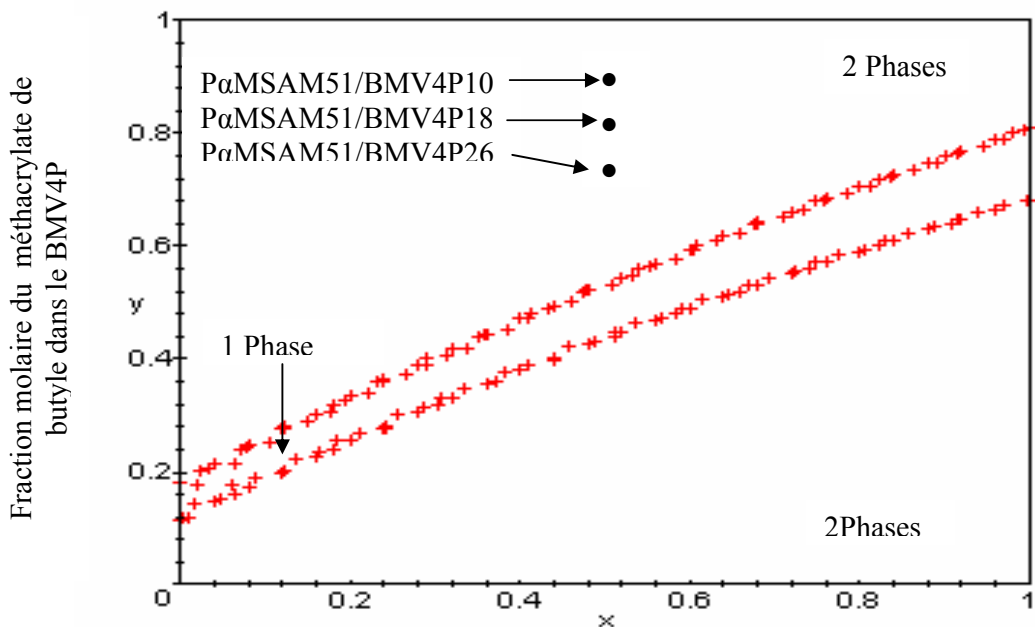
Fraction molaire du Méthacrylate de butyle dans le BMAM
 Figure (IV7-4) : Diagramme de phases du système BMAM/SV4P à 25°C avec $\Phi(\text{BMAM})=0,5$; $M[\text{BMAM}]=M[\text{SV4P}]=1000$.



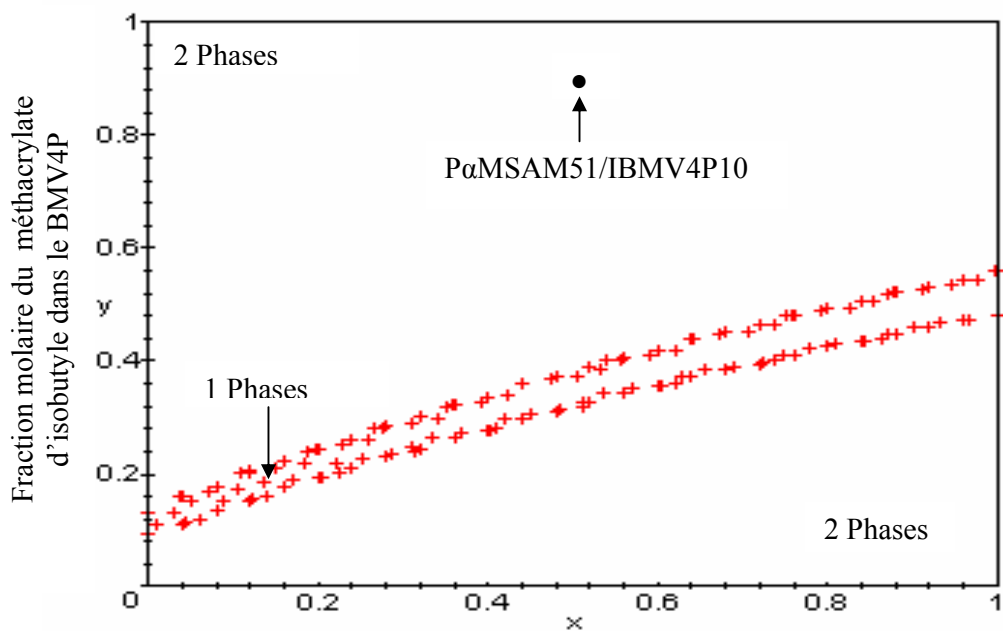
Fraction molaire du α -méthyle styrène dans le P α MSAM
 Figure (IV7-5) : Diagramme de phases du système P α MSAM51/MMV4P8 à 25°C
 avec $\Phi(\alpha\text{MSAM})=0,5$; $M[\alpha\text{MSAM}]=M[\text{MMV4P}]=1000$.



Fraction molaire du α -méthyle styrène dans le P α MSAM
 Figure (IV7-6) : Diagramme de phases du système P α MSAM/EMV4P à 25°C
 avec $\Phi(\alpha\text{MSAM})=0,5$; $M[\alpha\text{MSAM}]=M[\text{EMV4P}]=1000$.



Fraction molaire du α -méthyle styrène dans le P α MSAM
 Figure (IV7-7) : Diagramme de phases du système P α MSAM/BMV4P à 25°C
 avec $\Phi(\alpha\text{MSAM})=0.5$, $M[\alpha\text{MSAM}]=M[\text{BMV4P}]=1000$.



Fraction molaire du α -méthyle styrène dans le P α MSAM
 Figure (IV7-8) : Diagramme de phases du système P α MSAM/IBMV4P à 25°C
 avec $\Phi(\alpha\text{MSAM})=0,5$; $M[\alpha\text{MSAM}]=M[\text{IBMV4P}]=1000$.

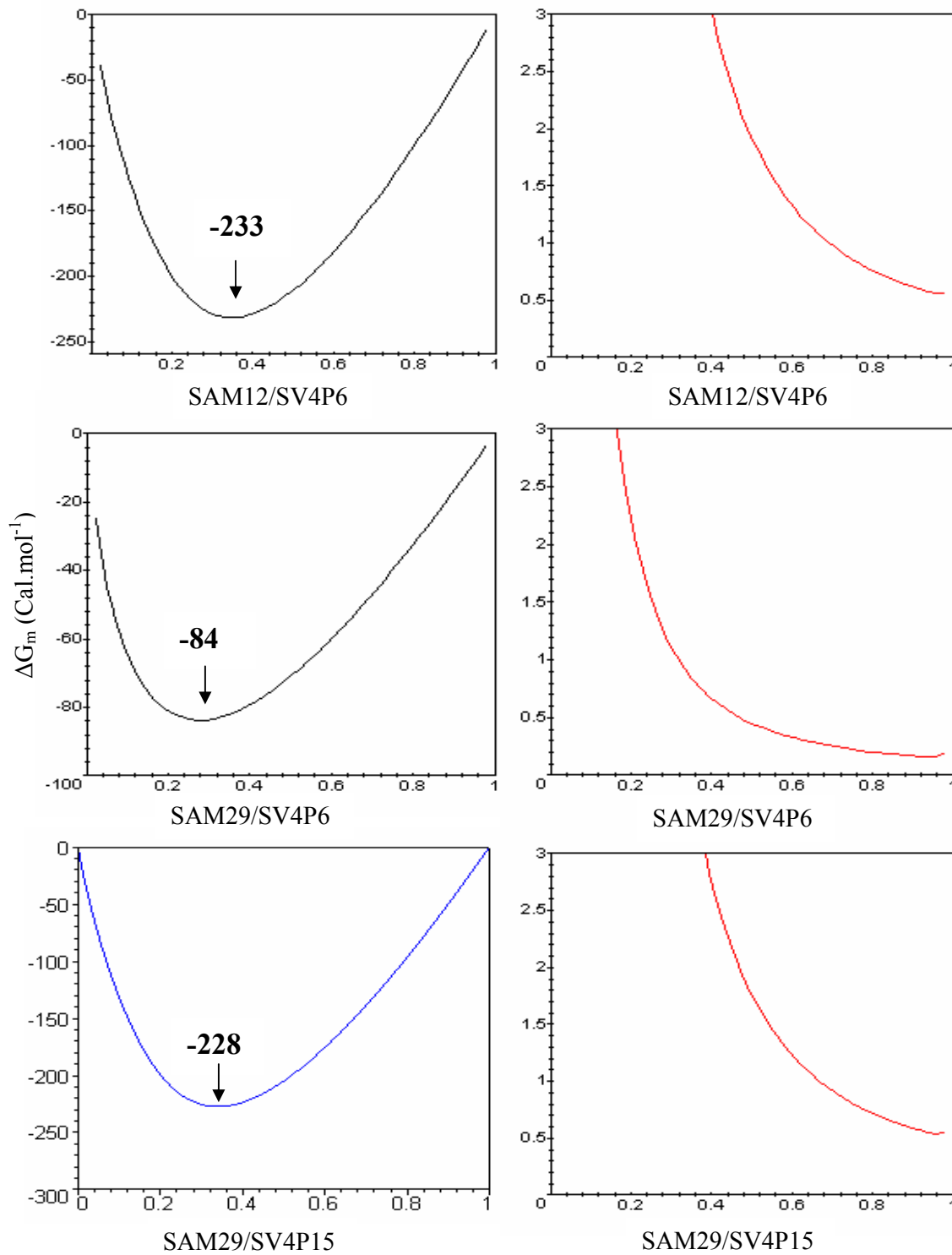
IV7-2- Approche de Coleman :

L'approche de Coleman et al c'est la théorie de Flory-Huggins corrigée en introduisant un terme enthalpique $\Delta G_H/RT$ [50] dans l'expression de l'enthalpie libre de mélange. Ce nouveau terme tient compte des interactions chimiques favorables à la miscibilité. Ainsi un mélange binaire de polymères est dit miscible si l'enthalpie libre de mélange $\Delta G_M/RT$ est négative et sa dérivée seconde est positive. L'expression de la dérivée seconde est utilisée dans la fonction permettant le tracé des courbes spinodales (zone où le système est instable). A partir de programmes élaborés avec le logiciel Maple release IV, nous avons tracé les courbes d'enthalpie libre de mélange ΔG_M ainsi que celles des dérivées secondes en fonction de la fraction volumique d'un des copolymères dans le mélange, les diagrammes des fenêtres de miscibilité en fonction de la température et les courbes de variation de $2\chi_{AB}$ et du terme représentant la liaison d'hydrogène, que nous allons présenter sous forme de figures pour les systèmes SAM/SV4P et SAM/BMV4P dont les constantes d'autoassociation K_B (acide-acide) et d'interassociation K_A (acide-pyridine) ont pu être calculées. Concernant les systèmes binaires formés de copolymères BMAM, le tracé des différentes courbes nécessiterait l'introduction dans les programmes de Maple release IV [55], d'une troisième constante d'équilibre K_C (acide-ester) dont la détermination reste très difficile du fait de la complexité de la deconvolution dans le domaine des carbonyles.

IV7-2- 1- Système SAM/SV4P :

IV7-2- 1-a- Détermination graphique de l'enthalpie libre de mélange ΔG_M et de la dérivée seconde:

La figure (IV7-9) montre les courbes d'enthalpie libre de mélange ΔG_M de quelques systèmes SAM/SV4P en fonction de la fraction volumique du copolymère SAM. Les courbes obtenues présentent toutes des variations négatives et ont des formes relativement concaves indiquant ainsi une totale miscibilité de ces systèmes. Cette miscibilité est aussi illustrée par les courbes positives de la dérivée seconde, qui sont positives telles que montrées par les figures (IV7-10).



Fraction volumique du SAM dans le mélange

Température en (°C)

Figure (IV7-9) : Enthalpie libre de mélange ΔG_M des systèmes SAM/SV4P en fonction de la composition du mélange à 25°C.

Figure(IV7-10): Dérivée seconde des systèmes SAM/SV4P en fonction de la composition mélange à 25°C.

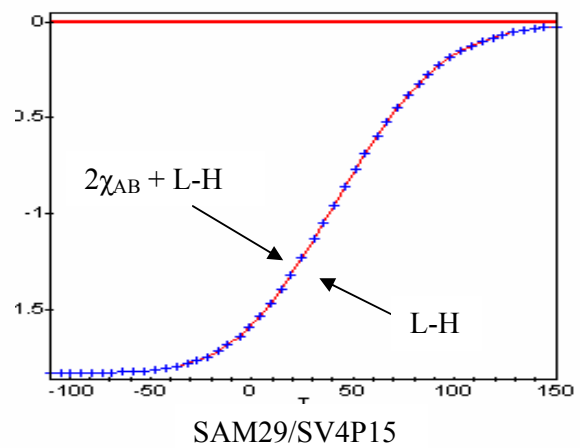
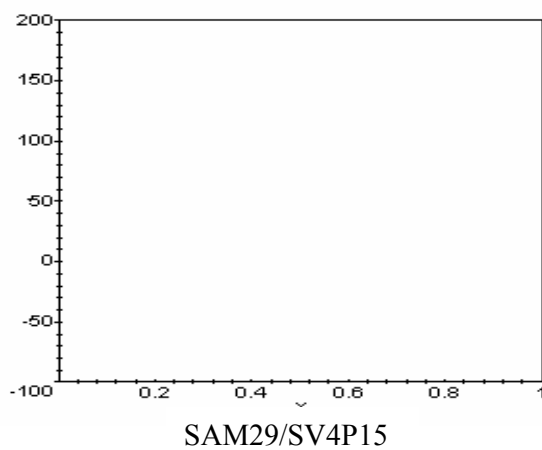
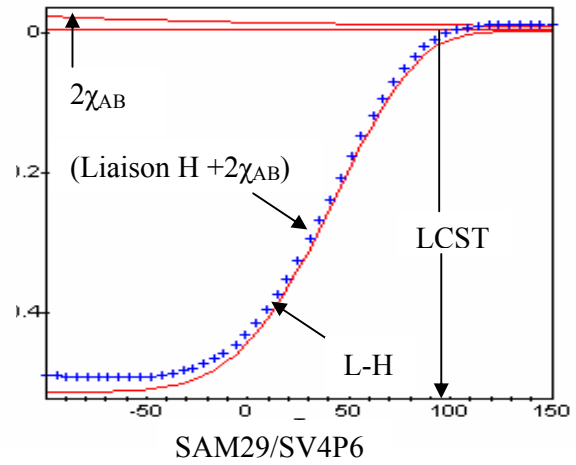
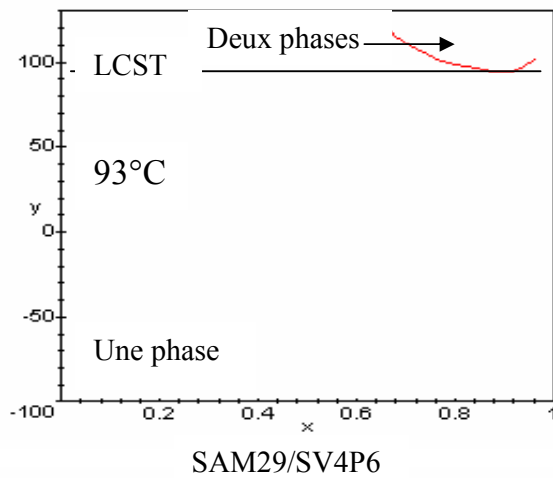
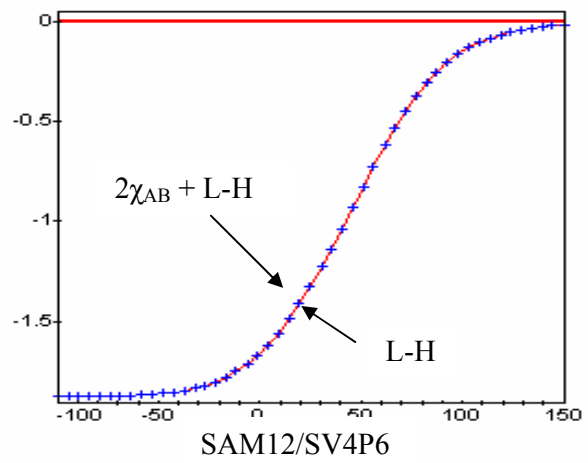
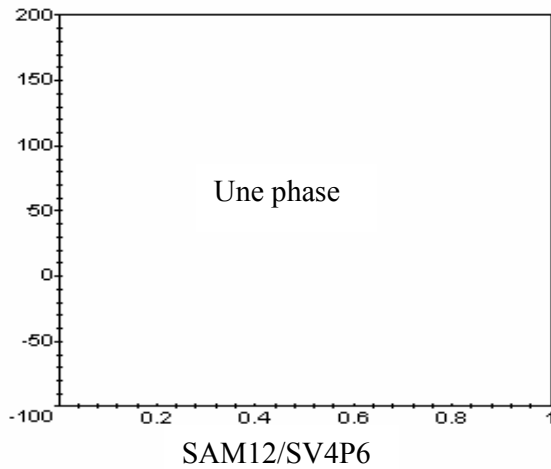
IV7-2- 1-b- Fenêtres de miscibilité en fonction de la température :

Les fenêtres de miscibilité ont été calculées graphiquement [50] par l'utilisation de l'expression de la dérivée seconde en faisant varier la température, la composition dans le copolymère et la composition du mélange pour les systèmes SAM12/SV4P6, SAM29/SV4P6 et SAM29/ SV4P15. D'après la figure (IV7-11), les diagrammes tracés montrent une miscibilité totale pour les systèmes SAM12/SV4P6 et SAM29/ SV4P15 et une séparation de phase à partir de la température égale à 93 °C, appelée la LCST [50] (température critique de dissolution inférieur) pour le mélange SAM29/ SV4P6.

IV7-2- 1-c- Contribution à la miscibilité des différentes forces :

Selon l'approche de Coleman et al, la miscibilité des mélanges binaires de polymères est régi par l'équilibre thermodynamique des forces présentes au sein du mélange, c'est à dire, l'équilibre entre les forces favorables et non favorables. Pour traduire mathématiquement et graphiquement cet équilibre, nous avons sollicité un autre programme informatique du Maple release IV [55], qui consiste à calculer séparément les différents paramètres de la dérivée seconde pour l'obtention des courbes représentant la liaison d'hydrogène L-H favorable, de $2 \chi_{AB}$ défavorable. La zone de miscibilité est +la zone inférieure délimitée par la droite horizontale à l'ordonnée égal à zéro.

D'après la figure (IV7-12), nous constatons que les forces traduisant la contribution chimique de la liaison L-H favorables sont prédominantes par rapport à celles traduisant la contribution physique représentées par le terme $2 \chi_{AB}$ défavorable puisque la courbe $(L-H + 2 \chi_{AB})$ est pratiquement confondue avec la courbe L-H, pour les systèmes SAM12/SV4P6 et SAM29/SV4P6. Par contre, le système SAM26/SV4P6 présente une LCST à 93°C indiquant une miscibilité partielle de ce système.



Fraction volumique du SAM dans le mélange

Température en (°C)

Figure (IV7-11) : Fenêtre de miscibilité des systèmes SAM/SV4P.

Figure(IV7-12): Variation de $2\chi_{AB}$ et du terme représentant la liaison hydrogène pour les mélanges SAM/SV4P en fonction de la température.

IV7-2-2- Système SAM/BMV4P :

IV7-2- 2-a- Détermination graphique de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m et de la dérivée seconde:

La détermination de l'enthalpie libre de mélange et de la dérivée seconde pour les systèmes SAM/BMV4P, a été menée de la même manière que pour les systèmes SAM/SV4P. Les constantes d'équilibres régissant les interactions au sein de ces mélanges sont celles des autoassociation acide-acide K_B et d'interassociation acide-pyridine K_A . La constante d'équilibre d'association acide-ester K_C est supposée égale à zéro à cause de l'effet stérique du groupement butyle. Après l'utilisation des programmes appropriés de Maple Release IV, nous avons tracé les courbes relatives à la fonction ΔG_m en fonction de la fraction volumique du copolymère SAM et regroupé celles-ci dans les figures (IV7-13 et IV7-14). Les courbes obtenues présentent toutes des variations négatives avec des formes relativement convexes pour celles des mélanges SAM12/BMV4P10 et SAM29/BMV4P26. La forme convexe de la courbe ΔG_m d'un système est une indication de sa miscibilité partielle qui est confirmée pour le système SAM12/BMV4P10 par sa courbe de la dérivée seconde qui est négative à partir d'une composition 0,6.

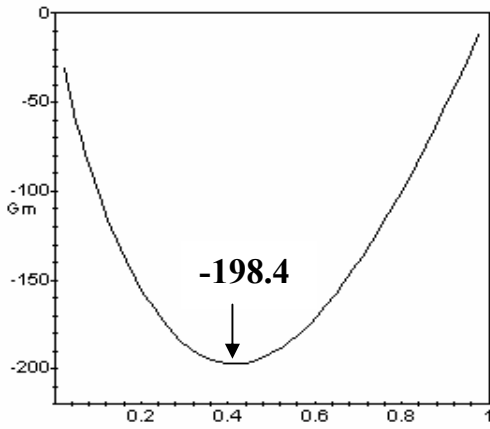
IV7-2- 2-b- Fenêtres de miscibilité en fonction de la température :

Pour les mélanges binaires des systèmes SAM12/BMV4P26, SAM12/BMV4P10 et SAM29/ BMV4P26, les fenêtres de miscibilité en fonction de la température ont été calculées de la même façon que pour les systèmes SAM/SV4P. Les résultats obtenus ont été rassemblés des les figures (IV7-15). Nous constatons que les systèmes SAM12/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26 présentent une séparation de phases nette à partir respectivement des températures 52°C et 85°C, tandis que le système SAM12/BMV4P10 présente une séparation de phases partielle en fonction de la température puisque la courbe obtenue est de forme « Hour glass shape ».

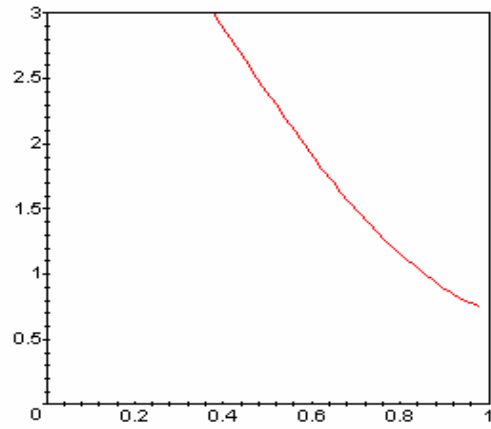
IV7-2- 2-c- Contribution à la miscibilité des différentes forces :

Comme pour les mélanges binaires précédents SAM/SV4P, nous avons procédé à l'application de l'approche de Coleman pour les systèmes SAM/BMV4P. D'après les figures (IV7-16) obtenues, nous constatons que les forces traduisant la

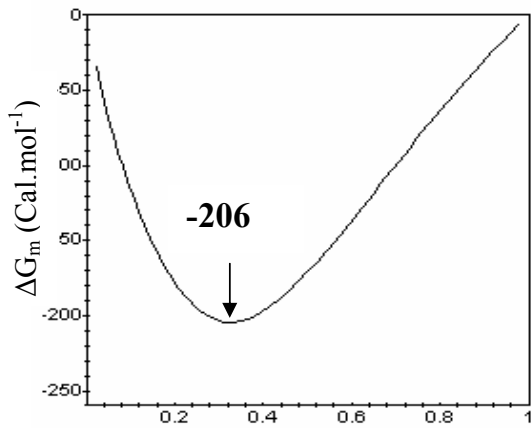
contribution physique due au terme $2 \chi_{AB}$ défavorable dans le cas des systèmes SAM12/BMV4P26 et SAM29/BMV4P26. Le système SAM12/BMV4P10 devient immiscible avec l'augmentation de la température qui donne lieu à une rupture des liaisons hydrogène au profit des interactions physique où une séparation de phase a lieu.



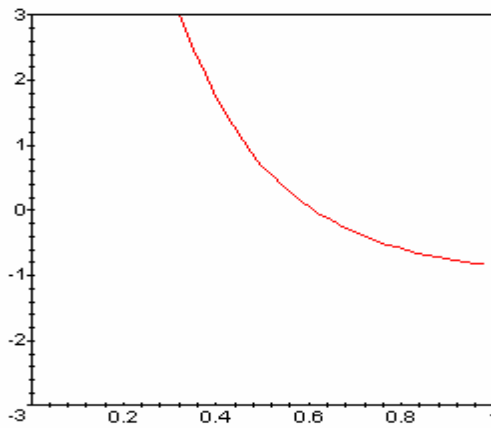
SAM12/BMV4P26



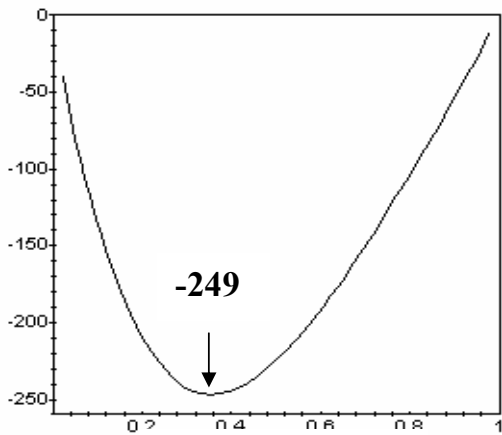
SAM12/BMV4P26



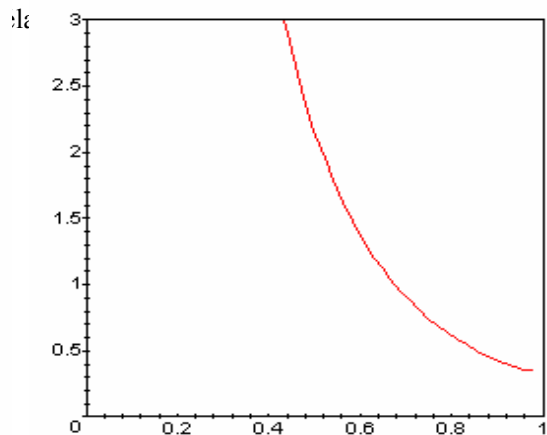
SAM12/BMV4P10



SAM12/BMV4P10



SAM29/BMV4P26



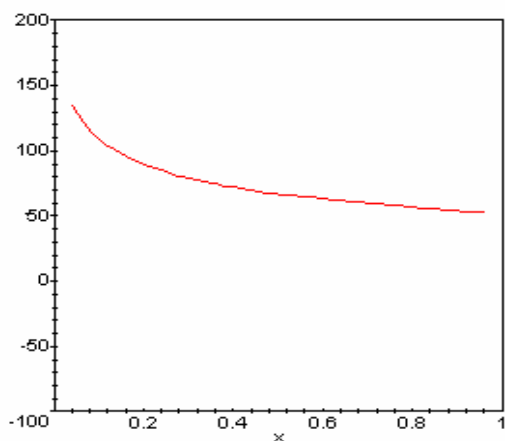
SAM29/BMV4P26

Fraction volumique du SAM dans le mélange

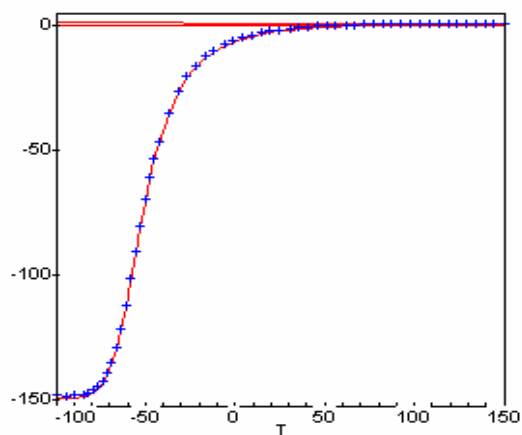
Température en (°C)

Figure (IV7-13) : Enthalpie libre de mélange ΔG_M des systèmes SAM/SV4P en de la fonction composition du mélange

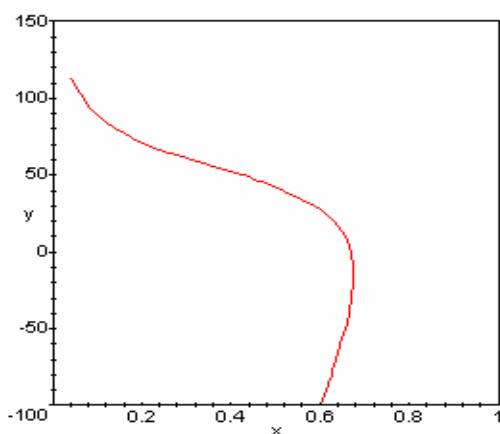
Figure (IV7-14): Dérivée seconde des systèmes SAM/SV4P en fonction de la composition du mélange à 25°C.



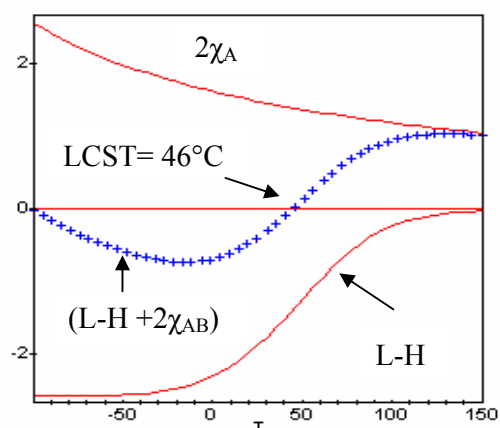
SAM12/BMV4P26



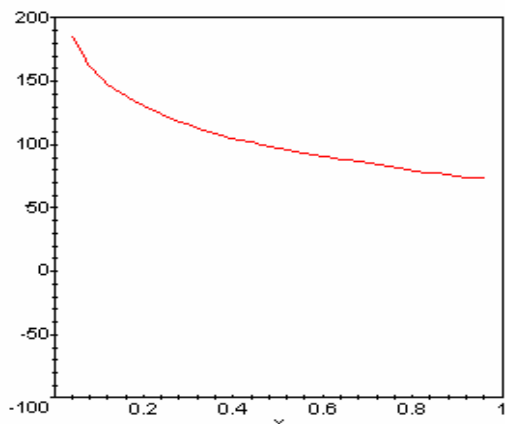
SAM12/BMV4P26



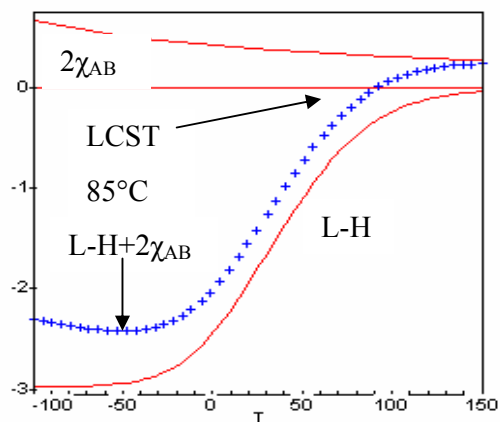
SAM12/BMV4P10



SAM12/BMV4P10



SAM29/BMV4P26



SAM29/BMV4P26

Fraction volumique du SAM dans le mélange

Température en (°C)

Figure (IV7-15) : Fenêtre de miscibilité des systèmes SAM/BMV4P.

Figure (IV7-16) : Variation de $2\chi_{AB}$ et du terme représentant la liaison hydrogène pour les mélanges SAM/BMV4P en fonction de la température.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé par voie radicalaire et caractérisé par plusieurs techniques le polyméthacrylate de butyle et une série de copolymères à base de styrène et d'acide méthacrylique, de méthacrylate de butyle et d'acide méthacrylique ou de vinyl-4-pyridine à différents pourcentages. Une étude sur les différentes interactions de type liaisons hydrogène (acide-pyridine, acide-ester et d'autoassociation acide-acide), de miscibilité et de complexation a été menée sur les mélanges binaires des systèmes SAM/PBMA, SAM/PEMA, SAM/EMV4P, SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/SV4P, BMAM/BMV4P et P α MSAM51/MMV4P, P α MSAM51/EMV4P, P α MSAM51/IBMV4P et P α MSAM51/BMV4P par les techniques de spectroscopie FTIR, de DSC, de viscosimétrie, de tests de complexation et de microscopie électronique à balayage (MEB).

A l'état solide, les résultats obtenus par les techniques de spectroscopie FTIR, de DSC et de MEB, mettent en évidence la présence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène dans tous les mélanges binaires des systèmes étudiés et la miscibilité des systèmes SAM/PEMA, SAM/EMV4P8, SAM/BMV4P et BMAM/SV4P, P α MSAM51/MMV4P8, P α MSAM51/EMV4P23, P α MSAM51/BMV4P18 et P α MSAM51/BMV4P26 favorisée, pour cela, par les interactions acide-ester apparaissant entre 3350 cm⁻¹ et 3250 cm⁻¹ et/ou acide-pyridine situées aux environs de 1606 cm⁻¹. L'intensité et la force des interactions spécifiques développées au sein de ces mélanges et leurs miscibilités, dépendent de la nature des chaînes polymériques. A cet effet, les mélanges binaires qui développent les plus fortes interactions spécifiques et qui sont les plus miscibles sont ceux des systèmes SAM/BMV4P comme confirmés par les techniques de spectroscopie FTIR et de DSC. La microscopie électronique à balayage MEB, utilisée dans l'étude de la miscibilité des mélanges binaires SAM/PBMA et SAM/BMV4P a montré tout d'abord l'immiscibilité des mélanges SAM/PBMA en obtenant des phases hétérogènes constituées de matrices et de nodules volumineux. En introduisant le vinyl-4-pyridine et en augmentant les taux d'acide et de pyridine, les phases obtenues des mélanges SAM/BMV4P s'homogénéisaient par la réduction de la taille des nodules. L'étude de la stabilité thermique des interactions spécifiques menée à titre d'exemple sur les mélanges binaires SAM12/SV4P15 de rapport (75/25) et BMAM18/BMV4P18 de rapport (50/50) dans le domaine de température [25-175°C], a montré l'existence

des ces interactions et leur stabilité aux sein de ces mélanges jusqu'à la température de 175°C.

En solution, les résultats obtenus par la technique de viscosimétrie et la méthode des tests de complexation, montrent que l'intensité des interactions spécifiques dépend de la nature du solvant :

- Le THF est un solvant qui a une grande tendance à développer des liens hydrogène avec les polymères acides (SAM), favorise les interactions polymère-solvant (THF) au détriment des interactions polymère-polymère favorables à la miscibilité.
- Contrairement au THF, La butan-2-one ne développe pas de liens hydrogène avec les polymères. Ce comportement favorise la formation d'interactions polymère-polymère à l'origine de la miscibilité dans le cas des mélanges de copolymères à faibles taux d'acide méthacrylique et de vinyl-4-pyridine et de complexes interpolymères lorsque les taux d'acide et de vinyl-4-pyridine sont relativement élevés. Une corrélation théorique a été effectuée entre nos résultats expérimentaux et les approches théoriques de Krigbaum et Wall et celle de Williamson et coll.. Les résultats obtenus montrent que les approches utilisées sont très limitées du point de vue théorique, puisqu'un écart existe toujours entre les courbes théoriques et expérimentales.

Les résultats issus de l'application aux mélanges des systèmes SAM/SV4P, SAM/BMV4P, BMAM/BMV4P et BMAM/SV4P de la méthode de deconvolution, nous ont permis de faire une corrélation avec les modèles théoriques et déterminer les constantes d'autoassociation K_B des copolymères SAM12 et SAM29 et les constantes d'interassociation K_A dans les systèmes SAM/SV4P et SAM/BMV4P. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus avec les techniques d'infrarouge FTIR, de DSC et de microscopie MEB.

En appliquant la théorie de Flory-Huggins à nos systèmes, nous avons montré que celle-ci était inadaptée en trouvant que la majorité de nos systèmes étaient immiscibles malgré la présence de groupements spécifiques. L'application de l'approche théorique de Coleman et ses collaborateurs à tous les systèmes étudiés, nous a permis de tracer leurs diagrammes de phases et de déterminer leurs paramètres théoriques tels que l'enthalpie libre de mélange, la température LCST et le paramètre d'interaction χ_{23} . Les valeurs théoriques déterminées sont en accord avec les résultats expérimentaux déterminés par DSC, FTIR et viscosimétrie.

Références bibliographiques :

- 1)- J-H.Ahn, B-H.Sohn and W-C.Zin, *Polymer*, **2002**, 43, (3345).
- 2)- T.McNally, P.McShan, G.M.Nally, W.R.Murphy, M.Cook and A.Miller
Polymer, **2002**, 43, (3785).
- 3)- T.Aubry, F.Bossard and M.Moan, *Polymer*, **2002**, 43, (3375).
- 4)- A.M.Rocco, C.P.D.Fonseca and R.P.Pereira, *Polymer*, **2002**, 43, (3601).
- 5)- M.Mucha, *Progress in Polymer Sci.*, **2003**, 28, (837).
- 6)- I.Novak and I.Krupa and I.Chodak, *Eur.Polym.J.*, **2003**, 39, (585).
- 7)- C.Wang, W-P.Liao, Y-W.Cheng and T-L.Lin, *Polymer*, **2004**, 45, (961).
- 8)- S.Djadoun, *Polymer Bulletin*, **1983**, 9, (313).
- 9)- A.Lassoued, Thèse de Magister, **1983**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 10)- O.Aouadj, Thèse de Magister, **1986**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 11)- T.Aouak, Thèse de Magister, **1988**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 12)- D.E.Cherrak, Thèse de Magister, **1991**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 13)- A.S.Hadj-Hamou, Thèse de Magister, **1994**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 14)- F.Ferraz, Thèse de Magister, **1994**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 15)- A.E.R.Habi, Thèse de Magister, **1997**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 16)- Z.Benabdelghani, Thèse de Magister, **1997**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 17)- M.Benygzer, Thèse de Magister, **1998**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 18)- O.Iguer, R.Bouyahia, F.Bouzouia, S.Djadoun and R.Legras, *Eur. Polym J.*,
1999, 35, (1345).
- 19)- N.Abdellaoui, Thèse de Magister, **2002**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 20)- M.M.Colemam, G.J.Pehlert and P.C.Painter, *Macromolecules*, **1996**, 29, (6820).
- 21)- Y.Hu, P.C.Painter, M.M.Colemam and R.J.Butera, *Macromolecules*, **1998**, 31,
(3394).
- 22)- G.J.Pehlert, P.C.Painter, B. Veytsman and M.M.Colemam, *Macromolecules*,
1997, 30, (3671).
- 23)- M.M.Colemam and P.C.Painter, *Macromol.Chem.Phys.*, **1998**, 199, (1307).
- 24)- P.C.Painter, B. Veytsman, S.Kumar, S.Shenoy, J.F.Graf, Y.Xu and
M.M.Colemam, *Macromolecules*, **1997**, 30, (932).

- 25)- M.M.Coleman, L.A.Narvett, Y.H.Park and P.C.Painter *J.Macromol.Sci.Phys.*, **1998**, B37 (3), (283).
- 26)- A.Lassoued and S.Djadoun, *Eur.Polym.J.*, **1985**, 21, (669).
- 27)- M.Xiang, M.Jiang, Y.Zhang and C.Wu, *Macromolecules*, **1997**, 30, (5339).
- 28)- Z.Pingping, *Eur.Polym.J.*, **1997**, 33, (411).
- 29)- M.Xiang, M.Jiang, Y.Zhang, C.Wu and L.Feng, *Macromolecules*, **1997**, 30, (2313).
- 30)- W.H.Jiang and S.J.Han, *Eur.Polym.J.*, **1998**, 34, (463).
- 31)- L.Zhu, M.Jiang, L.Liu, H.Zhou, L.Fan and Y.Zhang, *J.Macromol.Sci.-Phys.*, **1998**, B37(6), (805).
- 32)- L.Zhu, M.Jiang, L.Liu, H.Zhou, L.Fan and Y.Zhang, *J.Macromol.Sci.-Phys.*, **1998**, B37(6), (827).
- 33)- Y.Haiyang, Z.Pingping, W.Shiqiang and G.Qipeng, *Eur.Polym.J.*, **1998**, 34, (463).
- 34)- Y.Haiyang, Z.Pingping, W.Shiqiang, Z.Yiming and G.Qipeng, *Eur.Polym.J.*, **1998**, 34, (1303).
- 35)- G.Zhang, S. Liu, H.Zhao and M.Jiang, *Mater. Sci. and Eng.*, **1999**, C10, (155).
- 36)- E.G.Crispim, A.F.Rubira and E.C.Muniz, *Polymer*, **1999**, 40, (5129).
- 37)- S. Liu, G.Zhang and M.Jiang, *Polymer*, **1999**, 40, (5449).
- 38)- Y.Haiyang, Z.Pingping, H.Minjun, M.Shengli and W.Yuanyuan, *Eur.Polym.J.*, **2000**, 36, (949).
- 39)- G.Zhang, M.Jiang, L.Zhu and C.Wu, *Polymer*, **2001**, 42, (151).
- 40)- Y.Pan, R.Cheng, F.Xue and W.Fu, *Eur.Polym.J.*, **2002**, 38, (1703).
- 41)- Y.Wang, G.Qi, H.Li and S.Yang, *Eur.Polym.J.*, **2002**, 38, (1391).
- 42)- S.Bennour, F.Metref and S.Djadoun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 98, (806).
- 43)- M.M.Coleman, J.Zarian, D.F.Vernell and P.C.Painter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edit.*, **1977**, 15, (745).
- 44)- M.M.Coleman and J.Zarian, *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, **1979**, 17, (837).
- 46)- M.M.Coleman and D.F.Vernell, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed.*, **1980**, 18, (1403).

- 47)- G.Guerra, S.Choe, D.J.Williams, F.E.Karasz and W.J.Macknight, *Macromolecules*, **1988**, 21, (231).
- 48)- N.Boudina, Thèse de Magister, **1988**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 49)- P.Musto, L.Wu, F.E.Karasz and W.J.Macknight, *Polymer*, **1991**, 32, (3).
- 50)- M.M.Coleman, J.F.Graf and P.C.Painter, *Specific Interactions and the miscibility of Polymer Blends*, **1991**, Technomic Publishing: Lancaster, P.A.
- 51)- S.Djadoun, F.E.Karasz and F.Metref, *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*, **1994**, 78, (155).
- 52)- F.Metref and S.Djadoun, *Polymer Bulletin*, **1995**, 34, (485).
- 53)- E.Meaurio, L.C.Cesteros and I.Katime, *Macromolecules*, **1997**, 30, (4567).
- 54)- D.Li and J.Brisson, *Polymer*, **1998**, 39, (793).
- 55)- K.Elmiloudi, Thèse de Magister, **1999**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 56)- S.H.Goh, S.Y.Lee, X.Luo and C.H.A.Huan, *Polymer*, **2000**, 41, (211).
- 57)- C.S.Cleaveland, K.S.Guigley, P.C.Painter and M.M.Coleman, *Macromolecules*, **2000**, 33, (4278).
- 58)- H.R.Motzer, P.C.Painter and M.M.Coleman, *Macromolecules*, **2001**, 34, (8388).
- 59)- H.R.Motzer, P.C.Painter and M.M.Coleman, *Macromolecules*, **2001**, 34, (8390).
- 60)- Y.Hu, V.Gamble, P.C.Painter and M.M.Coleman, *Macromolecules*, **2002**, 35, (1289).
- 61)- H.Huang, S.Malkov, M.M.Coleman and P.C.Painter, *Macromolecules*, **2003**, 36, (8148).
- 62)- H.Huang, S.Malkov, M.M.Coleman and P.C.Painter, *Macromolecules*, **2003**, 36, (8156).
- 63)- T.K.Kwei, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Edit.*, **1984**, 22, (307).
- 64)- K.Liang, W.J.Grebowicz, F.E.Karasz and W.J.Macknight, B.C.Anderson Y.Immanishi (Eds) *Progress in Pacific Polym. Sci.*, **1991**, (213).
- 65)- S.M.Low, S.Y.Lee and S.H.Goh, *Eur.Polym.J.*, **1993**, 29, (1075).
- 66)- D.Li and J.Brisson, *Polymer*, **1998**, 39, (801).
- 67)- R.Bouyahia, Thèse de Magister, **1998**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 68)- F.Bouzouia, Thèse de Magister, **1998**, Faculté de Chimie, USTHB.

- 69)- O.Iguerb, Thèse de Magister, **1998**, Faculté de Chimie, USTHB.
- 70)- S.Pimbert, L.Avignon-Poquillon and G.Levesque, *Polymer*, **2002**, 43, (3295).
- 71)- N.Cameron, J.M.G.Cowie, R.Fergusson, J.L.G.Ribelles and J.M.Estelles, *Eur.Polym.J.*, **2002**, 38, (597).
- 72)- S.R.Sudhamani, M.S.Prasad and K.U.Sankar, *Food Hydrocolloids*, **2003**, 17, (245).
- 73)- C-F.Huang and F-C.Chang, *Polymer*, **2003**, 44, (2965).
- 74)- G.Dipaola-Baranyi, *Macromolecules*, **1988**, 14, (683).
- 75)- M.Galin, *Polymer*, **1983**, 24, (865).
- 76)- T.W.Card, Z.Y.Al-saigh and P.Munk, *Macromolecules*, **1985**, 18, (1030).
- 77)- D.E.Cherrak and S.Djadoun, *Polymer Bulletin*, **1991**, 27, (289).
- 78)- D.E.Cherrak and S.Djadoun, *J. Appl. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **1992**, 51, (209).
- 79)- A.S.Hadj-Hamou, S.Djadoun and F.E.Karasz, *Polym. Prep.*, **1993**, 34, (815).
- 80)- F.Feraz, A.S.Hadj-Hamou and S.Djadoun, *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31, (665).
- 81)- A.Habi and S.Djadoun, *Eur.Polym.J.* **1999**, 33, (483).
- 82)- M.Akiyama and A.M.Jamieson, *Polymer*, **1992**, 33, (3582).
- 83)- H.Xiao, M.Jiang and T.Yu, *Polymer*, **1994**, 35, (5523).
- 84)- A.Siciliano, A.Seves, T.De Marco, S.Cimmino, E.Martuscelli and C.Silvestre, *Macromolecules*, **1995**, 28, (8065).
- 85)- J.P.Penning and RSt.J.Manley, *Macromolecules*, **1996**, 29, (84).
- 86)- Y.P.Chiou, D.Y. Chang and F.C.Chang, *Polymer*, **1996**, 37, (5653).
- 87)- J.Gao, L.Yang, K.Deng and Z.Yao, *Polymer*, **1997**, 38, (1139).
- 88)- E.M.Woo and F.H.Jang, *Polymer*, **1999**, 40, (3803).
- 89)- S.Liu, Q.Pan and M.Jiang, *Polymer*, **2000**, 41, (6919).
- 90)- L.Zhaohui, X.Zhang, S.Tasaka and N.Inagaki, *Materials Letters*, **2001**, 48, (81).
- 91)- E.M.Woo, I-C.Cho and L-T.Lee, *Polymer*, **2002**, 43, (4225).
- 92)- C.Wang, W-P.Liao, M-L.Wang and C-C.Lin, *Polymer*, **2004**, 45, (973).
- 93)- W.R.Krigbaum and F.T.Wall, *J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, (505).
- 94)- K.K.Chee, *Eur.Polym.J.*, **1990**, 26, (423).

- 95)- T.G.Fox, Bull.Ame.Phys.Soc.,**1956**, (123).
- 96)- H.A.Schneider, Makromol. Chem., **1988**, 189, (1941).
- 97)- M.J.Breckner, H.A.Schneider and H.J.Cantow, Makromol. Chem., **1988**, 189, (2085).
- 98)- A.Schneider, Polymer, **1989**, 30, (771).
- 99)- P.J.Flory, Principales of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1953**.
- 100)- J.H.Hildebrand and R.L.Scott, the solubility of non-electrolytes, 3rd Ed., ACS Monograph Series , **1950**.
- 101)- P.A.Small, J. Appl. Chem., **1953**, 9, (71).
- 102)- R.L.Scott, J.Polym.Sci., **1952**, 9, (423).
- 103)- P.C.Painter, J.F.Graf and M.M.Coleman, J.Chem.Phys., **1990**, 92, (6166).
- 104)- R.J.Simha, Chem. Phys., **1945**, 13, (188).
- 106)- W.H.Jo, C.A.Cruz and D.R.Paul, J.Polym.Sci.Part B : Polym.Phys., **1989**, 27, (1057).
- 107)- A.G.Zak, N.A.Kuznetsov, A.L.Lishansku, Z.A.Roganov and A.L. Smolyansku, Vysokomol.Soyed., **1974**, A16, (886).
- 108)- I.S.Kochneva and V.P.Roshpkin, Polym. Sci. USSR, **1991**, 33, (2104).
- 109)- N.A.Kuznetsov and Smolyanskii, Polym. Sci. USSR, **1975**, 17, (1458).
- 110)- J.L.Velada, L.C.Cesteros, E.Meaurio and I.Katime, Polymer, **1995**, 36, (2765).
- 111)- E.S.Rufino and E.E.C.Monteiri, Polymer, **2003**, 44, (7189).
- 112)- J.W.Lee, P.C.Painter and M.M.Coleman, Macromolecules, **1988**, 21, (954).
- 113)- J.W.Lee, P.C.Painter and M.M.Coleman, Macromolecules, **1988**, 21, (346).
- 114)- Y.Merechel, Infrared Spectra of cyclic Dimers of Carboxylic Acids: The Mechanics of Hydrogen Bonds and related Problems. In Vibrational Spectra and Structure; J.R.Durig, Ed. Elsevier, Amesterdam, **1987**.
- 115)- G.R.Williamson and B.Wright, J. Polym. Sci., Part:A, **1965**, 3, (3885).
- 116)- S.Liu, Q.Pan and M.Jiang, Polymer, **2000**, 41, (6919).

- 117)- C.S.Cleveland, S.F.Fearnleay, Y.Hu, M.E.Wagman P.C.Painter and M.M.Coleman, *J.Macromol.Sci.-Phys.*, **2000**, B39 (2), (197).
- 118)- S.W.Kuo, C.L.Lin and F.C.Chang, *Polymer*, **2002**, 43, (3943).
- 119)- W.F.Maddams, *Appl.Spectrosc.*, **1980**, 34, (245).
- 120)- L.C.Cestero, E.Meaurio and I.Katime, *Macromolecules*, **1993**, 26, (2323).

PARTIE ANNEXE

Tableaux et Figures

Tableau (IV6-A1) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM12/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM12	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
70	1740	20	1722	14	1698	23	0,22	0,08	0,70
50	1740	21	1722	15	1698	25	0,24	0,10	0,66
30	1740	23	1722	20	1698	28	0,25	0,14	0,61
15	1740	28	1722	26	1698	40	0,24	0,32	0,44

Tableau (IV6-A2) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM12/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM12	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
70	1740	20	1722	14	1698	23	0,20	0,08	0,72
50	1740	21	1722	15	1698	24	0,20	0,10	0,70
30	1740	23	1722	20	1698	26	0,20	0,14	0,66
15	1740	26	1722	21	1698	24	0,17	0,42	0,41

Tableau (IV6-A3) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM29/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
85	1738	22	1723	14	1699	26	0,21	0,07	0,72
70	1738	21	1723	13	1699	24	0,19	0,06	0,75
50	1738	22	1723	14	1699	25	0,21	0,06	0,73
30	1738	23	1723	14	1699	27	0,24	0,07	0,69
15	1738	24	1723	20	1699	30	0,22	0,19	0,59

Tableau (IV6-A4) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM29/SV4P6** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
85	1738	22	1723	14	1699	26	0,20	0,07	0,73
70	1738	21	1723	13	1699	24	0,18	0,06	0,76
50	1738	22	1723	14	1699	24	0,20	0,06	0,74
30	1738	23	1723	14	1699	26	0,22	0,07	0,71
15	1738	23	1723	18	1699	30	0,17	0,18	0,65

Tableau (IV6-A5) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM29/SV4P15** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en présence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
80	1737	21	1723	16	1699	28	0,20	0,10	0,70
60	1737	23	1723	19	1699	27	0,24	0,16	0,60
50	1737	21	1723	21	1699	27	0,18	0,25	0,57
40	1737	22	1723	24	1699	35	0,16	0,24	0,60
20	1737	24	1723	30	1699	35	0,09	0,47	0,38

Tableau (IV6-A6) : Deconvolution des bandes carbonylés du système **SAM29/SV4P15** dans le domaine 1780-1623 cm^{-1} avec fixation des nombres d'ondes des bandes relatives, en absence du styrène et en utilisant la fonction mathématique de Gauss.

% en SAM29	<u>C=O Libres</u>		<u>C=O libérés</u>		<u>C=O dimériques</u>		<u>Surfaces relatives</u>		
	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	N. d'ondes	Largeur	Libres	Libérés	Dimères
80	1737	20	1723	16	1699	28	0,19	0,11	0,70
60	1737	23	1723	19	1699	27	0,23	0,16	0,61
50	1737	20	1723	20	1699	26	0,16	0,25	0,59
40	1737	20	1723	22	1699	32	0,15	0,25	0,60
20	1737	22	1723	26	1699	30	0,09	0,45	0,46

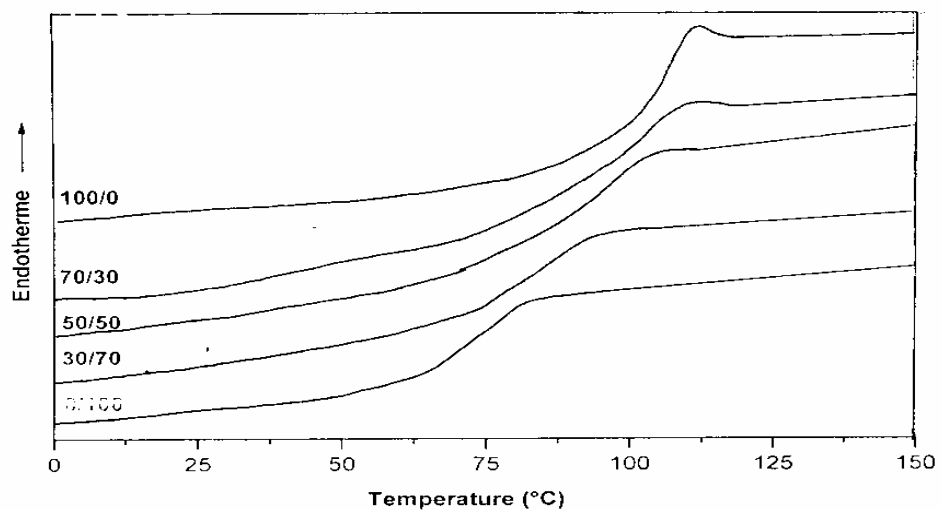


Figure (IV1-1A): Thermogrammes DSC du système SAM5/PEMA à différents rapports

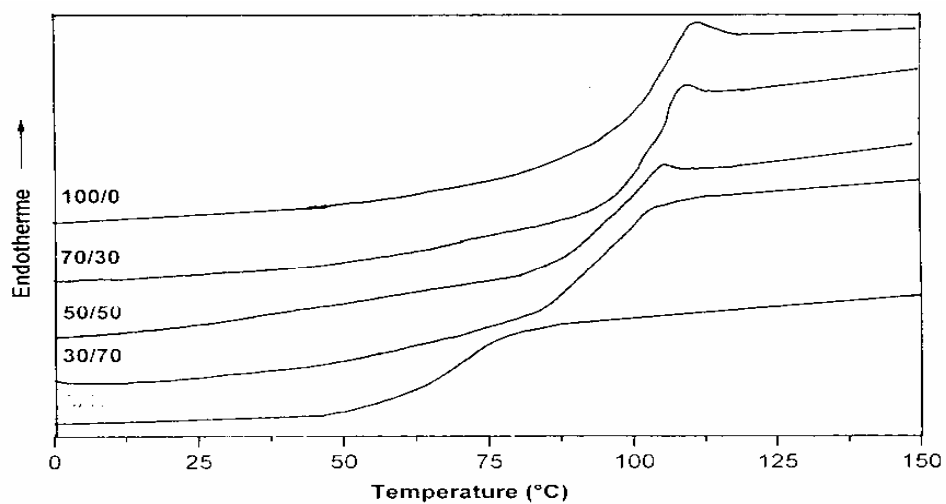


Figure (IV1-2A): Thermogrammes DSC du système SAM5/EMV4P8 à différents rapports

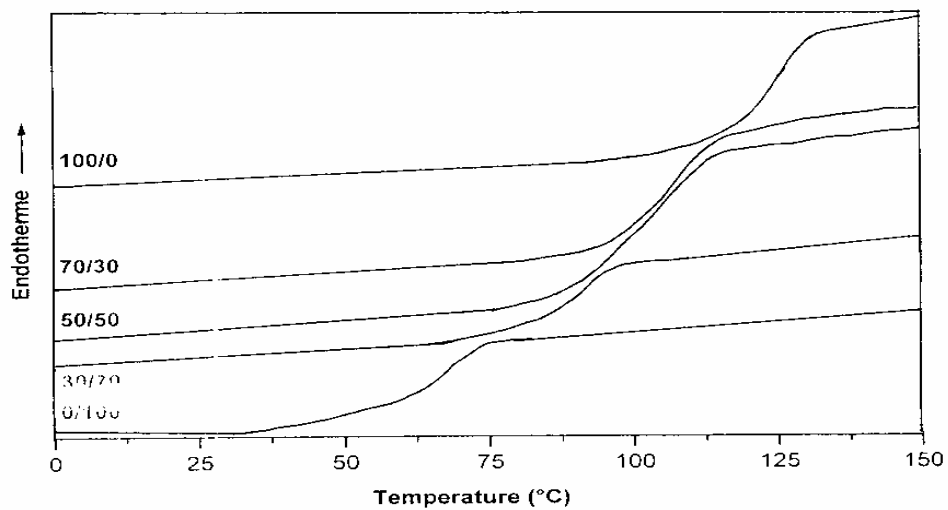


Figure (IV1-3A): Thermogrammes DSC du système SAM22/EMV4P8 à différents rapports

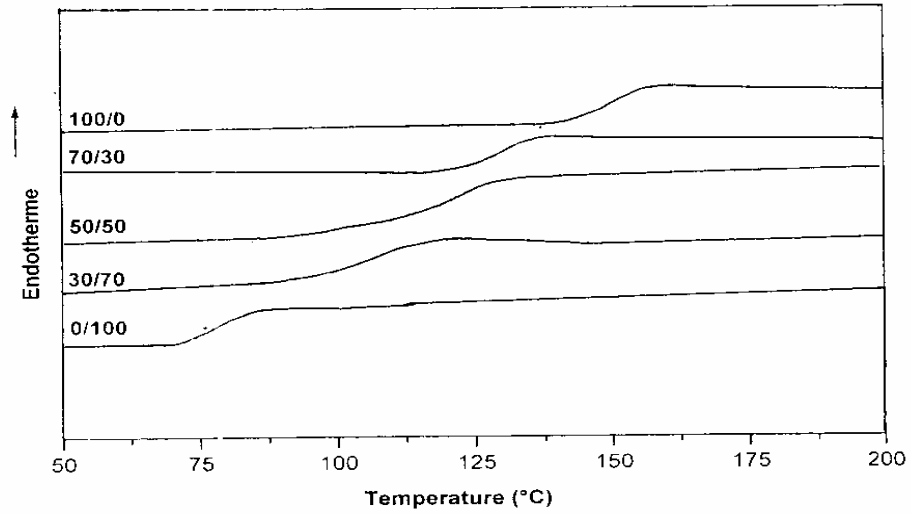


Figure (IV1-4A): Thermogrammes DSC du système SAM29/EMV4P8 à différents rapports

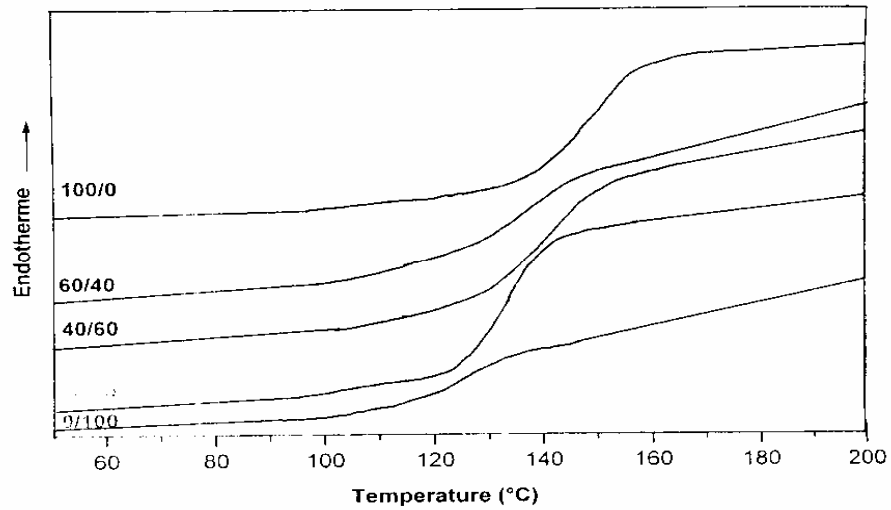


Figure (IV1-5A): Thermogrammes DSC du système SAM24/SV4P15 à différents rapports

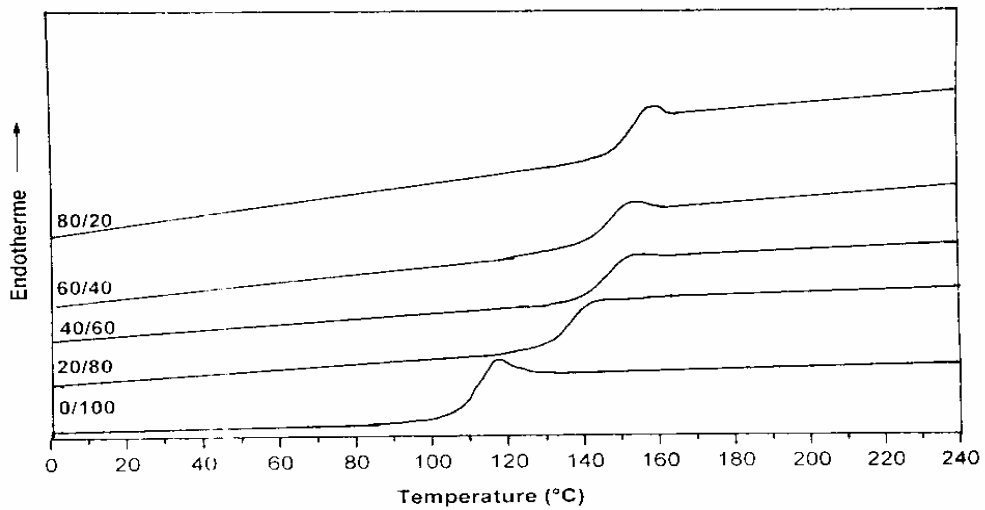


Figure (IV1-6A): Thermogrammes DSC du système SAM29/SV4P15 à différents rapports

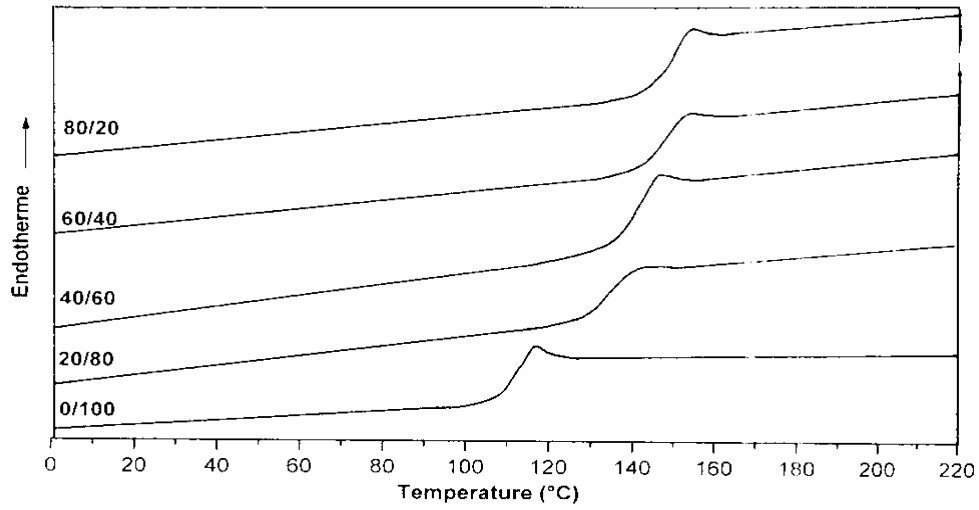


Figure (IV1-7A): Thermogrammes DSC du système SAM29/SV4P15 à différents rapports dans la butanone

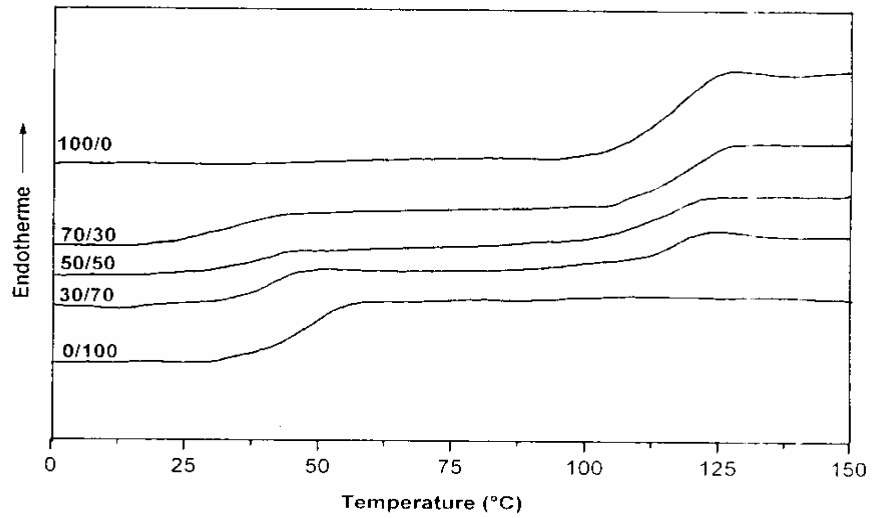


Figure (IV1-8A): Thermogrammes DSC du système SAM5/PBMA à différents rapports

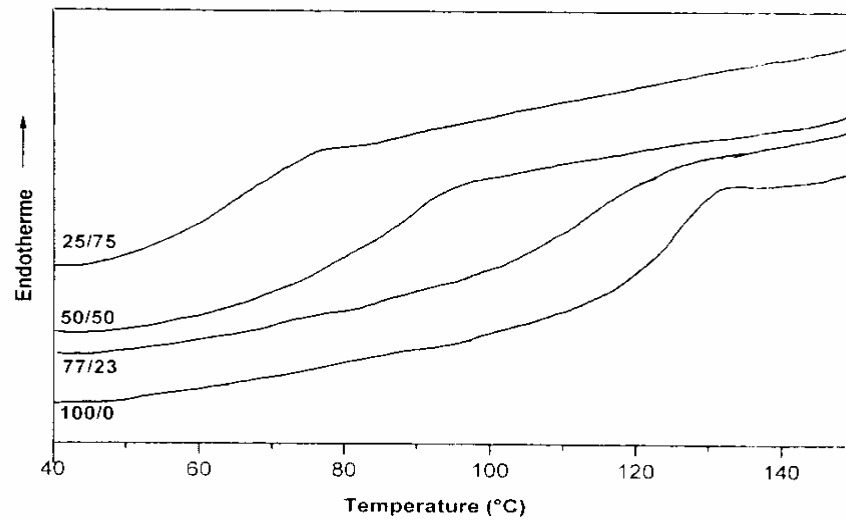


Figure (IV1-9A): Thermogrammes DSC du système SAM12/BMV4P10 à différents rapports

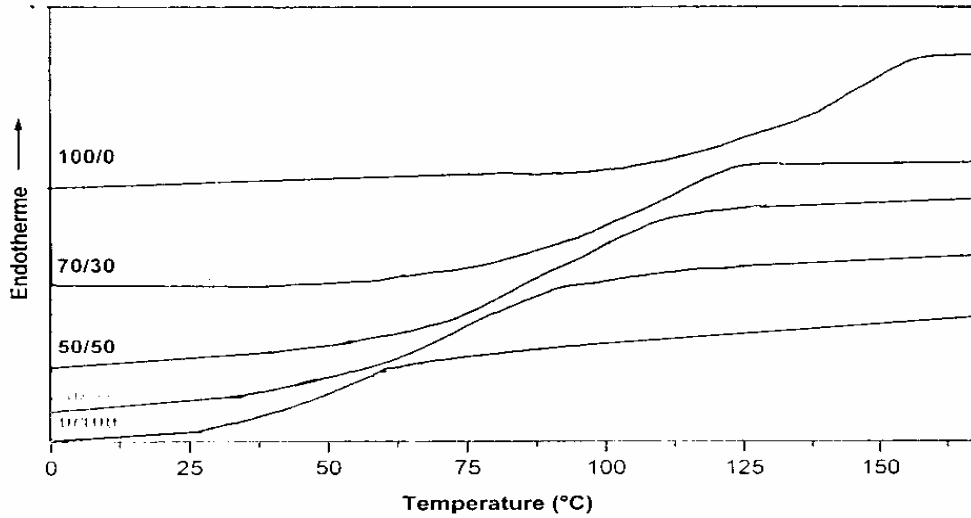


Figure (IV1-10A): Thermogrammes DSC du système SAM22/BMV4P10 à différents rapports

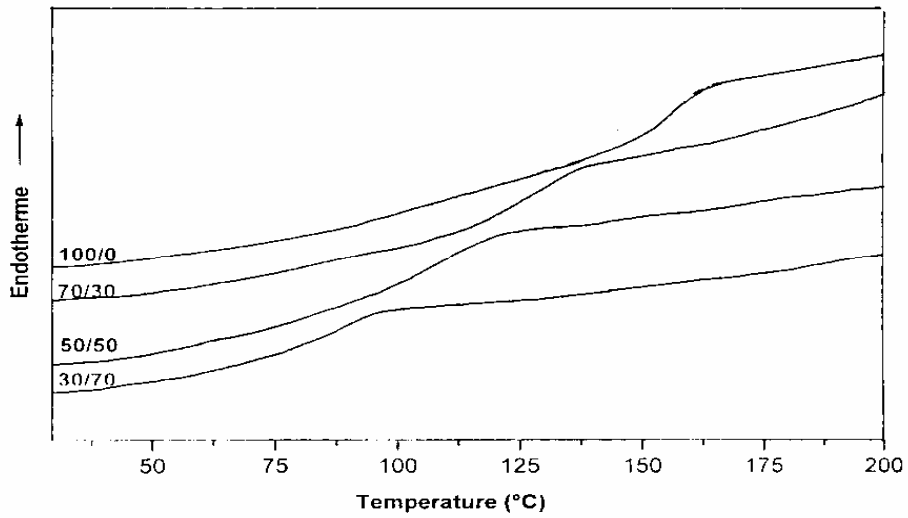


Figure (IV1-11A): Thermogrammes DSC du système SAM29/BMV4P10 à différents rapports

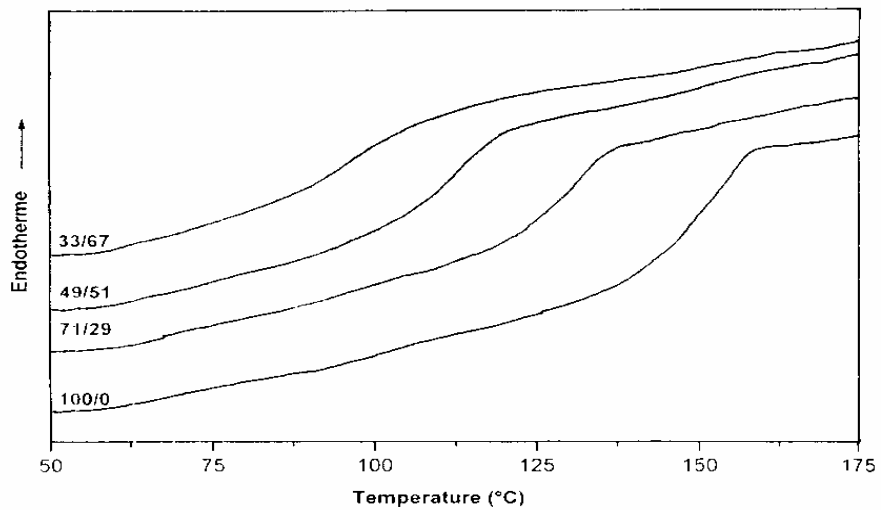


Figure (IV1-12A): Thermogrammes DSC du système SAM24/BMV4P18 à différents rapports

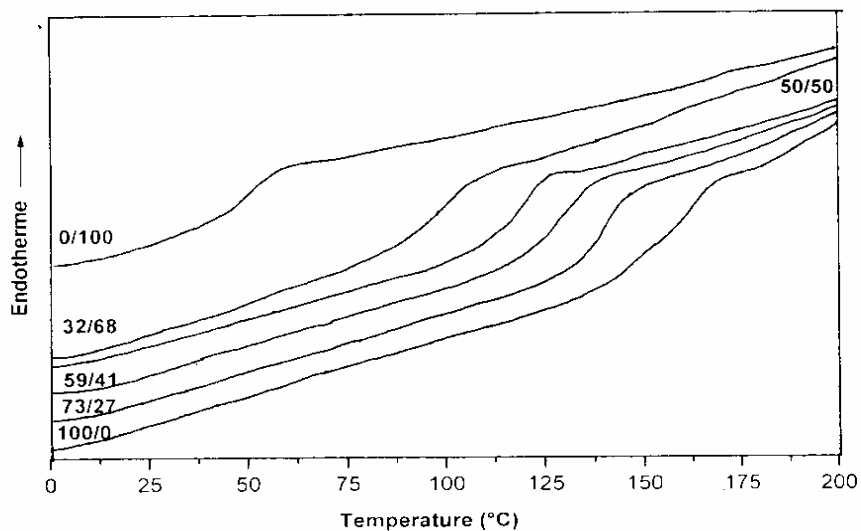


Figure (IV1-13A): Thermogrammes DSC du système SAM29/BMV4P26 à différents rapports

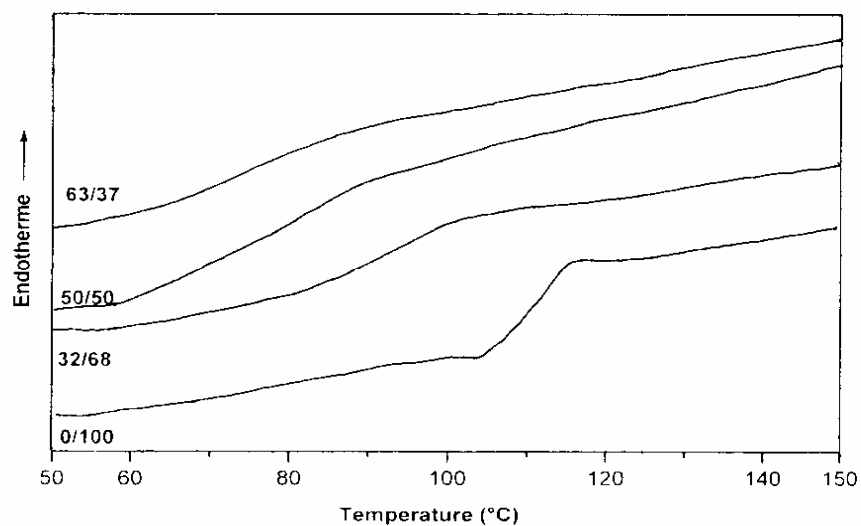


Figure (IV1-14A): Thermogrammes DSC du système BMAM8/SV4P10 à différents rapports

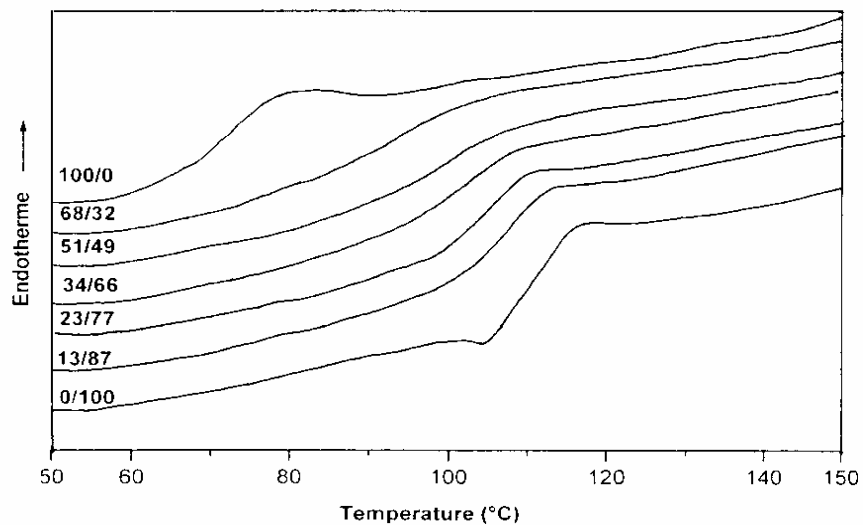


Figure (IV1-15A): Thermogrammes DSC du système BMAM18/SV4P10 à différents rapports

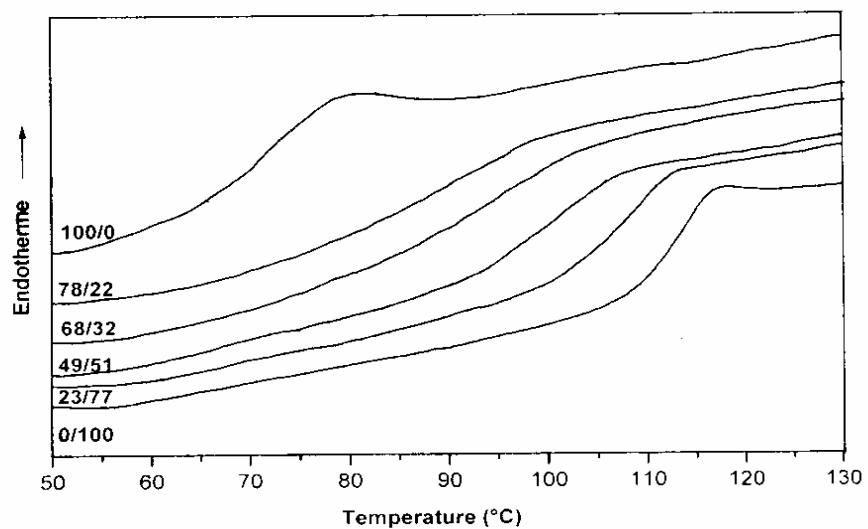


Figure (IV1-16A): Thermogrammes DSC du système BMAM18/SV4P15 à différents rapports

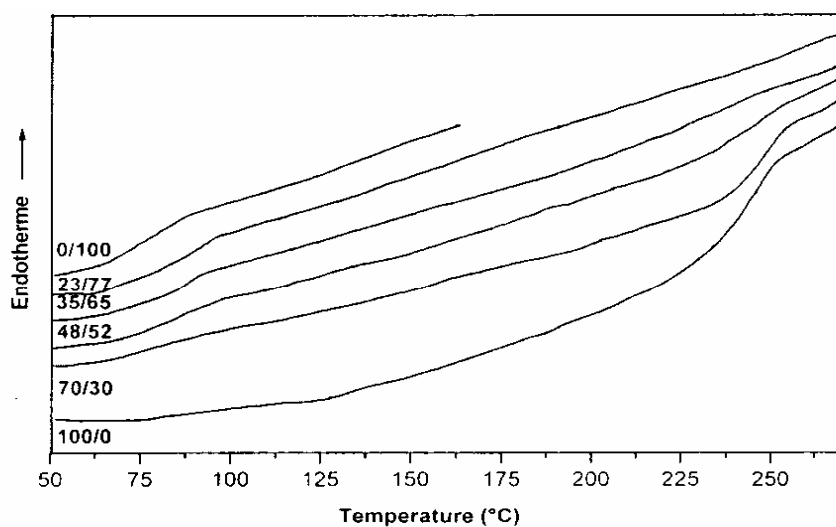


Figure (IV1-17A): Thermogrammes DSC du système PαMAM51/EMV4P8 à différents rapports

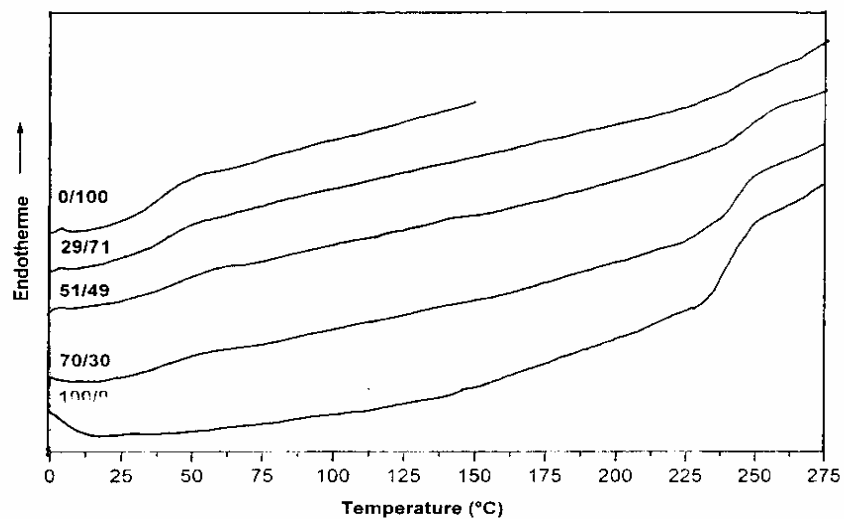


Figure (IV1-18A): Thermogrammes DSC du système PαMAM51/BMV4P10 à différents rapports

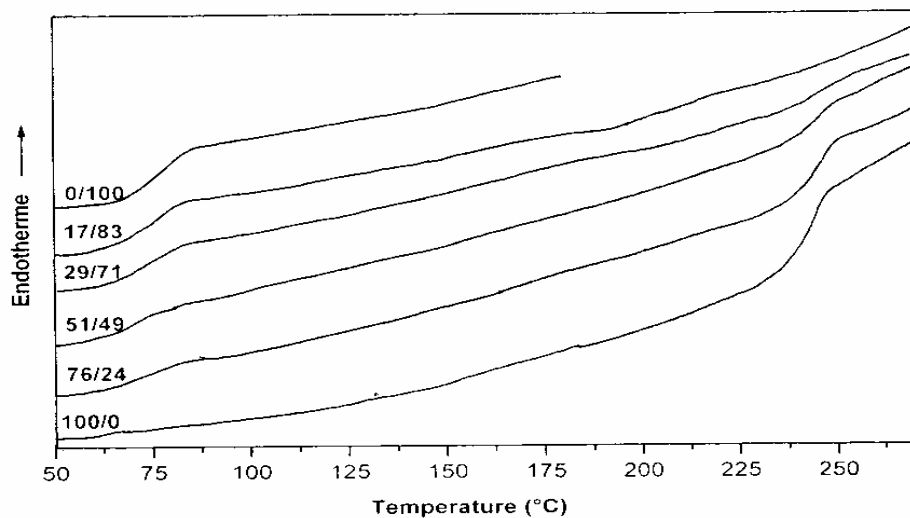


Figure (IV1-19A): Thermogrammes DSC du système P α MAM51/IBMV4P10 à différents rapports

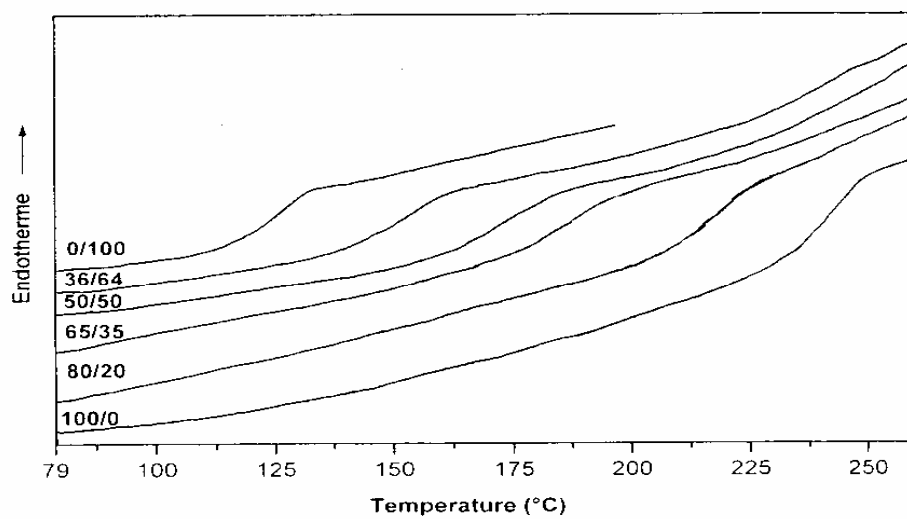


Figure (IV1-20A): Thermogrammes DSC du système P α MAM51/MMV4P8 à différents rapports

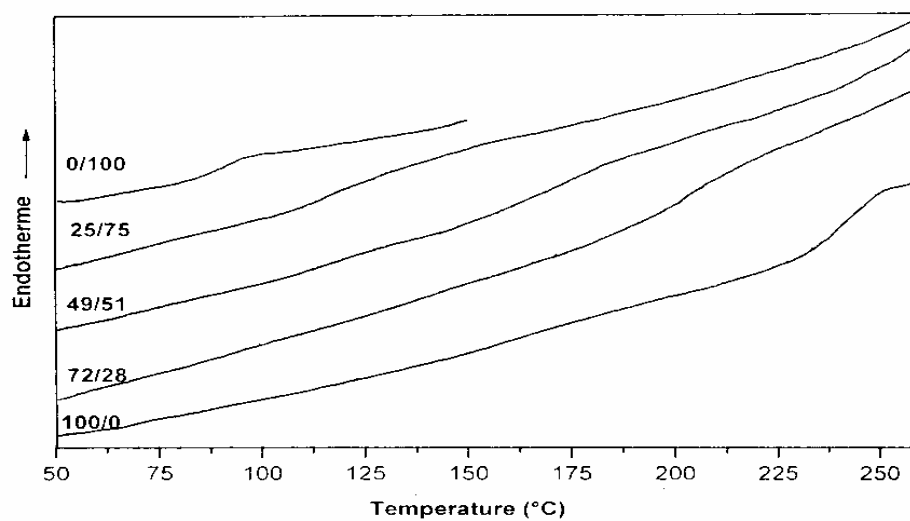


Figure (IV1-21A): Thermogrammes DSC du système P α MAM51/EMV4P23 à différents rapports

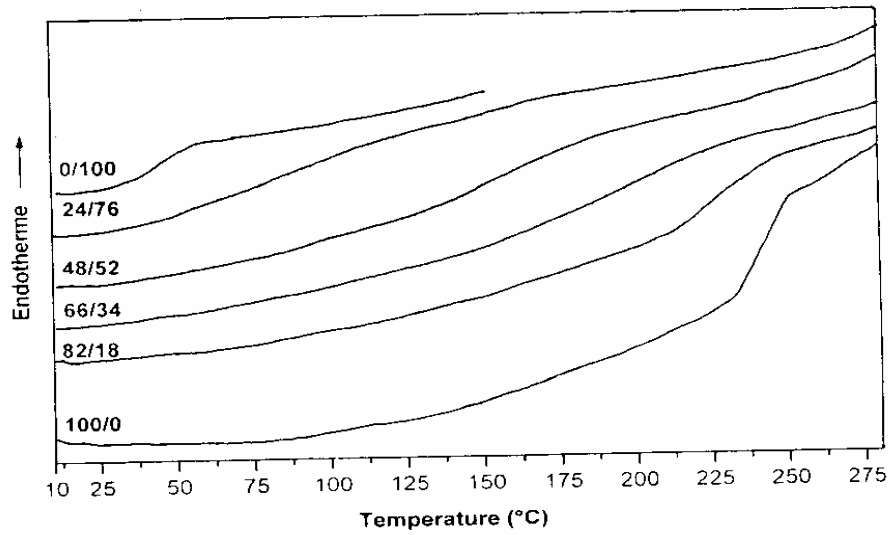


Figure (IV1-22A): Thermogrammes DSC du système P_{II}-MAM51/BMV4P18 à différents rapports

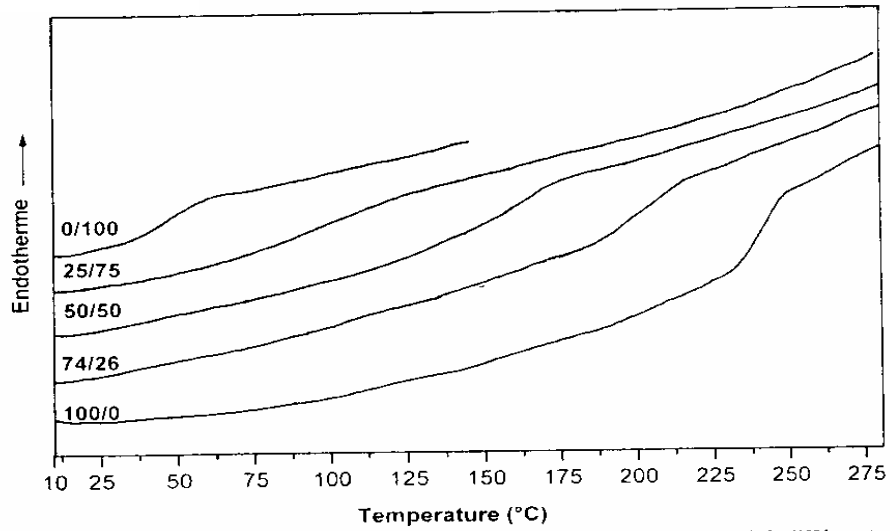


Figure (IV1-23A): Thermogrammes DSC du système P_α-MAM51/BMV4P26 à différents rapports