



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: chimie des matériaux

Par :

**Mr ZEGGAI Nouh**

Sur le thème

---

## **Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation.**

---

Soutenue publiquement le **17 décembre 2018** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Boufeldja TABTI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Boumediene DALI YOUCEF	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Ulrich MASCHKE	Directeur de recherche	Université de Lille	Co-Directeur de thèse
Mr Laurent LECLERCQ	Maître de Conférences A	Université de Montpellier	Examineur
Mr Mohamed BENGUEDJAB	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Rapporteur
Mr Michel DUMON	Professeur	Université de Bordeaux	Rapporteur
Mme Lamia BEDJAOUI	Professeure	Université de Tlemcen	Invitée

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle universitaire « Chetouane »*



# Remerciements

A la fin de ces quatre années de thèse, je suis convaincu que la recherche est loin d'être un travail solitaire. De nombreuses personnes ont en effet, participé à la réussite de ces travaux de thèse. Il va être difficile de remercier tout le monde en seulement quelques lignes, donc pour commencer, un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu et aidé, de près ou de loin, durant cette phase délicate "d'apprenti-chercheur".

Je souhaite par ailleurs exprimer mes plus vifs remerciements pour mon directeur de cette thèse en France , M. Ulrich Maschke , pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais au début de ma cotutelle en octobre 2016 sur la Rhéologie des matériaux , puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur.

Mes remerciements vont également à mon directeur de thèse en Algérie Monsieur Boumédiène Dali Youcef, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse et pour tous ses conseils.

Je voudrais également remercier Messieurs Laurent Leclercq (Institut des Biomolécules Max Mousseron, Montpellier), Mohamed Benguediab (Professeur a l'université de Sidi Bel abbes) et le Professeur Michel Dumon du (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques – LCPO, Bordeaux) pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à ce travail en acceptant d'en être examinateurs. Toute ma reconnaissance va également à madame Lamia Bedjaoui (professeure a l'université de Tlemcen) pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de participer à mon jury, ainsi que pour ses précieuses critiques et remarques.

Je remercie Monsieur le Professeur Boufeldja Tabti (Université de Tlemcen) pour l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens a remercié sincèrement Monsieur Philippe Dubois pour son aide sur le manuscrit et pour ses conseils pertinents.

---

L'ensemble de ce travail n'aurait pu être possible sans le soutien et l'esprit d'équipe qui anime les laboratoires où j'ai travaillé (Laboratoire LRM de Tlemcen et UMET de LILLE). Aussi, je voudrais adresser tous mes sincères remerciements aux membres des laboratoires et plus précisément Sid Ahmed à qui j'exprime mes plus cordiales amitiés.

Ce travail est dédié à tous mes amis, Guermouche Abdeladim, Mellouki Reda, Taleb Arslane, Zaghdoud Chawki et Benaïssa dekhici.

J'adresse enfin mes remerciements à mes parents, mon frère Zeid et ma sœur Meriem, qui de près comme de loin ont participé à cette étude. Qu'ils acceptent ici toute ma reconnaissance.

---

## Table des matières

Table des matières.....	4
LISTE DES ABREVIATIONS .....	8
Liste des figures .....	9
Liste des tableaux.....	13
Introduction .....	15
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
1. Généralités sur les polymères .....	19
2. Le mélange des polymères .....	20
2.1. Théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymère .....	21
2.2. Mélange des polymères miscibles.....	23
3. La photopolymérisation : une technique utilisée pour l'obtention des polyacrylates.....	25
3.1. Généralités sur la photopolymérisation.....	25
3.2. La photopolymérisation et ses avantages .....	26
3.3. Les inconvénients de la photopolymérisation .....	26
3.4. Les limitations technologiques.....	28
3.5. Caractéristiques du rayonnement UV .....	28
3.6. Composition et formulation .....	29
3.6.1. Les photo-amorceurs .....	30
3.6.2. Les monomères et oligomères.....	31
4. Les polymères viscoélastiques.....	31
5. Les polymères amorphes et les relaxations.....	33
5.1. Les relaxations.....	33
5.2. Description des relaxations.....	36
5.2.1. Les relaxations $\delta$ et $\gamma$ .....	36
5.2.2. La relaxation B .....	36
5.2.3. La relaxation $\alpha$ .....	37
6. Equations empiriques pour la description des relaxations.....	37
6.1. Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[29].....	37
6.2. Fonction de Havriliak-Negami (HN)[10].....	38
6.3. Modèle bi-parabolique.....	38
7. Equivalence Temps-Température.....	39

7.1. Cas des polymères semi-cristallins : loi d'Arrhenius .....	39
7.2. Cas des polymères amorphes : loi de Vogel et loi de de WLF .....	39
<b>8. Les facteurs influençant la relaxation <math>\alpha</math></b> .....	<b>40</b>
8.1. Les balayages de fréquence .....	40
<b>9. Mélange de polymères</b> .....	<b>41</b>
9.1. La température de transition vitreuse des mélanges des polymères amorphes (mélange miscible).....	42
<b>10. Interaction matrice polymérique/solvant (Eau)</b> .....	<b>47</b>
<b>11. Modèles de diffusion appliqués à la sorption</b> .....	<b>49</b>
11.1. La loi de Fick .....	49
11.1.1. Equation de Fick dans le cas d'un matériau sous forme de plaque plane	49
11.2. Phénomène de diffusion non Fickien. ....	51
<b>"Synthèse des matériaux et méthodes "</b> .....	<b>54</b>
<b>1. Protocole de la photopolymérisation</b> .....	<b>55</b>
1.1. Photo initiateur.....	56
1.2. Les acrylates .....	56
1.3. Méthodes .....	57
1.4. Matériels utilisés .....	58
<b>2. Diapositive expérimentale</b> .....	<b>59</b>
2.1. Synthèse des réseaux de copolymère .....	61
2.1.1. Formation du polymère .....	63
2.1.2. Caractérisation des monomères.....	63
2.1.2.1. Analyse par RMN H1 .....	63
<b>3. Analyse spectroscopique infrarouge (FTIR)</b> .....	<b>68</b>
3.1. Principe générale .....	69
3.2. Dispositif expérimental.....	71
3.3. L'analyse des spectres .....	71
<b>4. Analyse thermogravimétrique</b> .....	<b>74</b>
4.1. Principe.....	74
4.2. Dispositif expérimental.....	75
4.3. Analyse des thermogrammes (ATG) .....	75
<b>5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b> .....	<b>76</b>
5.1. Principe.....	76

---

5.2. Dispositif expérimental.....	77
5.3. Analyse des thermogrammes (DSC).....	78
<b>6. Analyse mécanique dynamique (DMA) .....</b>	<b>79</b>
6.1. Principe.....	79
1.2. Dispositif expérimental.....	81
<b>"Propriétés thermiques des polyacrylates".....</b>	<b>83</b>
<b>1. Les copolymères étudiés .....</b>	<b>85</b>
<b>2. Préparation des échantillons .....</b>	<b>86</b>
<b>3. Méthodes mises en œuvre.....</b>	<b>88</b>
<b>4. Résultats Obtenus.....</b>	<b>89</b>
4.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle .....	89
4.1.1. Résultats expérimentaux.....	89
4.2. Applications des modèles - Optimisation .....	93
4.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA .....	93
4.2.1.1. Modèles sans application d'un fit .....	96
4.2.1.2. Modèles avec application d'un fit .....	99
4.2.1.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique HDDA .....	106
4.2.1.4. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA .....	107
4.2.1.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique HDDA .....	108
4.2.1.6. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA .....	109
4.2.2. Investigation de la capacité calorifique .....	110
4.3. Analyse thermogravimétrique .....	111
<b>5. Discussion.....</b>	<b>115</b>
5.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle .....	115
5.1.1. Résultats expérimentaux.....	115
5.1.2. Applications des modèles - Optimisation .....	116
5.1.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA .....	116
5.1.2.2. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique en HDDA.....	118
5.1.2.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,3% massique HDDA .....	118
5.1.2.4. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique en HDDA .....	119
5.1.2.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,7% massique en HDDA .....	119
5.1.3. Investigation de la capacité calorifique .....	119
5.2. Analyse thermogravimétrique .....	120

---

<b>"Etude thermique et viscoélastique du copolymère"</b> .....	<b>123</b>
<b>1. Dynamique de la chaîne macromoléculaire</b> .....	<b>124</b>
1.1. Etude expérimental.....	124
<b>2. Caractérisation isochore à l'aide de la spectroscopie mécanique</b> .....	<b>126</b>
2.1. Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation $\alpha$ .....	128
2.2. Investigation sur le tan delta.....	130
2.3. Investigation sur la relaxation $\beta$ .....	131
2.4. Investigation sur l'influence de la fréquence .....	132
2.5. Investigation sur l'influence de la densité de réticulation sur l'énergie d'activation .....	136
2.6. Investigation sur l'influence de la formulation du copolymère sur l'énergie d'activation .....	139
2.7. Investigation sur Le coefficient d'expansion du copolymère .....	141
<b>3. Equivalence temps-température</b> .....	<b>145</b>
3.1. Présentation du principe .....	145
3.2. Construction des courbes maîtresses.....	148
<b>4. Prédiction des propriétés mécaniques dynamiques en appliquant le modèle Havriliak-Negami</b> .....	<b>152</b>
4.1. Prédiction des courbe du module de stockage et du module de perte ..	157
4.2. Application du modèle viscoélastique bi-parabolique .....	161
<b>Références</b> .....	<b>166</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>177</b>
<b>Perspectives</b> .....	<b>178</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>180</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>181</b>
<b>Publication</b> .....	<b>182</b>
<b>Liste des Communications</b> .....	<b>182</b>



---

## LISTE DES ABREVIATIONS

IsoBA	Isobutyl acrylate
IBOA	Isobornyl acrylate
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	Infrarouge à Transformé de Fourier
HDDA	1.6-Hexanediol diacrylate
Tg	Température de transition vitreuse
ATG	Analyse thermogravimétrique (TGA)
DMA	Analyse mécanique dynamique (DMA)
TTS	Equivalence temps-température
WLF	William, Landel et Ferry
G-T	Gordon Taylor
C-K	Cauchman Karasz
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
HN	Havriliak-Negami
UV	Rayonnement UV-visible

---

## Liste des figures

Figure 1-1:Schématisation d'une chaîne de polymère.....	19
Figure 1-2:Structure amorphe (a) et structure semi-cristalline (b) .....	20
Figure 2-1:Diagramme de phases de polymère-polymère avec LCST, UCST.....	23
Figure 3-1:Réaction d'inhibition par le dioxygène(O <sub>2</sub> ).....	26
Figure 3-2:Rupture homolytique d'un carbonyle aromatique. ....	30
Figure 3-3:Mécanisme de formation de radical amorceur à partir de benzophénone .....	31
Figure 4-1:Evolution des modules de stockage (G'), module de dissipation (G'')[18]. .....	33
Figure 5-1:Représentation schématique des mouvements de type manivelle (a) ou crankshaft (b).....	34
Figure 5-2:Rotation des chaînes latérales du poly (méthylméthacrylate) (PMMA) ..	35
Figure 5-3:Diagramme d'Arrhenius pour les transitions $\alpha$ et $\beta$ dans le poly (acrylate de méthyle) indiquant les différentes dépendances de température pour les deux transitions de McCrum <i>et al.</i> (1967) .....	35
Figure 8-1:Données expérimentales de la DMA pour le PVC [32]. ....	40
Figure 8-2:Courbes de la DMA pour le polycarbonate à différentes fréquences[33]	41
Figure 9-1:Exemple d'application des différents modèles sur un mélange de PVME+PVPh[43].....	46
Figure 9-2:Application du modèle de Couchman[44] .....	47
Figure 11-1:Calcul du coefficient de diffusion en utilisant la loi de Fick.....	51
Figure 1-1:Exemple de la décomposition d'un photo amorceur .....	56
Figure 2-1:Moules pour polymérisations, moule(1) pour fabrication de pastilles de petit diamètre, moule (2) pour fabrication des échantillons pour les études mécaniques. ....	60
Figure 2-2:Chambre contenant le moule et l'échantillon.....	60
Figure 2-3: Dispositif complet contenant deux lampes UV .....	60
Figure 2-4:Spectromètre RMN 300Hz pour la détection de structure chimique .....	64
Figure 2-5: Spectre RMN H <sup>1</sup> du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA).....	65
Figure 2-6: Spectre RMN H <sup>1</sup> du monomère de l'Isobutyl acrylate (IsoBA).....	66
Figure 2-7:Spectre RMN H <sup>1</sup> de poly (50%IBOA-co-50%IsoBA) .....	67
Figure 2-8:Spectre RMN H <sup>1</sup> de poly (80%IBOA-co-20%IsoBa) .....	68
Figure 3-1:Spectromètre FTIR a transformé de Fourier pour analyse des échantillons .....	69
Figure 3-2:Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge. ....	70
Figure 3-3:Spectre infrarouge des deux monomères IBOA et IsoBA avant polymérisation.....	72
Figure 3-4: Evolution de la bande à 810cm <sup>-1</sup> en fonction du temps.....	74

Figure 4-1: Analyse thermogravimétrique (TGA1) Perkin Elmer .....	75
Figure 4-2: Thermogrammes de dégradation du poly(80wt-%IBOA-co-20wt-%IsoBA).	76
Figure 5-1: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC 8000) Perkin Elmer.....	77
Figure 5-2: Thermogrammes des deux polymères poly (IBOA), poly (IsoBA) et leurs copolymères réticulés à 0.5wt-% HDDA.....	78
Figure 6-1: Analyse mécanique dynamique (DMA8000) Perkin Elmer .....	79
Figure 6-2: Principe de base du fonctionnement de la DMA.....	80
Figure 6-3: Module de stockage et tan delta de poly(80wt-%IBOA-20wt-%IsoBA-0.5wt-% HDDA).....	81
Figure 1-1: Structure chimique des matériaux utilisés pour cette étude thermique	86
Figure 2-1: Différents types de copolymères préparés .....	87
Figure 4-1: Exemple de thermogramme obtenu par la DSC .....	90
Figure 4-2: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA. ....	91
Figure 4-3: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères linéaires (IBOA-co-ISOBA) .....	92
Figure 4-4: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères réticulés à 0,5% massique en HDDA .....	92
Figure 4-5: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Fox pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique. ....	96
Figure 4-6: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Gordon et Taylor pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.....	97
Figure 4-7: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Couchman et Karasz pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.....	98
Figure 4-8: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Gordon-Taylor (copolymères linéaires). ....	100
Figure 4-9: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Kwei (copolymères linéaires). ....	101
Figure 4-10: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).....	102
Figure 4-11: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brekner (copolymères linéaires). ....	103
Figure 4-12: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires) .....	104
Figure 4-13: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow (copolymères linéaires). ....	105
Figure 4-14: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	107
Figure 4-15: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	107
Figure 4-16: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	108
Figure 4-17: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	109

Figure 4-18:Variation de la capacité calorifique en fonction de la composition des copolymères .....	111
Figure 4-19:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,1% massique en HDDA .....	112
Figure 4-20:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,3% massique en HDDA. ....	112
Figure 4-21:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,5% massique en HDDA .....	113
Figure 4-22:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,7% massique en HDDA. ....	113
Figure 4-23:Thermogramme de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température .....	114
Figure 4-24:Dérivée de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température .....	115
Figure 1-1: Echantillon de forme rectangulaire du copolymère poly IBOA(80Wt-%-co-20Wt-%IsoBA réticulé avec 0.5Wt-%HDDA .....	125
Figure 1-2: Présentation d'un échantillon placé sur la DMA Perkin Elmer .....	125
Figure 1-3: Dessin illustratif de la géométrie de mesure pour les tests mécaniques .....	126
Figure 2-1:Thermogrammes présentant le module de stockage pour différents mélanges de copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA sur une large gamme de température .....	127
Figure 2-2:Thermogrammes illustrant les différentes relaxations existantes dans le copolymère sur une large gamme de température .....	129
Figure 2-3: Module du facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents pourcentages de copolymère.....	131
Figure 2-4:Evolution en fonction de la température, (a) du module élastique E', (b) du module dissipatif E'' et (c) du facteur de perte tan $\delta$ du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA pour différentes fréquences .....	135
Figure 2-5:Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA .....	137
Figure 2-6:Courbe représentative de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la densité de réticulation du copolymère.....	138
Figure 2-7:Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA .....	139
Figure 2-8:Courbe illustrant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la formulation du copolymère réticulé à 0.5% HDDA .....	140
Figure 2-9:Exemple de montage pour le mode tension en vu de calculer le CTE .	141
Figure 2-10: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA .....	142
Figure 2-11: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.3%HDDA .....	142

Figure 2-12: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA .....	143
Figure 2-13: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA .....	143
Figure 2-14: Coefficient d'expansion du poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) à différentes concentrations d'agent réticulant .....	144
Figure 3-1: Evolution du facteur de perte $\tan \delta$ du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module d'élastique $E'$ (représentation « Wicket plot »). .....	147
Figure 3-2: Isochrone de $\text{Log}(E'')$ en fonction de température .....	148
Figure 3-3: Evolution en fonction de la fréquence du module d'élasticité $E'$ du copolymère .....	149
Figure 3-4: Courbe maîtresse du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA). .....	150
Figure 3-5: Courbe maîtresse du module de perte pour le copolymère poly(IBOA-co-IsoBA). .....	151
Figure 4-1: Courbe de Cole-Cole pour le copolymère poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) avec 0.5%HDDA avec différents taux de relaxation .....	154
Figure 4-2: Evolution du module élastique $E'$ du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module dissipatif $E''$ (représentation Cole-Cole) à la température $T = 45^\circ\text{C}$ . Les résultats expérimentaux sont fités à l'aide du modèle Havriliak-Negami. ....	156
Figure 4-3: Evolution du temps de relaxation du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) .....	157
Figure 4-4: Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures .....	159
Figure 4-5: Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures .....	159
Figure 4-6: Organigramme décrivant les étapes à suivre pour la détermination des cinq paramètres du modèle de Havriliak-Negami .....	160
Figure 4-7: Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy[104] .....	162
Figure 4-8: Représentation Cole-Cole par le modèle bi-parabolique .....	163
Figure 4-9: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures.....	164
Figure 4-10: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures.....	165

---

## Liste des tableaux

Tableau 1: Composants de la solution polymérique pour la formation du copolymère .....	58
Tableau 2: Liste des formulations réactives pour la formation du copolymère .....	63
Tableau 3: Assignation des spectres RMN H <sup>1</sup> du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA) .....	65
Tableau 4: Assignation des spectres RMN H <sup>1</sup> du monomère de l'Isobutyl acrylate (IsoBA) .....	66
Tableau 5: Bandes caractéristiques des monomères IBOA et IsoBA .....	73
Tableau 6: Domaine et application d'utilisation de la DMA .....	81
Tableau 7: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).....	100
Tableau 8: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Kwei (copolymères linéaires).....	101
Tableau 9: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).....	102
Tableau 10: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brekner (copolymères linéaires).....	103
Tableau 11: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires) .....	104
Tableau 12: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (copolymères linéaires) .....	105
Tableau 13: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,1% massique HDDA) .....	107
Tableau 14: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,3% massique HDDA) .....	108
Tableau 15: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,5% massique HDDA) .....	108
Tableau 16: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,7% massique en HDDA) .....	109
Tableau 17: Les valeurs des modules de stockage à l'état vitreux et caoutchouteux .....	127
Tableau 18: Température de transition vitreuse prise au sommet du pic du module de perte .....	129
Tableau 19: Valeurs de la fréquence en fonction de l'inverse de la température de transition vitreuse .....	136
Tableau 20: Énergie d'activation en fonction du pourcentage d'agent réticulant .....	137
Tableau 21: Valeurs des énergies d'activation pour le copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA.....	140
Tableau 22: Valeurs du coefficient d'expansion pour différentes formulations....	144

---

Tableau 23:Résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly(BOA-co-IsoBA) effectuée à l'aide du modèle deHavriliak-Negami .....	155
Tableau 24:Résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly(BOA-co-IsoBA) effectuée à l'aide du modèle bi-parabolique .....	164

## Introduction

La technologie actuelle nécessite la réalisation de systèmes présentant des fonctions très spécialisées, et ainsi élaborés à l'aide de matériaux performants. Les propriétés d'un matériau polymérique peuvent être améliorées en utilisant plusieurs polymères initiaux (copolymères, ter-polymères,...) [1-3]. Le poly(isobornyl acrylate) a reçu une attention particulière récemment grâce à ces propriétés physiques intéressantes : température de transition vitreuse  $T_g = 94^{\circ}\text{C}$ , dureté de  $19.6 \text{ kg/mm}^2$  à  $20^{\circ}\text{C}$ [4], poids faible, transmission lumineuse élevée, résistance chimique importante, propriétés isolantes bonnes et faible coût de fabrication. Ces qualités donnent au poly(BOA) des possibilités d'application dans divers domaines, tels que la cosmétique, les revêtements organiques, les biomatériaux [5], la pharmacologie [6], les matériaux de construction [7]. De manière générale, le poly(BOA) est associé à d'autres polymères afin d'étendre son champ d'applications.

Cette thèse est consacrée à l'étude des phénomènes de relaxation dans le poly (Isobornyl acrylate, poly (isobutyl acrylate) et poly (Isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate). Les phénomènes de relaxation sont très importants, car ils jouent un rôle crucial dans les propriétés physiques des polymères. Deux techniques ont été utilisées dans cette étude, à savoir les techniques d'analyse thermique et l'analyse mécanique dynamique, afin d'étudier les processus de relaxation observés dans les polymères viscoélastiques.

Les matériaux viscoélastiques, tels que les polymères, présentent un comportement intermédiaire entre celui d'un solide idéal et celui d'un liquide idéal, présentant des caractéristiques des deux.

Le choix des matériaux a été effectué pour deux raisons :

La première est la différence des propriétés thermiques des deux monomères qui servent à la fabrication d'un copolymère qui va être étudié mécaniquement par la suite.

La deuxième est due aux caractéristiques des polyacrylates qui montrent des variations graduelles relaxationnelles dépendant de la structure de la chaîne alkyl



latérale. Ces polymères ont l'avantage d'être étudiés par de nombreuses techniques spectroscopiques, telles que la spectroscopie diélectrique et mécanique.

Dans cette étude, trois techniques ont été utilisées pour étudier les processus de relaxation dans les polymères viscoélastiques.

La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : a été utilisée dans cette étude pour caractériser thermiquement les échantillons de polymère amorphe. Les températures de transition vitreuse ont été étudiées en variant la vitesse du chauffe et l'architecture du copolymère (pourcentage de monomères, réticulations). Les résultats obtenus ont été modélisés à l'aide des différents modèles physiques, tels que : Fox, Gordon-Taylor, Kwei, Cauchman-Karasz, Brostow, Brekner.

Analyse thermogravimétrique (ATG) : a été utilisée pour faire des études de dégradation du matériau (polymère, copolymère). Les résultats obtenus nous ont montré que la dégradation devient complexe avec l'incorporation de poly (Isobornyl acrylate) dans le matériau.

En outre, l'analyse mécanique dynamique (DMA) : a été utilisée dans cette thèse pour étudier à la fois les processus de relaxation moléculaire dans les polymères et pour déterminer les propriétés mécaniques ou d'écoulement inhérents en fonction du temps , de la température et de la fréquence. Les données expérimentales ont été décrites par différents modèles théoriques, tel que le principe de superposition Temps-Températures (TTS), en utilisant l'équation de WLF (William, Landel et ferry)[8] pour élargir l'intervalle de fréquence. Les courbes Cole-Cole[9] qui sont présentées par le module de perte (dissipation) en fonction du module de stockage ont été décrites par le modèle de Havriliak-Negami[10] qui nous a permis de calculer les temps de relaxation. L'équation d'Arrhenius a été utilisée pour modéliser les temps de relaxation et pour le calcul des énergies d'activation.

La caractérisation par la DMA a aussi montrée qu'il existe deux relaxations ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dans la partie vitreuse du matériau. Le module de stockage, de dissipation et le tan delta sont influencés par la température, la fréquence, l'architecture du matériau (réticulé, linéaire).

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### "Eléments contextuels"

#### Sommaire

---

1. Généralités sur les polymères .....	19
2. Le mélange des polymères .....	20
2.2. Théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymère .....	21
2.3. Mélange des polymères miscibles .....	23
3. La photopolymérisation : une technique utilisée pour l'obtention des polyacrylates .....	25
3.2. Généralités sur la photopolymérisation.....	25
3.3. La photopolymérisation et ces avantages .....	26
3.4. Les inconvénients de la photopolymérisation .....	26
3.5. Les Limitations technologiques .....	28
3.6. Caractéristiques du rayonnement UV .....	28
3.7. Composition et formulation .....	29
3.7.1. Les photo-amorceurs .....	30
3.7.2. Les monomères et oligomères.....	31
4. Polymères viscoélastiques .....	31
5. Les polymères amorphes et les relaxations .....	33
5.2. 1.2. Les relaxations.....	33

5.3.	Description des relaxations .....	36
5.3.1.	Les relaxations $\delta$ et $\gamma$ .....	36
5.3.2.	La relaxation B .....	36
5.3.3.	La relaxation $\alpha$ .....	37
6.	Equations empiriques pour la description des relaxations .....	37
6.2.	Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[19].....	37
6.3.	Fonction de Havriliak-Negami (HN)[20] .....	38
6.4.	Modèle bi-parabolique.....	38
7.	Equivalence Temps-Température.....	39
7.2.	Cas des polymères semi-cristallins : loi d'Arrhenius .....	39
7.3.	Cas des polymères amorphes : loi de Vogel et loi de de WLF .....	39
8.	Les facteurs influençant la relaxation $\alpha$ .....	40
8.2.	Les balayages de fréquence .....	40
9.	Mélange de polymères.....	41
9.2.	La température de transition vitreuse des mélanges des polymères amorphes (mélange miscible).....	42
10.	Interaction matrice polymérique/solvant (Eau) .....	47
11.	Modèles de diffusion appliquer à la sorption .....	49
11.2.	La loi de Fick .....	49
11.2.1.	Equation de Fick dans le cas d'un matériau sous forme de plaque plane	49
11.3.	Phénomène de diffusion non Fickien. ....	51
	Références .....	54

---

## 1. Généralités sur les polymères

Rappelons qu'un polymère est, par définition, une substance constituée de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de bases (monomères). Le nombre moyen de ces unités s'appelle le degré de polymérisation. Si ce nombre est élevé (plusieurs milliers), on parle de (haut) polymère, mais si ce nombre est seulement de l'ordre de quelques centaines, voire moins, le composé est un oligomère : la molécule peut alors être si courte, qu'il devient difficile de la considérer réellement comme un polymère.

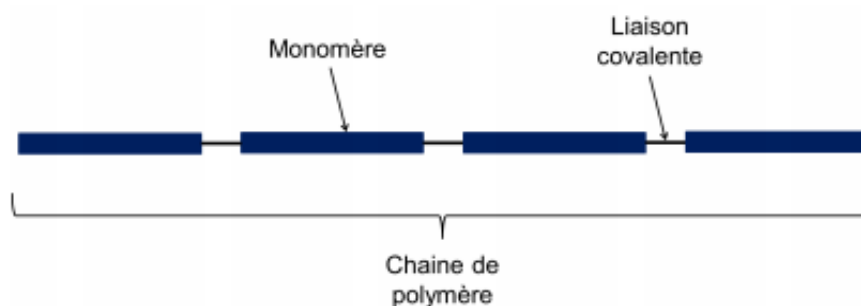


Figure 1-1: Schématisation d'une chaîne de polymère

D'un point de vue structural, il existe essentiellement trois types de polymères (voir figure 1.2) :

- Le polymère linéaire formé de longues chaînes de monomères reliés les uns aux autres par des liaisons chimiques covalentes ;
- Les polymères ramifiés (ou branchés), formés d'une chaîne principale sur laquelle sont greffées des chaînes latérales plus courtes ;
- Les polymères réticulés où les chaînes sont attachées les unes aux autres au niveau des nœuds. Ces nœuds relient toutes les chaînes entre elles et forment un réseau tridimensionnel désordonné.

Dans l'industrie, les polymères linéaires et branchés permettent de fabriquer des solides ou des élastomères viscoélastiques. Ces deux types de matériaux n'ont pas la même structure. Les premiers ont toujours une structure amorphe (désordonnée) quelque soit la température. Les seconds, au contraire, peuvent avoir une structure semi-cristalline dans une certaine plage de température.

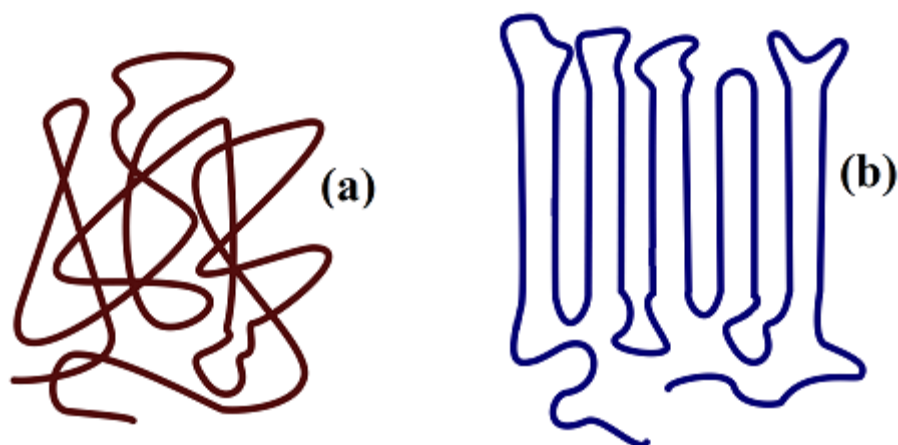


Figure 1-2: Structure amorphe (a) et structure semi-cristalline (b)

## 2. Le mélange des polymères

Les copolymères constituent une classe fascinante de matériaux polymères appartenant à une grande famille connue sous le nom de « matériaux mous ». Cette classe de polymères est constituée par la liaison covalente de deux chaînes de polymères ou plus qui, dans la plupart des cas, sont incompatibles thermodynamiquement, donnant lieu à une grande variété de microstructures en désordre et en solution.

A l'échelle microscopique, les mélanges peuvent être homogènes ou hétérogènes mais ne doivent présenter aucune inhomogénéité à l'échelle macroscopique. Il existe différents types de mélange de polymère :

Alliages de polymères : ce sont des mélanges de polymères commerciaux avec des propriétés améliorées grâce à l'utilisation d'agents de compatibilité. Ils présentent une interface.

Mélange miscible : c'est un mélange de polymères homogènes à l'échelle microscopique (c'est-à-dire atteignant un état d'équilibre au niveau moléculaire).

Mélange non miscible : c'est un mélange de polymères qui représente deux phases séparées à l'échelle moléculaire. Chaque phase contient les mêmes éléments des polymères initiaux (avant le mélange).

Réseau de polymères interpénétrés (IPN) : c'est une combinaison de deux polymères sous forme de réseau, dont l'un est synthétisé ou réticulé en présence de l'autre polymère.

Les morphologies des mélanges de polymères miscibles, non miscibles et partiellement miscibles sont distincts les uns des autres. Dans un mélange non miscible, deux phases sont présentes: une phase avec une faible concentration et une autre avec une concentration plus élevée. Les mélanges de polymères miscibles présentent une morphologie monophasée. Les mélanges de polymères partiellement miscibles peuvent former des mélanges complètement miscibles avec une composition différente.

## 2.1. Théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymère

Paul J. Flory, lauréat du prix Nobel et pionnier dans le domaine de la chimie des polymères, a écrit:

«...la valeur critique de l'énergie d'interaction est si faible pour toute paire de polymères de haut poids moléculaire. Deux hauts polymères ne sont mutuellement compatibles que si leur énergie libre d'interaction est favorable (négative). Étant donné que le mélange de polymères, comme le mélange de liquides simples, est endothermique dans la grande majorité des cas, on observe que l'incompatibilité des polymères chimiquement dissemblables est la règle et que la compatibilité est une exception. Les principales exceptions concernent les paires possédant des substituants polaires qui interagissent favorablement les uns avec les autres »[11]

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \text{Équation 1}$$

Ainsi, selon Flory, il est difficile de trouver des polymères thermodynamiquement miscibles, à moins d'avoir des interactions spécifiques entre eux. Très peu de mélanges de polymères miscibles d'homopolymères non polaires ou faiblement polaires ont été identifiés pendant une période de 30 ans, après la publication du livre par Flory[11]. Dans les années 80, cependant, un nombre croissant de systèmes miscibles ont été signalés. Certains mélanges de polymères compatibles forment une liaison hydrogène entre eux.

Krause[12] a examiné les paires de polymères miscibles rapportées dans la littérature. Elle a constaté qu'il y avait 282 paires de polymères chimiquement dissemblables qui semblaient être miscibles à l'état amorphe, à température ambiante. Elle a constaté que 75% de ces substances étaient miscibles en raison d'interactions spécifiques, telle que la liaison hydrogène. L'intervalle de

composition sur lequel les copolymères sont miscibles entre eux peut être calculé à partir de la théorie de Flory - Huggins.

Dans la suite, nous verrons que l'énergie libre du mélange de polymères peut être écrite comme une somme de contributions enthalpiques et entropiques. Bien que la contribution entropique pour les macromolécules élevées soit faible, la contribution enthalpique peut être négative, conduisant à des régions miscibles. L'approche du paramètre de solubilité peut également être utilisée pour calculer un paramètre d'interaction.

L'équation (1) devient :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \text{ Équation 2}$$

Où G est l'énergie libre de Gibbs, H l'enthalpie et S l'entropie du système.

L'énergie libre d'un système est la quantité d'énergie qui peut être convertie en travail à température et à pression constantes. L'énergie libre H de Helmholtz, est la quantité d'énergie qui peut être convertie en travail à température constante. L'enthalpie a été introduite pour la première fois par Clapeyron et Clausius en 1827 et représente le travail utile effectué par un système. L'entropie S d'un système, représente l'indisponibilité de l'énergie du système pour effectuer un travail. C'est une mesure du caractère aléatoire des molécules dans le système.

Pour la stabilité à température et pression constante:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2} \geq 0 \quad \text{Équation 3}$$

La courbe spinodale peut être construite à partir de l'équation suivante:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2} = 0 \quad \text{Équation 4}$$

La courbe binodale peut être construite à partir de l'équation ci-dessous:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2} > 0 \quad \text{Équation 5}$$

La région entre la courbe binodale et la spinodale est la région métastable. Les régions séparées par la phase non miscible et miscibles sont délimitées par les courbes binodales.

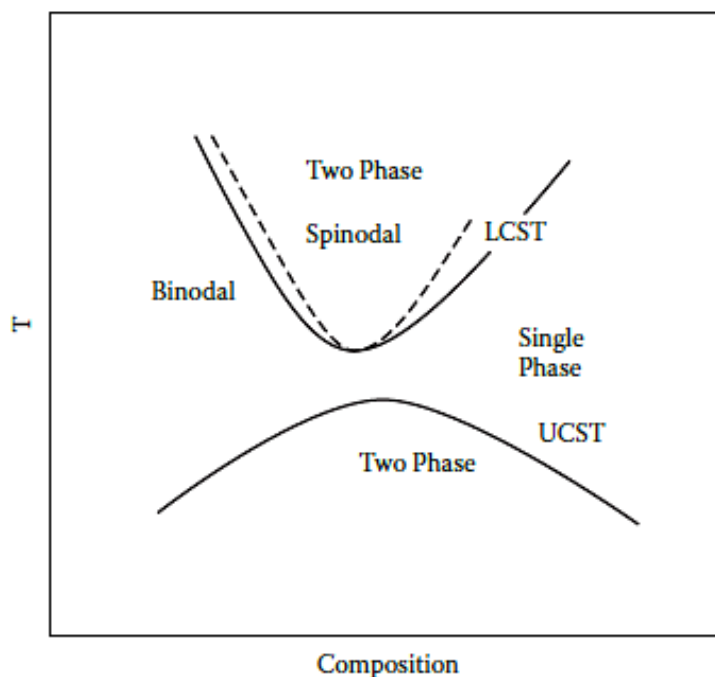


Figure 2-1: Diagramme de phases de polymère-polymère avec LCST, UCST

Dans cette partie bibliographique on ne traite que le mélange des polymères miscibles.

## 2.2. Mélange des polymères miscibles

La miscibilité dans les mélanges de polymères a été étudiée à la fois par des théoriciens et des expérimentateurs. Le nombre de systèmes de mélanges de polymères qui se sont avérés thermodynamiquement miscibles a augmenté au cours des 20 dernières années. Des systèmes se sont également avérés présenter des températures de solution critiques supérieures ou inférieures. Ainsi, la miscibilité complète ne se trouve que dans des plages de température et de composition limitées.

Une méthode couramment utilisée pour établir la miscibilité dans les mélanges polymère-polymère consiste à mesurer la température de transition vitreuse du mélange par rapport à celles des valeurs constitutives. Un mélange de polymères miscibles devrait présenter une seule température de transition vitreuse. La miscibilité partielle est indiquée par deux transitions vitreuses différentes des valeurs des constituants homopolymères. Le polycarbonate (PC) et les polyesters aliphatiques se sont avérés former un mélange de polymères



miscibles. Kambour et al.[13] ont rapporté que le copolymère de styrène et de bromostyrène formait un couple miscible avec le copolymère de xylényle et d'éther bromoxylényle.

Amoco[14] a rapporté que plusieurs poly(Aryl-éther-sulfones) étaient miscibles entre eux. Les mélanges miscibles ont montré une seule température de transition vitreuse entre les valeurs des constituants et le mélange était transparent. Ceux-ci peuvent être utilisés pour les connecteurs électriques et autres articles fabriqués nécessitant une résistance élevée à la chaleur. Les expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont indiqué que le polystyrène atactique et le polyvinylméthyléther (PVME) forment des mélanges miscibles[15,16]. Le polystyrène syndiotactique et isotactique, mélangés avec du PVME, montrent une phase séparée à toutes les températures supérieures à la température de transition vitreuse du PVME. Seules les interactions faibles de Van der Waals entre les cycles phényles du polystyrène avec le groupe méthoxy du PVME ont été détectées par la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) bidimensionnelle.

Goh, Paul et Barlow[17] ont constaté qu'un copolymère d'alpha-méthylstyrène et d'acrylonitrile (AMS-AN) à une fraction de 50 moles formait des mélanges de polymères miscibles avec le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA). Le copolymère AMS-AN n'a pas formé de mélanges miscibles avec des polyacrylates ou de l'acétate de polyvinyle. Les mélanges miscibles se sont révélés présenter un comportement similaire à la température de solution critique (LCST) plus faible. Les copolymères de styrène acrylonitrile (SAN) peuvent former des mélanges de polymères miscibles avec le PMMA sur une certaine fenêtre de composition de l'AN et du polychlorure de vinyle (PVC).

D'autres exemples de mélanges de polymères miscibles sont :

- PS / poly-o-chlorostyrène
- PMMA / PC
- PS / poly-co-4-bromostyrène
- Polyfluorure de vinyle / PMMA ou PEMA ou polyméthylacrylate (PMA) ou polyéthylène acrylate (PEA)
- PMMA / PEO, oxyde de polyéthylène

- PC / sel de lithium de polystyrène sulfoné
- PS / polyphénylméthylsiloxane
- PE chloré / polybutadiène chloré
- PS / PPO carboxylé
- PPO / poly (alpha-méthylstyrène)
- PS / styrène / co-bromostyrène

Les interactions spécifiques entre les segments de chaîne peuvent être de quatre types différents [11]:

- Liaison hydrogène
- Interactions acide / base
- Interactions dipolaire / dipôle
- Interactions ion / dipôle

### 3. La photopolymérisation : une technique utilisée pour l'obtention des polyacrylates

La photopolymérisation des polyacrylates est une technique qui a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature. Cette méthode connaît un développement important dans le domaine industriel, car elle présente des nombreux avantages. Il existe deux types de photopolymérisation, radicalaire et cationique, différentes l'une de l'autre. La photopolymérisation cationique est connue comme une polymérisation vivante et n'est pas sensible à l'oxygène, mais elle exige une pureté extrême du milieu. C'est pour cette raison que la photopolymérisation radicalaire est plus fréquente.

Par ailleurs, notre étude bibliographique s'est portée sur la photopolymérisation radicalaire à cause de sa diversité d'utilisation.

#### 3.1. Généralités sur la photopolymérisation

Le concept général de la photopolymérisation consiste à déclencher une réaction de polymérisation par un rayonnement. Notre étude repose sur l'application d'un rayonnement ultraviolet(UV).Ce dernier comporte une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 400nm. En outre, il se compose de trois sous-régions, à savoir les UVA (~320-400nm), les UVB (~280-320nm) et les UVC

(-200-280). Ce type de polymérisation est utilisé dans divers domaines, tels que les revêtements, la restauration dentaire, la peinture, etc.

### 3.2. La photopolymérisation et ses avantages

L'utilisation fréquente de ce type de polymérisation par rapport aux procédés thermiques traditionnels est due à différents avantages, tels que :

- Sa rapidité : parfois, on peut obtenir un polymère (sec) en un seul passage sous rayonnement.
- Son économie d'énergie : ce type ne nécessite pas l'utilisation des fours pour garder des températures précises pendant des heures.
- Sa possibilité de travailler à des températures ambiantes.
- Sa sélectivité : seule les substances sensibles au rayonnement utilisées polymérisent (le cas des acrylates).
- Ses avantages écologiques, car on travaille sans l'utilisation des solvants organiques.
- La maîtrise des propriétés du matériau final en jouant sur les caractéristiques d'irradiation.

### 3.3. Les inconvénients de la photopolymérisation

Malgré les nombreux avantages cités ci-dessus, la polymérisation sous rayonnement UV présente un inconvénient majeur, à savoir l'inhibition de cette dernière par le dioxygène ( $O_2$ ). Ce dernier réagit avec les radicaux du départ (photo initiateur) et forme un composé stable. Cette stabilité empêche la formation de la chaîne polymérique.

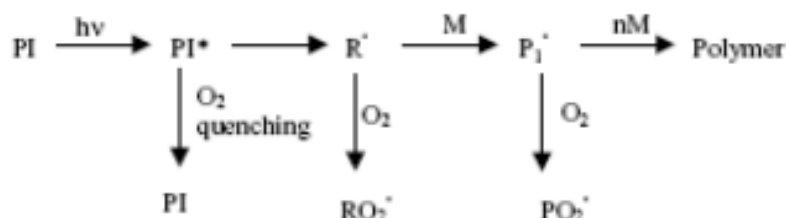


Figure 3-1: Réaction d'inhibition par le dioxygène ( $O_2$ )

La figure 3-1 illustre le principe de la réaction d'inhibition. Ce phénomène a été étudié par Studer et al. Les réactions en milieu oxygéné ont un effet sur la polymérisation. Ces auteurs ont comparés la polymérisation d'un polyacrylate (polyuréthane) dans différents environnements ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ ). Sous dioxygène, trois phases ont été observées :

- Au départ, il existe une période d'induction, qui consiste en une inhibition de polymérisation, puisque tous les radicaux sont consommés par l'oxygène.
- Ensuite, commence la réaction de polymérisation, qui se déroule plus lentement que dans les milieux  $\text{N}_2$  ou  $\text{CO}_2$ .
- Enfin, on observe un ralentissement de la polymérisation.

L'inhibition due au dioxygène est à l'origine de la formation d'une couche moins bien réticulée en surface (cette couche est généralement collante).

L'inhibition par dioxygène est influencée par plusieurs facteurs :

- Plus il ya des radicaux et plus l'oxygène n'influe pas sur la polymérisation (efficacité de photo amorceur).
- Plus la réactivité de la solution monomérique est lente et plus il ya possibilité de réagir avec le dioxygène  $\text{O}_2$  de l'atmosphère.
- Plus la viscosité de la solution monomérique est faible, plus elle favorise la réaction avec le dioxygène.
- Plus la température, qui est liée à la viscosité du vernis, est élevée et plus la solution est moins visqueuse.
- Plus l'épaisseur du film à polymériser est faible, plus il ya favorisation de diffusion de dioxygène.
- L'intensité d'irradiation et la concentration en  $\text{O}_2$ .

Beaucoup de chercheur ont tenté de diminuer l'effet du dioxygène en utilisant des méthodes chimiques comme :

- L'augmentation des quantités du photo amorceur, mais l'inconvénient de cette solution est le jaunissement du matériau et la non homogénéité du système.
- L'utilisation d'une formulation bien précise de photo amorceur.
- L'utilisation des composés portant des hydrogènes. Ces derniers seront captés facilement par les peroxy radicaux.
- La possibilité d'utiliser des méthodes physiques.

- L'augmentation de l'intensité d'irradiation. Cela peut diminuer le temps d'exposition et la diffusion de dioxygène O<sub>2</sub>.
- Le changement de l'atmosphère par N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> (l'utilisation d'un milieu inerte).
- L'utilisation d'un film transparent, qui sert comme barrière pour les molécules de dioxygène.

### 3.4. Les limitations technologiques

En plus des problèmes de la présence de dioxygène dans le milieu, cités plus haut, la photopolymérisation présente des problèmes technologiques. Tout d'abord, elle peut être utilisée sur un seul type de molécules, les photosensibles (par exemple les acrylates). Deuxièmement, elle n'est utilisée que sur des films de faible épaisseur. En effet, le principe de cette technique est l'interaction entre les rayons UV et le photo-amorceur. Ce dernier absorbe les UV émis pendant la photopolymérisation et d'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité émise diminue avec l'épaisseur du polymère selon la relation ci-dessous.

$$\text{Log}_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon d [A] \text{Équation 6}$$

Avec A la concentration en photo-amorceur (mol), d l'épaisseur de l'échantillon (cm), le coefficient d'extinction molaire du photoamorceur (L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>). I<sub>0</sub> et I<sub>t</sub> sont les intensités incidente et transmise respectivement.

Ainsi, dès que le rayonnement pénètre dans l'échantillon, son intensité se réduit. Cela provoque une polymérisation moins bien. Si l'épaisseur est importante, les rayons UV ne pénètrent pas complètement dans le polymère et cela crée une hétérogénéité dans le polymère, ce qui n'est pas souhaitable.

Enfin, la géométrie de la pièce peut aussi complexifier la photopolymérisation. Pour que le matériau soit uniforme, il faut que toute sa surface soit irradiée. En outre, il faut aussi garder la même distance entre la source lumineuse et l'échantillon. Donc, pour réaliser une bonne photopolymérisation il faut que le système soit bien adapté.

### 3.5. Caractéristiques du rayonnement UV

Il existe différents types de rayonnement UV : les lampes au xénon, au mercure, à excimères et les diodes électroluminescentes (LED). Cette dernière, qui est plus

économique en énergie que les lampes au mercure et qui évite l'utilisation de ce métal ainsi que la formation d'ozone, reste toutefois limitée à certaines longueurs d'onde. Nous nous intéressons, dans ce paragraphe, aux lampes à vapeur de mercure qui est très utilisée dans ce domaine. Ces derniers se composent d'une lampe en quartz entourée d'un gaz inerte ainsi qu'une quantité de mercure. Son principe de fonctionnement est simple. Lorsque la lampe est mise en marche, le gaz est chauffé et cela provoque la vaporisation du mercure et du rayonnement UV. Il existe deux types de lampe à vapeur de mercure :

- Les lampes à arc, pour lesquelles l'ampoule possède des électrodes et le gaz est chauffé par création d'un arc électrique.
- Les lampes à micro-ondes. Dans ce type d'échauffement du gaz, l'ampoule ne possède pas d'électrodes. L'avantage de ces lampes, est qu'elles ont une durée de vie plus longue, ainsi que son faible temps de refroidissement. Ceci permet une réutilisation rapide des lampes.

Plusieurs paramètres caractérisent l'irradiation par lampes UV. Ceux-ci influent sur la polymérisation.

- Le spectre d'émission de la lampe ;
- Le pic d'irradiation, ou autrement dit la distance entre la lumière émise et l'échantillon à polymériser ;
- La dose UV émise par la lampe.

### **3.6. Composition et formulation**

La solution polymérique est composée de :

- Monomères,
- Oligomères,
- Photo-amorceur,
- Additif (plastifiants....) ou durcisseurs.

On peut trouver des formulations avec des solvants ; ceux-ci ne rentrent pas dans le cadre de notre étude.

Dans les prochains paragraphes, nous allons détailler chaque composé de la solution polymérique, sauf les additifs. Ces derniers dépendent d'un cahier de charge et des propriétés bien pointues.

### 3.6.1. Les photo-amorceurs

Les photo-initiateurs ont tendance à représenter environ 5-10% de la formulation, mais leur coût représente une proportion beaucoup plus élevée que ce dernier. Le type de photoamorceur est choisi pour que l'absorption soit maximale pour correspondre à la sortie de la source UV utilisée. De plus, l'utilisation du sous vide a l'avantage de minimiser la quantité de photoamorceur. Si le photo-initiateur continu à fonctionner, même une fois la polymérisation soit terminée, il peut provoquer un jaunissement et une dégradation. Cependant, la meilleure façon d'utiliser le photo-initiateur, c'est en travaillant en milieu inerte et avec une petite quantité de ce dernier.

Il existe deux manières de décomposition du photoamorceur :

- La première, où il ya rupture de la liaison intramoléculaire suivie de la formation des radicaux. Ce type de transformation est appelé la photo-fragmentation directe. Parmi les molécules qui appartient à ce type les carbonyles aromatiques. Ces derniers sous irradiation UV se décompose en radical benzoyle, connus pour être très réactifs pour les acrylates et les monomères vinyliques (voir figure3-2), l'autre radical forme contribue à l'amorçage

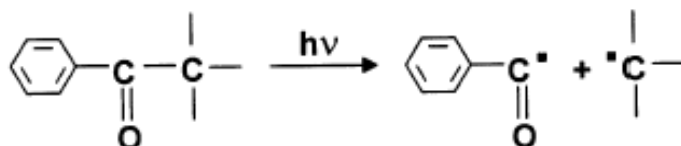


Figure 3-2:Rupture homolytique d'un carbonyle aromatique.

Dans la littérature, on trouve d'autres molécules qui subissent une rupture homolytique, aussi comme les dérivés d'éther benzoïque, les cétales benzyliques, les hydroxy alkyl phénones, les  $\alpha$ -amino-cétones et les oxydes d'acylphosphine.

- Le deuxième, est l'arrachement d'un proton sur un radical donneur de proton par une espèce photo sensible. La figure3-3 montre cette réaction, il s'agit d'un arrachement d'un hydrogène par la benzophénone. La polymérisation s'amorce par le radical R·

Il est préférable d'utiliser une amine comme espace donneur de proton. Cependant, il existe d'autres molécules qui peuvent jouer ce rôle, tel que l'éther et l'alcool.

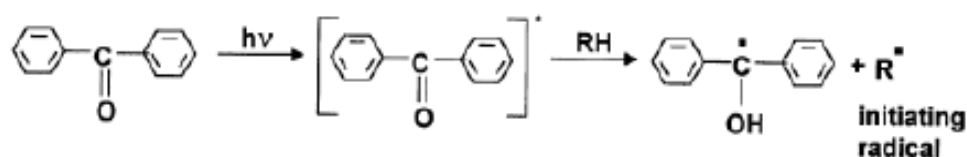


Figure 3-3: Mécanisme de formation de radical amorceur à partir de benzophénone

### 3.6.2. Les monomères et oligomères

Les monomères et les oligomères jouent un rôle majeur dans la détermination des propriétés physiques et mécaniques d'une formulation polymérisable par rayonnement et du film résultant. Quelque soit leur structure chimique, ces monomères nécessitent au moins un groupement polymérisable. Dans le cas d'une polymérisation radicalaire, le groupement polymérisable est en général la double liaison carbone-carbone. Cette dernière peut être initiée par des faisceaux d'électrons ou par des photos initiatrices génératrices de radicaux. Les groupes polymérisables sont en général des doubles liaisons carbone-carbone. Les monomères et les oligomères acryliques sont les plus utilisés, principalement en raison de leur grande réactivité. Les substances qui subissent une polymérisation cationique contiennent souvent des groupements époxy, et moins fréquemment des groupes éther vinylique et oxétane.

Notons que les polyacrylates organiques possèdent de nombreuses valeurs, y compris la facilité d'utilisation, la légèreté, la flexibilité, le faible coût, l'excellente transparence.

## 4. Les polymères viscoélastiques

Les particularités des polymères se trouvent dans le fait qu'ils ne sont ni des solides parfaits, ni des fluides newtonien. C'est la raison pour laquelle on les appelle les viscoélastiques. Pour la caractérisation de ce comportement, des techniques sont demandés, telle que la spectroscopie mécanique. Le principe de la spectroscopie mécanique est l'application d'une force sinusoïdale sur le polymère et la réponse obtenue est détectée soit sous forme de modules ( $E(t)$  et  $G(t)$ ), où  $E$



est le rapport de la contrainte sur la déformation, soit sous forme des complaisances  $J(t)$  qui est définie par la déformation sur la contrainte. Les mêmes informations sur le polymère peuvent être obtenues par les deux essais.

En spectroscopie mécanique, les tests conduisent à :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \text{Équation 7}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t - \varphi) \text{Équation 8}$$

Ce qui donne, sous forme complexe :

$$\sigma^*(j\omega) = \sigma_0 \exp(j\omega t) \text{Équation 9}$$

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_0 \exp(j(\omega t - \varphi)) \text{Équation 10}$$

La relation entre le module complexe et la complaisance est :

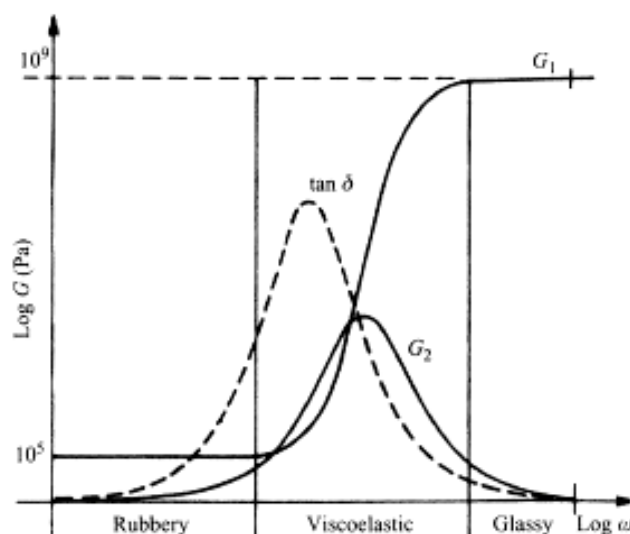
$$E^*(j\omega) = \frac{1}{j^*(j\omega)} = \frac{\sigma^*(j\omega)}{\varepsilon^*(j\omega)} = E'(\omega) + jE''(\omega) \text{Équation 11}$$

$E'$  est le module de stockage,  $E''$  est le module de dissipation (perte).

Le tangente de delta est le coefficient de frottement interne ou d'amortissement, qui est définit comme :

$$\tan \delta = \frac{E''(\text{ou } G'')}{E'(\text{ou } G')} \text{Équation 12}$$

Le résultat obtenu pour un polymère amorphe est représenté sur la figure 4-1 :



**Figure 4-1: Evolution des modules de stockage ( $G'$ ), module de dissipation ( $G''$ )[18].**

Le polymère est dans son état caoutchouteux à de faibles fréquences et à de hautes températures. Ce comportement est décrit souvent par le modèle de Kelvin-Voigt. Par contre, pour des fréquences très élevées ou des températures basses, le polymère est dans son état vitreux. Dans ce cas, il n'y a pas d'élasticité retardée et il peut être décrit par le modèle de Maxwell. Donc, on peut dire que le comportement du polymère dépend étroitement de la température et de la fréquence. La température de transition vitreuse est définie comme le sommet du pic de la tangente de delta et c'est à cette température que le polymère change de comportement (passage de l'état caoutchouteux à l'état vitreux).

## 5. Les polymères amorphes et les relaxations

### 5.1. Les relaxations

La relaxation est définie comme le retour d'un système macroscopique à son équilibre thermodynamique après l'application d'une force. Par exemple, dans une expérience de relaxation mécanique, on peut observer l'évolution temporelle de la contrainte lorsque l'on applique une déformation constante à l'échantillon.

Les polymères sont considérés comme un système complexe pour deux raisons. La première, à cause du désordre local, comme dans les verres et la deuxième est due à la structure des monomères qui constituent le matériau. Le mouvement des chaînes (dynamique des polymères), où le temps de relaxation est influencé par des liaisons intra-atomiques de type Van der Waals et d'autre part par des liaisons covalentes qui constituent le squelette polymérique.

Des mouvements simples ainsi que des mouvements complexes se produisent dans les chaînes de polymères. A titre d'exemple, la rotation d'un segment de la chaîne est due à l'influence, à la fois de la structure intra-chaîne (liaison covalente) et les forces d'interaction chaîne-chaîne (Van der Waals). Dans les systèmes macromoléculaires, les relaxations d'une forte amplitude sont contribuées au mouvement global de la chaîne.

Généralement, l'étude de l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température ou de la fréquence révèle l'existence de plusieurs types de

relaxation. Les mouvements les plus simples, d'ont ils nécessitent une faible énergie d'activation, sont les relaxations secondaires ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ). Ce type de mouvement se trouve généralement à de très basses températures. Cette relaxation peut être déterminée par plusieurs techniques, dont quelques une sont abordées plus loin dans ce travail. En particulier, les spectroscopies diélectriques et mécaniques sont des mesures macroscopiques, qui rassemblent les mouvements sur l'ensemble des distances. Par contre, les techniques de diffusion de neutron et de lumière conduisent à la détermination de la fonction de corrélation qui est liée à un vecteur de diffusion  $q$ .

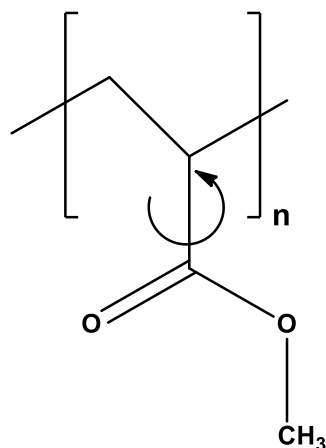
Dans la littérature, beaucoup d'études ont été faite sur ce type de relaxation. Schatzi et al ont étudié les mouvements "manivelle" et "Crankshaft" du polyéthylène en augmentant le nombre de  $\text{CH}_2$  le long de la chaîne linéaire [19].



Figure 5-1: Représentation schématique des mouvements de type manivelle (a) ou crankshaft (b)

Les relaxations secondaires sont généralement des mouvements d'une portion de la chaîne. Dans le cas des linéaires, c'est soit le mouvement d'une partie la chaîne principale, soit de la rotation d'une chaîne latérale dans le cas du PMMA (poly méthylméthacrylate)[2].

Figure 5-2:Rotation des chaînes latérales du poly (méthylméthacrylate) (PMMA)



Il existe des cas où l'architecture du polymère n'autorise que peu de mouvements locaux du poly époxyde réticulé, étudié par Vignoud et al[3].

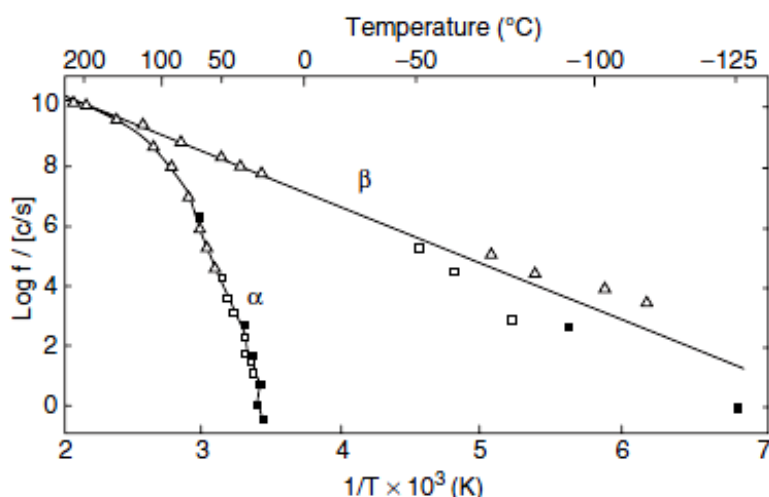


Figure 5-3:Diagramme d'Arrhenius pour les transitions  $\alpha$  et  $\beta$  dans le poly (acrylate de méthyle) indiquant les différentes dépendances de température pour les deux transitions de McCrum et al. (1967)

La relaxation principale  $\alpha$  est non linéaire et ne suit pas l'équation d'Arrhenius. Ainsi, la variation de la  $T_g$  augmente avec la fréquence comme indiqué. La figure 5-3 indique aussi que la variation suit effectivement l'équation de WLF (William, Landel et Ferry). Seules des plages de fréquences limitées (d'une à deux décennies) feront que la variation de fréquence de la  $T_g$  avec  $1/T$  suivra approximativement une dépendance d'Arrhenius.

## 5.2. Description des relaxations

### 5.2.1. Les relaxations $\delta$ et $\gamma$

Ce sont des dynamismes à des temps de relaxation relativement courts. Généralement, ce sont des mouvements de vibration ou de rotation de groupement latéraux (chaîne pendante) avec des énergies d'activation faibles par rapport aux énergies liées à la relaxation  $\alpha$ . Ces mouvements peuvent être détectés par la spectroscopie diélectrique à basse température et la diffusion des neutrons [21, 22, 23] et ils sont souvent décrits par la loi d'Arrhenius .

### 5.2.2. La relaxation B

Dans les études des propriétés d'un matériau, la relaxation B est plus importante que les relaxations  $\gamma$  et  $\delta$ . Le dynamisme impliqué influe de façon importante sur les propriétés physiques du polymère. Yee *et al* ont établi la relation entre la présence de ce type de relaxation dans les polycarbonates et les propriétés mécaniques, telle que la ductilité ou l'adoucissement[24].

Dans la littérature, on trouve peu de travaux qui décrivent l'origine de cette relaxation secondaire. Une étude par la spectroscopie mécanique, réalisée par Jho *et al* sur le bisphénol polycarbonate, suggère que l'origine de la relaxation secondaire se trouve dans les mouvements coopératifs de plusieurs unités de répétition avec des contributions intermoléculaires[24]. Ce résultat est en accord avec celui de Schatzi *et al* qui suggèrent que la relaxation secondaire a une relation avec les motifs constitutifs[19]. Il existe d'autres cas où la relaxation B est liée au mouvement de la chaîne latérale, c'est dans le cas du PMMA étudié par Muzeau *et al*[25]. Ce type de relaxation B n'est pas le même que celui décrit par Götze *et al*  $B_{fast}$  prédit par la théorie des modes couplés[26].

La relaxation B est décrite par la loi d'Arrhenius dans une gamme de température :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{Équation 13}$$

Avec  $E_a$  : énergie d'activation, R : constante des gaz parfait,  $\tau$  : temps de relaxation.

On trouve dans la littérature une autre approche qui décrit la relaxation B, c'est celle de Starkweather, dont la loi d'Eyring qui est utilisée au lieu de l'énergie d'activation qui permet de trouver l'entropie et l'enthalpie libre d'activation.

$$\tau(T) = \frac{h}{KT} \exp\left(\frac{-\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \text{Équation 14}$$

L'utilisation de cette équation permet de décrire les mouvements inélastiques[27].

### 5.2.3. La relaxation $\alpha$

Pour tous les systèmes vitrifiables (verre, polymère,...) de différentes natures chimiques, le comportement des relaxations associé à la transition vitreuse est toujours le même.

Cette relaxation se compose de trois parties dépendant de la fréquence et de la température :

- A de basses températures (au-dessous de la  $T_g$ ), la relaxation suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente[28].
- Dans la zone de la  $T_g$ , la relaxation est décrite par la loi de VFT.
- A de hautes températures (la partie caoutchouteuse), les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  sont fusionnées. A ce stade, la relaxation devient compliquée à décrire, elle est parfois décrite par VFT et d'autre part par Arrhenius.

**VFT** : Le comportement non Arrhénien du temps de relaxation avec la température présente une énergie d'activation importante autour de la température de transition vitreuse qui est décrit par la loi de Vogel-Fulcher et Tamman (VFT)[29] :

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad T_0 < T_g \quad \text{Équation 15}$$

## 6. Equations empiriques pour la description des relaxations

### 6.1. Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[29]

La fonction de Kohlrausch est une autre forme de l'équation du modèle de Debye, car elle modifie simplement son exponentielle, elle est appelée exponentielle étendue.  $\tau$  représente le temps de relaxation,  $\beta$  est le paramètre de la largeur du pic ( $0 < \beta < 1$ ). L'étirement de la fonction sur le domaine temporelle est conditionné par la valeur de  $\beta$ .  $P$  est défini comme le module ou la complaisance.

$$P(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{kww}}\right)^{\beta} \quad \text{Équation 16}$$

A l'aide de la transformée de Laplace-Carson, on peut passer du domaine temporelle au domaine exponentielle. Cette fonction est calculée souvent à l'aide d'un fit non linéaire afin d'obtenir une approximation du module complexe. L'équation contient un seul paramètre à modéliser.

## 6.2. Fonction de Havriliak-Negami (HN)[10]

L'équation de (HN) qui combine le module complexe ( $E^*$ ) au module de la région caoutchouteuse à faibles fréquences ( $E_0$ ) et le module de la région amorphe à des fréquences élevées ( $E_\infty$ ) peut s'écrire de la façon suivante :

$$P^*(\omega) = P_\infty + \frac{\Delta P}{(1+(i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \text{Équation 17}$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f$ ),  $\tau$  est le temps de relaxation,  $i$  représente le nombre imaginaire de l'unité ( $i = \sqrt{-1}$ ), et  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres ajustables. Dans ce cas  $\alpha$  est relié à la largeur du pic correspondant au module de perte et  $\beta$  décrit l'asymétrie du pic du module de perte. Dans ce modèle  $0 < \alpha \leq 1$  et  $0 < \beta \leq 1$ .

Cette fonction est la forme généralisée du modèle de Debye. Alvarez et al ont étudié la relation entre la fonction fréquentielle de HN et la fonction temporelle de Kww. Une relation a été trouvée, qui combine les paramètres du fit du modèle de HN ( $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN}$ ) et celui du modèle de KWW  $b_{kww}$ [30].

$$\alpha_{HN} * \beta_{HN} = b^{1.23} \text{Équation 18}$$

## 6.3. Modèle bi-parabolique

Ce modèle est souvent utilisé pour décrire les données obtenues par la spectroscopie mécanique et diélectrique, car il existe une explication physique qui peut être attribuée au paramètre à modéliser[31].

$$p(\omega) = \frac{1}{1+(i\omega\tau)^{-a}+Q(i\omega\tau)^{-b}} \text{Équation 19}$$

La valeur de  $Q$  est de 0.3 pour les polymères amorphes.  $a$  et  $b$  sont les facteurs de corrélation (ou paramètre d'ordre). Diaz et al ont comparé cette méthode avec le modèle de HN, en montrant que les deux modèles servent à décrire les résultats expérimentaux[31].

## 7. Equivalence Temps-Température

TTS est un modèle qui sert à tracer les courbes maîtresses pour des polymères qui présentent une simplicité thermo-rhéologique. Ce modèle est basé sur le fait que la température et la fréquence ont un même effet sur les propriétés mécaniques (module de stockage par exemple). A l'aide d'un facteur de shift, calculé généralement par l'équation de WLF (dans le cas des polymères amorphes), on peut calculer le décalage.

Pour tracer la courbe maîtresse, il faut tout d'abord choisir une température de référence, généralement prise comme température de transition vitreuse  $T_g$ , à laquelle toutes les autres courbes seront décalées horizontalement. Notons que ce modèle reste empirique.

### 7.1. Cas des polymères semi-cristallins : loi d'Arrhenius

Le facteur de translation horizontale dans le cas des polymères semi-cristallins est ajusté par la loi d'Arrhenius :

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \text{Équation 20}$$

$E_a$  est l'énergie d'activation, exprimé en J/mol.

### 7.2. Cas des polymères amorphes : loi de Vogel et loi de de WLF

Dans le cas des polymères amorphes on utilise l'équation de WLF (William Landel et Ferry) pour le calcul de facteur de décalage :

$$\log(a_T) = -\left( \frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \right) \text{Équation 21}$$

$T_0$  : est la température de référence, généralement prise comme la température de transition vitreuse,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes universelles spécifiques pour le polymère. La valeur de ces deux constantes est 17 et 51.4 respectivement. Cette loi peut être appliquée dans un intervalle de  $T_g+100^\circ\text{C}$ .

Il existe aussi la loi de Vogel qui nous permet de calculer l'écart et qui basée sur la variation de volume libre.

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{(T-T_\infty)} - \frac{1}{(T_0-T_\infty)} \right) \text{Équation 22}$$



$E_a$  est l'énergie d'activation,  $T_\infty$  est la température pour laquelle la viscosité devient infinie.

## 8. Les facteurs influençant la relaxation $\alpha$

### 8.1. Les balayages de fréquence

Comme la transition vitreuse est une cinétique, elle est fortement influencée par le taux ou la fréquence de l'apport d'énergie mécanique. Nous avons noté au paravent que la relaxation moléculaire substantielle impliquant des mouvements segmentaires coopératifs des chaînes de polymère se produit dans la région de la  $T_g$ . La vitesse de ce mouvement segmentaire dépend de la température, de sorte que si la fréquence d'essai est augmentée, les relaxations associées à la transition vitreuse ont de la difficulté à suivre l'effort de déformation mécanique, et le polymère semble plus rigide. Les mouvements segmentaires associés à la  $T_g$  ne peuvent alors se produire qu'à une température plus élevée.

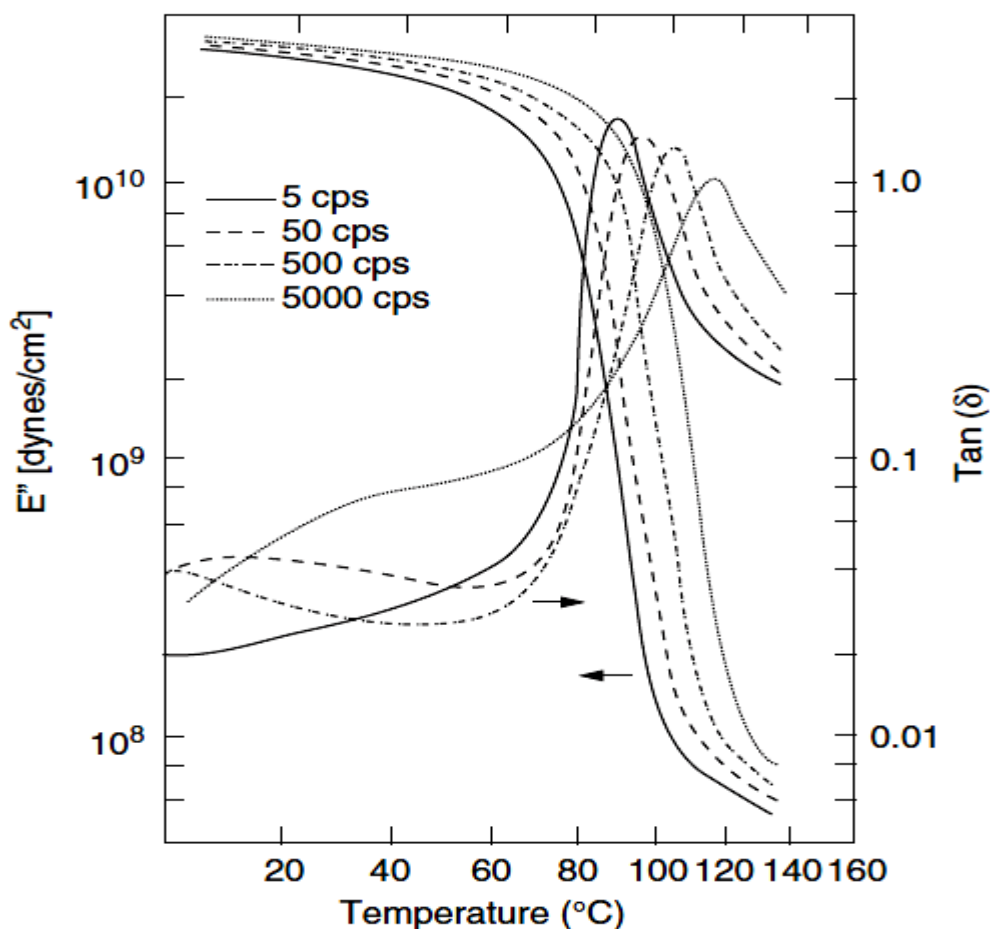


Figure 8-1: Données expérimentales de la DMA pour le PVC [32].

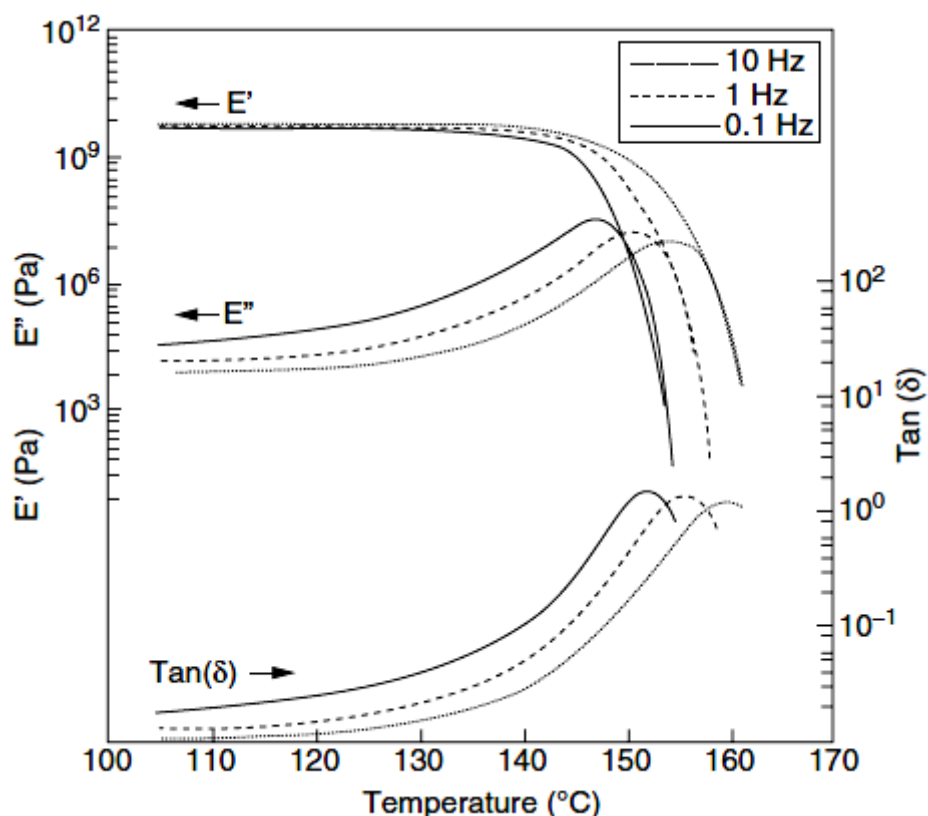


Figure 8-2: Courbes de la DMA pour le polycarbonate à différentes fréquences[33]

Sur la figure 8-1, on voit bien une diminution générale de l'intensité de  $\tan(\delta)$  ou  $E''$ , un élargissement du pic de perte et une légère diminution de la pente de la courbe du module de stockage dans la région de transition se produisent avec une fréquence croissante[32,33].

Les caractéristiques de la transition avec une fréquence croissante, comme illustrée par ces données, sont une diminution générale de l'intensité de  $\tan(\delta)$  ou  $E''$ , un élargissement du pic et une diminution de la pente de la courbe du module de stockage dans la région de transition.

## 9. Mélange de polymères

Le mélange des polymères est un moyen efficace et économique pour l'amélioration des propriétés thermique et mécanique d'un matériau. Il existe en effet, plusieurs méthodes de préparation et de mise en œuvre. Les mélanges de polymères peuvent être immiscibles, partiellement miscibles, ou totalement miscibles. Les mélanges miscibles, contrairement aux autres, possèdent une bonne interaction polymère-polymère et ne possèdent pas de structurations particulières

et les propriétés s'améliorent avec la composition. Ce type de mélange est moins rencontré et ne dépend que de quelques paramètres. D'une part, les paramètres de solubilité des deux polymères doivent être proches et d'autre part, une enthalpie de mélange négative ( $\Delta G < 0$ ) (mélange monophasique). La température et la masse molaire des deux polymères jouent aussi un rôle dans la miscibilité. Par exemple, plus la masse molaire est élevée et plus le mélange est moins miscible.

Pour les mélanges partiellement miscibles, le matériau est composé de deux phases, dans le cas des mélanges binaires (deux polymères) qui sont composé chacun d'un mélange miscible avec un composé majoritaire. Vu que leurs propriétés seront similaires, ce type de mélange peut être difficilement identifiable si les deux polymères ont des compositions proches. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au mélange des polymères miscibles.

### 9.1. La température de transition vitreuse des mélanges des polymères amorphes (mélange miscible)

Lorsqu'on mélange des polymères miscibles, différents paramètres, tels que le module de stockage à l'état vitreux, la viscosité caoutchouteuse au plateau et la température de transition vitreuse [2]) seront influencé par l'effet de la composition. Nous allons décrire, par la suite, l'effet de la composition sur la  $T_g$ . L'effet de la composition des deux polymères sur la température de transition vitreuse a fait l'objet de plusieurs études. Plusieurs approches basées sur les caractéristiques cinétiques ou thermodynamiques du phénomène de transition vitreuse ont été proposées pour fournir une base théorique aux équations actuellement utilisées pour prédire et ensuite expliquer la dépendance à la composition de la  $T_g$  des mélanges de polymères miscibles ainsi que des copolymères aléatoire[34-40].

Dans le cas des mélanges de polymères binaires, la plupart des équations dérivées reposent sur l'hypothèse d'une additivité pour les propriétés de base respectives des composants du mélange, comme il a été proposé dans l'équation de Gordon et Taylor[39], qui est équivalent à l'additivité des volumes libres pertinents, comme l'a montré Kovacs[35], ou des liens flexibles contribuant aux changements conformationnels, suggéré par DiMarzio. Ces modèles d'additivité conduisent à l'équation de Gordon-Taylor (GT).

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_{GT}(1-x_1)T_{g2}}{x_1 + K_{GT}(1-x_1)} \quad \text{Équation 23}$$

Cette équation est utilisée pour un système à deux composants (1et 2). Cette équation a montré sa fiabilité dans la prédiction des mélanges polymère et le mélange polymère-plastifiant. Avec  $K_{G-T} = (\rho_1 * T_{g1}) / (\rho_2 * T_{g2})$ , où  $\rho_1$  est la densité du composant 1et  $\rho_2$  est la densité du composant 2,  $T_g$  est la température de mélange,  $T_{g1}$  est la température de transition vitreuse du composant 1,  $T_{g2}$  est celle du deuxième composant,  $x_1$  est la fraction massique d'un des deux constituants. L'équation ci-dessus repose sur le concept que l'un des composants a un effet moindre sur la  $T_g$  du mélange que sur l'autre. Le paramètre spécifique au modèle  $k_{GT}$ , qui doit être évalué à partir des données expérimentales, représente les contributions inégales des deux  $T_g$ .

Une autre équation basée sur l'additivité des volumes est la loi de Fox. Elle est trouvée en simplifiant l'équation de Gordon-Taylor à l'aide de la règle empirique de Simha et Boyer. Supposant que pour un polymère  $\Delta\alpha T_g=0.133$  et en négligeant en première approximation l'influence des densités des composants du mélange(en admettant que  $\rho_1=\rho_2$ ). Le paramètre spécifique  $k_{GT}$  pour l'additivité volumique peut également être remplacé par le rapport inversé respectif des  $T_g$  des composants du mélange, c'est-à-dire  $K_{GT}=T_{g1}/T_{g2}$ .Cela transforme l'équation 23 en équation de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{(1-x_1)}{T_{g2}} \quad \text{Équation 24}$$

De même, avec l'application de l'approximation de Boher sur le modèle de Cauchman, basée sur l'entropie des mélanges, permet d'obtenir l'équation de Fox.

Une autre approche est celle de DiMarzio, qui se base sur l'additivité des liaisons chimiques flexibles des chaînes de polymère, à la place de l'additivité des volumes.

Cauchman et Al, ont utilisé une approche se basant sur l'excès d'entropie de mélange et sur la continuité de l'entropie à la  $T_g$  [37,41],ainsi qu'une équation se basant sur les enthalpies[42]. En considérant différentes variations de la différence de capacité calorifique isobare avant et après la  $T_g$  (en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ) (voir ci-dessous) et les deux approches, on obtient trois relations pour les mélanges binaires :

- ❖ Une approche basée sur l'entropie,  $\Delta C_p$  ne varie pas en fonction de la température.

$$\mathbf{Ln}(T_g) = \frac{X_1 \mathbf{Ln}(T_{g1}) + K_c(1-X_1) \mathbf{Ln}(T_{g2})}{X_1 + K_c(1-X_1)} \text{Équation 25}$$

avec  $K_c = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$

- ❖ Une approche basée sur l'entropie,  $\Delta C_p$  est inversement proportionnel à la température, ou une approche basée sur l'enthalpie,  $\Delta C_p$  ne varie pas en fonction de la température.

$$T_g = \frac{X_1 T_{g1} + K_c(1-X_1) T_{g2}}{X_1 + K_c(1-X_1)} \text{Équation 26}$$

avec  $K_c = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$

- ❖ Une approche basée sur l'enthalpie, qui est inversement proportionnel à la température.

$$\mathbf{Ln}(T_g) = \frac{X_1 T_{g1} (T_{g1}) + K_c(1-X_1) T_{g2} \mathbf{Ln}(T_{g2})}{X_1 T_{g1} + K_c(1-X_1) T_{g2}} \text{Équation 27}$$

avec  $K_c = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$

Ces relations proviennent des expressions plus générales pour des mélanges avec  $i$  composants. Non seulement ces expressions peuvent changer selon le type d'approche effectué (entropique ou enthalpique), mais c'est aussi selon le type de variation selon la température que l'on attribue au polymère qui va déterminer le type de loi de mélange finale. Couchman reprend cette approche dans l'un de ses articles[42].

Pour tenir compte de l'interaction spécifique qui peut perturber l'additivité du volume libre dans le mélange de polymères linéaires, Kwei[38] a étendu l'équation de Gordon-Taylor à une équation de concentration du second ordre.

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_{KW}(1-x_1) T_{g2}}{x_1 + K_{KW}(1-x_1)} + q x_1 (1 - x_1) \text{Équation 28}$$

Kwei a démontré que plusieurs mélanges de polymères linéaires présentant un comportement de la T<sub>g</sub> s'écartent de la forme mathématique de Gordon-Taylor. L'écart a été interprété comme la contribution de la liaison hydrogène entre les composants. Ainsi, Kwei a modifié l'équation de Gordon-Taylor pour inclure un second paramètre, q. La constante K<sub>KW</sub> est défini de la même façon que KGT, il s'agit d'un paramètre d'ajustement à partir des données expérimentales. La constante q est utilisée pour modéliser les effets des interactions entre des composants, tels que les liaisons hydrogène. Le modèle a également été appliqué à des mélanges de sucres vitreux.

L'équation de Brekner-Schneider-Cantow[34] est :

$$T_g = W_{1c}T_{g1} + W_{2c}T_{g2} + K_1W_{1c}W_{2c} + K_2W_{1c}^2W_{2c} + K_3W_{1c}W_{2c}^2 \text{Équation 29}$$

$$\text{Avec } W_{2c} = \frac{K_{GT}*(1-X_1)}{X_1+K_{GT}*(1-X_1)} \text{ et } W_{1c} = 1 - \left(\frac{K_{GT}*(1-X_1)}{X_1+K_{GT}*(1-X_1)}\right)$$

Il s'agit de l'équation de Gordon-Taylor étendue avec une contribution de différentes T<sub>g</sub> potentielles de séquences diades et triades dans les copolymères linéaires. Cela permet de mettre en avant une équation de troisième ordre de la concentration mise en jeu pour tenir compte de la dépendance de la T<sub>g</sub> du mélange, de la distribution du volume libre et de la mobilité conformationnelle. Cette dernière est contrôlée par la probabilité de formation de contacts hétéromoléculaires dans le mélange due aux interactions spécifiques des composants. K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont obtenus en adaptant la T<sub>g</sub> expérimentale à la concentration. K<sub>1</sub> caractérise les contributions des séquences hétéro diades de la T<sub>g</sub>, alors que K<sub>2</sub> et K<sub>3</sub> sont liés aux hétérotriades différentes.

Les coefficients K<sub>i</sub> de l'équation de Brekner-Schneider-Cantow se basent sur les paramètres de cinétique de copolymérisation, contrôlant la distribution des unités de répétition et la contribution des séquences à la T<sub>g</sub>. Cependant, comme les deux contributions ne sont pas accessibles séparément sans connaissance de la cinétique de copolymérisation, les coefficients de l'équation sont regroupés et donnent l'équation de Schneider[34].

$$\frac{(T_g - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} = (1 - K_1)W_{2c} - (K_1 - K_2)W_{2c}^2 + K_2W_{2c}^3 \text{Équation 30}$$

Les paramètres d'ajustement  $K_1$  et  $K_2$  sont obtenus par rapport aux valeurs expérimentales et aux concentrations.

La relation obtenue par le modèle de Brostow[43]est :

$$T_g = x_1 T_{g1} + (1 - x_1) T_{g2} + x_1(1 - x_1) \times [a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(x_1 - 1)^2 + a_3(2x_1 - 1)^3] \text{Équation 31}$$

La valeur clé de l'équation,  $a_0$ , est liée aux paramètres utilisés pour représenter les interactions inter-segmentaires et la miscibilité dans les mélanges de polymères binaires[40]. Les valeurs  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  permettent l'ajustement de la courbe avec précision. Ils peuvent être assimilés à des facteurs intervenant dans le décalage de température lors du chauffage.

Cette équation est une déviation du modèle linéaire. Ce dernier semble être limiter dans la description des systèmes plus complexe (ex : amorphe + cristallin ou amorphe + semi-cristallin).

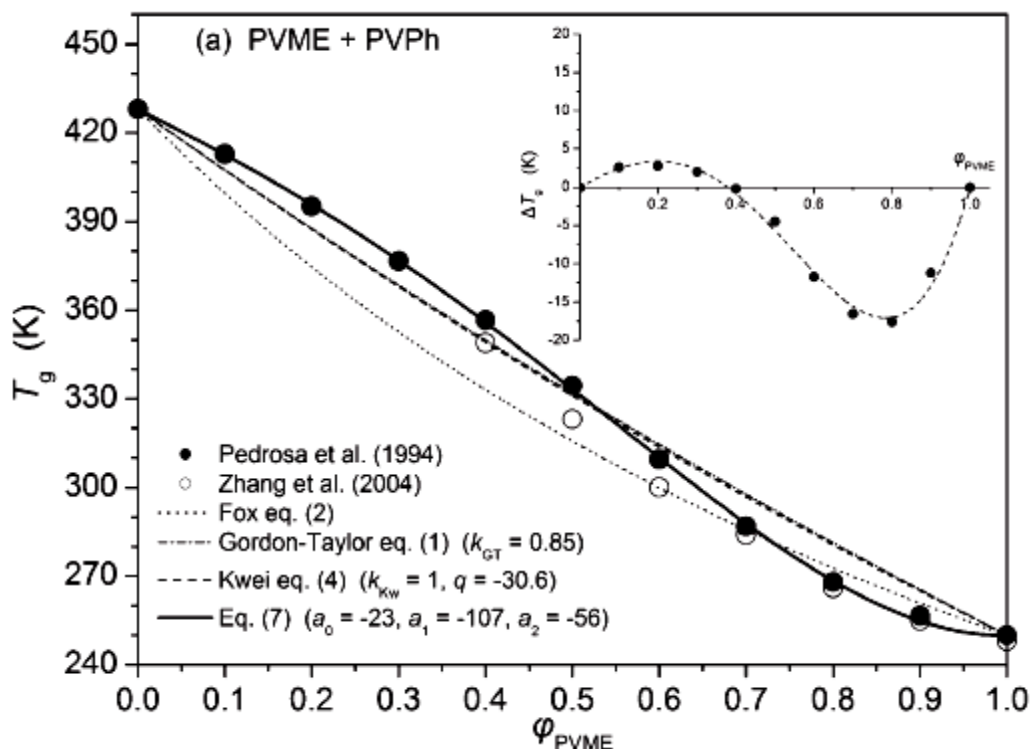


Figure 9-1:Exemple d'application des différents modèles sur un mélange de PVME+PVPh[43]

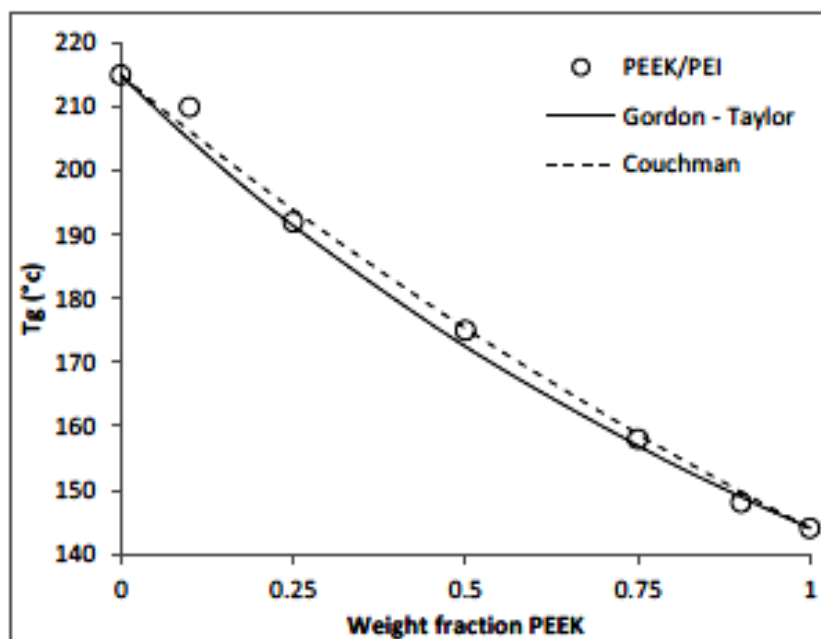


Figure 9-2: Application du modèle de Couchman[44]

Ces différentes lois permettent de modéliser l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition de nombreux mélanges différents. La plupart de ces équations ont été utilisées dans cette thèse pour décrire l'évolution de la Tg en fonction de la composition.

Rappelons aussi que ces équations sont utilisées dans le cas des copolymères (amorphes) linéaires. Cependant, ces modèles ont été appliqués pour des polymères (amorphes) réticulés.

## 10. Interaction matrice polymérique/solvant (Eau)

La pénétration du solvant (eau) dans le réseau polymérique (le gonflement) est une caractéristique importante des polymères. Cette dernière est influencée par différents paramètres moléculaires. Parmi ces derniers on trouve :

- La fixation de la molécule d'eau sur le polymère par la liaison d'hydrogène au niveau des sites actifs.
- L'occupation du volume libre existant dans les matrices vitreuses.



- L'occupation des microcavités, ce qui résulte l'élimination des composés de bas poids moléculaire[45].Elles peuvent également être induites hygrothermiquement lors du vieillissement.

En conséquence, le gonflement de la matrice polymérique dans de l'eau va dépendre à la fois des paramètres structuraux (liaison hydrogène, groupement polaire) et de paramètres morphologiques (densité de réticulation qui contrôle le volume libre).

Lawing et al[46]ont fait des analyses en spectroscopie RMN du proton. Ces dernières l'ont conduit à conclure l'existence de la molécule d'eau (liaison hydrogène) au sein des réseaux polymériques (polyepoxyde). De plus, l'interaction de la molécule de solvant (eau) avec les sites polaires dans la matrice(C=O dans le cas des acrylates) gêne les mouvements translationnels et rotationnels[47].

Par ailleurs, une analyse spectroscopique infrarouge (FTIR) a été utilisée par Antoon et al[48] pour étudier l'interaction eau/polymère. L'établissement de la liaison d'hydrogène entre la molécule du solvant (eau) et les sites polaires sur la matrice provoquent des perturbations des spectres d'absorbance. Beaucoup de travaux ont été faite à ce propos. Des auteurs qui ont tenté d'identifier la relation entre ces sites hydrophiles et le phénomène du sorption (gonflement), en mesurant la quantité de solvant (eau) absorbée par la matrice polymérique. Des études ont été faites sur la matrice epoxy/amine. Morel *et al*[49] ont conclu la prédominance du pouvoir hydrophile des amines tertiaires (encombrement satyrique). Cela ne gêne pas la formation de liaison d'hydrogène.

Carfagna[50]à augmenter la solubilité de l'eau dans le matrice de polymère en augmentant la quantité du durcisseur aminé (agent réticulent), en quelque sorte, le nombre de liaisons d'hydrogène entre la molécule du solvant et la matrice à augmenter et cela influe sur la quantité de solvant absorbé.

Un autre paramètre à prendre en considération est le volume libre, qui pourrait influencer la quantité d'eau absorbée et la température de transition vitreuse de la matrice polymérique[51].

L'ensemble de ces observations montrent bien la nécessité de prendre en compte à la fois la contribution du volume libre et le nombre de site polaire existant dans la matrice. Des auteurs, comme Morel [49],ont proposés des relations permettant de prévoir la quantité de solvant (eau) absorbée par le polymère à

partir de la connaissance de la structure chimique et le taux de réticulation de ce dernier.

## 11. Modèles de diffusion appliqués à la sorption

### 11.1. La loi de Fick

La loi de Fick est la base de la majorité des modèles développés pour décrire la cinétique de diffusion. Cette dernière est basée sur l'hypothèse d'une proportionnalité entre le transfert massique d'un diffusant à travers une surface et son gradient de concentration à cette surface. La formulation de la loi de Fick s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = \text{div}(\overrightarrow{D\text{grad}C}) \text{Équation 32}$$

Où C est la concentration du diffusant, t le temps de diffusion, D est le coefficient de diffusion.

- Dans le cas d'un matériau isotrope et un coefficient de diffusion non lié à la concentration (indépendante), l'équation de Fick s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} + D \frac{d^2 C}{dy^2} + D \frac{d^2 C}{dz^2} \text{Équation 33}$$

- Dans le cas d'un matériau anisotrope, chaque direction (x,y,z) a un coefficient de diffusion D, et l'équation s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = D_x \frac{d^2 C}{dx^2} + D_y \frac{d^2 C}{dy^2} + D_z \frac{d^2 C}{dz^2} \text{Équation 34}$$

#### 11.1.1. Equation de Fick dans le cas d'un matériau sous forme de plaque plane

Si on considère un matériau sous forme d'une plaque plane d'épaisseur h et de dimension infinie par rapport au plan perpendiculaire a x, l'équation de Fick devient :

$$\frac{dC}{dt} = D_x \frac{d^2 C}{dx^2} \text{Équation 35}$$

Cette équation est résolue dans le cas où le matériau est soumis à un milieu humide sur les deux faces. A l'état initial, la concentration est uniforme  $C_0$ . Au cours du temps, les deux faces sont portés à la concentration  $C_s$  à  $t > 0$ .  $C_s$  est la

concentration à l'état d'équilibre et elle est supposée constante. Les conditions à limites appliquées à l'équation 36 sont les suivantes :

Pour  $t=0$  et  $-h/2 < x < h/2$ ,  $C=C_0$

Pour  $t > 0$  et  $x=\pm h/2$ ,  $C=C_s$

La solution de cette équation développée par Crank[52] est la suivante :

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-\frac{Dx(2n+1)^2\pi^2t}{h^2}\right) \cos \frac{(2n+1)\pi x}{h} \quad \text{Équation 36}$$

Cette équation permet de calculer les profils de concentration dans l'épaisseur du matériau. La quantité du solvant (eau) absorbée par le réseau est donnée par :

$$\frac{M_t}{M_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D_x t (2n+1)^2 \pi^2}{h^2}\right) \quad \text{Équation 37}$$

$M_m$  est la masse du solvant à l'équilibre.

Le modèle est si compliqué que c'est la raison pour laquelle l'approximation de Shen[53] a été utilisée.

$$\frac{M_t}{M_m} = 1 - \exp\left(-7.3 \left(\frac{D_x t}{h^2}\right)^{0.75}\right) \quad \text{Équation 38}$$

L'équation 39 permet de calculer les cinétiques de sorption (gonflement) ayant pour caractéristique la variation linéaire de  $M_t$  en fonction de la racine carrée du temps pour les valeurs de  $M_t/M_m$  inférieur à 0.6 environ, lorsque la température ne reste pas nulle au centre de la plaque. Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{D_x t}{\pi}} \quad \text{Équation 39}$$

Le calcul de  $D$  nécessite la connaissance de deux paramètres dans l'équation, le  $M_m$  et la pente de la portion linéaire initiale des courbes.

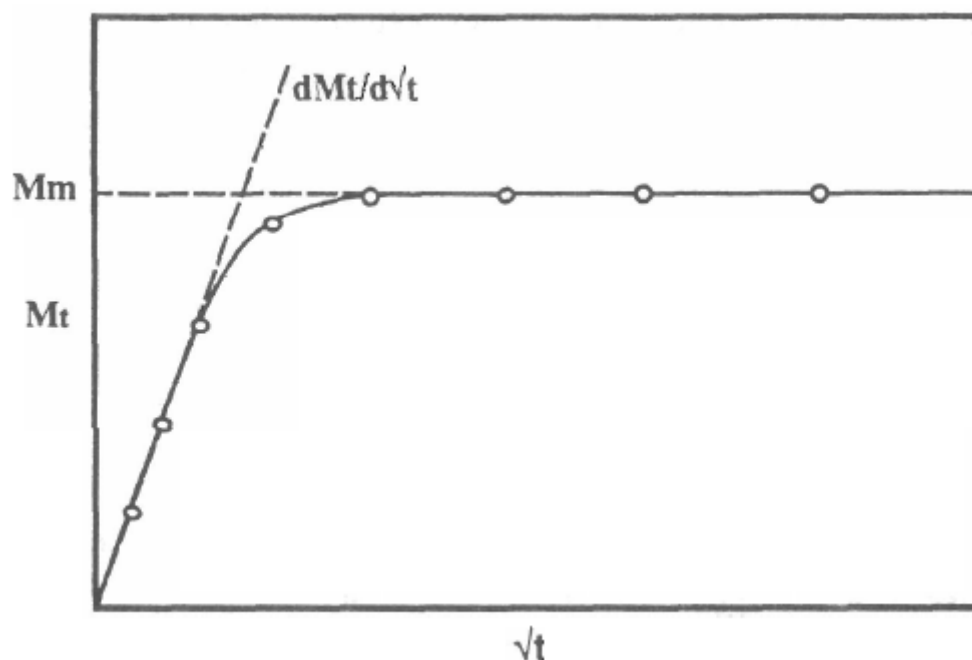


Figure 11-1: Calcul du coefficient de diffusion en utilisant la loi de Fick

Les lois de Fick permettent, à partir de la loi physique simple, de calculer des cinétiques de diffusion et cela nécessite la connaissance que de deux paramètres  $D$  et  $M_m$ . Cette simplicité est derrière sa large utilisation dans le domaine des polymères et leurs composites.

## 11.2. Phénomène de diffusion non Fickien.

La loi de Fick est un modèle de diffusion simple ne prenant en compte que l'existence d'une phase diffusante et conduisant ainsi à une méthodologie de caractérisation des cinétiques de sorption (gonflement) ou même de désorption. Cependant ce modèle ne peut pas décrire toutes les cinétiques de sorption existantes. C'est pour cette raison que les chercheurs ont développé un autre modèle, nommé le modèle non-Fickien. Ce dernier est en réalité une déviation du modèle de Fick.

Il existe différents phénomènes de diffusion non Fickiens. Les plus rencontrés sont les suivants :

Le temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique (plateau) est plus long que celui du modèle de diffusion Fickien.

Des effets de volume se manifestent par des différences entre les cinétiques de sorption des échantillons d'épaisseurs différentes, même lorsqu'elles sont tracées en abscisse réduite  $\sqrt{t}/h$ .

La diffusion du solvant dépend du passe hygrothermique des échantillons, qui se traduit par les modifications de la cinétique de gonflement et de dégonflement.

Dans la littérature, on trouve des auteurs, comme Wong[54,55] et Johncock[51] qui ont relié le concept du volume libre et les cinétiques de sorption et de désorption vis-à-vis du passe hygrothermique de l'échantillon. La sorption mettrait en jeu les mouvements des segments de chaînes macromoléculaires se traduisant par une réorganisation de la structure du réseau et une augmentation du volume libre, notamment dans les régions les plus fortement réticulées. Lors de la désorption, les différences dans les échelles de temps associées aux réarrangements conformationnels et au départ d'eau feraient qu'un excès de volume libre demeure "figé" dans la structure vitreuse, conduisant ainsi à une augmentation du coefficient de diffusion lors d'une résorption. L'irréversibilité des changements dimensionnels serait ainsi la traduction macroscopique de cet excès de volume libre Sargent[56]. Adamson[57] considère également que le gonflement est dû à l'augmentation du volume libre du polymère, les mouvements de relaxation étant activés par la rupture des liaisons hydrogène intramoléculaires en présence d'eau.

Afin de mieux comprendre ces mécanismes de relaxation dans la sorption, Apicella[58] utilise le modèle de diffusion viscoélastique proposé par Berens[59] pour la diffusion du chlorure de vinyl dans le PVC. Le modèle relie la diffusion Fickienne à un terme exponentiel qui décrit la sorption associée à la relaxation viscoélastique.

Un certain nombre d'hypothèses concernant les processus non-Fickiens invoquent également des lois de diffusion à deux phases dites de "Langmuir". Les molécules de solvant supposant être fixe sur les sites actifs de la macromolécule (site polaire) alors que d'autres pénètrent dans les mailles du réseau. Les équations mathématiques de ce modèle sont développées par Carter[60]. Deux autres termes  $\beta$  et  $\gamma$  sont ajoutés au modèle de Fick. Ces termes rendent compte respectivement des probabilités de passage de la phase liée à la phase libre, et de la phase libre à la phase liée.

L'utilisation de ces modèles révèle certains problèmes sur la nature exacte de ces deux phases et la signification physique de ces deux paramètres ( $\beta$  et  $\gamma$ ).

Une mesure de prise de poids plus l'utilisation de ces modèles peut révéler beaucoup d'informations sur les mécanismes de diffusion du solvant dans la macromolécule.

# 2

## "Synthèse des matériaux et méthodes "

### Sommaire

---

1. Protocole de la Photopolymérisation.....	55
1.1 Photo initiateur.....	56
1.2 Les acrylates.....	56
1.3 Méthodes.....	57
1.4 Matériel utilisé.....	58
2 Diapositive expérimentale.....	59
2.1 Synthèse des réseaux de copolymère.....	61
2.1.1 Formation du polymère.....	63
2.1.2 Caractérisation des monomères.....	63
2.1.2.1 Analyse par RMN H1.....	63
3 Analyse spectroscopique infrarouge (FTIR).....	68
3.1 Principe générale.....	69
3.2 Diapositive expérimentale.....	71
3.3 L'analyse des graphes.....	71
4 Analyse thermogravimétrique.....	74
4.1 Principe.....	74
4.2 Dispositif expérimentale.....	75
4.3 Analyse de thermogramme (ATG).....	75
5 Calorimétrie différentielle a balayage (DSC).....	76
5.1 Principe.....	76

5.2	Dispositif expérimentale .....	77
5.3	Analyse des thermogrammes (DSC).....	78
6	Analyse mécanique Dynamique (DMA) .....	79
6.1	Principe.....	79
6.2	Dispositif expérimentale .....	81
7	Références .....	Error! Bookmark not defined.

---

## 1. Protocole de la photopolymérisation

La technique de polymérisation utilisée dans notre travail est la photopolymérisation par voie radicalaire[61-65].Ce type de polymérisation connaît un développement important avec des applications considérables dans les secteurs industriels dont, par exemple le s'échange des peintures, les adhésifs, les colles. Comparé au procédé thermique traditionnel, un amorçage photochimique permet de réaliser une réaction de polymérisation extrêmement rapide, de plus il existe la possibilité de polymériser dans des endroits spécialement contrôlés (3D). Ces



technologies sont ainsi moins coûteuses que leurs équivalentes thermiques et ils sont écologiques, car on n'utilise pas de solvant.

### 1.1.Photo initiateur

La plupart des efforts de recherche consacrés à la photopolymérisation ont été consacré sur le développement de photo initiateurs très efficaces, de monomères hautement réactifs, d'oligomères et de polymères téléphériques. Une grande variété de composés de haute performance sont maintenant disponibles dans le commerce, ce qui permet au chimiste des polymères de concevoir une formulation qui satisfera à la vitesse de polymérisation et aux spécifiés des propriétés du produit requises pour l'application envisagée. Les résines à base d'acrylate, qui polymérisent par un mécanisme radical, ont fait l'objet d'études approfondies, car ce sont de loin les systèmes polymérisables aux rayonnements UV les plus utilisés, en raison de leur grande réactivité.

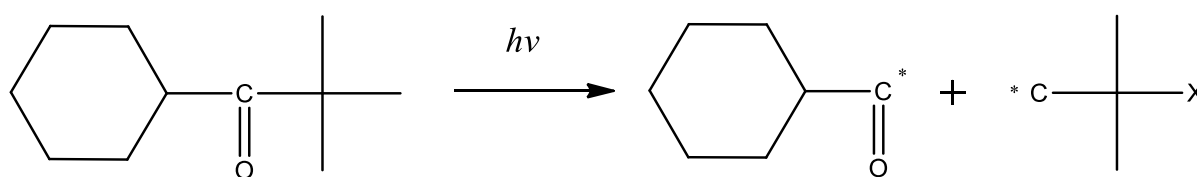


Figure 1-1:Exemple de la décomposition d'un photo amorceur

Les radicaux libres sont facilement produits lors de l'irradiation UV de composés carbonyles aromatiques, soit par rupture homolytique de liaisons C-C, soit par transfert d'hydrogène.

Un photoinitiateur efficace doit présenter une grande absorption dans la gamme d'émission de la source lumineuse et générer des espèces amorçant avec des rendements quantiques les plus élevés possibles. Un grand nombre de photo initiateurs ont été développés pour des applications de durcissement, tel que le Darocur (1173).

### 1.2.Les acrylates

Les acrylates sont connus pour être parmi les monomères les plus réactifs polymérisant par un mécanisme non contrôlé. Cette caractéristique, ainsi que les

propriétés chimiques, optiques et mécaniques remarquables des polymères obtenus, expliquent le grand succès commercial des résines durcissables aux UV à base d'acrylate[66].

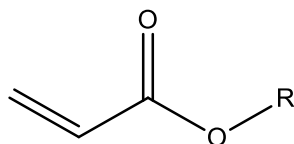


Figure 1-2:Structure générale d'un monomère acrylique

Différents types de structures (R) peuvent être utilisés pour le polymère ou le squelette oligomère. Les propriétés finales des polymères d'acrylate durcis aux UV dépendent principalement de la structure chimique de l'oligomère fonctionnalisée. Les élastomères à faible module sont généralement obtenus avec des composés aliphatiques, tandis que les matériaux durs et vitreux sont formés lorsque des structures aromatiques sont introduites dans la chaîne polymère.

La grande réactivité des monomères d'acrylate, ainsi que le grand choix d'oligomères à fonction acrylate, ont conféré à ces systèmes de type radicalaire une position de leader dans les applications de durcissement aux UV[61,67, 68].La viscosité élevée des pré-polymères nécessite souvent l'addition de monomères de bas poids moléculaire, qui agissent comme des diluants réactifs.

### 1.3.Méthodes

Les techniques de caractérisation physico chimique utilisées dans le cadre de cette thèse pour la détermination de la structure chimique et les stabilités thermiques sont l'analyse spectroscopique infrarouge (FTIR)[69, 70], la résonance magnétique nucléaire (RMN H1 et RMN C13)[7,71], l'analyse thermogravimétrique(ATG)[5,72], la calorimétrie différentielle à balayage(DSC)[73,74], et l'analyse mécanique dynamique (DMA).Pour chaque méthode le principe et le but d'utilisation sont discutés par la suite.

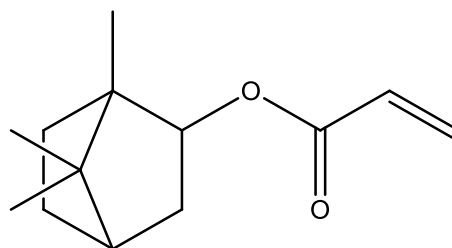
### 1.4. Matériels utilisés

Les réseaux de copolymère étudiés dans cette thèse sont constitués de deux monomères acryliques (Isobornyl acrylate) et (isobutyl acrylate) appelés IBOA et IsoBA, respectivement achetés chez Sigma Aldrich. Un durcisseur (agent réticulant) appelé HDDA (1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate) acheté chez CrayValley (France). Pour initier la réaction de photopolymérisation, nous avons utilisé le Darocur1173 (2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one) acheté chez Ciba Geigy.

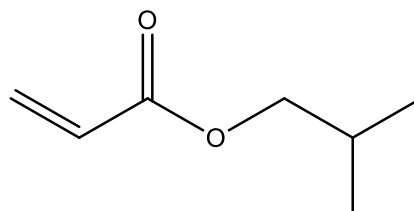
Leurs formules chimiques sont présentées dans le tableau 1 :

---

Monomère : Isobornyl Acrylate  
(IBOA)



Monomère : Isobutyl Acrylate  
(IsoBA)



Durcisseur : 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)

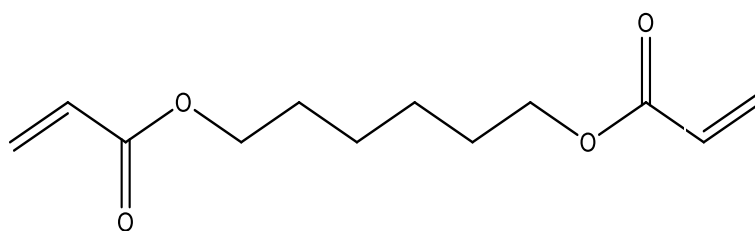


Photo-initiator : 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one (Darocur1173)

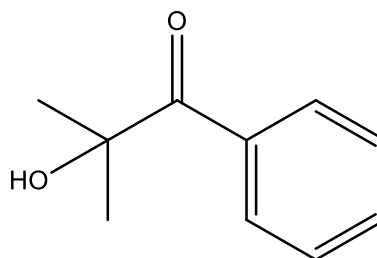


Tableau 1: Composants de la solution polymérique pour la formation du copolymère

Les deux monomères (IBOA et IsoBA) ont différentes propriétés thermiques (température de transition vitreuse) ainsi que des densités différentes. L'IBOA a la Tg plus élevée qui est de 94°C, par contre la Tg de l'IsoBA est de -23°C. Ces valeurs de température de transition vitreuse dépendent de la masse molaire moyenne du polymère. En fait, l'IBOA a une température de transition vitreuse élevée à cause du groupement latérale rigide (isobornylene) qui possède aussi plusieurs carbones quaternaires.

## 2. Diapositive expérimentale

La diapositif expérimental utilisé pour la photopolymérisation est constitué de deux éléments principaux. Le premier qui représente la chambre de photopolymérisation est représenté sur la figure 2.2. Il est constitué d'une boîte en verre, étanche et fermée. Cette boîte est inerte par le passage de l'azote sous forme d'air pour éliminer l'oxygène qui se comporte comme un inhibiteur de réaction. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent, par l'intermédiaire de tuyaux en téflon, une circulation régulière d'azote au sein de la chambre. On note aussi que la solution du pré-polymère est versée dans un moule en téflon. Après une agitation mécanique de 24h. Ensuite, l'ensemble est mis dans la chambre de photopolymérisation présentée sur la figure 2-3.



Figure 2-1: Moules pour polymérisations, moule (1) pour fabrication de pastilles de petit diamètre, moule (2) pour fabrication des échantillons pour les études mécaniques.

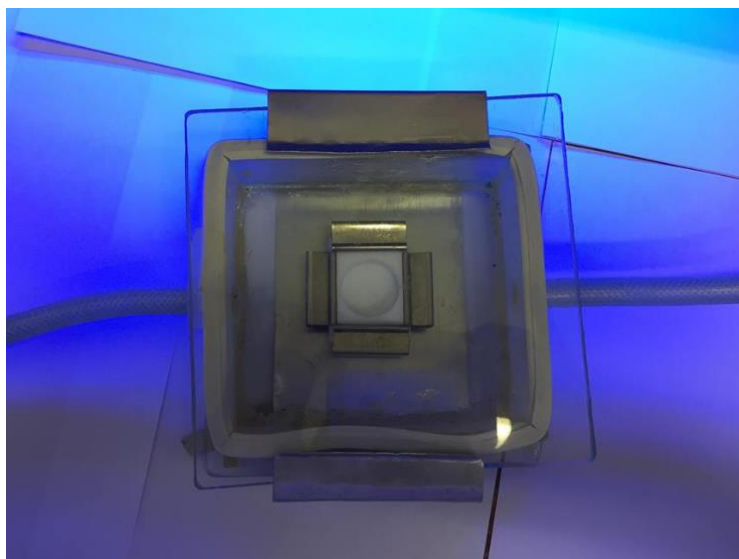


Figure 2-2: Chambre contenant le moule et l'échantillon

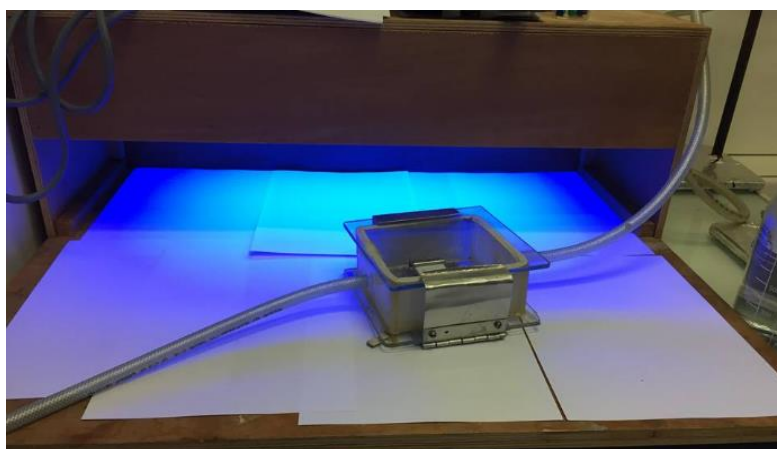


Figure 2-3: Dispositif complet contenant deux lampes UV

Les pastilles fabriquées dans le petit moule ont été utilisées pour faire des études thermiques par calorimétrie (DSC) et par thermogravimétrie(ATG). Cependant, les autres pastilles fabriquées dans le grand moule ont été utilisées pour réaliser des tests mécaniques à l'aide de la DMA.

## 2.1.Synthèse des réseaux de copolymère

Avant chaque polymérisation, la préparation de la solution réactive est importante. Dans le cas des copolymères à base des polyacrylates, les constituants sont présentés dans le tableau2. Ce type de solution polymérique est généralement constitué de monomères (dans notre cas, deux monomères sont présent dans la solution), un agent réticulant pour la formation des réseaux, et le photo amorceur. Dans notre étude, on a choisi de travailler avec des monomères mono-fonctionnels, les acrylates d'isobornyl (IBOA), Les acrylates d'isobutyl (IsoBa), l'agent réticulant le di-fonctionnel hexanedioldiacrylate (HDDA) et le photo amorceur 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane1-one (Darocur 1173). Ces monomères liquides ont été utilisés comme solvant pour la polymérisation. Dans notre travail, les quantités de monomères et d'agent réticulant ont été variées, et la quantité de photo amorceur a été gardée fixe pour la préparation des différentes pastilles.

La pesée des monomères et d'agent réticulant ont été réalisés dans une salle rouge de faible luminosité pour éviter toute polymérisation inattendue des monomères acryliques. En outre, les différentes solutions ont été préparées dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour la même raison, d'éviter le déclenchement de la réaction. Ces solutions préparées ont été agitées mécaniquement pendant 24 heures pour former une solution homogène.

%Masse (IBOA)	%Masse(IsoBa)	%Masse(HDDA)	% Masse (Darocur)
<b>100% IBOA</b>			
99.5	0	0	0.5
99.4	0	0.1	0.5
99.2	0	0.3	0.5
99	0	0.5	0.5
98.8	0	0.7	0.5
98.5	0	1	0.5
<b>80% IBOA</b>			
79.52	19.88	0.1	0.5
79.36	19.84	0.3	0.5
79.2	19.80	0.5	0.5

79.04	19.76	0.7	0.5
78.8	19.7	1	0.5
<b>60%IBOA</b>			
59.64	39.76	0.1	0.5
59.52	39.68	0.3	0.5
59.4	39.6	0.5	0.5
59.28	39.52	0.7	0.5
59.1	39.4	1	0.5
<b>50% IBOA</b>			
49.7	49.7	0.1	0.5
49.6	49.6	0.3	0.5
49.5	49.5	0.5	0.5
49.4	49.4	0.7	0.5
49.25	49.25	1	0.5
<b>40% IBOA</b>			
39.76	59.64	0.1	0.5
39.68	59.52	0.3	0.5
39.6	59.4	0.5	0.5
39.52	59.28	0.7	0.5
39.4	59.1	1	0.5
<b>20% IBOA</b>			
19.88	79.52	0.1	0.5
19.84	79.36	0.3	0.5
19.80	79.2	0.5	0.5
19.76	79.04	0.7	0.5
19.7	78.8	1	0.5
<b>0% IBOA</b>			
0	99.4	0.1	0.5
0	99.2	0.3	0.5
0	99	0.5	0.5
0	98.8	0.7	0.5
0	98.5	1	0.5

Tableau 2:Liste des formulations reactivées pour la formation du copolymère

Les polymères préparés ont été utilisés pour des études thermomécaniques.

### 2.1.1. Formation du polymère

Une fois la solution polymérique agitée pendant 24h, nous avons entamé l'étape de polymérisation. Le contenu du pilulier est versé dans un moule en téflon pour pouvoir former les pastilles dédiées aux études mécaniques et cinétiques. Il est important de noter que la quantité de solution versée joue un rôle important dans la qualité de polymère obtenu. Plus l'épaisseur des pastilles est importante et plus le polymère est hétérogène et donc, au moment du dosage, la partie inférieure recevra moins de rayonnements que la partie supérieure. Pour que le réseau de polymère soit complètement homogène, l'épaisseur des pastilles ne doit pas dépasser les 2 ou 3 mm.

Une fois la solution versée dans le moule en téflon, on place l'ensemble dans la boîte transparente étanche (figure 2-2), pendant 5 minutes pour éliminer toutes les molécules de dioxygène dans l'air qui peuvent arrêter ou ralentir la réaction. Puis on place l'ensemble dans la chambre d'irradiation pendant 35 minutes pour que la polymérisation puisse s'effectuer. La réaction est déclenchée suite à l'absorption d'un photon de lumière UV par le photo-amorceur. Ce photon possède une longueur d'onde de 365nm et une intensité de  $I=1.5 \text{ mW/cm}^2$ . Une fois la polymérisation terminée, la solution polymérique devient solide et transparente.

Notons ici que les grandes pastilles formées dans le grand moule ont été coupées en rectangle de dimension bien définie pour réaliser des tests mécaniques.

### 2.1.2. Caractérisation des monomères

#### 2.1.2.1. Analyse par RMN H1

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est l'un des outils les plus puissants pour la détermination de la structure (microstructure, tacticités, etc...). Cependant, l'utilisation de la RMN du liquide est limitée seulement aux polymères solubles. A la différence d'autres techniques de caractérisation, la RMN reste une technique



non destructive, comme la chromatographie et la spectroscopie de masse. On peut analyser le même échantillon plusieurs fois et sans prétraitement[7,71].



Figure 2-4:Spectromètre RMN 300Hz pour la détection de structure chimique

Tout d'abord, une analyse des 2 monomères a été réalisée pour vérifier la pureté de ces derniers, achetés chez Sigma Aldrich. Nous avons vérifié par RMN H<sup>1</sup> la structure de ces composés (figure 2-5 et 2-6) et (figure 2-7 et 2-8). Les spectres du proton ont été réalisés sur le spectromètre Bruker Avance III 400 US+ (400Hz) muni d'un temps de retard de 1s, temps d'acquisition de 3.63 s, avec 32 scans, à 300K, dans le chloroforme deutéré (CDCL<sub>3</sub>) marqué au tétraméthylsilane (TMS). Les spectres ont été analysés avec le logiciel Masternova. Notons que le chloroforme deutéré résonne vers 7.5ppm.

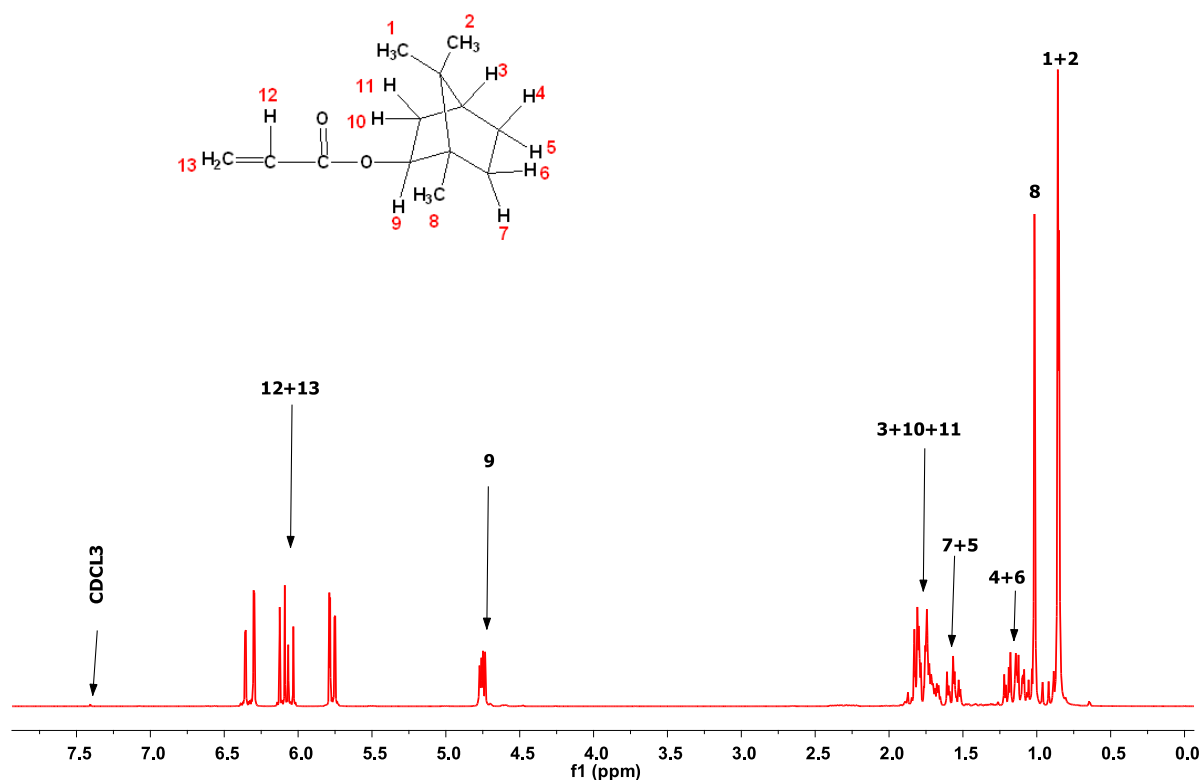


Figure 2-5: Spectre RMN H<sup>1</sup> du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA)

Déplacement chimique [ppm]	Attribution
5.7-6.4	12-CH, 13-CH
4.75	9-CH
1.65-1.88	3-CH, 10-CH, 11-CH
1.5-1.65	5-CH, 7-CH
1.14-1.24	4-CH, 6-CH
1.08	8-CH <sub>3</sub>
0.73-0.83	1-CH <sub>3</sub> , 3-CH <sub>3</sub>

Tableau 3: Attribution des spectres RMN H<sup>1</sup> du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA)

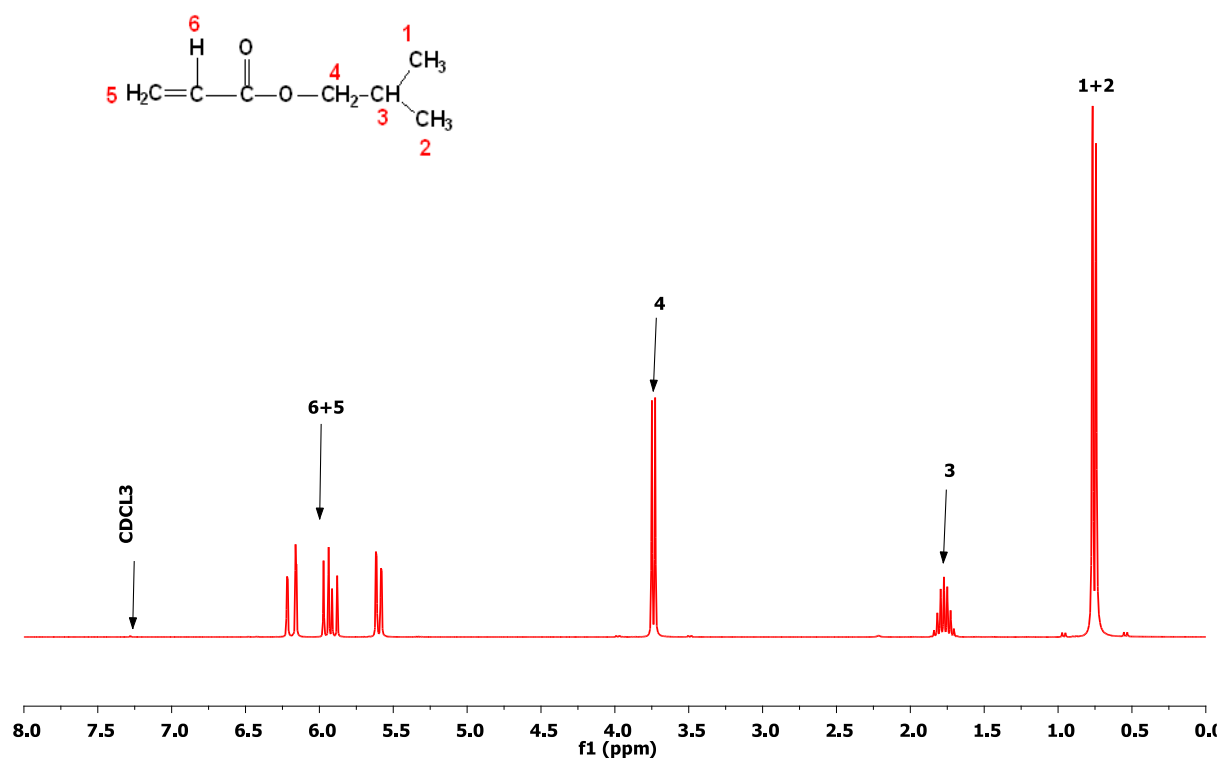


Figure 2-6: Spectre RMN H<sup>1</sup> du monomère de l'isobutyl acrylate (IsoBA).

Déplacement chimique [ppm]	Attribution
5.7-6.4	5-CH <sub>2</sub> , 6-CH
3.6	4-CH <sub>2</sub>
1.6-1.8	3-CH
0.7-0.85	1-CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>3</sub>

Tableau 4:Assignation des spectres RMN H<sup>1</sup> du monomère de l'isobutyl acrylate (IsoBA).

Sur les deux spectres, on note l'existence des pics qui correspondent à la double liaison (C=C) de la fonction acrylique autour de 5.7 ppm - 6.4 ppm. Cette double liaison va disparaître à la fin de la polymérisation, comme on va le voir dans la partie suivante.

### Copolymère poly (IBOA-co-IsoBA)

Les analyses par RMN H<sup>1</sup> sur le copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles des monomères.

La composition en monomère des copolymères (50%/50%) et (80%/20%) a été déterminée en effectuant le rapport des intégrales des groupements (O-CH<sub>2</sub>) du IsoBA (pic à 3.6 ppm) et (O-CH) du IBOA (pic à 4.75 ppm).

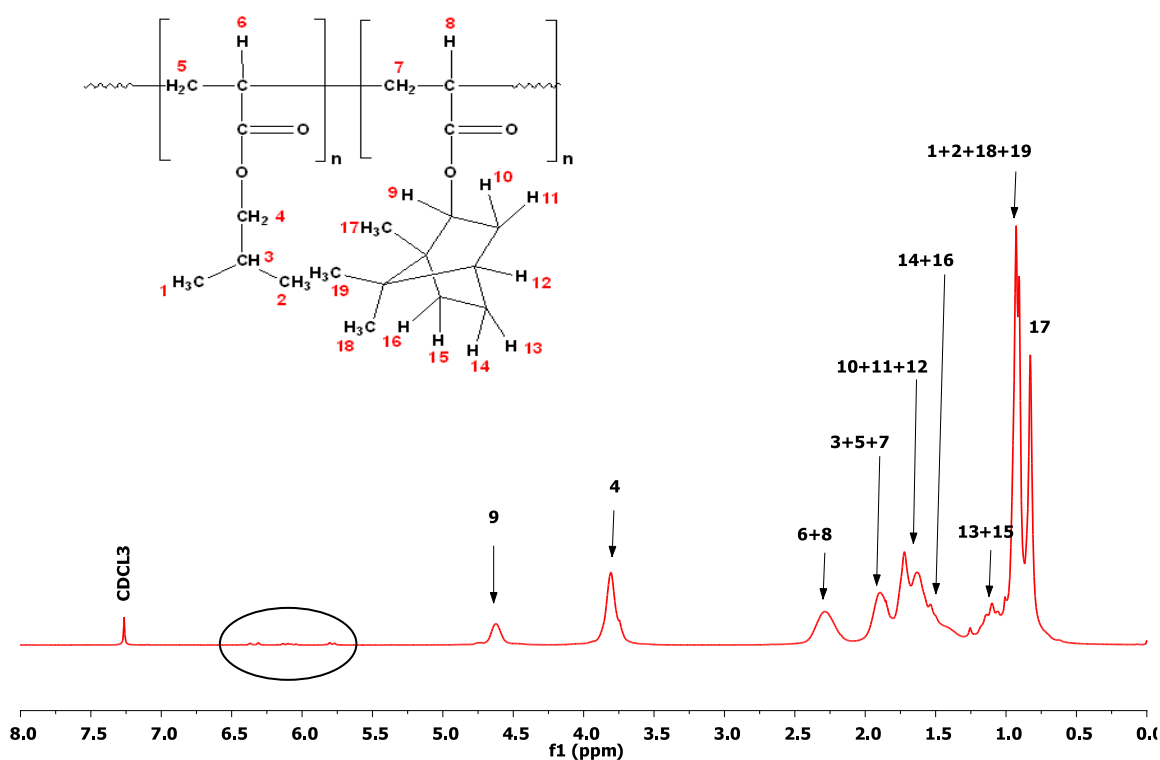


Figure 2-7: Spectre RMN H<sup>1</sup> de poly (50%IBOA-co-50%IsoBA)

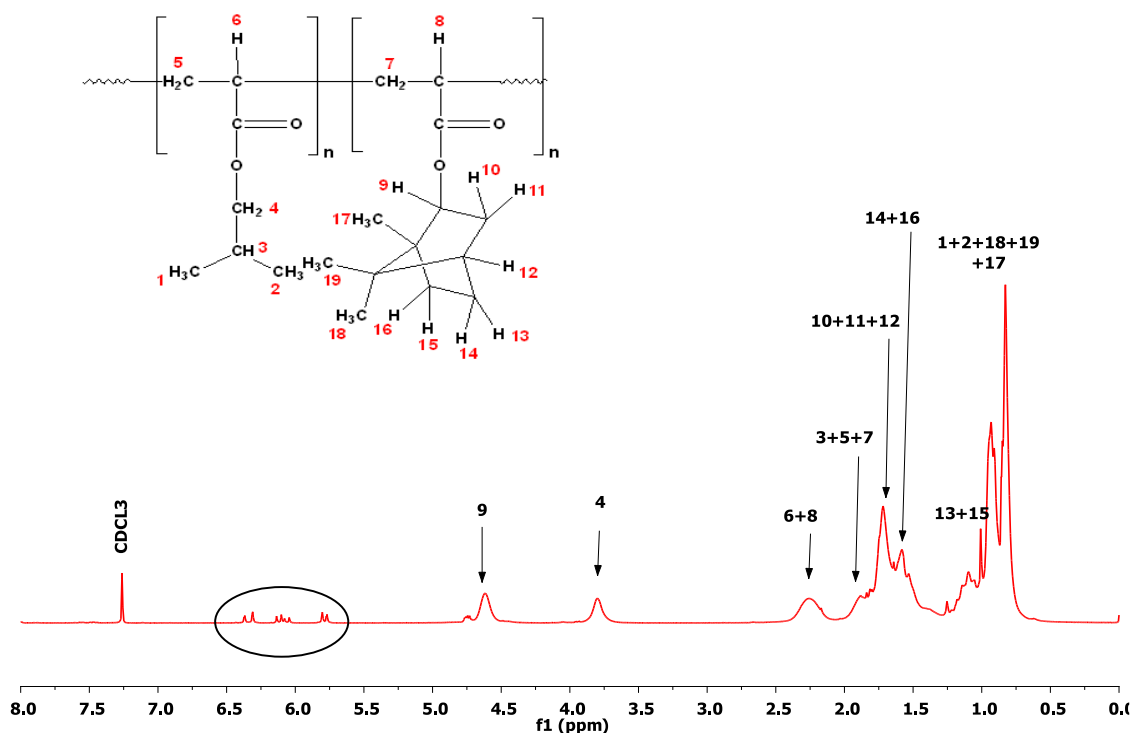


Figure 2-8: Spectre RMN H<sup>1</sup> de poly (80%IBOA-co-20%IsoBa)

On remarque bien dans les deux spectres des figures 2-7 et 2-8 la disparition des pics dans la région 5.7 ppm à 6.5 ppm, ce qui est expliqué par la diminution du pourcentage de (C=C) par la polymérisation.

### 3. Analyse spectroscopique infrarouge (FTIR)

Cette technique vibrationnelle a été utilisée en mode absorbance pour l'analyse des monomères ainsi que les copolymères obtenus.



Figure 3-1: Spectromètre FTIR à transformé de Fourier pour analyse des échantillons

### 3.1.Principe générale

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  ( $4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ ), le moyen IR entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) et le proche IR entre 0,75 et 2,5  $\mu\text{m}$  ( $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure 3-2 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), tandis que dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons[75]. Afin de caractériser les structures moléculaires de nos matériaux, nous allons sonder les vibrations des molécules comme pour le Raman, et donc travailler dans le moyen IR.

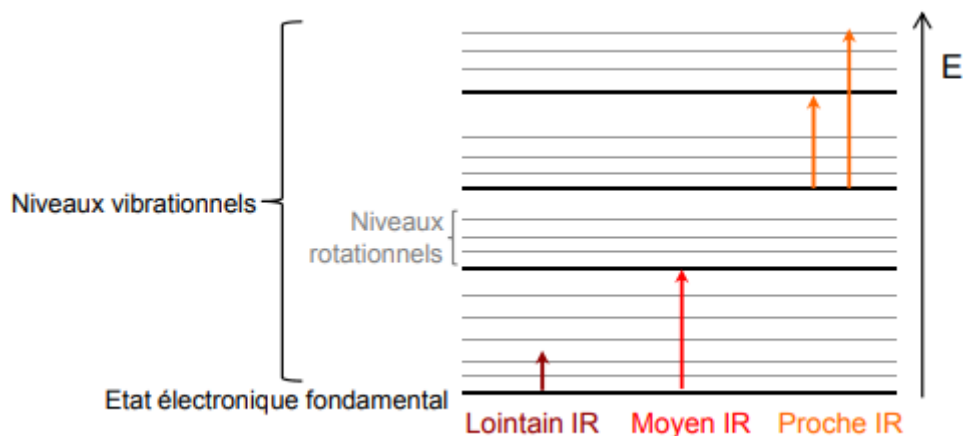


Figure 3-2: Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépendra également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend, en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose  $D$ , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion[76] :

$$C(\%) = 100 * \left( \frac{(A_{810})_D}{(A_{810})_{D=0}} \right) \text{Équation 40}$$

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption[76].

### 3.2. Dispositif expérimental

Les mesures sont réalisées avec un spectromètre TIR, commercialisé par Perkin Elmer. Une goutte de la solution polymérique a été insérée en sandwich entre une plaque NaCl et un film PET de 13  $\mu\text{m}$ . L'ensemble a été placé au spectromètre FTIR afin d'étudier la cinétique de polymérisation.

### 3.3. L'analyse des spectres

L'absorbance a été présentée en fonction du nombre d'onde. La figure 3-3 montre le spectre infrarouge des deux monomères Isobornylacrylate (IBOA) et Isobutyl acrylate (IsoBA). En effet, les acrylates ont certaines bandes d'absorbance caractéristique de la double liaison (C=C), notamment la bande  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $1635\text{ cm}^{-1}$ . L'aire du pic sous ces 2 bandes est proportionnelle à la concentration de la double liaison (C=C). Une comparaison entre les bandes caractéristiques du monomère et celle du polymère permet de connaître le taux de conversion ainsi que le temps de polymérisation.



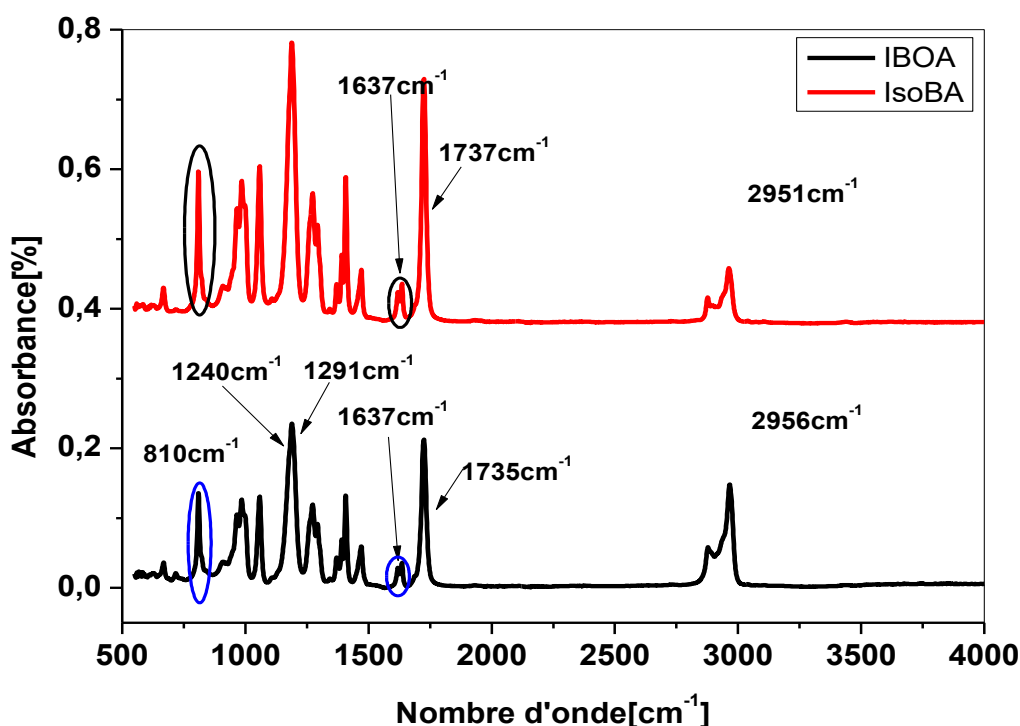


Figure 3-3: Spectre infrarouge des deux monomères IBOA et IsoBA avant polymérisation

La figure 3.3 montre le spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation. Les bandes situées à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux doubles liaisons C=C. La bande située à  $1735\text{ cm}^{-1}$  pour l'IBOA et  $1737\text{ cm}^{-1}$  pour l'IsoBA correspondant à la liaison C=O, la bande située à  $1271\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-O et la bande située à  $900\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la liaison C-H [69,70,77].

Le tableau 5 illustre les bandes caractéristiques des deux monomères

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
2956,2951	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	élongation asymétrique de $\text{CH}_3$
1735	$\nu\text{ C=O}$	élongation de $\text{C} = \text{O}$

1466	$\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique de $\text{CH}_3$
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique de $\text{CH}_3$
1272	$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et $\nu\text{CO}$	élongation de CO et déformation asymétrique de CCO
1177	$\nu$ C-C	élongation du squelette C-C, torsion de $\text{CH}_2$ , déformation de CH et $\text{CH}_2$
1637-810	$\nu$ C=C	élongation de l'acrylate

Tableau 5:Bandes caractéristiques des monomères IBOA et IsoBA

Pour étudier la cinétique de polymérisation du poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec le HDDA, nous nous sommes intéressés à la bande du  $810\text{ cm}^{-1}$ . La cinétique de polymérisation a été effectuée pour différents temps d'exposition sous rayonnement UV pendant 40 minutes.

La figure 3.4 représente le spectre infrarouge du poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec le HDDA avant et après polymérisation avec un agrandissement sur la bande  $810\text{ cm}^{-1}$  pour le calcul du temps de conversion.

On voit clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition sous rayonnement UV. Ce qui est traduit par la diminution du nombre de fonction (C=C) au cours du temps d'exposition. Au bout de 40 minutes, on obtient une conversion presque totale, cette dernière est estimée à 92%.

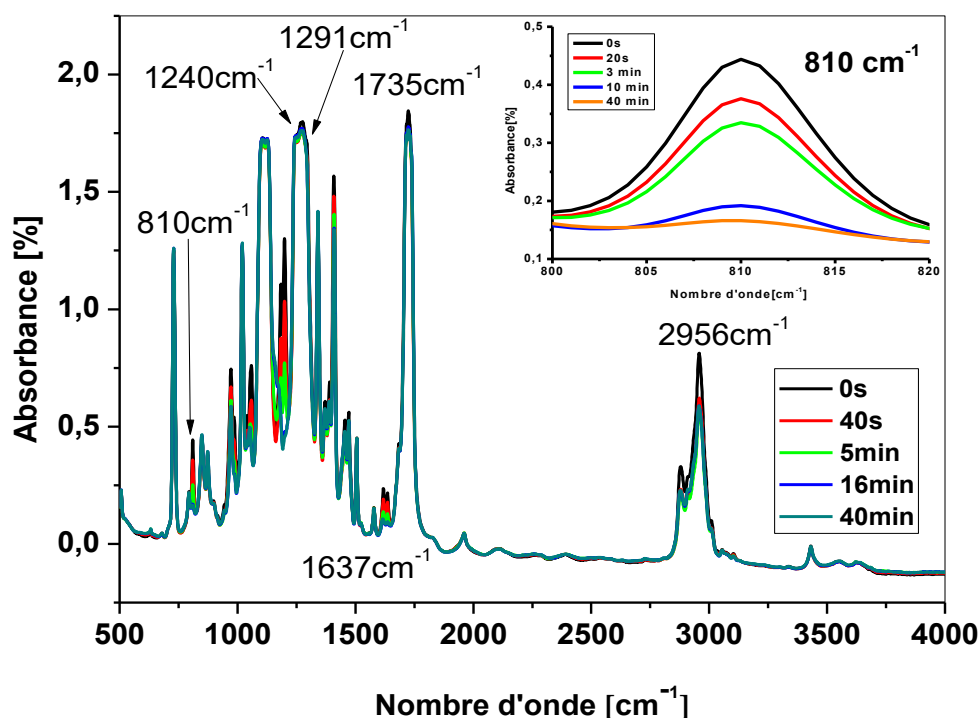


Figure 3-4: Evolution de la bande à  $810\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps.

## 4. Analyse thermogravimétrique

### 4.1.Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique où la masse d'un polymère est mesurée en fonction de la température ou du temps. L'échantillon est soumis à un programme de température bien défini dans une atmosphère contrôlée[78]. Les plages de température pour les TGA commerciaux sont généralement de l'ambient jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  ou plus, une limite supérieure suffisante pour les applications des polymères. Un gaz de purge s'écoule à travers la balance qui sert à créer une atmosphère qui peut être inerte, si on utilise l'azote, l'argon ou l'hélium ou oxydante, si on utilise l'air ou l'oxygène; ou réductrice, si on mélange les gaz (8 - 10% d'hydrogène dans l'azote).



Figure 4-1: Analyse thermogravimétrique (TGA1) Perkin Elmer

#### 4.2. Dispositif expérimental

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (DTA) ont été réalisées par un analyseur Perkin Elmer Pyris 1 avec une résolution de masse de 1  $\mu\text{g}$ . L'analyse de l'échantillon a été effectuée sous atmosphère d'azote en appliquant un débit de 20 ml / min. La masse moyenne des échantillons est de 8 mg. Les échantillons ont été préparés dans des plateaux HT-Platine. Les échantillons ont été chauffés de 50  $^{\circ}\text{C}$  à 900  $^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de 10  $^{\circ}\text{C}$  / min.

#### 4.3. Analyse des thermogrammes (ATG)

La perte de masse, ainsi que la dérivée sont représentées en fonction de la température. Nous pouvons observer que la décomposition se fait en deux grandes étapes. Cette méthode est très intéressante, car elle nous permet de comprendre les mécanismes de dégradation de notre copolymère.

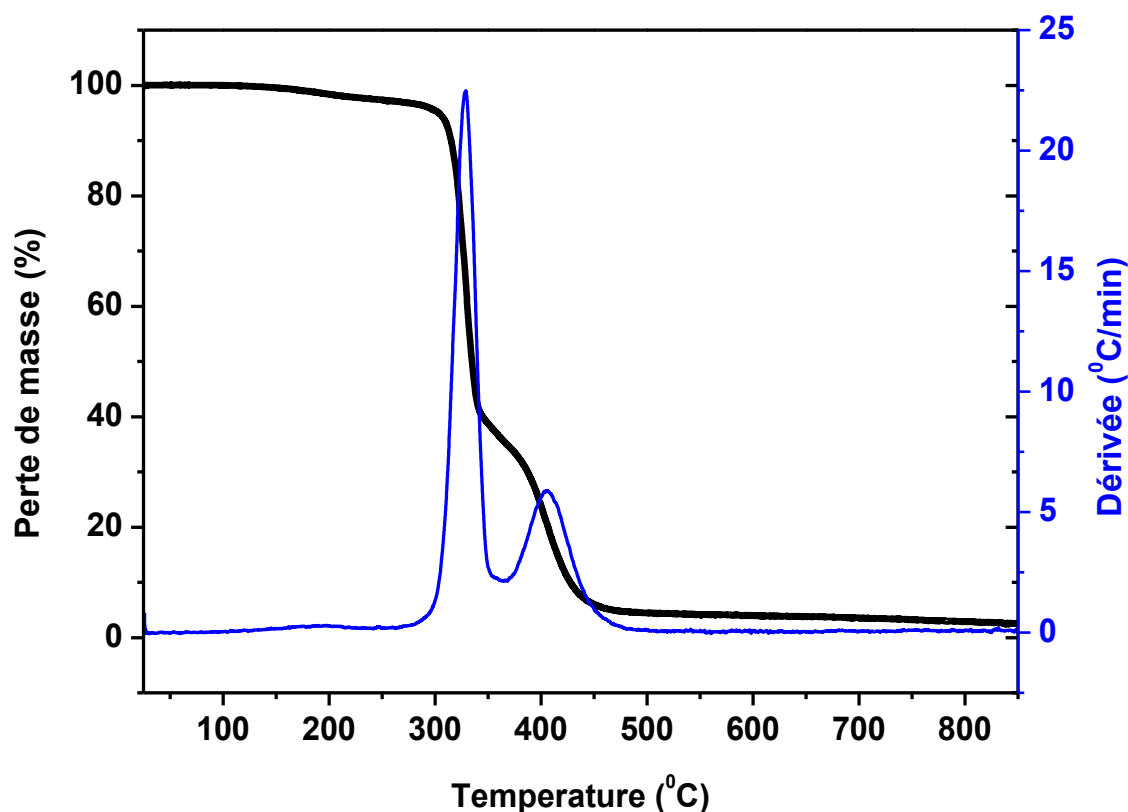


Figure 4-2: Thermogrammes de dégradation du poly (80wt-%I BOA-co-20wt-%IsoBA)

## 5. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)

### 5.1.Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est la technique d'analyse thermique la plus répandue, c'est le «cheval de bataille» de l'analyse thermique. C'est une technique relativement nouvelle; son nom existe depuis 1963, lorsque Perkin - Elmer a commercialisé la première DSC. La DSC est une technique dans laquelle la différence de débit de chaleur entre une substance et une référence est mesurée en fonction de la température, tandis que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée. Depuis les années 1960, l'application de la DSC a considérablement augmentée, et aujourd'hui, le nombre de publications faisant état de la DSC s'élève à plus de 100 000 par an. Les principales applications de la technique de la DSC se situent dans les domaines des polymères et des produits pharmaceutiques. Cependant la chimie inorganique et organique a

également profité de manière significative de l'existence de la DSC. Parmi les applications de la DSC, il faut mentionner la détermination rapide et facile de la température de transition vitreuse, le saut de la capacité thermique à la transition vitreuse, les températures de fusion et de cristallisation, la chaleur de fusion, la chaleur de réaction, la rapidité mesures, caractérisation des thermodurcissables et aussi la détermination des transitions de cristaux liquides.



**Figure 5-1: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC 8000) Perkin Elmer**

## **5.2. Dispositif expérimental**

Les propriétés thermiques, telles que la détermination des températures de transition vitreuse ont été étudiées par la DSC (Perkin-Elmer modèle 8000). Des échantillons ont été préparés en introduisant environ 8 à 10 mg du mélange initial dans des creusets en aluminium, pour éviter les effets d'évaporation pendant le traitement thermique. Une vitesse de 10°C/min (cycle de chauffage-refroidissement) a été utilisée dans la gamme de températures de 72°C à + 100°C sous un flux d'azote.

Le programme consiste d'abord à refroidir l'échantillon, suivi de trois cycles de chauffage et de refroidissement pour prendre en compte les éventuels événements thermiques liés à l'historique de préparation de l'échantillon. La température de

transition vitreuse est déterminée comme un point d'inflexion à partir des courbes obtenues par la DSC.

Seuls les thermogrammes du deuxième cycle de chauffage ont été pris en compte pour l'analyse. L'appareil DSC a été calibré en utilisant de l'indium et du zinc comme étalons à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

### 5.3.Analyse des thermogrammes (DSC)

Dans cette méthode, les températures de transition vitreuse sont déterminées au point d'inflexion du saut de capacité calorifique.

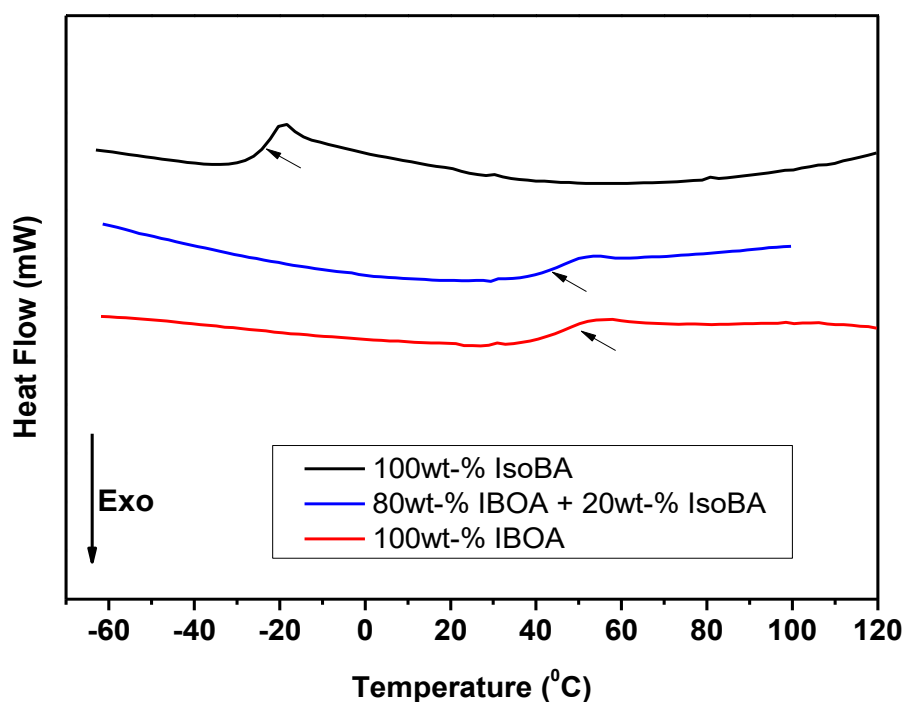


Figure 5-2: Thermogrammes des deux polymères poly (IBOA), poly (IsoBA) et leurs copolymères réticulés à 0.5wt-% HDDA

## 6. Analyse mécanique dynamique (DMA)

### 6.1.Principe

Les polymères sont des matériaux viscoélastiques, dont le comportement mécanique présente des caractéristiques à la fois des solides et des liquides. Les analyses thermiques sont fréquemment appelées à mesurer les propriétés mécaniques des polymères pour un certain nombre de buts. Parmi les différentes méthodes de caractérisation des propriétés viscoélastiques, les techniques mécaniques dynamiques sont les plus populaires, car elles sont facilement adaptées pour l'étude des solides polymériques et des liquides. Les analystes thermiques se réfèrent souvent aux mesures de la DMA sur les liquides, comme mesures de rhéologie. L'analyse mécanique dynamique consiste à imposer une petite contrainte cyclique à un échantillon et à mesurer la réponse au stress qui en résulte. Dans la plupart des instruments commerciaux DMA, la contrainte est l'entrée contrôlée, tandis que la déformation résultante est mesurée. Ceci est illustré sur la figure 6-1



Figure 6-1: Analyse mécanique dynamique (DMA8000) Perkin Elmer

La DMA est utilisée à la fois pour étudier les processus de relaxation moléculaire dans les polymères et pour déterminer les propriétés mécaniques ou d'écoulement inhérentes en fonction du temps et de la température. Les



applications pour lesquelles la DMA est utilisée sont répertoriées dans le tableau 6. L'utilisation principale de ces techniques, pour l'étude des solides polymériques et des liquides, est bien documentée.

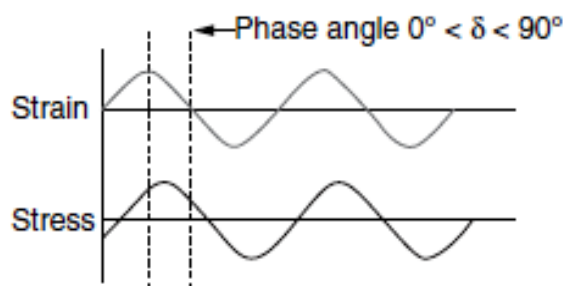


Figure 6-2: Principe de base du fonctionnement de la DMA.

Une force sinusoïdale est appliquée à un échantillon, et la contrainte sinusoïdale résultante est mesurée. La contrainte et la déformation sont déphasées.

- Une entrée oscillatoire (sinusoïdale) (contrainte ou déformation) est appliquée à un échantillon.
- La réponse matérielle (contrainte ou déformation) est mesurée.
- L'angle de phase  $\delta$ , ou déphasage entre l'entrée et la réponse, est mesuré.

---

#### Analyse mécanique dynamique

- Détecter les transitions découlant de mouvements moléculaires ou de relaxations ;
- Déterminer les propriétés mécaniques, c.-à-d., le module et l'amortissement des matériaux viscoélastiques sur le spectre du temps (fréquence) et de la température ;
- Développer la relation entre la structure et les propriétés des polymères.

---

#### Caractérisation de structure-propriétés des polymères

- Température de transition vitreuse ;
- Transition secondaire  $\beta$  ;
- Cristallinité ;

- Masse moléculaire / réticulation ;
- Séparation de phases (mélanges de polymères, copolymères, alliages de polymères) ;
- Matériaux composites ;
- Le durcissement des réseaux.

Tableau 6:Domaine et application d'utilisation de la DMA

## 1.2. Dispositif expérimental

Des études mécaniques dynamiques ont été réalisées sur un appareil DMA 8000 Perkin Elmer. Les expériences ont été réalisées en tension, mode balayage de fréquence de 0.1Hz jusqu'à 50 Hz. Les courbes affichant les modules de stockage ( $E'$ ), de perte ( $E''$ ) et tan delta ont été enregistrées en fonction de la température entre 20°C et 90°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La forme des échantillons est rectangulaire, avec des dimensions de (10mm x 6mm x 2mm).

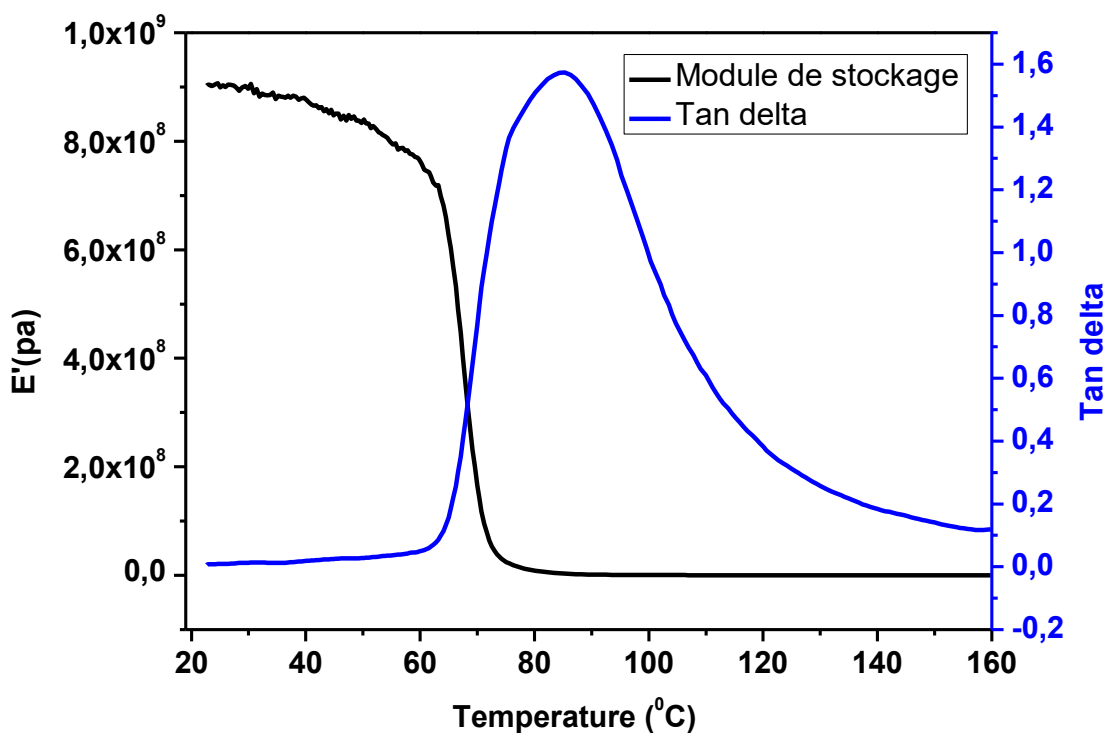


Figure 6-3: Module de stockage et tan delta de poly (80wt-%IBOA-20wt-%IsoBA-0.5wt-% HDDA)

Ce thermogramme montre le passage de l'état vitreux (amorphe) au plateau caoutchouteux. Cela est traduit par une chute du module d'élasticité d'environ 4 décades. La température de transition vitreuse est définie comme le sommet du tan delta.

## "Propriétés thermiques des polyacrylates"

### Sommaire

---

1	Les copolymères étudiés .....	85
2	Préparation des échantillons .....	86
3	Méthodes mises en œuvre .....	88
4	Résultats obtenus .....	89
4.1	Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle .....	89
4.1.1	Résultats expérimentaux.....	89
4.2	Applications des modèles - Optimisation .....	93
4.2.1	Copolymères linéaires IBOA-IsoBA .....	93
4.2.1.1	Modèles sans application d'un fit .....	96
4.2.1.2	Modèles avec application d'un fit.....	99
4.2.1.3	Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique HDDA.....	106
4.2.1.4	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA.....	107
4.2.1.5	Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique HDDA.....	108
4.2.1.6	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA.....	109
4.2.2	Investigation de la capacité calorifique .....	110
4.3	Analyse thermogravimétrique .....	111
5	Discussion .....	115
5.1	Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle .....	115
5.1.1	Résultats expérimentaux.....	115
5.1.2	Applications des modèles - Optimisation .....	116
5.1.2.1	Copolymères linéaires IBOA-IBUA .....	116
5.1.2.2	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,1% massique HDDA.....	118

5.1.2.3 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA.....	118
5.1.2.4 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,5% massique HDDA.....	119
5.1.2.5 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA.....	119
5.1.3 Investigation de la capacité calorifique .....	119
5.2 Analyse thermogravimétrique .....	120
6 Références .....	Error! Bookmark not defined.

Le but principal de cette partie thermique est d'optimiser des paramètres opérationnels d'une étude thermique d'un système polymère acrylique. Pour cela, nous avons mesuré la température de transition vitreuse et la perte de masse de différents systèmes de copolymères sous forme linéaire et réticulé.

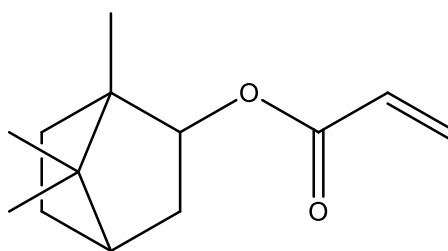
Dans ce travail, l'étude porte sur un copolymère composé d'isobornyl acrylate (IBOA) et d'isobutyl acrylate (IsoBA). De ce fait, des pastilles contenant différentes teneurs en copolymère ont été polymérisées sous lumière ultraviolette (UV), puis analysées par deux techniques différentes, comme la calorimétrie à balayage différentielle (DSC) et la thermogravimétrie (TGA).

## 1. Les copolymères étudiés

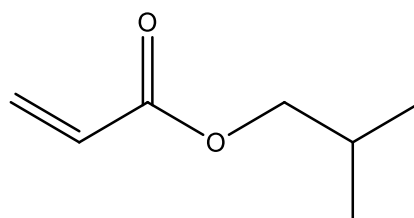
Les copolymères sont composés de deux monomères l'isobornyl acrylate (IBOA) et l'isobutyl acrylate (IBUA), d'un agent réticulant, qui est le monomère difonctionnel 1-6 Hexane-Diol-Di-Acrylate, appelé (HDDA), et d'un photo-amorceur, le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one, appelé (Darocur 1173). Le but est d'obtenir un réseau de polymère en introduisant de l'HDDA. Dans le cas où l'on réalise des copolymères linéaires, l'HDDA n'est pas utilisé.

---

Monomère : Isobornyl acrylate  
(IBOA)



Monomère : Isobutyl acrylate  
(IsoBA)



Durcisseur : 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)

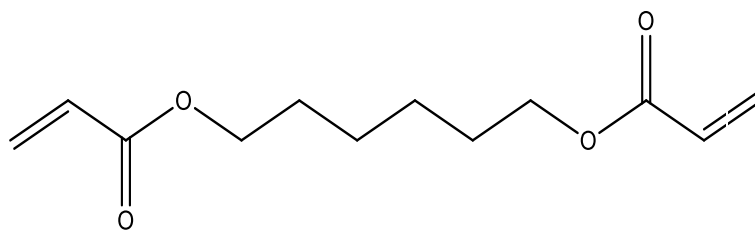


Photo-initiator : 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one ( Darocur1173)

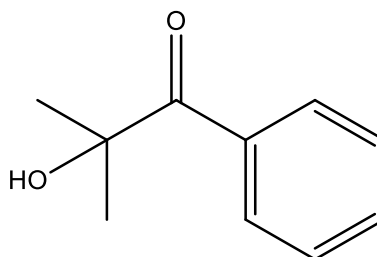


Figure 1-1:Structure chimique des matériaux utilisés pour cette étude thermique

L'isobornyl acrylate est très intéressant de part des propriétés physiques et chimiques, telles que sa forte transmission de lumière, sa résistance chimique importante, son poids léger, ses propriétés isolantes, son faible coût[79]... De plus, ce polymère peut être utilisé dans divers domaines, comme pour les cosmétiques, les biomatériaux, les médicaments, les revêtements organiques, les matériaux de construction[7, 80]. L'étude porte sur le copolymère (Isobutyl acrylate-co-isobornyl acrylate) afin d'améliorer ses propriétés chimiques et physiques.

Le 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) est un monomère qui possède une faible volatilité, une très basse viscosité, une faible toxicité orale, mais qui est irritant pour la peau. C'est un substrat qui est durcissable sous rayonnement UV. Le Darocur 1173 est un photo initiateur liquide polyvalent très efficace, utilisé pour initier la photopolymérisation radicalaire de substances chimiques insaturées de pré-polymères, comme les mélanges d'acrylates et de monomères multifonctionnels. Les matériaux ont été utilisés dans leur état initial (pas de purification supplémentaire), avec une qualité de purification de 99,8%.

## 2. Préparation des échantillons

Chaque synthèse de réseaux contient le réticulant, le photo amorceur et l'un ou les deux monomères. Différentes compositions sont réalisées afin de préparer

des réseaux de polymères ou des copolymères linéaires avec des teneurs en monomères et des densités de réticulations différentes. La quantité de photoamorceur est maintenue constante dans tous les échantillons élaborés, fixée à 0,5% massique. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre précédent.

Lors de l'élaboration des copolymères en réseaux et ceux linéaires, il est à noter que lorsque la quantité en IsoBA augmente, les copolymères deviennent de plus en plus souples. Inversement, lorsque la quantité en IBOA augmente, les copolymères deviennent plus rigides.

Nous avons vérifié la constitution de l'ensemble des copolymères élaborés en les mettant dans un bon solvant organique, tel que le tétrahydrofurane (THF). Nous avons constaté qu'il y a bien eu formation de réseaux de polymères pour les compositions contenant de l'agent réticulant HDDA, puisque les pastilles en contact du tétrahydrofurane ont gonflé et ne se sont pas dissoutes dans le solvant. Cependant, les copolymères linéaires sont parfaitement miscibles dans ce solvant. La figure 2-1 est une représentation schématique des copolymères linéaires et sous forme réticulés.

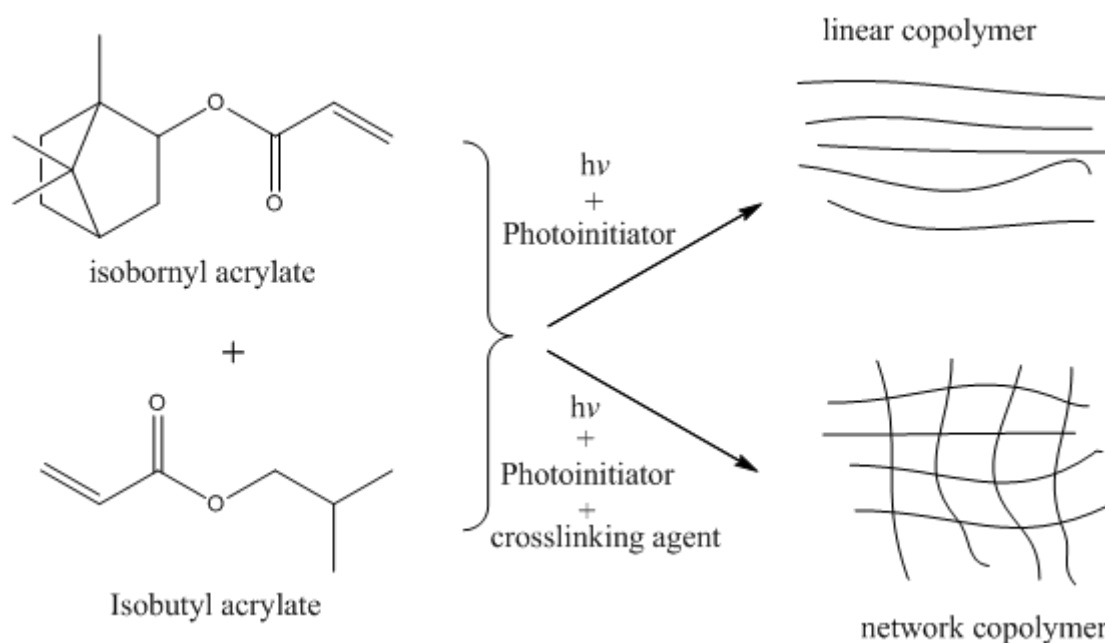


Figure 2-1: Différents types de copolymères préparés



### 3. Méthodes mises en œuvre

Une fois les différentes pastilles réalisées, les analyses calorimétriques à balayage différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TGA) ont pu être mises en œuvre.

L'analyse calorimétrique à balayage différentielle (en anglais Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique permettant d'étudier le comportement thermodynamique des polymères en fonction de la température. On peut ainsi analyser les transitions thermiques des matériaux, et détecter le cas échéant, la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés essentiellement à la transition vitreuse. Les copolymères préparés présentent une seule transition dans la gamme de température étudiée, la transition vitreuse.

Le programme utilisé pour cette analyse commence avec un refroidissement de la température ambiante jusqu'à  $-75^{\circ}\text{C}$ , puis un enchaînement a lieu :

- Augmentation de la température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (de  $-75^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ ),
- Une isotherme d'une minute à  $120^{\circ}\text{C}$ ,
- Diminution de la température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (de  $120^{\circ}\text{C}$  à  $-75^{\circ}\text{C}$ ),
- Une isotherme d'une minute à  $-75^{\circ}\text{C}$ .

Ce cycle est répété 3 fois.

L'événement de transition vitreuse se produit lorsqu'un matériau ou un composant dur, solide ou amorphe, subit une transformation en une phase liquide molle et caoutchouteuse[81]. La  $T_g$  «classique» est observée sous la forme d'un changement endothermique progressif du flux thermique ou de la capacité calorifique de la DSC. Cela permet d'obtenir la température d'utilisation finale qui doit généralement être inférieure à la  $T_g$ . Les polymères présentent fréquemment une  $T_g$  même si le polymère est semi-cristallin et n'est pas totalement amorphe[44]. En général, les facteurs augmentant la rigidité des segments moléculaires polymériques auront tendance à augmenter la  $T_g$ , car les rotations moléculaires polymériques deviennent plus difficiles ou entravées. En dessous de cette température, le polymère se trouve à l'état vitreux; les segments qui le

composent présentent une faible mobilité et le matériau devient rigide, cassant. A l'état amorphe, les polymères peuvent être représentés en pelote statistique; les chaînes de polymères sont désordonnées(entropie)[81]. Au niveau de la transition vitreuse, les propriétés mécaniques changent, et au-delà de la  $T_g$ , le polymère devient facilement déformable. Les matériaux sont alors plus souples, on parle de l'état caoutchoutique.

L'analyse thermogravimétrique (en anglais Thermogravimetric analysis, TGA), est une technique d'analyse thermique, dont le but est de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Pour cela, il faut que la masse, la température et la variation de température soient mesurées avec précision. A partir des courbes de variations de la masse obtenue, on peut en déduire la température de dégradation. L'analyse se fait généralement sous azote, un gaz inerte, afin de ne pas impacter l'environnement de l'échantillon, notamment les gaz échappés lors du chauffage. Pour cette analyse, une tare est réalisée à vide, puis le composé est déposé sur le porte échantillon. Une fois le four remonté, la pesée du composé est réalisée avec précision et le programme est déclenché. Afin d'obtenir la température de dégradation, l'échantillon est placé pendant 1 min à 25°C sous azote, puis on augmente la température de 10°C/min de 25°C jusqu'à 900°C. Nous obtenons ainsi une courbe de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Afin de rendre l'analyse des résultats plus précise, la dérivée des courbes est réalisée à l'aide d'un logiciel, montrant ainsi à quelle température une perte de masse peut être observée.

## 4. Résultats Obtenus

### 4.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle

#### 4.1.1. Résultats expérimentaux

Pour l'analyse calorimétrique, trois échantillons de chaque système ont été étudiés. Une fois les thermogrammes obtenus, et grâce au logiciel de la DSC, il est possible de tracer les tangentes à la courbe du flux de chaleur, ainsi on peut relever les valeurs de la température  $T_{onset}$  (température à laquelle le processus de relaxation commence), la  $T_g$  (à mi-hauteur de la variation).  $T_{end}$  représente la fin de la relaxation, quand le matériau est caoutchouteux.

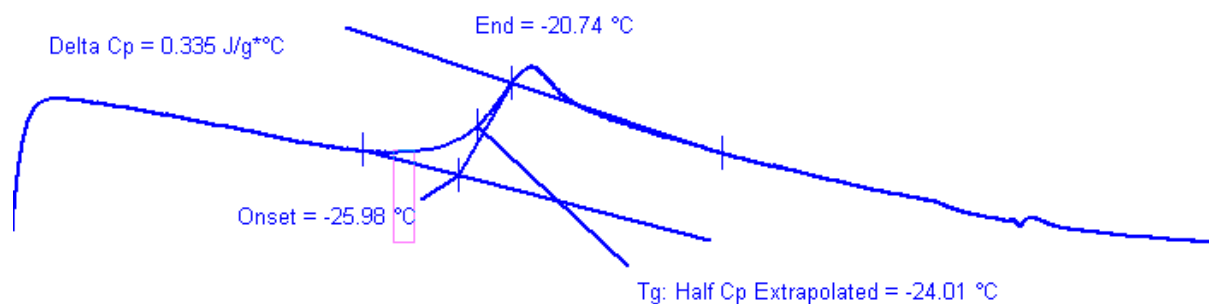


Figure 4-1:Exemple de thermogramme obtenu par la DSC

Pour l'analyse de la DSC, l'étude s'est portée sur le deuxième chauffage, c'est-à-dire le deuxième cycle de variation de la température (de  $-75^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$ ). Ayant obtenu des courbes similaires pour les trois essais, nous avons considéré un thermogramme pour chaque composition pour présenter et interpréter les résultats. Les valeurs de  $\Delta C_p$  ont été données par le changement de la capacité thermique entre les valeurs de début et de fin de la Tg[82]. Dans la suite des résultats, la valeur de la Tg représente la moyenne des trois essais. De plus, ayant passé trois échantillons de chaque système, dans les mêmes conditions, la marge d'erreur a été évaluée à environ  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ . Les marges d'erreurs ne sont pas présentées sur les graphiques, car l'axe des ordonnées étant trop étendu, elles ne sont pas visibles et elles sont masquées par les dimensions des symboles. Nous pouvons noter que la marge d'erreur est faible, ce qui signifie une bonne reproductibilité.

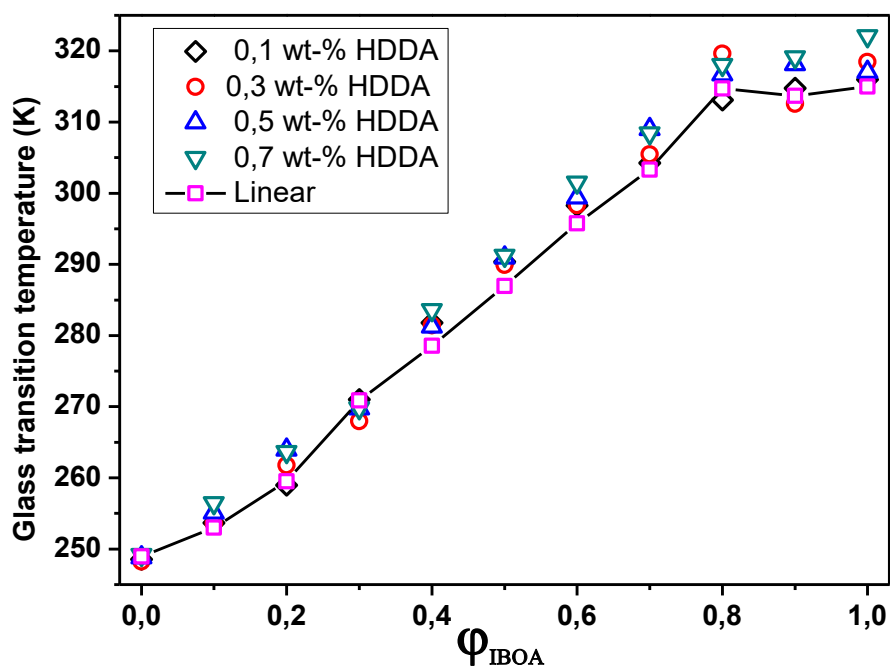


Figure 4-2:Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA.

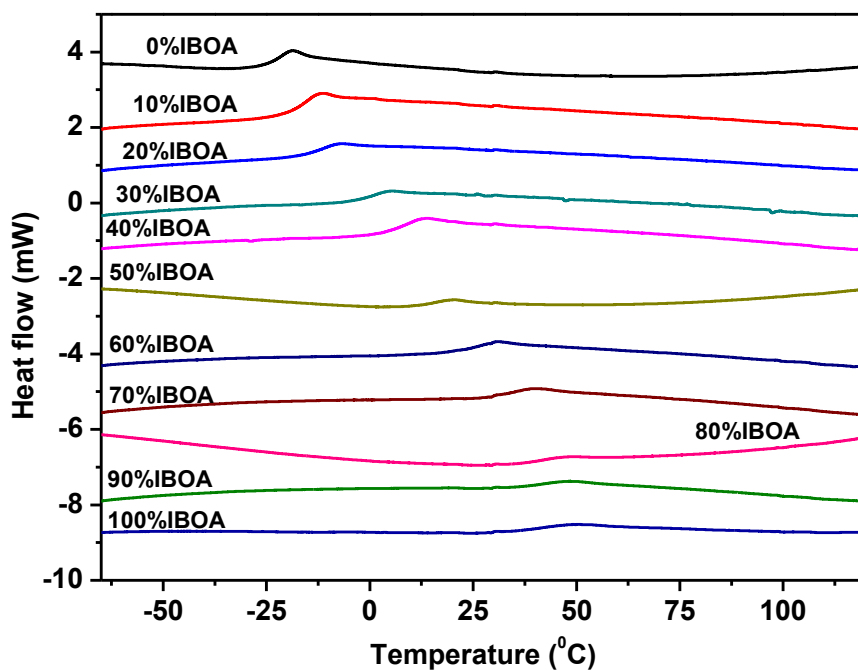


Figure 4-3:Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères linéaires (IBOA-co-ISoBA)

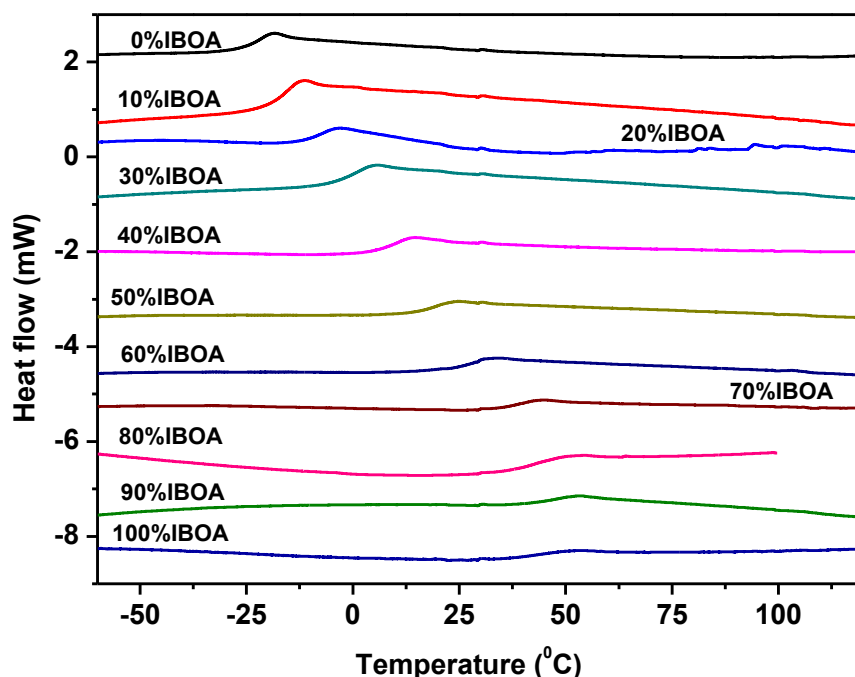


Figure 4-4:Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères réticulés à 0,5% massique en HDDA

Les valeurs de  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ , de  $K_{GT}$ ,  $\Delta C_{p1}$  et  $\Delta C_{p2}$  présentées par la suite sont variables selon le taux d'HDDA.

Sur la figure 4-2, nous pouvons observer l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la composition, notamment en fonction de la teneur en HDDA. Sur les figures 4-3 et 4-4, il s'agit des représentations de l'évolution des  $T_g$  en fonction de la composition et de la teneur en HDDA. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4-2. Cette dernière représente les  $T_g$  des copolymères linéaires et réticulés en fonction de la concentration en IBOA.

## 4.2.Applications des modèles - Optimisation

### 4.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA

Les modèles trouvés dans la littérature ont été appliqués à nos essais. Pour tous les modèles, notamment le copolymère linéaire, la  $T_{g1}$  correspond à la valeur de transition vitreuse des poly(IsoBA), on le note 100%IsoBA, sa valeur est de -24,2°C (soit 248,9Kelvin). Pour la  $T_{g2}$ , c'est la valeur de la transition vitreuse obtenue pour 100% IBOA, soit 41,8°C (ou encore 315Kelvin). De plus,  $x_1$  est la teneur en pourcentage de l'IsoBA, et  $x_2$  (ou 1-x) la teneur en pourcentage de l'IBOA.

Tout d'abord, on présente le modèle de Fox[36].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{1-x_1}{T_{g2}} \text{Équation 41}$$

L'équation de Fox est une formule empirique, qui dans le cas d'un système polymère, relie le poids moléculaire à la température de transition vitreuse. Fox a démontré que la température de transition vitreuse définit la température à laquelle l'espace libre entre les chaînes pour les mouvements moléculaires est minimale. Grâce à cette formule, on peut définir la Tg sur une gamme de poids moléculaire. En général, cette équation est utilisée pour prédire la Tg dans les mélanges de polymères linéaires (miscibles) et les copolymères linéaires statiques.

Concernant l'équation linéaire, on a :

$$T_g = x_1 * T_{g1} + x_2 * T_{g2} \text{Équation 42}$$

Il s'agit d'une simple équation prenant en compte la fraction et la Tg de chacun des monomères. Les équations (41) et (42) ne font pas intervenir de facteur pouvant ajuster la courbe par rapport à des valeurs expérimentales.

L'évolution de la Tg dans des systèmes linéaires a été également décrite par le modèle de Gordon-Taylor[39] :

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_{GT}(1-x_1)T_{g2}}{x_1 + K_{GT}(1-x_1)} \text{Équation 43}$$

avec  $K_{GT} = (\rho_1 x T_{g1}) / (\rho_2 x T_{g2})$  ;  $\rho_1$  = densité de l'IsoBA, soit 0,89 et  $\rho_2$  = densité de l'IBOA, soit 0,986[83]. Ainsi,  $K_{GT} = (0,89 \times 248,94) / (0,986 \times 314,99) = 0,7134$

Cette équation a été développée à l'origine pour les mélanges de polymères linéaires. Elle est basée sur le coefficient de dilatation et l'hypothèse du mélange de volume idéal. Pour un système anhydre, l'indice 1 est le composant 1 (IsoBA) et l'indice 2 est le composant 2 (IBOA). Pour un système aqueux, l'indice 1 est le solide 1 (ou un mélange sec de divers composants solides), le sous-indice 2 est l'eau, x est la fraction molaire et K sert de paramètre ajustable. K peut également être égal au changement de la capacité calorifique lors du passage du verre à l'état caoutchoutique[84].

Pour tenir compte de l'interaction spécifique qui peut perturber l'additivité du volume libre dans le mélange de polymères linéaires, Kwei a étendu l'équation de Gordon-Taylor à une équation de concentration du second ordre[38]:

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K_{KW}(1-x_1)T_{g2}}{x_1 + K_{KW}(1-x_1)} + qx_1(1-x_1) \quad \text{Équation 44}$$

Kwei a démontré que plusieurs mélanges de polymères linéaires présentant un comportement de la  $T_g$  s'écartent de la forme mathématique de Gordon-Taylor. L'écart a été interprété comme la contribution de la liaison hydrogène entre les composants. Ainsi, Kwei a modifié l'équation de Gordon-Taylor pour inclure un second paramètre, q. La constante  $K_{KW}$  est défini de la même façon que  $K_{GT}$ , il s'agit d'un paramètre d'ajustement à partir des données expérimentales. La constante q est utilisée pour modéliser les effets des interactions entre des composants, tels que les liaisons hydrogène. Le modèle a également été appliqué à des mélanges de sucres vitreux.

L'équation de Couchman-Karasz a également été appliquée[41, 42]

$$T_g = \frac{(x_1 \Delta C_{p1} T_{g1}) + (x_2 \Delta C_{p2} T_{g2})}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \quad \text{Équation 45}$$

$\Delta C_p$  est obtenue à partir de la courbe de l'enthalpie de chaleur en fonction de la température lors du 2<sup>ème</sup> cycle de la DSC.  $\Delta C_{p1} = 0,358 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$  pour l'IsoBA et  $\Delta C_{p2} = 0,153 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$  pour l'IBOA.  $\Delta C_p$  est le changement de la capacité thermique du composant i entre ses états liquide et vitreux. L'équation de Couchman-Karasz a été développée sur la base de la théorie thermodynamique classique, en supposant que le système est purement conformationnel[42].

L'équation de Brekner-Schneider-Cantow[34] est :

$$T_g = W_{1c} T_{g1} + W_{2c} T_{g2} + K_1 W_{1c} W_{2c} + K_2 W_{1c}^2 W_{2c} + K_3 W_{1c} W_{2c}^2 \text{Équation 46}$$

avec  $W_{2c} = \frac{K_{GT}*(1-X_1)}{X_1+K_{GT}*(1-X_1)}$  et  $W_{1c} = 1 - \left(\frac{K_{GT}*(1-X_1)}{X_1+K_{GT}*(1-X_1)}\right)$

Il s'agit de l'équation de Gordon-Taylor étendue avec une contribution de différentes T<sub>g</sub> potentielles de séquences diades et triades dans les copolymères linéaires. Cela permet de mettre en avant une équation de troisième ordre de la concentration mise en jeu pour tenir compte de la dépendance de la T<sub>g</sub> du mélange, de la distribution du volume libre et de la mobilité conformationnelle.

Cette dernière est contrôlée par la probabilité de formation de contacts hétéro-moléculaires dans le mélange, due aux interactions spécifiques des composants. K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont obtenus en adaptant la T<sub>g</sub> expérimentale à la concentration. K<sub>1</sub> caractérise les contributions de la séquence hétéro diades de la T<sub>g</sub>, alors que K<sub>2</sub> et K<sub>3</sub> sont liés aux hétéro triades différentes.

Les coefficients K<sub>i</sub> de l'équation de Brekner-Schneider-Cantow se basent sur les paramètres de cinétique de copolymérisation, contrôlant la distribution des unités de répétition et la contribution des séquences à la T<sub>g</sub>. Cependant, comme les deux contributions ne sont pas accessibles séparément sans connaissance de la cinétique de copolymérisation, les coefficients de l'équation sont regroupés et donnent l'équation de Schneider[34] :

$$\frac{(T_g - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} = (1 - K_1)W_{2c} - (K_1 - K_2)W_{2c}^2 + K_2 W_{2c}^3 \text{Équation 47}$$

K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub>, sont les paramètres d'ajustement, obtenus par rapport aux valeurs expérimentales et aux concentrations.

Dans le cas du modèle de Brostow[40], la formule est :

$$T_g = x_1 T_{g1} + (1 - x_1) T_{g2} + x_1(1 - x_1) \times [a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(x_1 - 1)^2 + a_3(2x_1 - 1)^3] \text{Équation 48}$$

La valeur clé de cette équation est a<sub>0</sub>, qui est liée aux paramètres utilisés pour représenter les interactions inter segmentaires et la miscibilité dans les mélanges de polymères binaires[40]. Les valeurs a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> et a<sub>3</sub> permettent



l'ajustement de la courbe avec précision. Ils peuvent être assimilés à des facteurs intervenant dans le décalage de la température lors du chauffage. Ces valeurs sont obtenues par l'ajustement de la courbe à des valeurs expérimentales. La capacité de relaxation de la chaîne est fonction des conformations de la chaîne [85].

#### 4.2.1.1. Modèles sans application d'un fit

En ce qui concerne les modèles bibliographiques pour décrire l'évolution de la température de transition vitreuse des copolymères, les équations de Fox[36] Gordon-Taylor[39], Couchman-Karasz[41,42] sur le copolymère réticulé et le linéaire, ont pu être appliquées sans passer par un fit pour un premier temps.

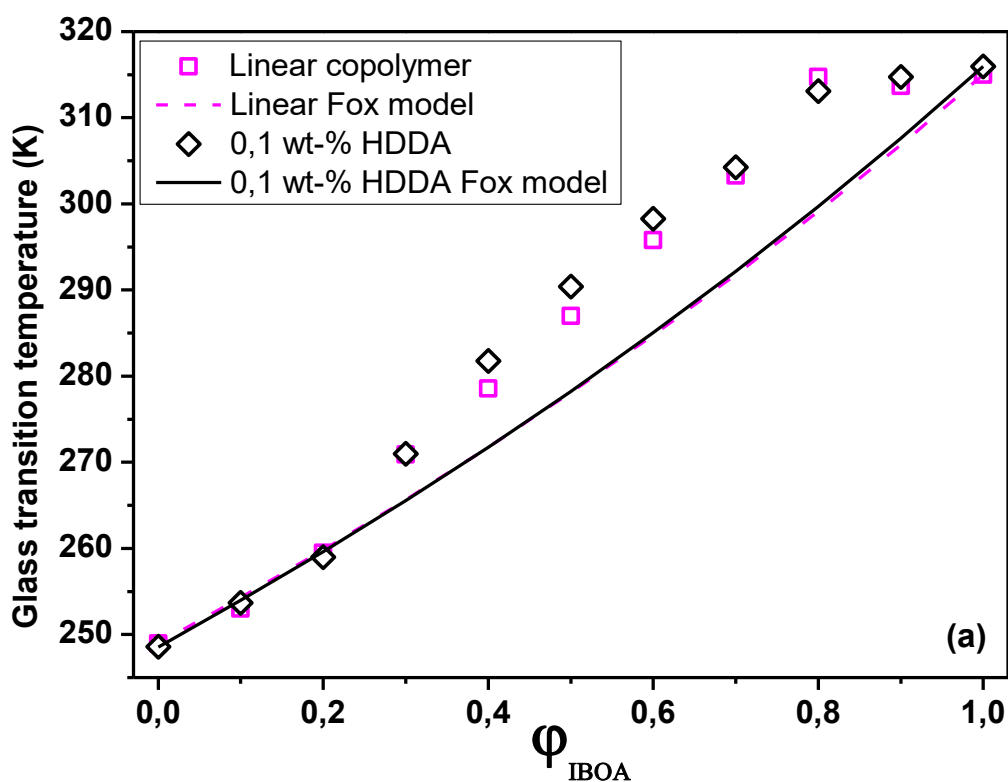


Figure 4-5: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Fox pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

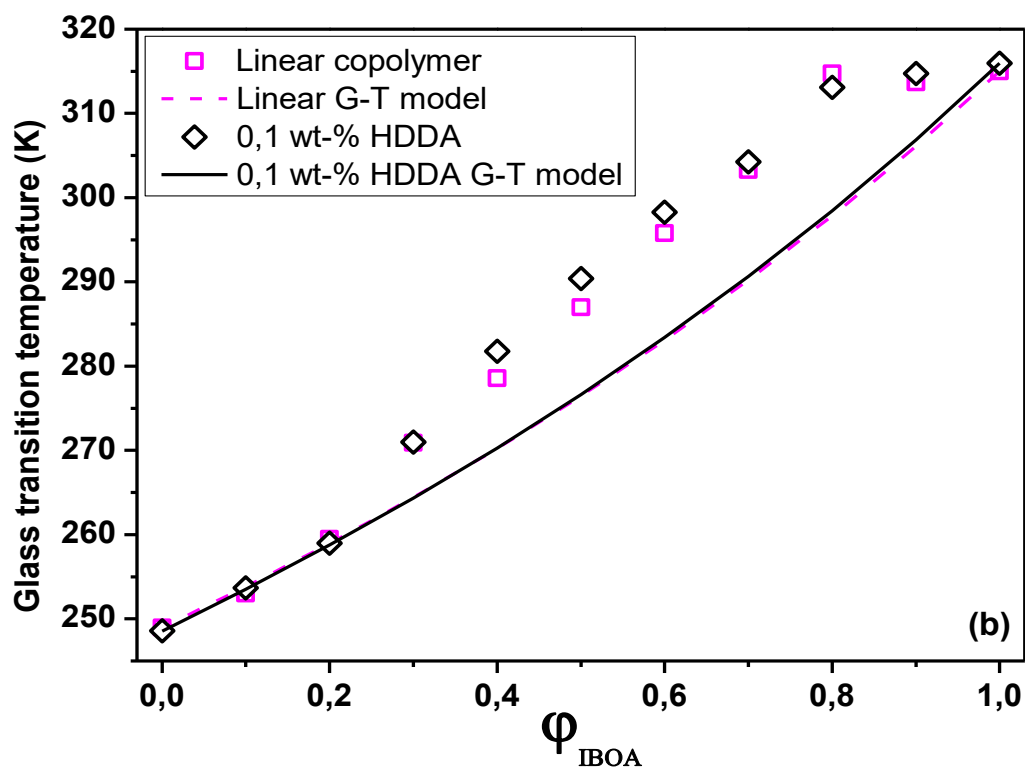


Figure 4-6: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Gordon et Taylor pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

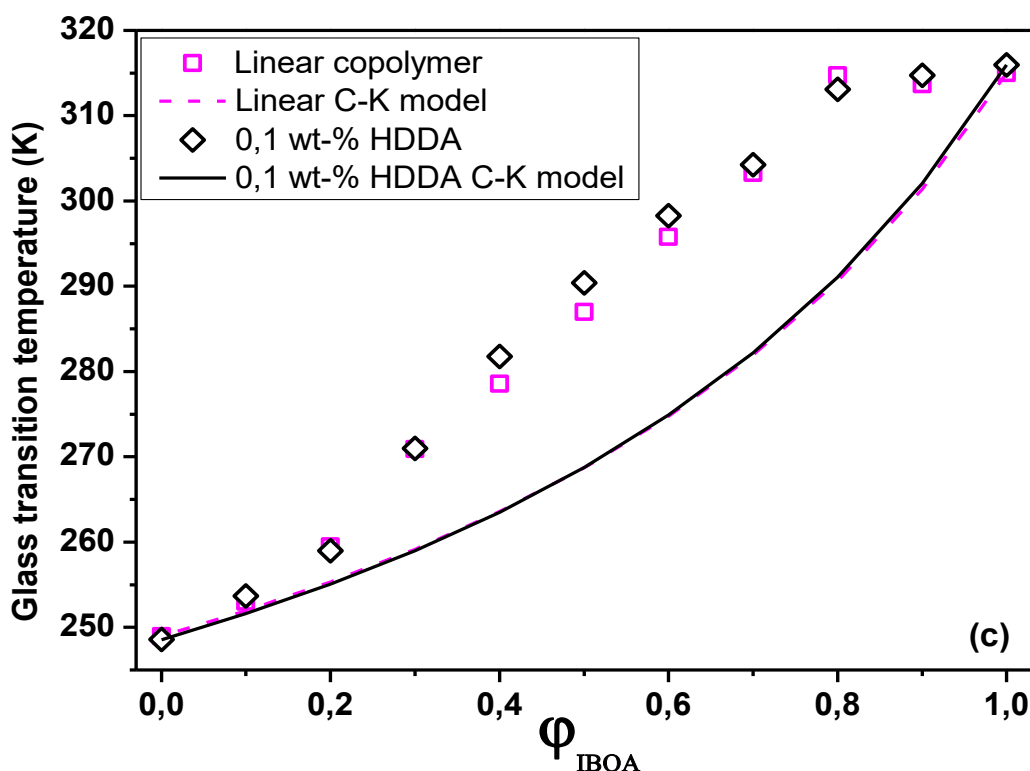


Figure 4-7: Modélisation de l'évolution de la  $T_g$  en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Couchman et Karasz pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

Sur les figures 4-5, 4-6 et 4-7 sont représentées les données expérimentales et les valeurs calculées selon les équations sans ajustement, c'est-à-dire sans inconnue, et cela pour les copolymères linéaires et réticulés.

Sur la figure 4-5, on voit bien que la simple équation de Fox ne décrit pas l'évolution de la  $T_g$  en fonction du pourcentage de l'IBOA. Cela est expliqué par la complexité du mélange IBOA, IsoBA

Pour trouver une explication à cet effet de la  $T_g$ , nous avons utilisé l'équation de Gordon et Taylor. Cette équation, basée sur la théorie du volume libre, a été proposée au début pour le mélange polymère-plastifiant. Dans la littérature, on trouve une confusion entre les auteurs concernant le paramètre  $K_{GT}$ . Certains supposent que  $K_{GT}$  est le rapport entre le volume libre des deux polymères. D'autres auteurs relient le paramètre  $K_{GT}$  aux densités des deux polymères et leurs

expansivités thermique ( $\Delta\alpha$ ). Dans ce travail, nous avons utilisé l'approche de Simha-Boyer.

Sur la figure 4-6 on voit bien que les valeurs expérimentales forment un S pour les copolymères linéaire et réticulé. Cette évolution n'a pas pu être décrite par l'équation de Gordon-Taylor sans avoir fiter le paramètre  $K_{GT}$  dans un premier temps.

De même, on voit clairement sur la figure 4-7 que le modèle de Couchman-Karasz ne décrit pas l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la concentration de l'IBOA.

#### *4.2.1.2. Modèles avec application d'un fit*

Les paramètres d'ajustement des valeurs expérimentales, applicables sur le logiciel Origin, ont été déterminés pour l'ensemble des modèles. Notamment, la procédure d'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor permet d'obtenir une modélisation plus proche des valeurs expérimentales. Un ajustement des paramètres cinétiques (fitage) aux valeurs expérimentales a aussi été appliqué pour les modèles de Kwei, Brekner, Brostow, Schneider et Couchman-Karasz. Les ajustements des courbes permettent d'obtenir les valeurs des différents paramètres. Pour chaque ajustement, les valeurs de  $T_{g1}$  et de  $T_{g2}$  ont été fixées selon les valeurs expérimentales des systèmes.

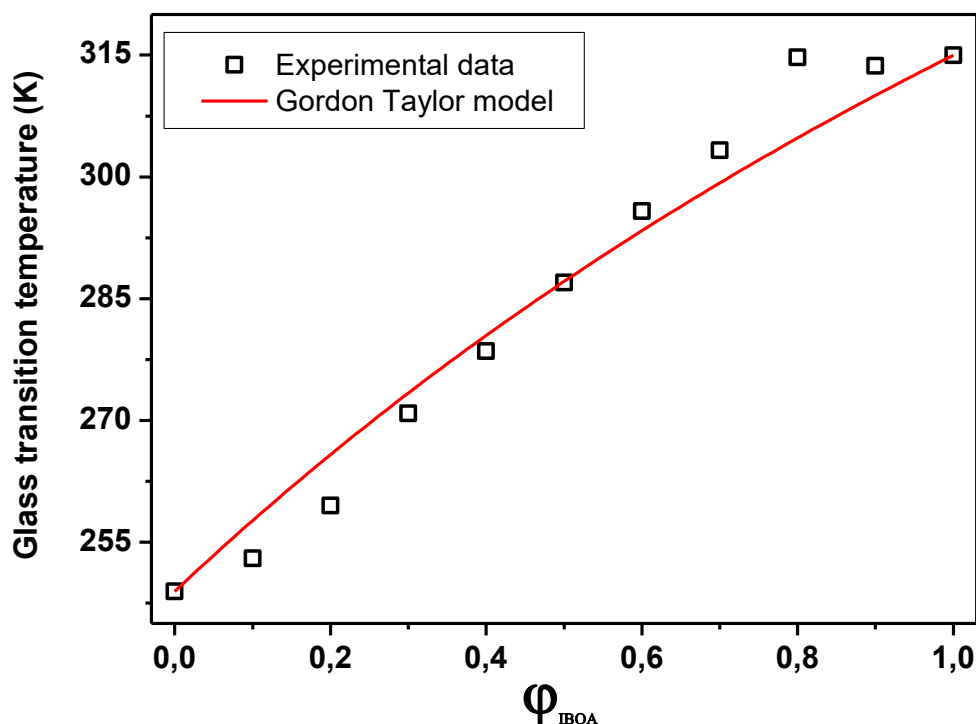


Figure 4-8:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).

	Tg1		Tg2		K		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	314,987	0	248,94	0	0,73008	0,08758	20,53007	0,96727

Tableau 7: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).

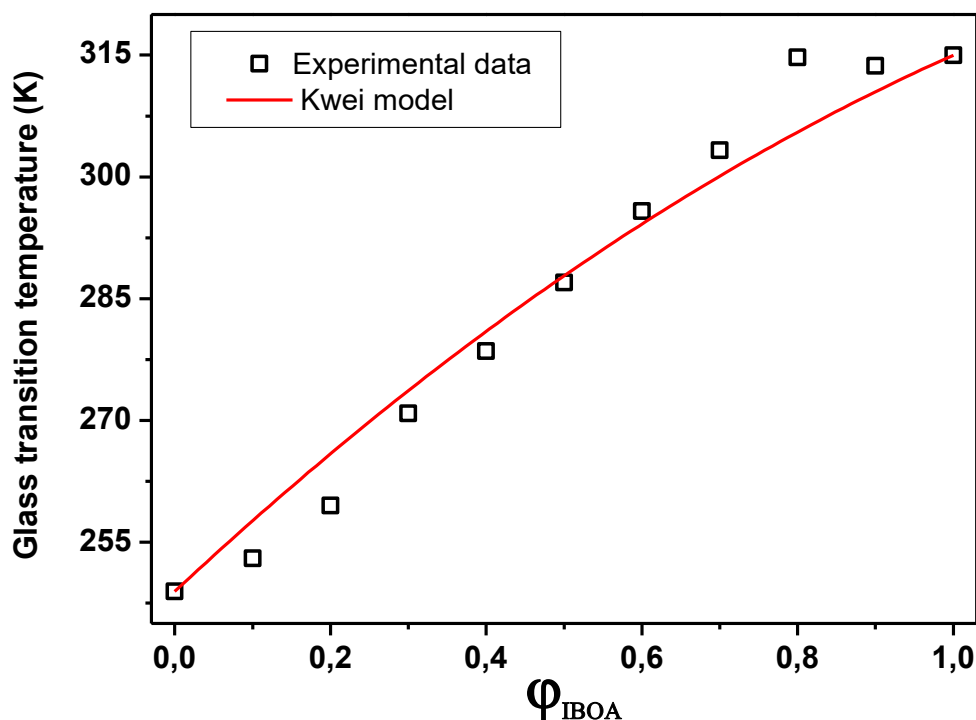


Figure 4-9:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Kwei (copolymères linéaires).

	Tg1		Tg2		K		Q		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	314,987	0	248,94	0	0,99982	136,44879	23,38641	8991,22082	20,50602	0,96731

Tableau 8: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Kwei (copolymères linéaires).

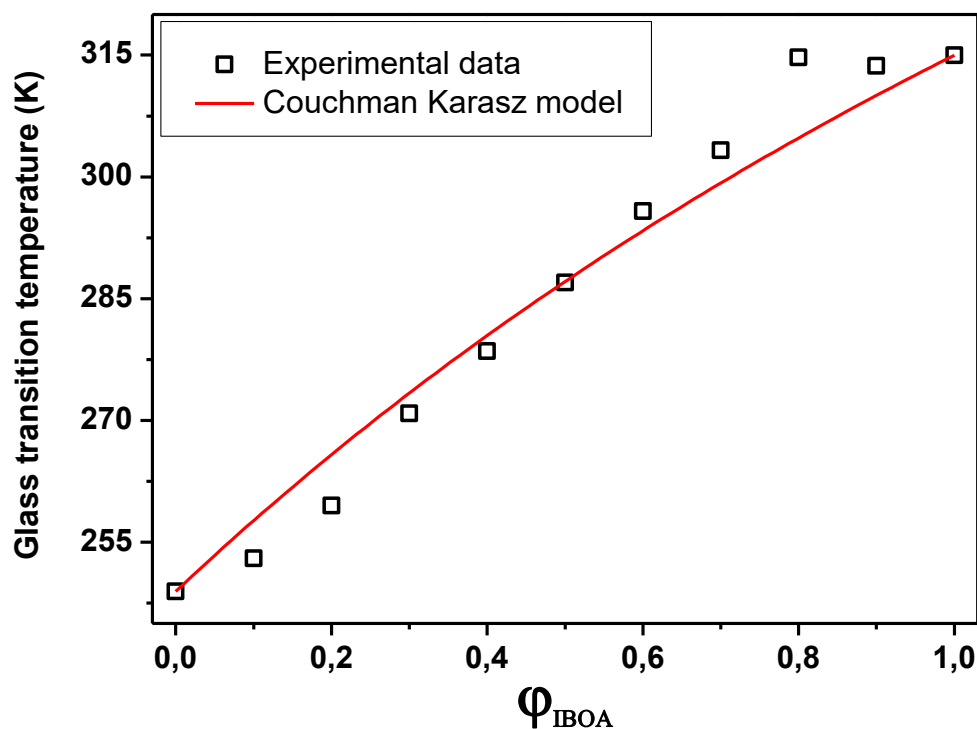


Figure 4-10:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).

	Tg1		Tg2		Cp1		Cp2		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	314,987	0	248,94	0	-2,52364E-10	1,67866E-8	-1,84308E-10	1,22624E-8	22,81118	0,96363

Tableau 9: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).

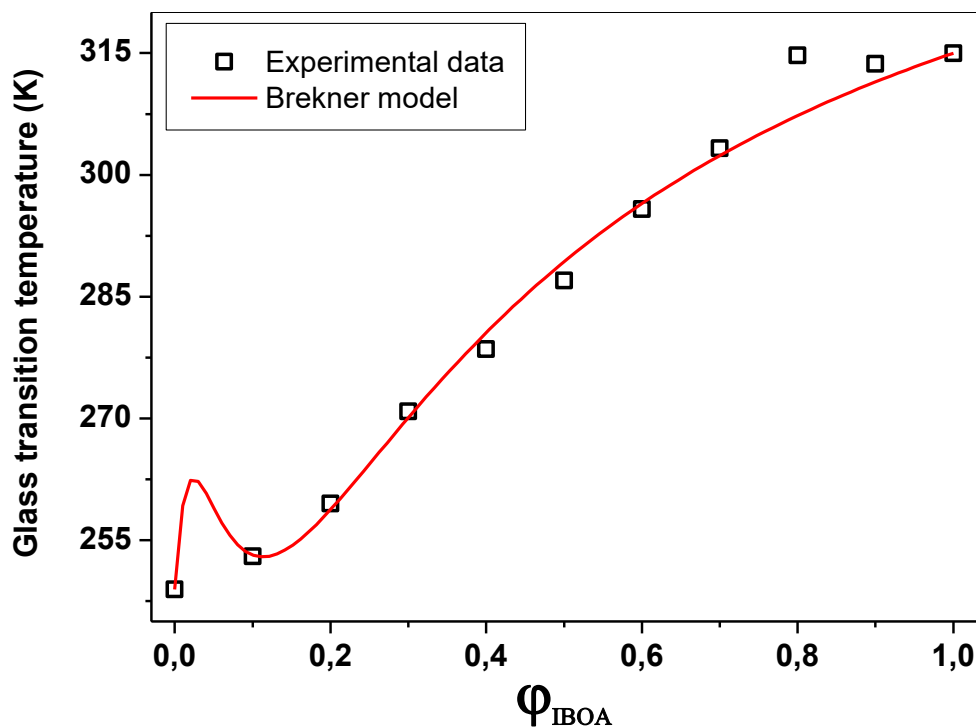


Figure 4-11:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brekner (copolymères linéaires).

	K		Tg1		Tg2		K1		K2		K3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	0,08977	0,0484	314,987	0	248,94	0	-80,13422	7,35084E8	-218,72643	7,35084E8	157,74367	7,35084E8	10,3109	0,98356

Tableau 10: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brekner (copolymères linéaires).



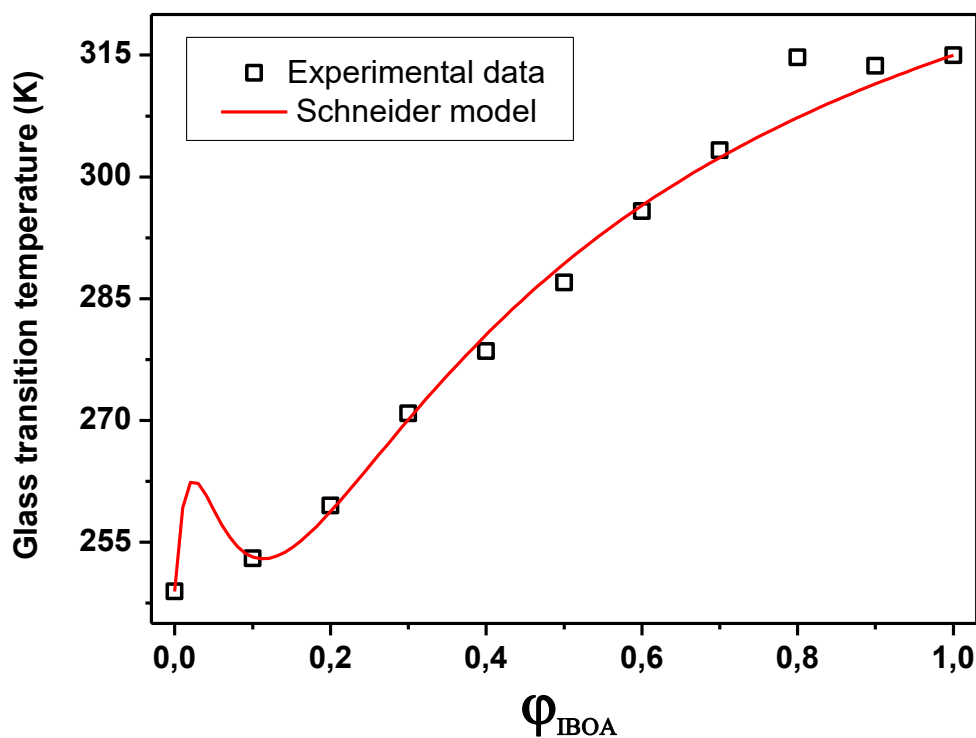


Figure 4-12:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires)

	K		K1		K2		Tg1		Tg2		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	0,08976	0,04527	4,52544	2,24869	5,70116	5,41111	314,987	0	248,94	0	9,02204	0,98562

Tableau 11:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires).

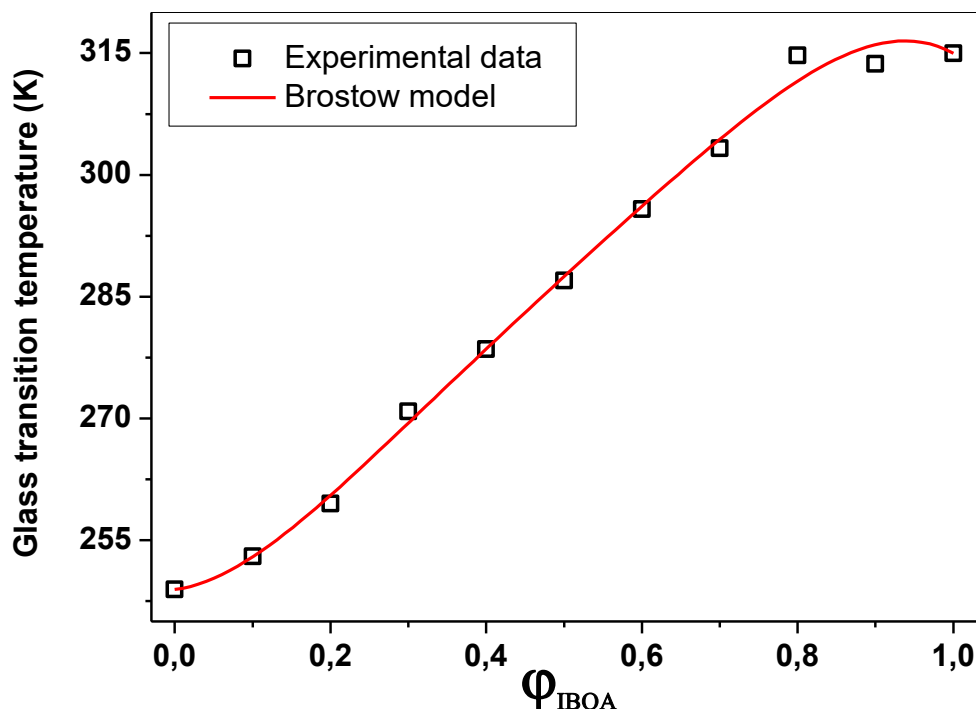


Figure 4-13:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow (copolymères linéaires).

	Tg1		Tg2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	314,987	0	248,94	0	22,03586	3,92884	43,94985	15,44459	9,48404	18,09456	42,56262	40,22874	2,92647	0,99533

Tableau 12: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (copolymères linéaires)

Les figures 4-8 à 4-13 représentent les valeurs expérimentales obtenues et les courbes d'ajustement réalisées avec chacune des équations décrites de (1) à (8). De plus, en dessous de chaque figure est représenté un tableau contenant les différentes valeurs par rapport aux résultats de l'ajustement.

En ce qui concerne les compositions linéaires, sans agent réticulant, nous pouvons voir que le meilleur ajustement est celui réalisé avec l'équation de Brostow. C'est pour cela que pour les systèmes copolymères réticulés avec 0,1 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7% massique de l'agent réticulant HDDA, ne seront présentés

essentiellement que par les résultats obtenus avec l'équation de Brostow. Il convient de préciser que l'ensemble des modèles présentés ont été décrits pour le cas des copolymères linéaires. Par la suite, ces modèles ont été appliqués à des copolymères ayant des structures de réseaux avec un nombre très faible de liaisons covalentes. De tels réseaux de copolymères, très légèrement réticulés, se rapprochent du comportement physico-chimique des copolymères linéaires. A notre connaissance, une telle approche n'a pas encore été considérée dans la littérature.

Il est à noter que le R2 se rapproche de 1 pour le modèle de Brostow.

#### 4.2.1.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique HDDA

Concernant les copolymères contenant 0,1% massique HDDA, les valeurs obtenues lors de l'application des modèles sont  $T_{g1}= 248,56\text{Kelvin}$  ;  $T_{g2}= 315,95\text{Kelvin}$  ;  $K_{GT}= 0,7101$  ;  $\Delta C_{p1}=0,467 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$  et  $\Delta C_{p2}=0,192 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$ . L'application des modèles de Fox, linéaire, Gordon-Taylor et Couchman-Karasz sans inconnu non pas été présentées.

Le fit de l'équation de Brostow pour les copolymères réticulés avec 0,1%HDDA est représenté sur la figure 4-14

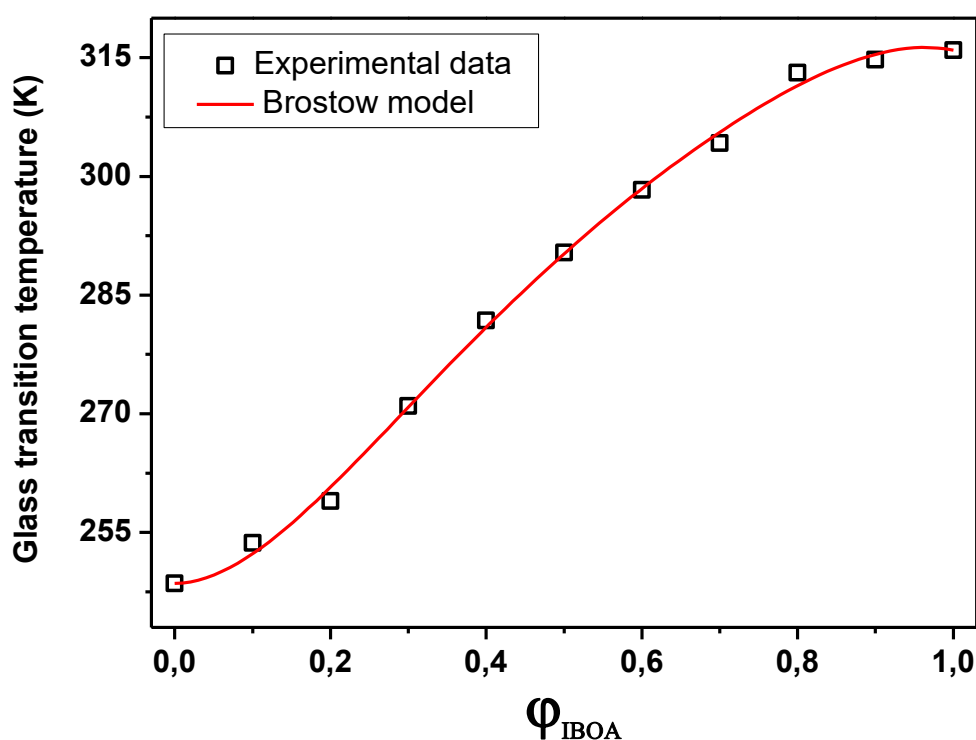


Figure 4-14:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	Tg1		Tg2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	315,95	0	248,56	0	31,84257	2,81835	40,61062	11,07917	-21,90843	12,98013	36,39109	28,85807	1,50593	0,99764

Tableau 13: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,1% massique HDDA).

4.2.1.4. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA

Dans le cas des copolymères réticulés contenant 0,3% massique en HDDA, les valeurs obtenues, lors de l'application des modèles sont  $T_{g1} = 248,22$  Kelvin ;  $T_{g2} = 318,45$  Kelvin ;  $K_{GT} = 0,7036$  ;  $\Delta C_{p1} = 0,413$  J/Kg/°C et  $\Delta C_{p2} = 0,203$  J/Kg/°C.

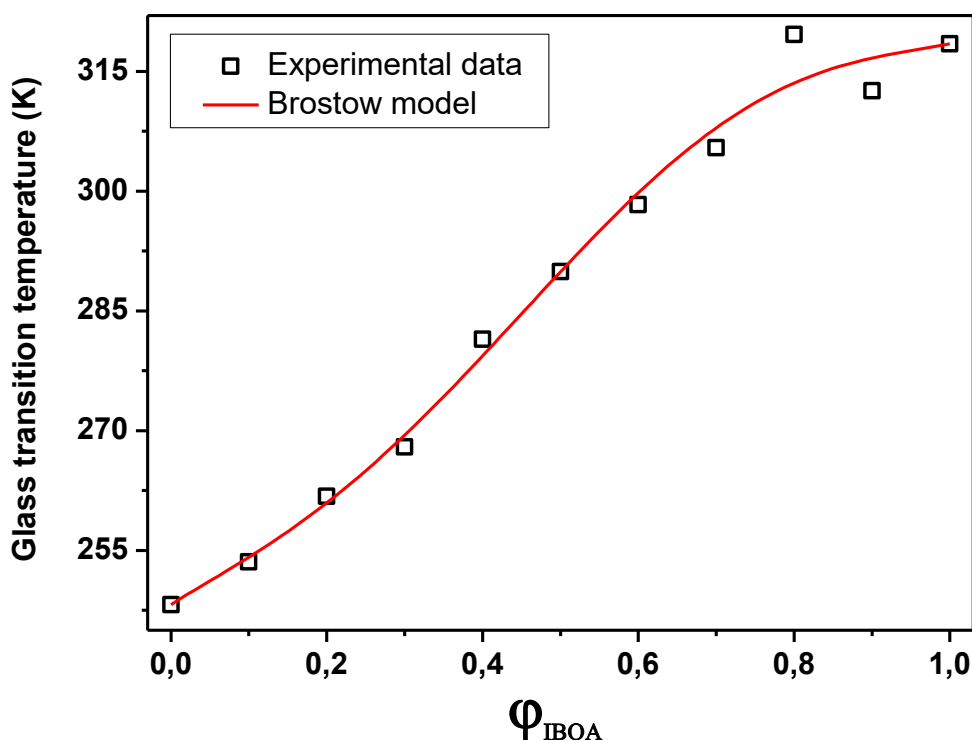


Figure 4-15:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	Tg1		Tg2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	318,45	0	248,22	0	26,21182	7,23033	67,9127	28,42303	-4,89585	33,29985	-37,50481	74,03389	9,91133	0,9855

Tableau 14: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,3% massique HDDA).

4.2.1.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA0, 5% massique HDDA

Dans le cas des systèmes contenant 0,5% massique en HDDA, les valeurs obtenues lors de l'application des modèles, sont  $T_{g1} = 249,18K$ ;  $T_{g2} = 322,06K$ ;  $K_{GT} = 0,6984$  ;  $\Delta C_{p1} = 0,415 J/Kg/^{\circ}C$  et  $\Delta C_{p2} = 0,167 J/Kg/^{\circ}C$ . Les résultats obtenus des modèles de Fox, Gordon-Taylor, Kwei, Couchman-Karasz et linéaire ont été tracés grâce à ces valeurs.

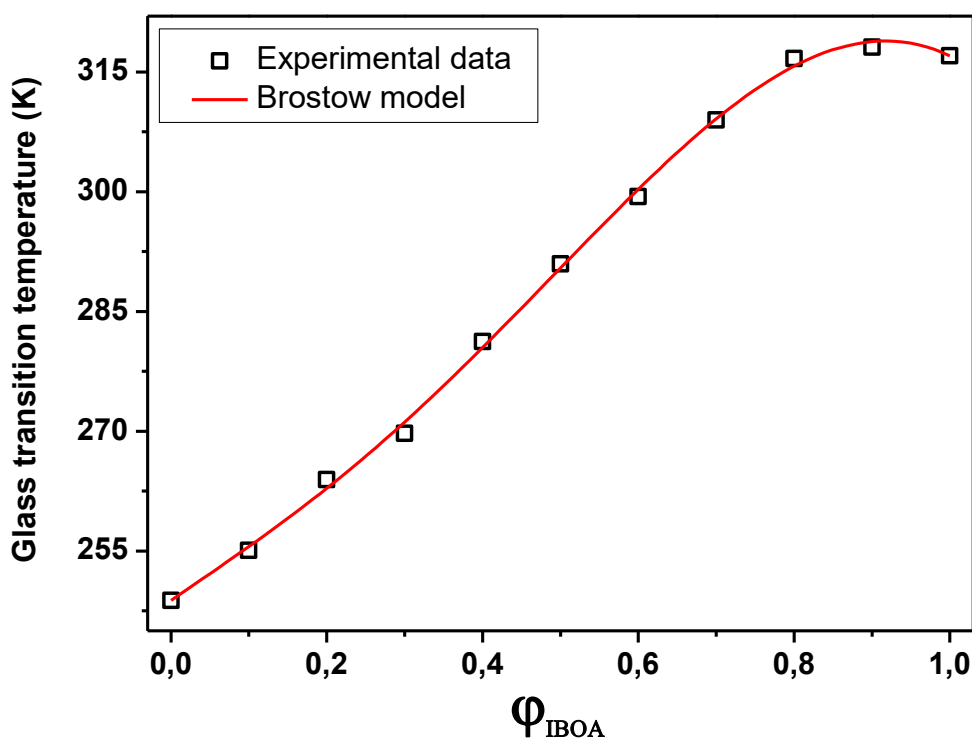


Figure 4-16: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	Tg1		Tg2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	317,04	0	248,8	0	30,05935	2,22011	64,74614	8,72742	27,0627	10,22487	-7,22654	22,73245	0,93447	0,99861

Tableau 15: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,5% massique HDDA).

4.2.1.6. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA

Concernant les copolymères contenant 0,7% massique HDDA, les valeurs obtenues lors de l'application des modèles sont  $T_{g1}= 248,82K$ ;  $T_{g2}= 317,04K$ ;  $K_{GT}= 0,7084 J/Kg/°C$ ;  $\Delta C_{p1}=0,407 J/Kg/°C$  et  $\Delta C_{p2}=0,181 J/Kg/°C$ . Dans le cas copolymères à 0,7% massique en HDDA, les résultats de l'application des modèles de Fox, Gordon-Taylor, Kwei, Couchman-Karasz et linéaire ne sont pas présentés ici.

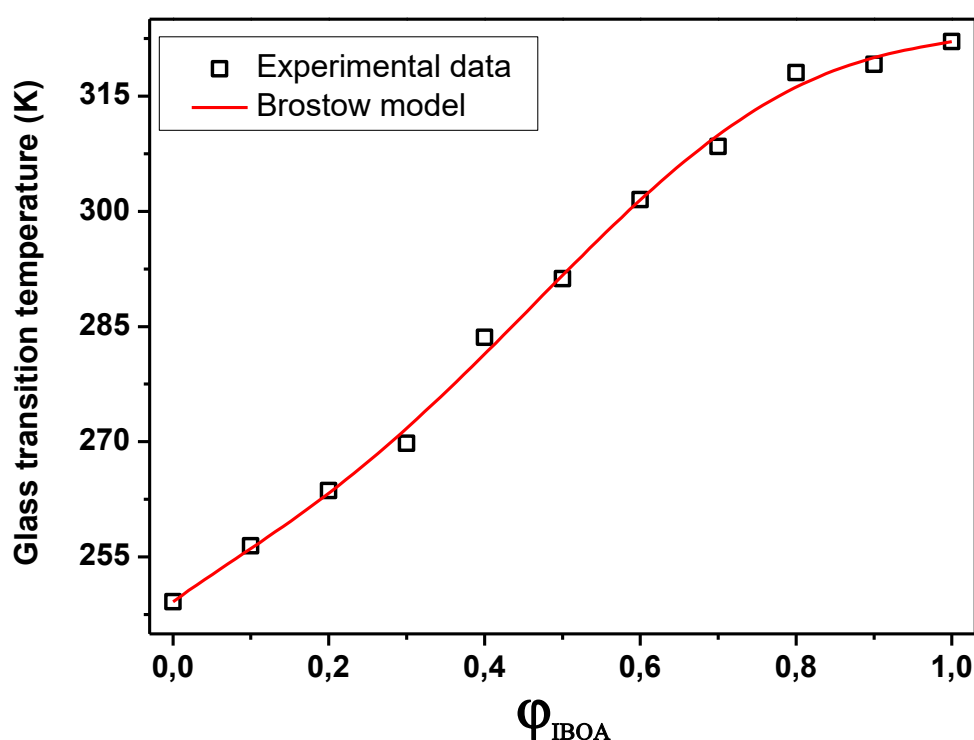


Figure 4-17:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	Tg1		Tg2		A0		A1		A2		A3		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	322,06	0	249,18	0	24,07883	3,40467	58,48278	13,38404	4,5881	15,68047	-30,85884	34,86161	2,19769	0,99689

Tableau 16: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,7% massique en HDDA).

#### 4.2.2. Investigation de la capacité calorifique

La capacité calorifique d'un système est la quantité de chaleur à fournir à ce dernier pour élever sa température de 1°C. C'est la capacité d'un matériau à absorber la chaleur de l'environnement extérieur. Elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour produire une augmentation de température unitaire. Une valeur élevée de la capacité calorifique signifie une bonne absorption de chaleur par le matériau[86].

La température de transition vitreuse des copolymères peut être observée par la technique de la DSC en tant qu'accroissement progressif de la capacité thermique de l'échantillon pendant le chauffage. Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats, nous avons relevé les valeurs de la capacité calorifique pour chaque système polymérique. Ayant des valeurs similaires pour les trois essais, une moyenne a été calculée pour pouvoir analyser plus facilement les résultats. La marge d'erreur a été évaluée à environ +/- 0,03 J/g/°C, ce qui montre une bonne reproductibilité, notamment par le fait que les analyses soient réalisées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire le même manipulateur, milieu, matériel, méthode et matériaux.

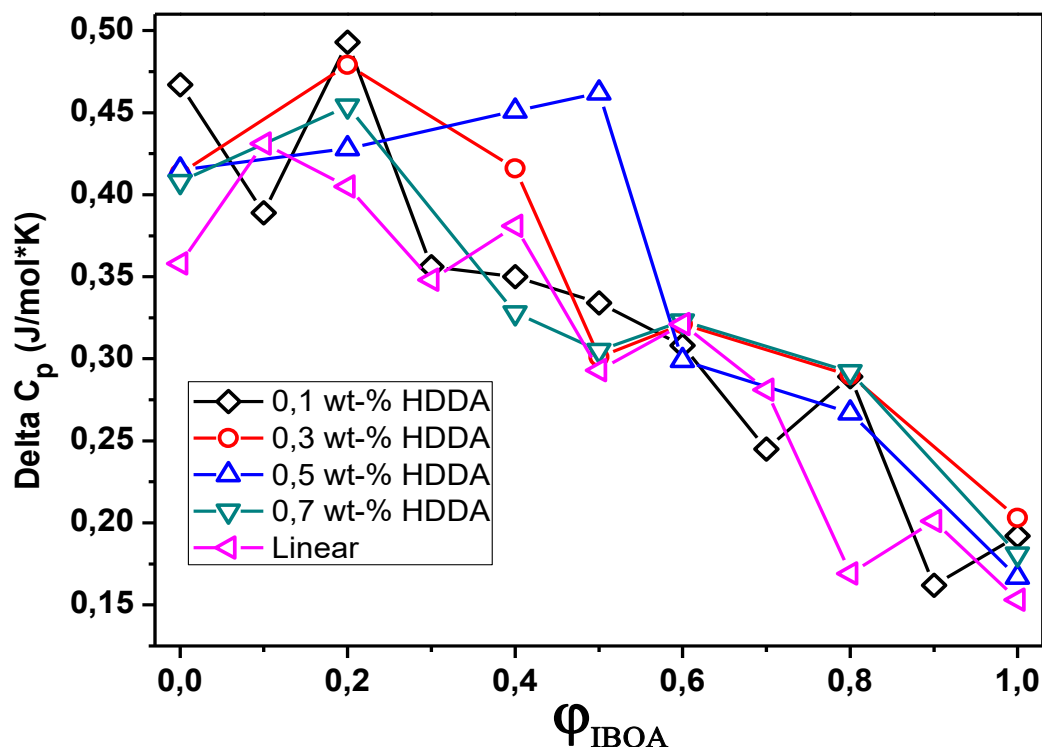


Figure 4-18: Variation de la capacité calorifique en fonction de la composition des copolymères

Sur la figure 4-18, nous pouvons observer l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la composition des copolymères, que ce soit pour les réseaux de copolymères que pour les systèmes linéaires.

#### 4.3. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques permettent de déterminer les températures de dégradation des composés. Grâce aux données obtenues, nous avons relevé les pertes de masse correspondantes à 5%, 50% et 80%.



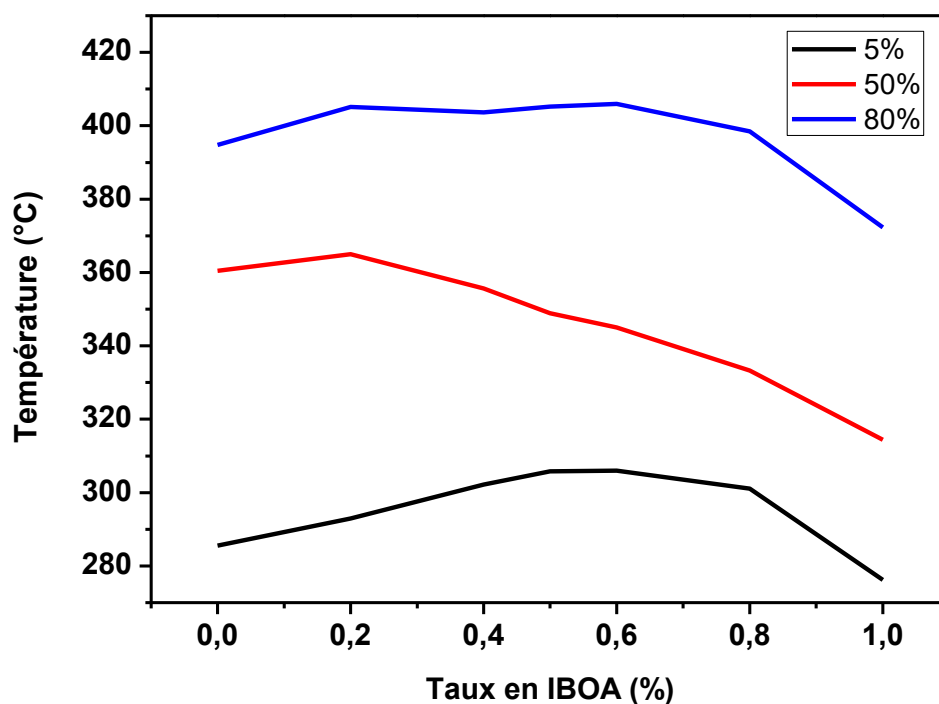


Figure 4-19:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,1% massique en HDDA

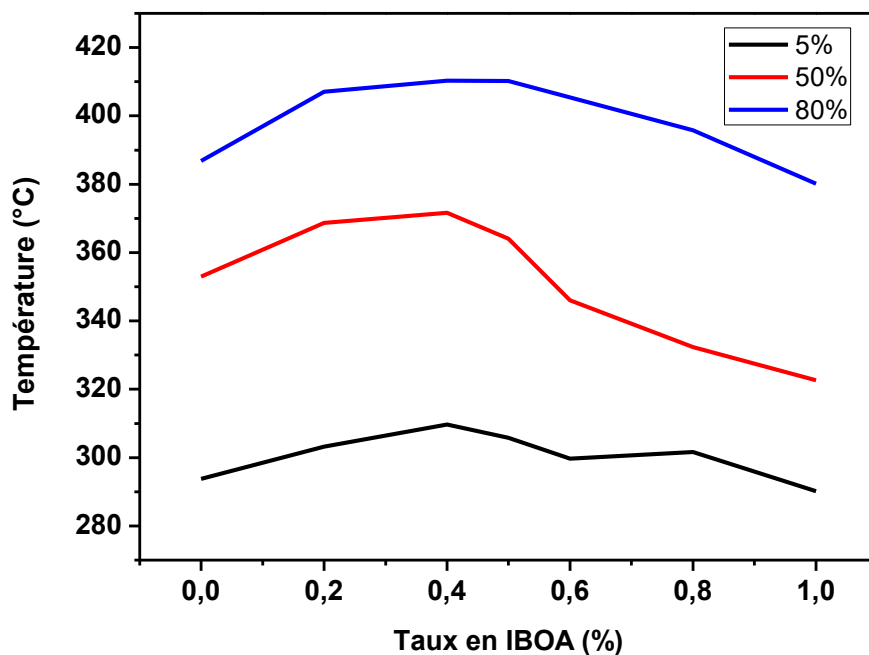


Figure 4-20:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,3% massique en HDDA.

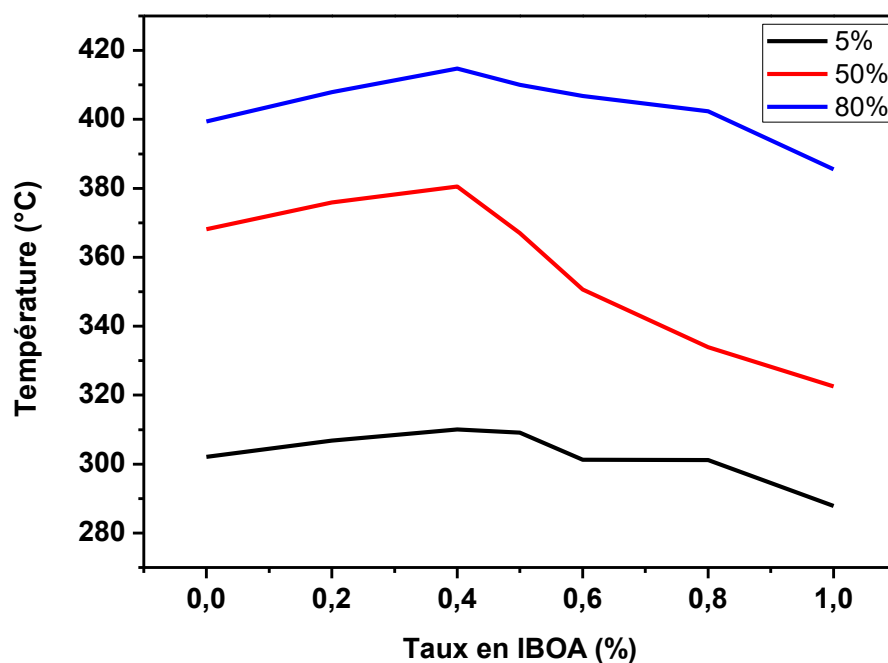


Figure 4-21:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,5% massique en HDDA

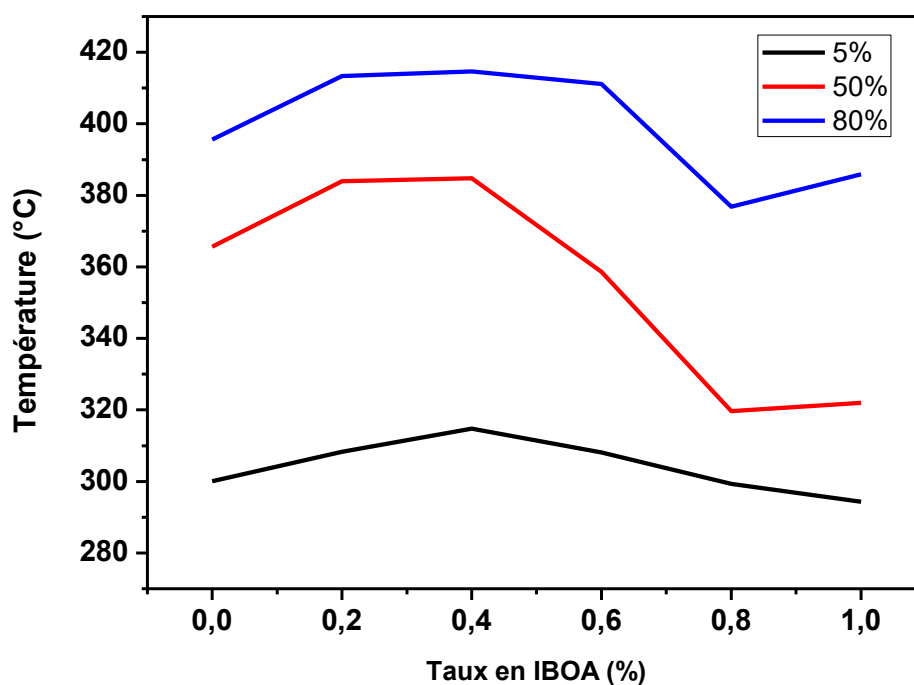


Figure 4-22:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,7% massique en HDDA.

Les figures 4-19 à 4-22 illustrent l'évolution des températures de dégradation correspondant aux pertes de masse en fonction de la composition en IBOA. Chacune de ces figures est la représentation des résultats d'une teneur spécifique en HDDA.

Les figures 4-23 et 4-24 représentent le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse par rapport à la température en fonction de la température, pour les différentes formulations du copolymère (IBOA-co-IsoBA) réticulés à 0,5% HDDA. Selon les échantillons étudiés, nous pouvons observer un phénomène intéressant (double dégradation), qui sera discuté en détail dans la partie résultats.

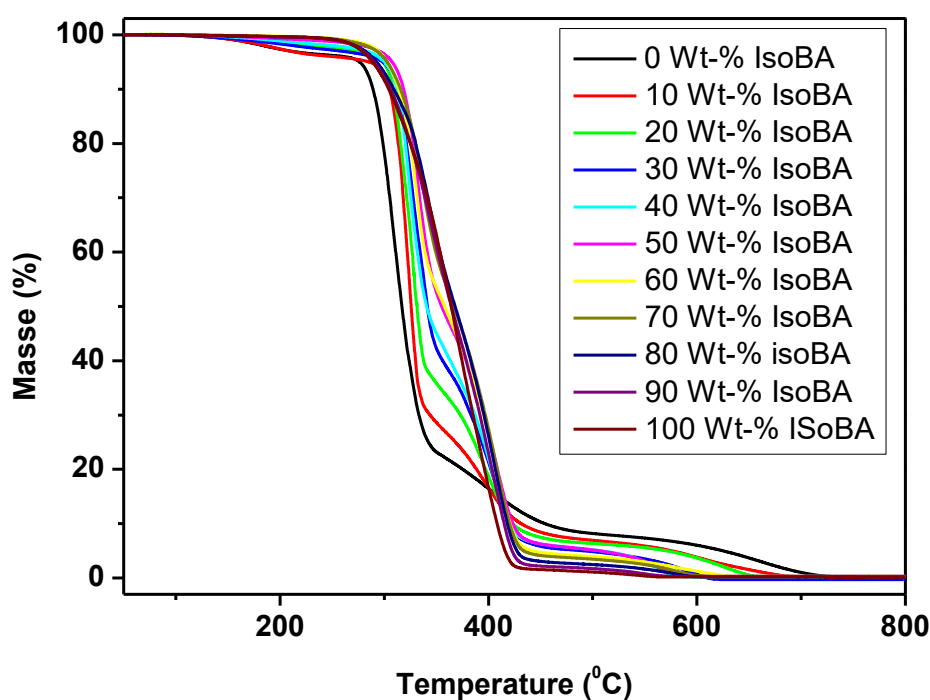


Figure 4-23: Thermogramme de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température

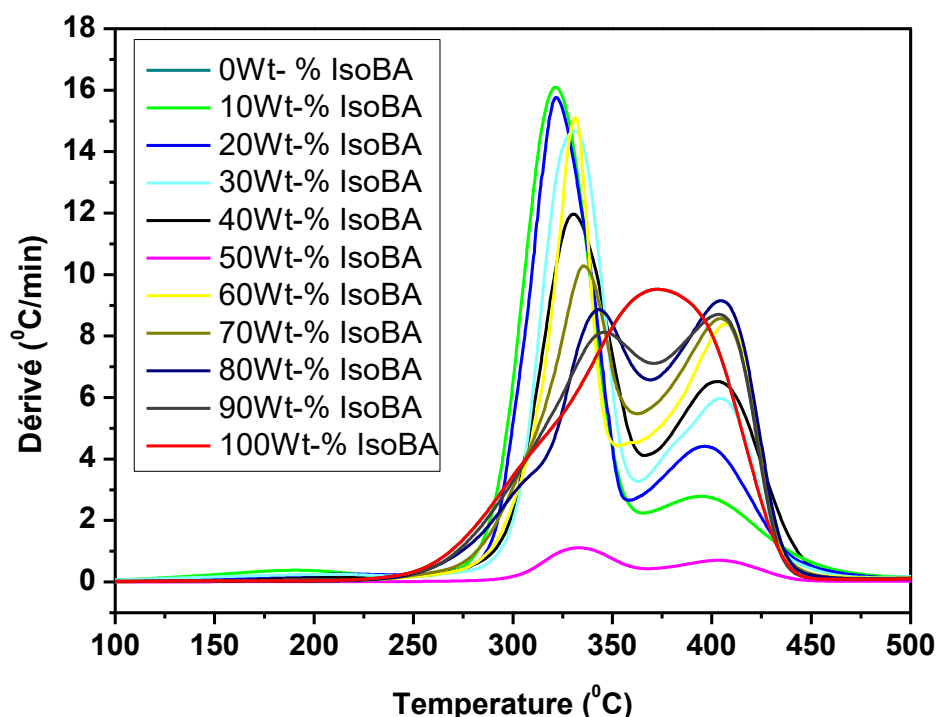


Figure 4-24: Dérivée de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température

## 5. Discussion

### 5.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle

#### 5.1.1. Résultats expérimentaux

Après avoir étudié les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que lorsque la quantité d'Isobornyl acrylate (IBOA) augmente dans le copolymère, la température de transition vitreuse augmente également, comme le montre la figure 4-2. Inversement, lorsque la quantité en Isobutyl acrylate (IsoBA) contenue dans le copolymère augmente, la  $T_g$  diminue. Ainsi, nous pouvons faire varier la teneur des composants afin d'obtenir une  $T_g$  adaptée pour des applications spécifiques. De plus, les valeurs obtenues pour les copolymères linéaires semblent être similaires aux réseaux de copolymères contenant jusqu'à 0,7% massique d'HDDA.

L'apparition d'une ou de plusieurs transitions vitreuses permet d'en déduire si le système est miscible, semi-miscible ou non miscible. Dans le cas d'une seule

région de transition vitreuse (la  $T_g$  moyenne du copolymère) pour tout l'ensemble des compositions, alors il y a miscibilité. C'est est une représentation simplifiée, car en réalité un certain nombre de mélanges de polymères miscibles, notamment les composants présentant une forte différence de la  $T_g$  et de faibles interactions intermoléculaires montrent une forte asymétrie. Les copolymères non miscibles montrent généralement deux valeurs de la  $T_g$  pour les composants purs respectifs qui sont indépendants de la composition. Dans notre cas, on trouve une seule  $T_g$  pour toutes les compositions, ainsi on peut en déduire que les monomères sont totalement miscibles entre eux et forment un réseau homogène de copolymères, notamment grâce à l'agent de réticulation.

Pour les copolymères linéaires, les valeurs de la  $T_g$  sont représentées sur la figure 4-3. On retrouve  $24,2^\circ\text{C}$  pour 100% massique en IsoBA,  $13,8^\circ\text{C}$  pour 50% massique en IBOA-50% massique en IsoBA et  $41,8^\circ\text{C}$  pour 100% massique en IBOA. Ensuite, sur la figure 4-4, nous pouvons constater que pour les compositions à 0, 5% massique en HDDA, l'isobutyl acrylate présente une température de transition vitreuse de  $24,6^\circ\text{C}$ , soit 248,6 K, et celle de l'isobornyl acrylate est de  $42,8^\circ\text{C}$ , soit 316K. Pour le copolymère contenant 50% massique d'IBOA et 50% massique d'IsoBA, la  $T_g$  est de  $17,4^\circ\text{C}$ . Pour les autres copolymères en réseaux, nous pouvons voir les différentes valeurs de la  $T_g$  en fonction du taux d'IsoBA et d'IBOA.

Il est intéressant de montrer ici, notamment sur la figure 4-2, que les copolymères réticulés présentent des valeurs expérimentales similaires à celles des copolymères linéaires. Nous pouvons dire qu'en présence de faibles quantités d'agent réticulant, inférieure à 1%, les copolymères en réseaux présentent des  $T_g$  similaires aux systèmes linéaires. Ainsi, les valeurs de la  $T_g$  sont assez similaires pour les pastilles contenant 0,1 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7% d'HDDA.

## 5.1.2. Applications des modèles – Optimisation

### 5.1.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA

Concernant les modèles bibliographiques pour décrire l'évolution de la température de transition vitreuse des copolymères, les équations de Fox, Gordon-Taylor, Couchman-Karasz, ont pu être appliquées sans passer par un fitage, car ces modèles ne contiennent pas de paramètres à ajuster. Sur les figures 4-5, 4-6 et 4-7,

les tendances des courbes sont convexes alors que les valeurs expérimentales donnent une courbe plutôt concave. Les valeurs des  $T_g$  obtenues par calcul, en appliquant les relations (1), (3) et (5), sont assez éloignées des valeurs expérimentales.

Pour approfondir nos analyses, des ajustements de courbes ont été réalisés en appliquant notamment des équations avec des inconnues, comme celles de Kwei, Brekner, Schneider et Brostow. En outre, afin d'obtenir des valeurs de  $K$  plus précises, les courbes ont été ajustées selon les modèles décrits précédemment, c'est-à-dire ceux de Fox, Gordon-Taylor, Couchman-Karasz.

Le paramètre  $K_{GT}$ , pour l'équation de Gordon-Taylor[12] donne une valeur de 0,7134 sans ajustement. Lorsqu'on applique un ajustement de la courbe,  $K_{GT}$  vaut 0,73008 (voir tableau 1). Ces deux valeurs sont assez proches. De plus, lors de l'ajustement, la courbe se rapproche des valeurs expérimentales. La forme de la courbe prend une allure similaire à celles des valeurs expérimentales (figure 4-8).

Avec l'équation de Kwei, qui introduit le paramètre  $q$ , la courbe ajustée est également proche des valeurs expérimentales, ceci est montré sur la figure 4-9. Dans ce cas, le paramètre  $q$  vaut 23,37 et  $K = 0,9996$ , valeurs relevées du tableau 2. La valeur de  $K$  est modifiée par rapport à celle de l'équation de Gordon-Taylor pour le fit. Or, dans la littérature, il est noté que  $K$  prend la même valeur pour les deux équations. Cependant, avec l'ajustement, les valeurs des paramètres sont plus précises.

Dans le cas du modèle de Couchman-Karasz, les valeurs de  $\Delta C_p$  varient, avec l'ajustement  $\Delta C_{p1}$  passe de 0,358 à  $-2,5 \cdot 10^{-10}$  et  $\Delta C_{p2}$  passe de 0,153 à  $-1,8 \cdot 10^{-8}$ ; nous observons donc une grande différence entre ces valeurs. Ceci implique que le fit donne une courbe plus proche des valeurs expérimentales, comme nous pouvons le voir sur la figure 4-10. Les valeurs sont respectivement données dans le tableau 3.

Ensuite, pour l'équation de Brekner-Schneider-Cantow, les valeurs obtenues pour ces paramètres sont :  $K = 0,0897$ ,  $K_1 = -80,13$ ,  $K_2 = -218,73$  et  $K_3 = 156,74$  (voir tableau 4). Pour ce modèle, il existe la présence d'un pic entre les deux premiers points, c'est-à-dire entre les copolymères 100% massique en IsoBA et 10%

massique en IBOA-90% massique en IBOA, et cela ne permet pas un fit appréciable. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 4-11.

Il en est de même, lors de l'ajustement de la courbe avec l'équation de Schneider, il existe un pi centre lors des deux premières valeurs (figure 4-12). Dans ce cas, K vaut 0,0898,  $K_1$  vaut 4,525 et  $K_2$  vaut 5,70, valeurs relevées du tableau 5.

Enfin, lorsqu'on applique l'équation de Brostow, la courbe théorique est très proche des valeurs expérimentales (figure 4-13), elle suit les points sous forme d'un S. Il s'agit du meilleur fit que nous avons pu obtenir en le comparant avec les autres. Dans ce cas, il y a des paramètres qui sont ajustés ;  $A_0$  vaut 22,036,  $A_1$  est égal à 43,95,  $A_2$  prend la valeur de 9,48 et  $A_3$  vaut 42,56. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 6.

Les valeurs de la Tg que nous avons obtenue par les diverses équations, de façon manuelle (par calcul grâce aux formules) et par le logiciel Origin, permettent de conclure que les ajustements des courbes par le logiciel donnent de meilleurs résultats. Notamment, le fit réalisé avec l'équation de Brostow permet d'obtenir un bon ajustement. Nous avons sélectionné ce modèle pour la suite de nos analyses.

#### **5.1.2.2. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique en HDDA**

Les résultats des copolymères réticulés contenant 0,1% massique en HDDA sont représentés sur la figure 4-14 et le tableau 7, lors de l'application de l'équation de Brostow. Les valeurs obtenues pour cet ajustement sont :  $A_0= 31,84$ ;  $A_1= 40,61$ ;  $A_2= -21,91$  et  $A_3= 36,39$ .

#### **5.1.2.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA0, 3% massique HDDA**

Dans le cas des copolymères contenant 0,3% massique en HDDA, le fitage réalisé avec le modèle de Brostow donne des valeurs de  $A_0= 26,81$ ;  $A_1= 55,84$ ;  $A_2= -36,11$  et  $A_3= -49,99$ , valeurs relevées du tableau 8. En outre, l'allure de la courbe représentée sur la figure 4-15, montre une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique.

#### 5.1.2.4. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA0, 5% massique en HDDA

Les échantillons contenant 0,5% massique HDDA ont également été analysés de la même façon. L'ajustement avec l'équation de Brostow donne les valeurs suivantes :  $A_0= 30,06$ ;  $A_1= 64,75$ ;  $A_2=27,06$  et  $A_3= -7,23$ , les valeurs proviennent du tableau 9.

#### 5.1.2.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA0, 7% massique en HDDA

Les réseaux de copolymères à 0,7% massique en HDDA, décrites par l'équation de Brostow, montrent les paramètres suivants :  $A_0$  vaut 24,08;  $A_1$  est égale à 58,48;  $A_2$  est de 4,59 et  $A_3$  vaut -30,86. La courbe de cette équation est illustrée sur la figure 4-17 et les valeurs sont dans le tableau 10.

Après avoir relevé les différentes valeurs des paramètres, essentiellement pour le modèle de Brostow, nous pouvons constater que les valeurs de  $A_0$  et de  $A_1$  sont assez proches pour tous les copolymères (linéaires et réseaux), cependant  $A_2$  et  $A_3$  varient fortement. Les valeurs des paramètres permettent un ajustement le plus proche des valeurs expérimentales, c'est pour cela que certains paramètres vont prendre des valeurs différentes selon la composition, puisque nous avons quelques variations dans les températures de transition vitreuse. En ce qui concerne les copolymères linéaires, les valeurs expérimentales sont proches de celles des copolymères en réseaux. Cela représente un élément clé de cette étude, nous pouvons remarquer qu'il existe des similitudes entre les réseaux et les linéaires lorsqu'on compare la courbe dans la figure 4-2.

#### 5.1.3. Investigation de la capacité calorifique

La capacité calorifique spécifique augmente avec l'élévation de la température, et il a été démontré qu'elle se situe au point correspondant à la température de transition vitreuse. Lorsque les polymères sont chauffés, la chaleur absorbée est modifiée en raison du mouvement moléculaire dans le copolymère. Sur la figure 4-18, nous pouvons observer que la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  diminue lorsque la quantité d'IBOA augmente.



Dans le cas des copolymères avec 0,1% massique en HDDA, la capacité calorifique est de 0,467 J/Kg/°C pour 100% d'IsoBA, de 0,334 J/Kg/°C pour 50% d'IBOA-50%IsoBA et de 0,192 J/Kg/°C pour 100% d'IBOA.

Les réseaux avec 0,3% massique en HDDA présentent des variations de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  de 0,413 J/Kg/°C pour 100%IsoBA ; 0,301 J/Kg/°C pour 50%IBOA-50%IsoBA et 0,203 J/Kg/°C pour 100%IBOA.

Ensuite, pour les systèmes à 0,5% massique en HDDA, nous avons obtenu 0,415 J/Kg/°C pour 100%IsoBA ; 0,462 J/Kg/°C pour 50%IBOA-50%IsoBA et 0,167 J/Kg/°C pour 100%IBOA.

Enfin, pour les copolymères à 0,7% massique en HDDA on trouve 0,408 J/Kg/°C pour 100%IsoBA ; 0,305 J/Kg/°C pour 50%IBOA-50%IsoBA et 0,181 J/Kg/°C pour 100%IBOA.

Par ailleurs, les copolymères linéaires ont été également analysés de la même façon, et les valeurs obtenues sont : 0,358 J/Kg/°C pour 100%IsoBA ; 0,293 J/Kg/°C pour 50%IBOA-50%IsoBA et 0,153 J/Kg/°C pour 100%IBOA.

De façon générale, les valeurs de la capacité calorifique diminuent lorsque la concentration en IBOA tend à augmenter, cela signifie que le matériau perd sa capacité à intégrer de la chaleur. Nous pouvons effectuer une corrélation avec l'augmentation de la température de transition et la diminution du taux d'IBOA. Comme la valeur de la  $T_g$  augmente, il est normal que le matériau ait besoin de plus d'énergie pour emmagasiner de la chaleur qui lui est fourni, donc le passage à l'état caoutchoutique demandera plus d'apport de chaleur.

## 5.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique mesure la quantité et la vitesse de changement de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée. Les mesures sont principalement utilisées pour déterminer les stabilités thermiques et/ou oxydative des matériaux, ainsi que leurs propriétés de composition. La technique peut analyser les matériaux qui présentent soit une perte de masse, soit un gain dû à la décomposition, soit à

l'oxydation ou à la perte de substances volatiles. Cette analyse n'a été réalisée que sur les copolymères sous forme de réseaux.

De façon générale, lorsque la température augmente, on observe une perte de masse de plus en plus importante (figures 4-19 à 4-22). L'évolution de la température engendre une dégradation du matériau. La perte de masse de 5% se fait toujours entre 290 et 310°C, celle de 50% fluctue entre 380 et 320°C et celle de 80% varie entre 380 et 420°C. De plus, les températures de dégradation pour les différentes pertes de masse ont tendance à diminuer lorsque la quantité en IBOA augmente.

D'après le thermogramme de perte de masse, présenté sur la figure 4-23, on observe clairement que la dégradation du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0,5% en HDDA est influencée par la quantité de l'IsoBA dans le mélange. Les mélanges contenant une grande quantité d'IsoBA se dégradent pour des températures plus élevées. On peut observer aussi sur le thermogramme du dérivé, montré sur la figure 4-24, que la dégradation du poly (IsoBA) a eu lieu entre 350 et 400°C. Celle du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) et du poly(IBOA) est plus complexe et s'effectue en deux étapes. La première perte de masse, entre 285°C et 350°C, est attribuée au clivage des groupes latéraux des segments poly(IBOA) et poly(IsoBA), suivi de réactions de décompression, entraînant la décomposition thermique du cycle isobornyle du monomère IBOA[72]. La seconde étape, entre 375 à 500°C, est liée à la décomposition du squelette polymérique réticulé[5, 87]. Cette dégradation en deux étapes a déjà été observée pour le copolymère poly(isobutylméthacrylate-co-nbutylacrylate)(poly(IBMA-co-nBA)) par Jin Qu et al[88]. Par ailleurs, les températures de décomposition de ce matériau, entre 290°C et 375°C et entre 375°C et 500°C, sont proches de celles observées pour le copolymère poly(IBOA-co-IsoBA). Notons aussi, que la température exacte de dégradation change selon la quantité des deux monomères IBOA et IsoBA.

Pour conclure, après les différentes analyses réalisées, la combinaison de l'isobornyl acrylate avec l'isobutyl acrylate permet d'obtenir des copolymères avec des propriétés très intéressantes, notamment en ce qui concerne la température de transition vitreuse et la température de dégradation. Cela a permis d'obtenir des informations sur ces composés binaires sachant que la copolymérisation des

deux monomères, l'IBOA et l'IBUA, l'isobornyl acrylate est difficile à manipuler dans son état pur.

La copolymérisation de ces deux monomères permet d'améliorer les propriétés des homopolymères, et notamment d'obtenir des avantages physiques et chimiques. Dans notre cas, l'obtention d'une composition intégralement miscible, représente un grand avantage pour de futures applications dans les domaines des cosmétiques, des revêtements organiques, des biomatériaux, des médicaments, des matériaux de construction... De plus, nous pouvons souligner que les copolymères en réseaux présentent des valeurs de températures de transition vitreuse similaires à celles obtenues pour les copolymères linéaires.

# "Etude thermique et viscoélastique du copolymère"

## *Sommaire*

---

1	Dynamique de la chaîne macromoléculaire .....	124
1.1	Expérimentale ? .....	124
2	Caractérisation isochore à l'aide de la spectroscopie mécanique .....	126
2.1.1	Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation $\alpha$ .....	128
2.1.2	Investigation sur le tan delta.....	130
2.1.3	Investigation sur La relaxation $\beta$ .....	131
2.1.4	Investigation sur l'influence de la fréquence .....	132
2.1.5	Investigation sur l'influence de la densité de réticulation sur l'énergie d'activation .....	136
2.1.6	Investigation sur l'influence de la formulation de copolymère sur l'énergie d'activation .....	139
2.1.7	Investigation sur le coefficient d'expansion du copolymère.....	141
3	Equivalence temps-température.....	145
3.1.1	Présentation du principe .....	145
3.1.2	Construction des courbes maîtresses.....	148
4	Prédiction des propriétés mécaniques dynamiques en appliquant le modèle de Havriliak-Negami .....	152
4.1	Prédictions des courbes de module de stockage et module de perte .....	157
4.2	Application du modèle viscoélastique bi-parabolique .....	161
5	Références .....	166

Ce chapitre est consacré à la caractérisation dynamique mécanique de l'IBOA-co-IsoBA effectuée sur un analyseur mécanique dynamique (DMA) (Perkin Elmer 8000). L'objectif de cette investigation est d'obtenir une cartographie des propriétés viscoélastiques du polymère, en fréquence et en température, pour permettre la modélisation de son comportement. Le modèle rhéologique choisi, basé sur l'équivalence temps-température présenté dans ce chapitre, permet de rendre compte de l'évolution, en fréquence et en température, des propriétés mécaniques du l'IBOA-co-IsoBA.

## **1. Dynamique de la chaîne macromoléculaire**

Des nombreux mouvements de chaînes macromoléculaires peuvent être observés lors de l'application d'une force sinusoïdale sur un échantillon dans une large gamme de température. Parmi ces relaxations, on trouve les relaxations ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ...). Chaque type de relaxation est défini par un mouvement d'une partie précise de la chaîne moléculaire (par exemple, la relaxation  $\alpha$  est reliée au mouvement de la chaîne principale). Dans ce travail, on s'intéresse à deux types de relaxation,  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans cette partie de travail, on étudie ces deux types de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$ , avec particulièrement, la modélisation de la relaxation  $\alpha$ .

### **1.1. Etude expérimental**

L'échantillon obtenu par photopolymérisation (protocole décrit dans le chapitre 2) est découpé sous forme rectangulaire pour pouvoir être utilisé dans la caractérisation par la DMA pour les études dynamiques.

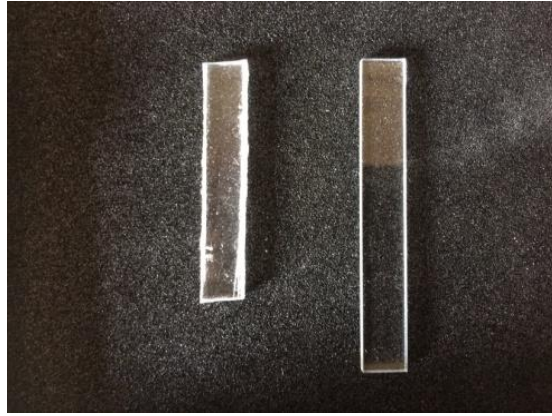


Figure 1-1: Echantillon de forme rectangulaire du copolymère poly IBOA (80Wt-%-co-20Wt-%IsoBA réticulé avec 0.5Wt-%HDDA

Une fois l'échantillon de polymère coupé sous forme rectangulaire, il est placé dans les mors de la DMA. Le mode utilisé est la tension rectangulaire (figure 1-3), à cause du faible module de stockage de l'échantillon qui contient 100% de l'ISOBA.

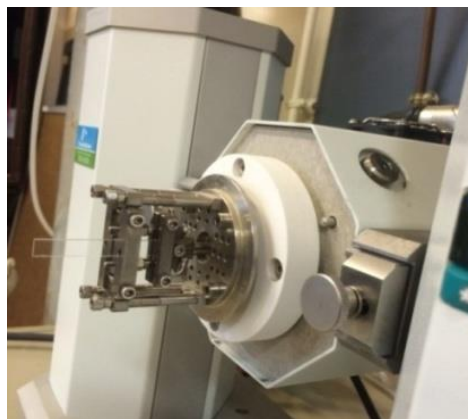


Figure 1-2: Présentation d'un échantillon placé sur la DMA Perkin Elmer pour effectuer des tests mécaniques

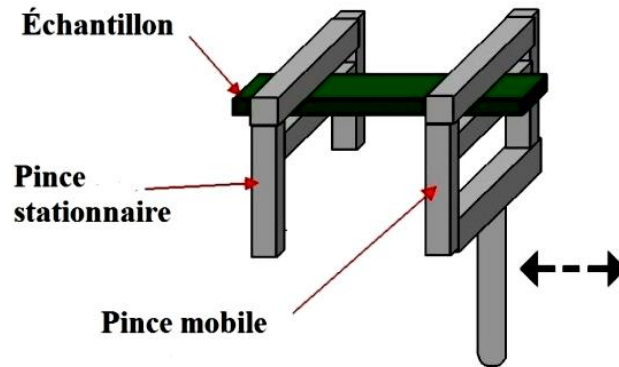


Figure 1-3: Dessin illustratif de la géométrie de mesure pour les tests mécaniques

Les mesures ont été faites en changeant à chaque fois l'architecture du copolymère.

## 2. Caractérisation isochore à l'aide de la spectroscopie mécanique

Cette technique nous fournit des informations structurales conduites sur une large gamme de température et de fréquence. Sur le thermogramme du module de stockage, présenté dans la figure 2-1, on remarque que dans toutes les formulations, le copolymère passe de son état vitreux, à basse température, au plateau caoutchouteux, à haute température. Cette transition se traduit par une chute brutale du module d'élasticité.

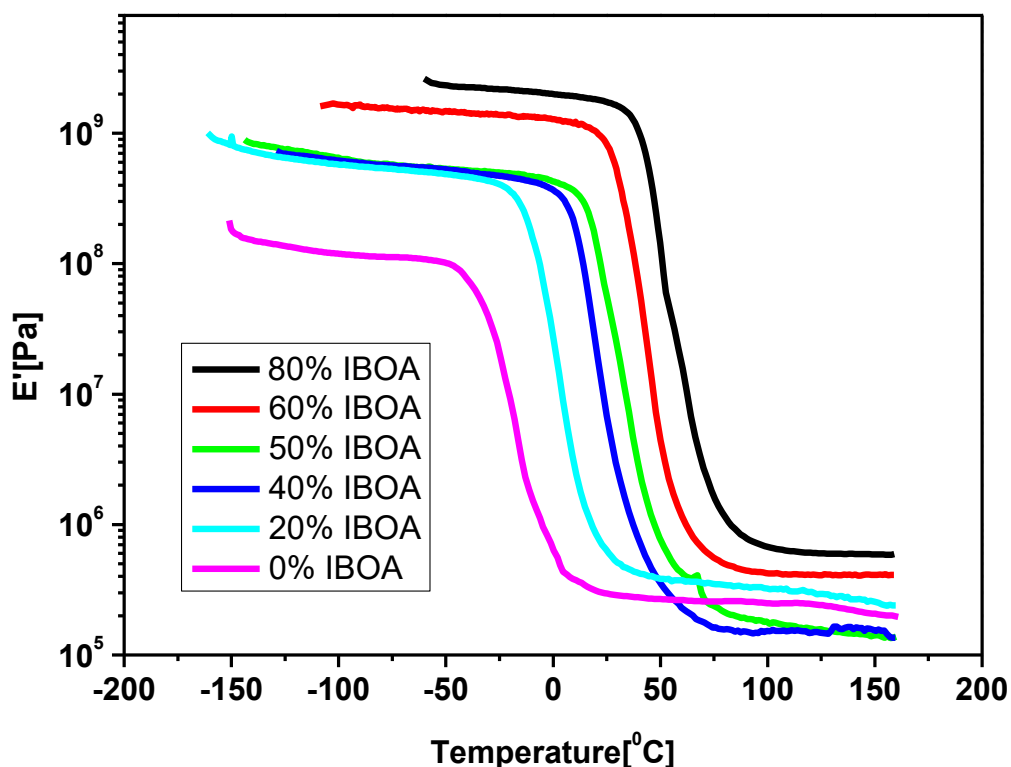


Figure 2-1: Thermogrammes présentant le module de stockage pour différents mélanges de copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA sur une large gamme de température

Les valeurs des modules de stockage à l'état vitreux et caoutchouteux sont présentées dans le tableau suivant :

Formulation IBOA	Module à l'état vitreux	Module à l'état caoutchouteux
80%	2.3306 E9 Pa	601400 Pa
60%	1.502 E9 Pa	414400 Pa
50%	6.515 E8 Pa	183600 Pa
40%	6.7257 E8 Pa	156200 Pa
20%	5.887 E8 Pa	327700 Pa
0%	12401478 Pa	254800 Pa

Tableau 17: Les valeurs des modules de stockage à l'état vitreux et caoutchouteux



Après une analyse minutieuse des résultats présentés dans le tableau 17, on remarque que le module de stockage chute d'environ 4 décades lors du passage de l'état vitreux au plateau caoutchouteux. L'échantillon qui représente 80% de l'IBOA possède le module d'élasticité le plus élevé (2.3306 E9 Pa) par rapport aux autres formulations. Par ailleurs, l'échantillon qui ne contient pas de l'IBOA possède un module d'élasticité d'environ 12401478 Pa. On peut dire clairement, que l'IBOA donne de la rigidité au copolymère.

### **2.1. Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation $\alpha$**

Sur la figure 2-2, le module de perte est présenté en fonction de la température sur une gamme de -130 °C à 160 °C. Ce type d'analyse nous informe sur les relaxations qui peuvent existées à des températures très basses (au-dessous de la température de transition vitreuse), comme ceux du mouvement de la chaîne segmentale et latérale.

Dans ce thermogramme, la relaxation la plus élevée est associée à la température de transition vitreuse due à la relaxation  $\alpha$ . Cependant, la relaxation à basse température, représente la relaxation  $\beta$  qui est définie par le mouvement partiel d'une chaîne généralement latérale.

Les valeurs de la température de transition vitreuse correspondantes au sommet du pic du module de perte sont représentées sur le tableau 2.

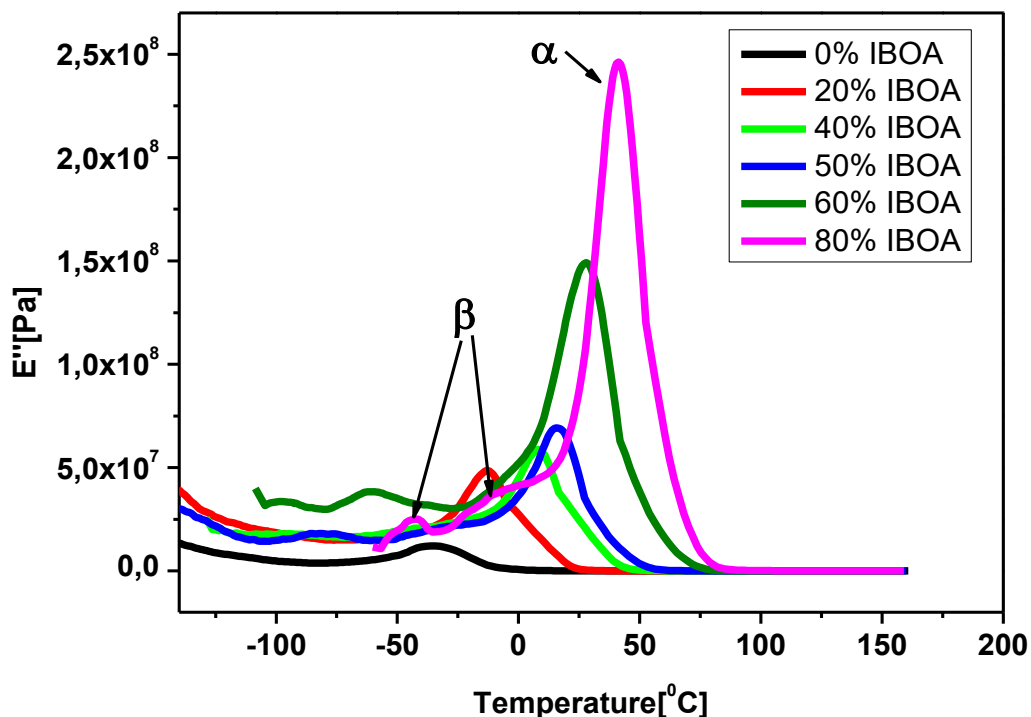


Figure 2-2: Thermogrammes illustrant les différentes relaxations existantes dans le copolymère sur une large gamme de température

Formulation IBOA	Température de transition vitreuse (Module de perte)
80%	41.34 °C
60%	27.13 °C
50%	15.56 °C
40%	7.41 °C
20%	-12.14 °C
0%	-26.22 °C

Tableau 18: Température de transition vitreuse prise au sommet du pic du module de perte

On remarque que la température de transition vitreuse passe de -26.22 °C à 41.31 °C, lorsqu'on passe de 0% à 80% IBOA. L'ajout de l'IBOA dans le mélange rend

le système très rigide, ce qui influe sur le module d'élasticité et sur la température de transition vitreuse. L'augmentation de la concentration en IBOA dans le copolymère provoque une diminution du volume libre et une augmentation de gêne stérique, ce qui se traduit par une élévation de la  $T_g$  du copolymère. Ce phénomène est déjà observé dans les travaux de Jakubowski et al, qui ont étudié l'IBOA-co-nBA[73]. Leurs résultats trouvés par la DSC confirment ceux obtenus avec l'IBOA-Co-IsoBA.

La relaxation  $\alpha$  est modélisée par différents modèles physiques et mécaniques, qui seront présentés par la suite de ce manuscrit.

## **2.2. Investigation sur le tan delta**

La figure 6 montre que la proportion des constituants du polymère à base d'IBOA/IsoBA influe sur la valeur de la température de transition vitreuse et sur les valeurs du facteur de perte tan delta. Dans la composition de l'IBOA/IsoBA, la valeur maximale du facteur de perte varie ainsi entre 1.1, pour un mélange avec 100% d'IsoBA (pourcentage massique) et 2.2, pour un mélange contenant 20% d'IsoBA. Le facteur de perte atteint ainsi des valeurs très intéressantes, puisque les matériaux classiquement utilisés pour l'amortissement structural, et réputés très amortissant, ont un facteur de perte d'environ 1.5[89].

L'ajout de matériaux viscoélastiques dans ce cas-là, l'IsoBA sur une structure, permet une réduction notable des niveaux vibratoires, et de ce fait, une diminution des niveaux du bruit émis par cette structure. En effet, lorsqu'il se déforme, ce type de matériau possède une capacité naturelle à dissiper de l'énergie. Hartman et al.[90] ont montré que plus un matériau a un facteur de perte élevé, moins il amorti sur une large bande de fréquence. Alors que dans notre cas, la formulation de 40% s'avère être intéressante pour la fabrication d'un matériau avec des propriétés d'amortissement intéressant. Ce travail reste à entreprendre dans les perspectives.

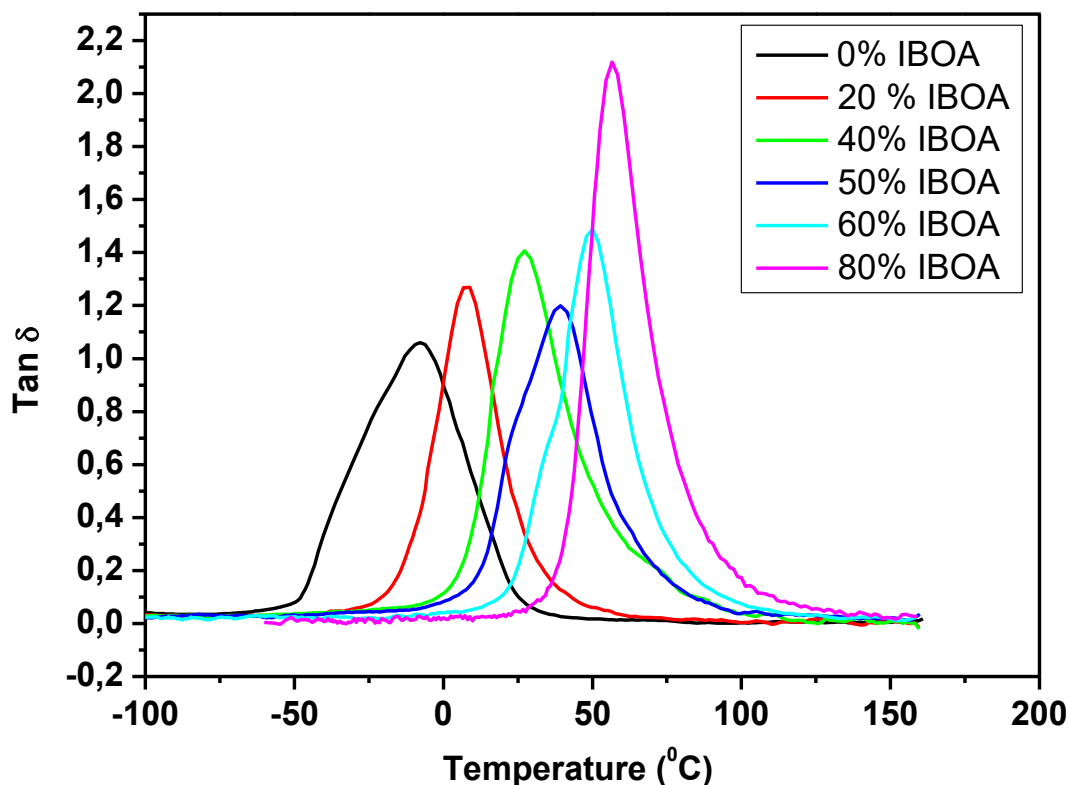


Figure 2-3: Module du facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents pourcentages de copolymère

### 2.3. Investigation sur la relaxation $\beta$

Le thermogramme du module de perte ( $E''$ ) en fonction de la température, montre l'existence d'une deuxième relaxation à très basse température. Généralement, ce dernier est considéré comme un mouvement d'une partie de la chaîne polymérique (chaînes latérales). Les relaxations  $\beta$  sont difficiles à observer et ne forment pas un pic de frottement interne bien défini, comme la relaxation  $\alpha$ .

Sur la figure 2-2, on constate que la relaxation  $\beta$  change en fonction de la formulation du copolymère (quantité de l'IBOA). Cette dernière n'est pas observable en analyse différentielle à balayage à cause de son faible  $\Delta C_p$  [81].

On remarque que, plus la température de transition vitreuse du copolymère est élevée, plus sa relaxation  $\beta$  se trouve aussi dans les températures élevées. Autrement dit, la relaxation de la chaîne principale influe la relaxation des chaînes

latérales. La partie qui relie les deux relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  est nommée la zone de jonction.

Le deuxième point intéressant concerne l'intensité de la relaxation  $\beta$ . On peut observer que le copolymère contenant une grande quantité de l'IBOA (80%) possède une intensité de la relaxation  $\beta$  plus intense que celles des autres copolymères. Ceci pourrait être due au fait que la relaxation  $\alpha$  est proche, conduisant ainsi à un renforcement apparent au niveau du module de perte au voisinage de la relaxation  $\beta$ . C'est du moins, un résultat que l'on retrouve dans de nombreuses publications [2]. Cependant, ces relaxations  $\beta$  s'effectuent dans des températures différentes pour chaque formulation, et notamment au niveau de la jonction  $\alpha$  et  $\beta$  [3]. Après la jonction, l'énergie d'activation apparente diminue avec le nombre de carbone sur la chaîne latérale. Ces relaxations  $\beta$  sont dues à la rotation de la chaîne latérale autour de la liaison C-C(O) (entre la chaîne principale et le groupement carbonyle), couplée à un mouvement d'une portion de la chaîne principale. Des mesures de spectroscopie diélectrique [4] pour différents poly (alkyl méthacrylates) ont permis de confirmer que la rotation du groupement COOR est impliquée dans la relaxation  $\beta$  de ces polymères. Les auteurs n'excluent pas que des réarrangements locaux de la chaîne jouent également un rôle.

Dans la littérature, des auteurs ont utilisés un traitement thermique de 20K au-dessous de la température de transition vitreuse pour faire apparaître la relaxation  $\beta$ , l'idée est de creuser les isochores entre les deux types de relaxation [91].

#### **2.4. Investigation sur l'influence de la fréquence**

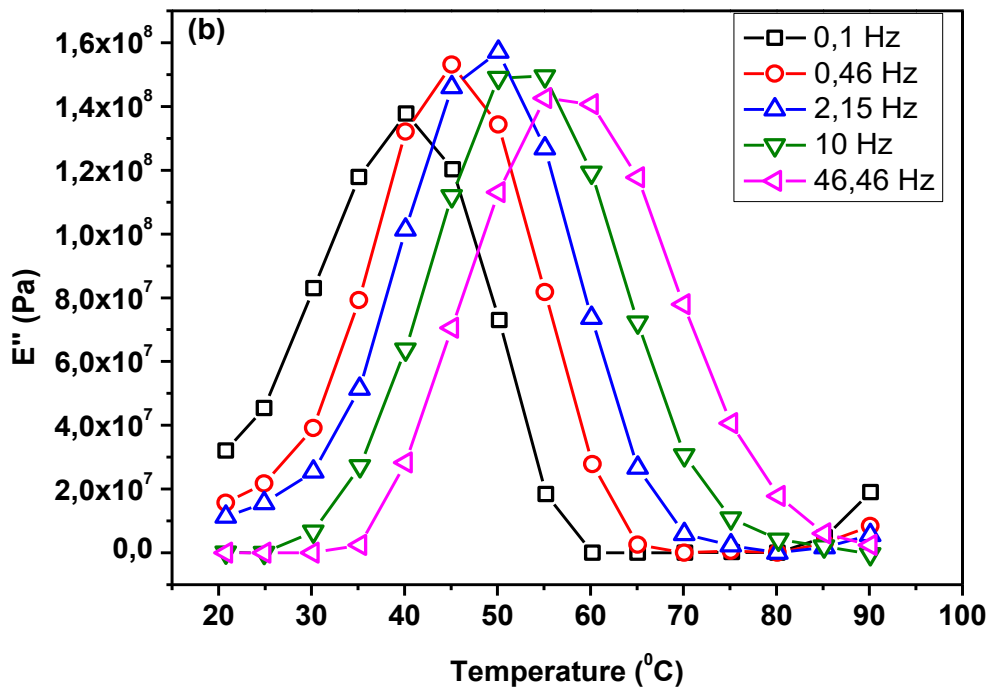
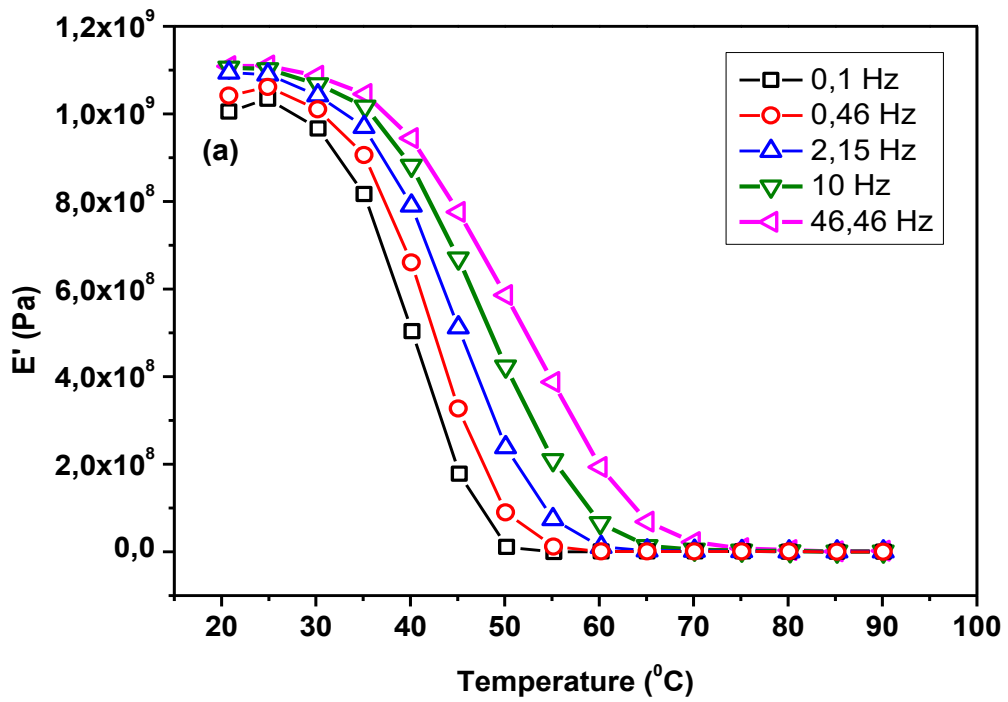
Pour réaliser ce type de test, la DMA doit être configurée en mode balayage de fréquence. Cette méthode expérimentale, très détaillée, est utilisée lorsqu'on a besoin des propriétés d'un matériau sur une large gamme de fréquences. Les besoins typiques, sont la détermination d'un module détaillé, ou pour une étude de superposition temps-température des processus de relaxation se produisant dans le matériau, comme nous allons le voir par la suite avec les relaxations  $\alpha$ . Les expériences typiques de ce genre peuvent prendre jusqu' à 24 heures.

Cette méthode expérimentale permet d'utiliser plusieurs fréquences (jusqu'à 100). La gamme choisit doit être suffisante pour faire l'analyse de

l'échantillon. Dans notre cas, nous avons réalisé un balayage de fréquence de 0.1Hz à 100Hz. Cinq fréquences distinctes ont été choisies pour faire cette analyse.

Cette méthode a été appliquée pour une large gamme de formulations (copolymère), sur la figure ci-dessus que des échantillons de poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulée avec 0.5% HDDA ont été présentés.

Les résultats de l'analyse mécanique dynamique du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) sont présentés sur la figure 2-4. L'évolution du module élastique  $E'$  avec la température est typique d'un polymère amorphe (figure 2-4a). Ce paramètre présente une diminution de  $1.17 \times 10^9$  Pa à  $20^\circ\text{C}$ , à une valeur très faible de  $2.37 \times 10^5$  Pa à  $90^\circ\text{C}$ . Cette variation de  $E'$  est due à la relaxation mécanique associée au mouvement atomique (réorganisation de la structure amorphe métastable) lorsque le matériau passe de l'état solide vitreux à un état liquide visqueux, à l'approche de la transition vitreuse  $T_g$ [92]. Ce phénomène est connu pour les matrices polymériques. Ainsi, un grand nombre de travaux a été effectué sur ce sujet[93][94][95], notamment par T.Ware et al. sur le copolymère poly(isobornyl acrylate-co-méthyl acrylate) poly(75%IBOA-co-25%MA) ( $T_g = 60^\circ\text{C}$ )[95]. L'évolution en fonction de la température du module élastique  $E''$  du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) est similaire à celle de son facteur de perte  $\tan \delta$  (figures 2-4b et 2-4c)[96]. Ceci confirme les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle et le caractère monophasique du copolymère. La température correspondante au maximum du facteur de perte  $\tan \delta$  augmente avec la fréquence de mesure et peut être associée à la température de transition vitreuse  $T_g$  (tableau 2). Par ailleurs, les valeurs de la  $T_g$  obtenues par l'analyse DMA sont supérieures à celles obtenues par la technique de la DSC (chapitre 3)[97].



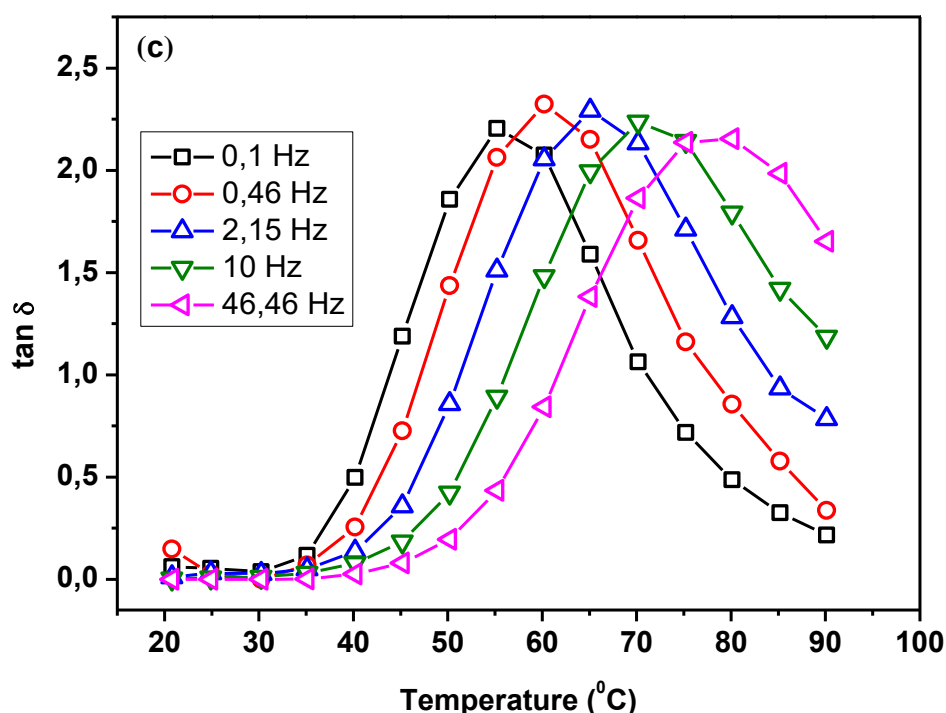


Figure 2-4: Evolution en fonction de la température, (a) du module élastique  $E'$ , (b) du module dissipatif  $E''$  et (c) du facteur de perte  $\tan \delta$  du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA pour différentes fréquences

Pour être tout à fait rigoureux, ce n'est pas la température de transition vitreuse  $T_g$  qui dépend de la fréquence, mais la température de relaxation principale  $T_\alpha$ . La  $T_g$  représente le passage d'un état thermodynamique à un autre. Elle est estimée en mesurant l'évolution des paramètres physiques du matériau, tels que l'enthalpie ou le coefficient de dilatation, en fonction de la température, en diminuant la température de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Elle va dépendre de la vitesse à laquelle le domaine de transition est traversé, mais cette température varie peu, d'une dizaine de degrés maximum. Elle est souvent confondue avec la  $T_\alpha$ , qui représente le passage d'un état à l'autre, sous une sollicitation mécanique, et varie habituellement de  $5^\circ\text{C}$  à chaque fois que la fréquence est multipliée par 10 [98]. Cependant, dans les conditions usuelles, soit pour une vitesse de refroidissement de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pour la  $T_g$  et une fréquence de 0.1 Hz pour la  $T_\alpha$ . Ces deux températures sont très proches, d'où l'abus de langage courant. On parlera d'ailleurs par la suite, de la  $T_g$ , car la température de



relaxation principale est très bien connue en mécanique des matériaux, mais beaucoup moins utilisée en mécanique vibratoire.

### 2.5. Investigation sur l'influence de la densité de réticulation sur l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius. Cette dernière peut être exprimée par :

$$\ln(f) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation 49}$$

Où  $f$  est la fréquence,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfait et  $T$  est la température.

Pour cet objet, les sommets des pics de  $\tan \delta$  ont été pris comme température de transition vitreuse. Le tableau ci-dessous montre les valeurs de l'inverse de la  $T_g$  en fonction de la fréquence.

Fréquence (Hz)	1/T (1/K)			
	0.7% HDDA	0.5% HDDA	0.3% HDDA	0.1% HDDA
0.1	0.00296	0.00303	0.00304	0.003
0.464	0.00291	0.00299	0.00299	0.00295
2.15	0.00287	0.00294	0.00295	0.00291
10	0.00283	0.0029	0.00291	0.00287
46.46	0.00279	0.00286	0.00287	0.00280

Tableau 19: Valeurs de la fréquence en fonction de l'inverse de la température de transition vitreuse

L'équation d'Arrhenius, avec une droite d'ajustement et l'équation de cette ligne sont montrées dans la figure 8.

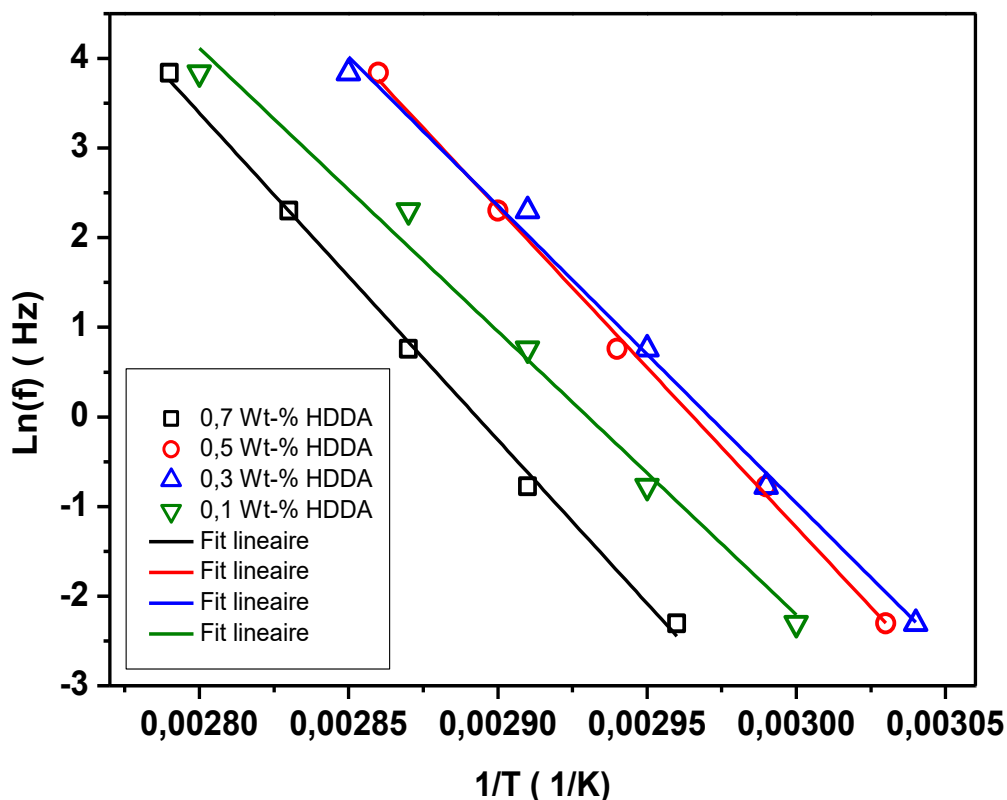


Figure 2-5: Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly (80%OBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA

A partir des régressions linéaires de ces courbes de fréquence en fonction de  $1/T$ , on peut déduire l'énergie d'activation pour chaque système. Cette dernière est tracée en fonction du pourcentage de HDDA dans le système.

% HDDA	$E_a$ (Kj/mol)
0.1	262
0.3	279
0.5	296.4
0.7	303.3

Tableau 20: Energie d'activation en fonction du pourcentage d'agent réticulent

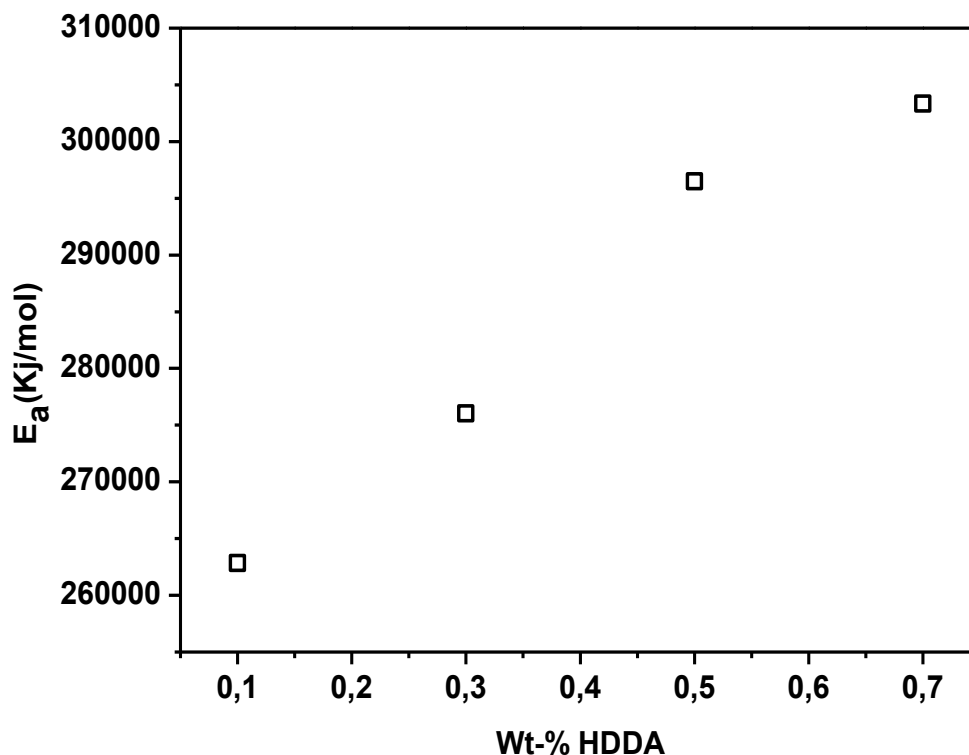


Figure 2-6: Courbe représentative de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la densité de réticulation du copolymère

Même si l'énergie d'activation semble très proche pour tous les systèmes (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7), il existe une certaine évolution de cette dernière en fonction de la réticulation du système. La courbe du module de perte (figure 2-4b) montre que lorsque la fréquence augmente, les pics du module de perte se déplacent vers des températures plus élevées, ce qui indique qu'avec une augmentation de la température, la relaxation augmente et donc le temps de relaxation segmentaire diminue.

Sur la figure 2-6, on constate que l'augmentation de la quantité d'agent réticulant, de 0.1% à 0.7%, augmente le temps de relaxation. Cette augmentation du temps de relaxation peut être due à la formation de liaisons croisées qui conduit à un caractère réticulé[99].

## 2.6. Investigation sur l'influence de la formulation du copolymère sur l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est calculée de la même façon, pour différentes formulations du copolymère. Cette dernière est déduite en traçant le  $\ln(f)$  en fonction de  $1/T$ . On voit clairement que l'énergie d'activation augmente de 230Kj/mol, lorsqu'on est à 50%IBOA dans le copolymère, à 323Kj/mol, lorsqu'on est à 100%IBOA. L'hypothèse proposée dans ce cas-là, est qu'avec l'incorporation de l'BOA dans le copolymère, ce dernier devient plus rigide et nécessite plus de chaleur pour passer de son état amorphe rigide au plateau caoutchouteux. Cette relaxation nécessite une certaine énergie d'activation. Plus la quantité d'IBOA augmente dans le copolymère, plus la transition nécessite d'avantage d'énergie d'activation.

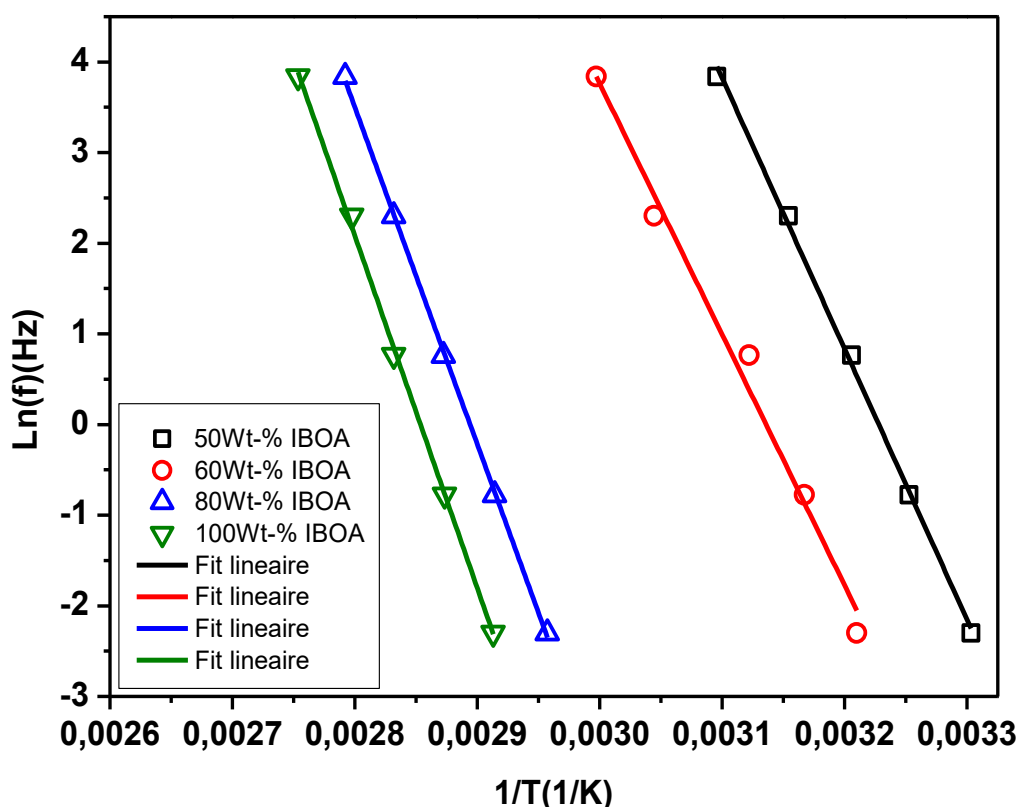


Figure 2-7: Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA

Copolymère	50%IBOA	60% IBOA	80% IBOA	100% IBOA
E <sub>a</sub> (Kj/mol)	230	248	309	323

Tableau 21: Valeurs des énergies d'activation pour le copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA

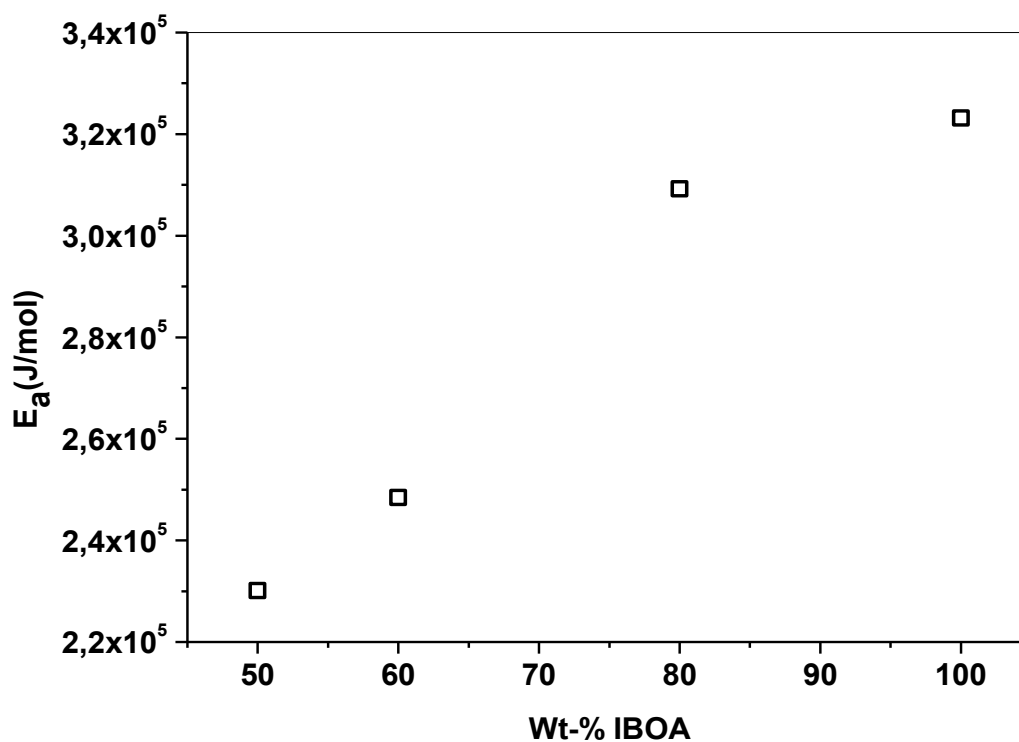


Figure 2-8: Courbe illustrant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la formulation du copolymère réticulé à 0.5% HDDA

## 2.7. Investigation sur Le coefficient d'expansion du copolymère

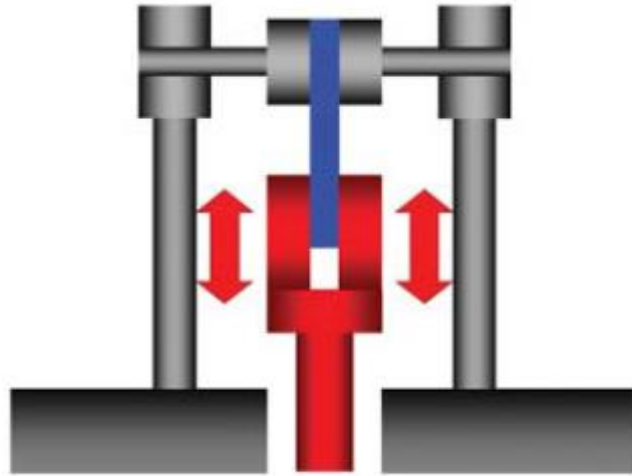


Figure 2-9: Exemple de montage pour le mode tension en vue de calculer le CTE

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) est une propriété importante des matériaux. Si le matériau doit être exposé à des gradients de température pendant sa durée de vie, il est souvent important de déterminer dans quelle mesure il va se dilater ou se contracter dans une plage de température. Lorsqu'un échantillon est placé en mode tension, le déplacement (CTE) donne une indication de l'évolution de la géométrie de l'échantillon sur la plage de température donnée. Cette méthode ne fonctionne que dans la région vitreuse des matériaux polymères car, pendant la  $T_g$ , les changements de conformation ont un impact considérable sur la géométrie de l'échantillon.

En représentant la courbe du déplacement en fonction de la température, le coefficient de dilatation peut être calculé. Comme indiqué au paravent, l'expansion devient non linéaire lorsqu'on dépasse la température de transition vitreuse, car il s'agit d'un événement physique conformationnel dans l'échantillon.

Le coefficient de dilatation est calculé à partir des données (dL) de l'échantillon en divisant la pente de la partie linéaire des données par la longueur de l'échantillon.

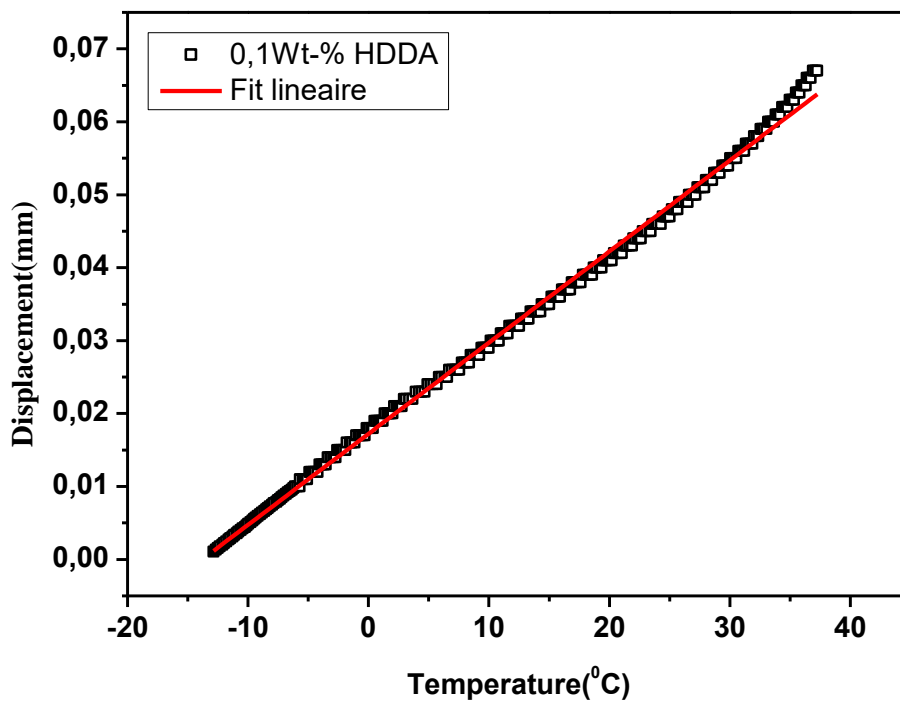


Figure 2-10: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1% HDDDA

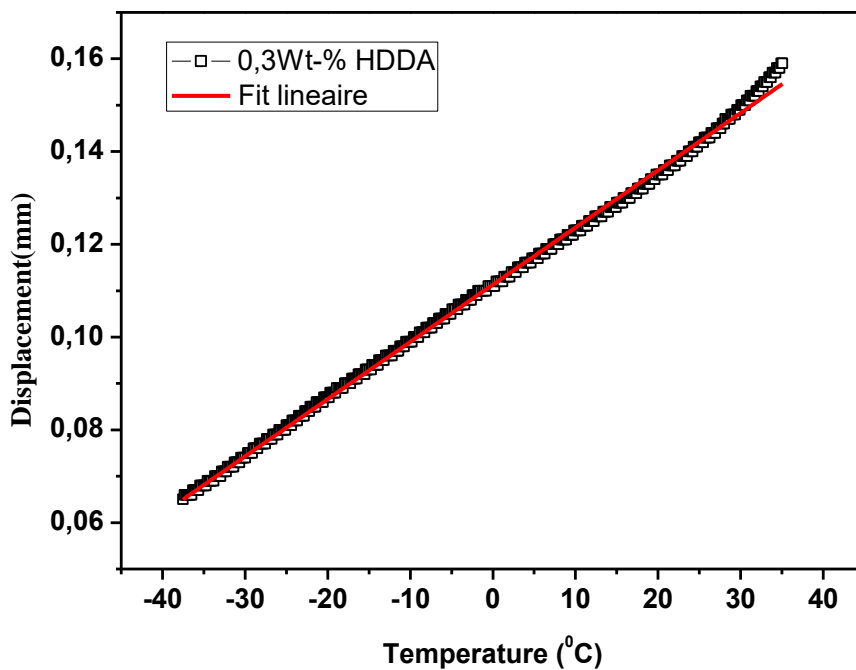


Figure 2-11: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.3% HDDDA

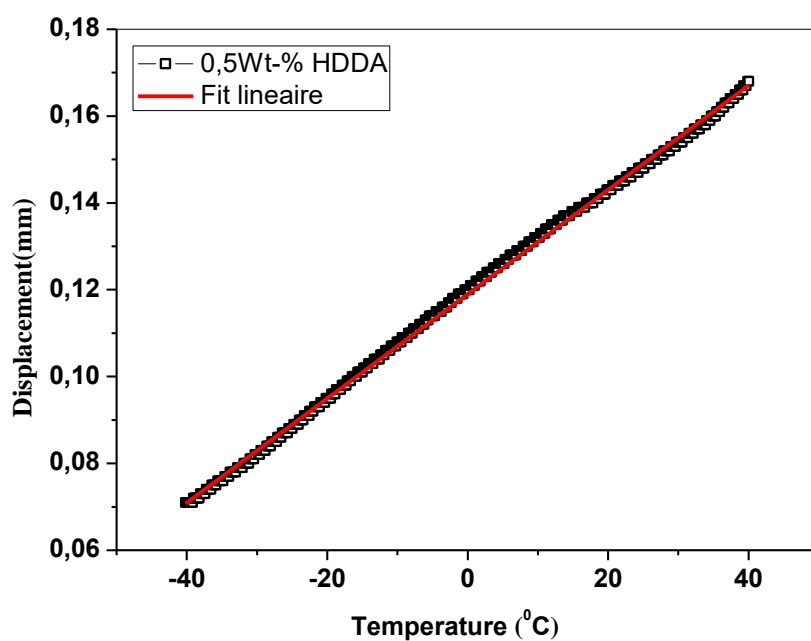


Figure 2-12: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA

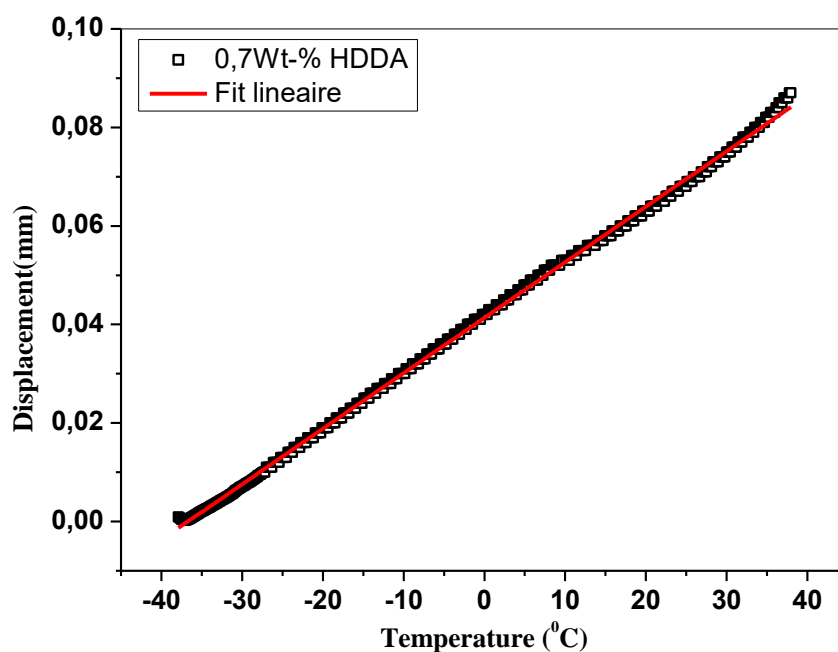


Figure 2-13: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA



Les valeurs du coefficient d'expansion sont représentées dans le tableau ci-dessus :

Copolymère	0.1% HDDA	0.3% HDDA	0.5% HDDA	0.7% HDDA
CTE	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.092 \times 10^{-4}$	$1.029 \times 10^{-4}$

Tableau 22: Valeurs du coefficient d'expansion pour différentes formulations

Les valeurs du coefficient d'expansion en fonction du pourcentage d'agent réticulent sont représentées sur la figure 2-14.

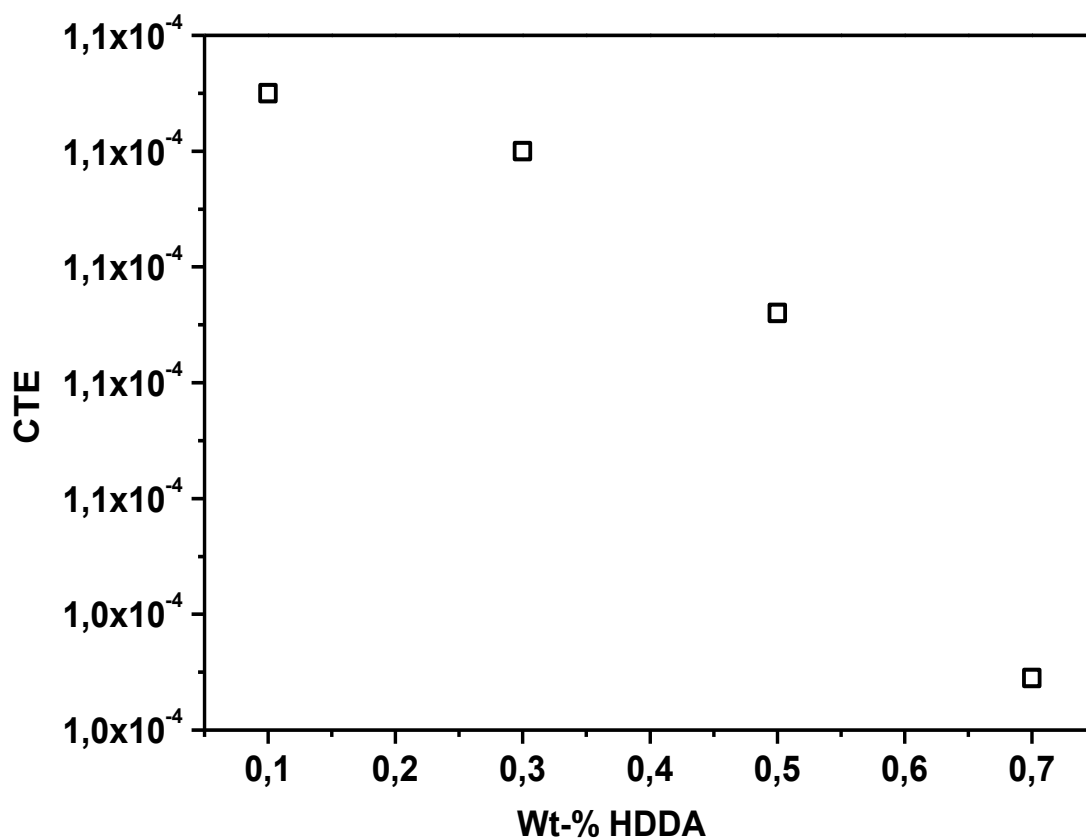


Figure 2-14: Coefficient d'expansion du poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) à différentes concentrations d'agent réticulant

La figure illustre bien qu'avec l'augmentation de l'agent réticulant dans la matrice polymérique, le coefficient d'expansion tend à diminuer. Cela est dû probablement au nombre de réticulations créées dans le réseau qui empêchent le

polymère a se dilaté en fonction de la température. Plus le nombre de liaisons réticulentes augmente dans le réseau et moins il se dilate.

### **3. Equivalence temps-température**

#### **3.1.Présentation du principe**

Ce principe établit le lien entre la dépendance en fréquence et la dépendance en température des propriétés mécaniques, ce qui permet de prédire le comportement sur une plus large bande de fréquence et de température que celle testée.

Seulement les résultats du poly (80%IBOA -co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA qui sont présentés dans cette partie de travail, les autres résultats seront illustrés dans l'annexe.

L'analyse TTS (Temps-Température Superposition) permet d'appliquer les données de la DMA aux données collectées dans la plage de mesure de la DMA 8000 (0,001 Hz à 600 Hz), afin de permettre la modélisation du comportement du matériau à des fréquences beaucoup plus hautes ou plus basses, ce qui peut être plus représentatif des applications dans la vie réelle. Par exemple, à basse fréquence, les mesures de "fluage" peuvent durer plusieurs mois, voire même plusieurs années. Cependant, les données modélisées obtenus par la DMA utilisant le TTS peuvent donner une indication du comportement à long terme dans un temps très court. De même, les fréquences plus élevées, telles que celles qui représentent un «impact», généralement dans la gamme des kHz, peuvent être étudiées rapidement et facilement en utilisant le TTS de manière à permettre une comparaison significative entre différents traitements ou modifications d'échantillons.

Le réseau acrylique amorphe a été soumis à des balayages de fréquence standard en tension à des températures différentes et une courbe maîtresse a été construite pour vérifier les propriétés de temps-température sur les propriétés mécaniques à partir du module d'élasticité.

Leaderman[100] est le premier à avoir suggéré une équivalence entre l'influence de la vitesse de sollicitation et celle de la température sur les propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques. En effet, il a constaté que le comportement d'un matériau viscoélastique à basse température pour des temps de sollicitation longs est équivalent à celui de ce même matériau à haute température pour des temps courts. Il est donc possible de superposer les propriétés viscoélastiques d'un polymère obtenues dans une même fenêtre de pulsation, mais à des températures différentes.

Pour mettre en évidence ce principe d'équivalence temps-température des matériaux viscoélastiques, une courbe maîtresse peut-être tracée [8,101]. Cette courbe maîtresse consiste à translater horizontalement les courbes isothermes les unes sur les autres. Le facteur de translation appliqué est dépendant de la température et doit être identique pour le module de stockage et le facteur de perte[89], il est noté  $aT$ .

La première étape avant l'application du TTS est le traçage de la courbe Wicket-plot[102] ou le Cole-Cole[9]. Cette dernière nous permet de savoir si le matériau testé est thermo-rhéologiquement simple. Il faut noter que le modèle de TTS ne peut pas être appliqué qu'aux matériaux cristallins ou semi-cristallins.

Le "Wicket-plot", représenté sur la figure 18, permet d'évaluer si les données conviennent à l'analyse en utilisant l'équation WLF.

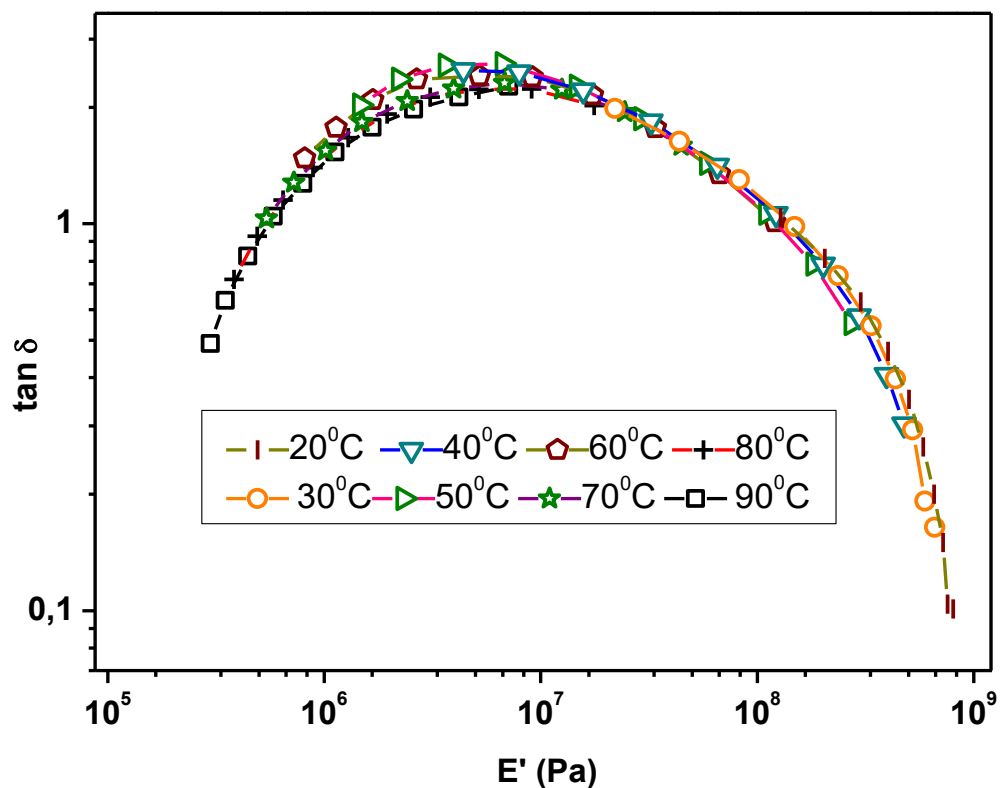


Figure 3-1: Evolution du facteur de perte  $\tan \delta$  du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module d'élastique  $E'$  (représentation « Wicket plot »).

On observe clairement que la courbe est presque totalement symétrique et qu'elle ne présente aucune anomalie sur cette plage de température (de 20°C à 90°C), alors dans ce cas, on peut appliquer le principe d'équivalence temps-température. On remarque aussi que toutes les isothermes sont valables pour tracer les courbes maîtresses, mais il n'y a pas des points à écarter avant l'application du principe.

- La valeur  $E' = E_0$  du module relaxé correspondant aux basses fréquences ou aux températures élevées,
- La valeur  $E' = E_\infty$  du module instantané correspondant aux basses températures ou aux fréquences élevées.

Dans la suite des travaux, toutes les données mesurées ont donc été conservées.

Il existe une autre manière de justifier l'applicabilité des principes rhéologiques simples (principe d'équivalence temps-température), c'est de tracer le logarithme de  $E''$  en fonction de la température (figure 3-2) et voir si la hauteur de tous les pics soit la même pour tous les modules de pertes.

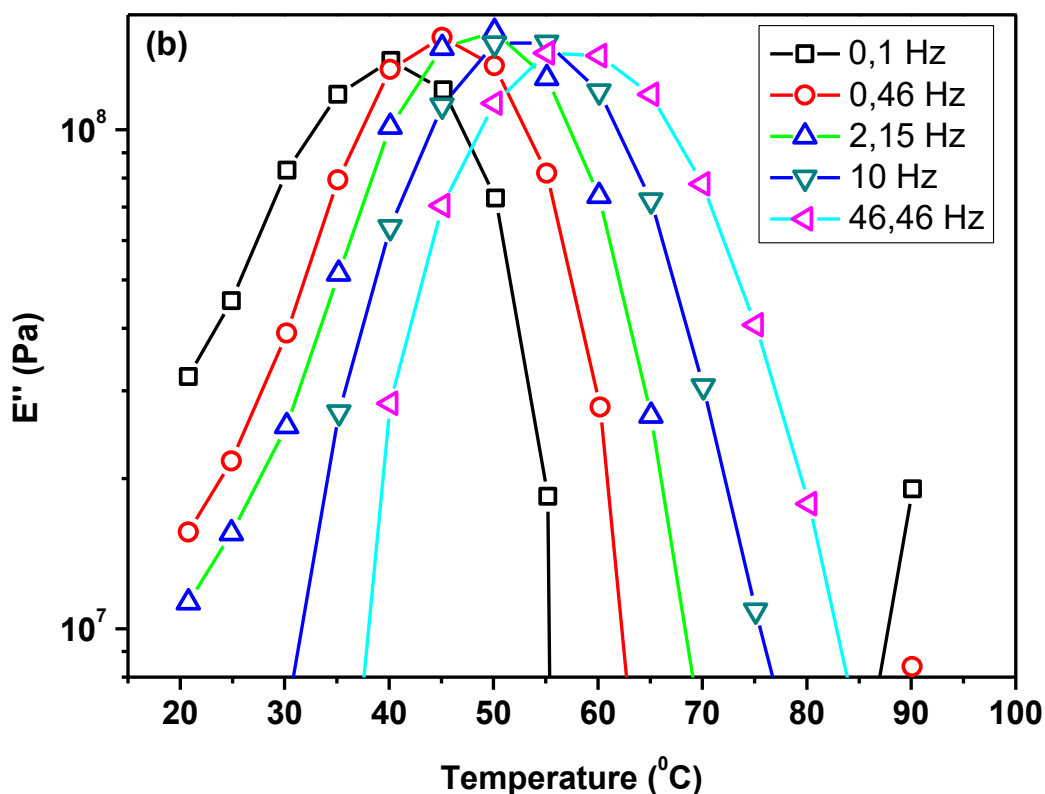


Figure 3-2: Isochrone de  $\text{Log}(E'')$  en fonction de température

### 3.2.Construction des courbes maîtresses

Les modules de stockage et de perte du poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5%*HDDA*, mesurés sur l'appareil DMA 8000, sont tracés en fonction de la fréquence pour plusieurs températures. Ce sont ces courbes isothermes qui vont être translattées les unes sur les autres

La figure 20 présente le module élastique  $E'$  en fonction de la fréquence à l'échelle logarithmique. On constate que  $E'$  augmente lorsque la température diminue et la fréquence augmente. Cette évolution est simplement due à une

augmentation de la mobilité atomique lorsque la température augmente ou lorsque la fréquence diminue[97].

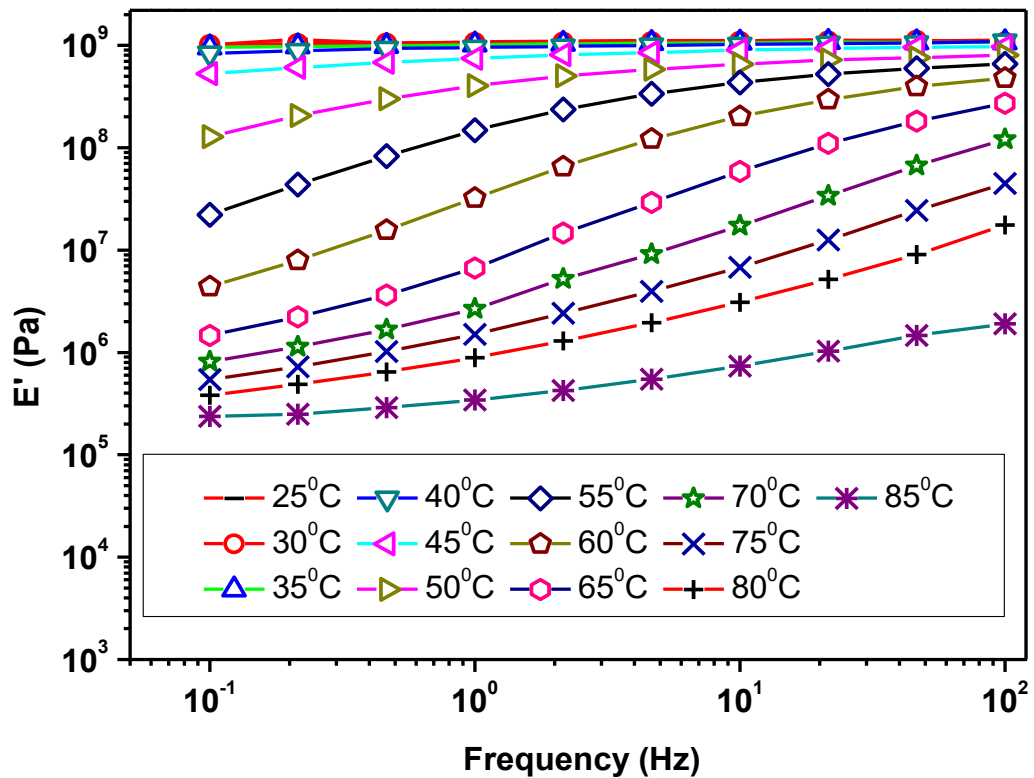


Figure 3-3: Evolution en fonction de la fréquence du module d'élasticité E' du copolymère

A partir de l'hypothèse de l'équivalence temps-température, toutes les isochrones sont décalées sur l'axe des fréquences pour former une courbe commune. La courbe maîtresse peut être déterminée par le principe d'équivalence temps-température en utilisant l'équation de Williams-Landel-Ferry pour le calcul du facteur de décalage  $A_T$ [8]

$$\ln(A)_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \text{Équation 50}$$

Les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  sont égales à 17.4 et 51.6 respectivement, et sont des valeurs standard pour les polymères en général.  $T_0$  est la température de référence sur laquelle les autres courbes sont glissées, dans notre cas, elle est choisie

arbitrairement à 60°C. Il est préférable de choisir cette isotherme de référence dans une gamme de température, où la courbe de  $E''$  présente un maximum. Notons aussi que le facteur de décalage est toujours le même pour les isochores de  $E''$  et  $\tan \delta$ , mais la courbe de référence peut changer pour chaque relaxation.

Les figures 21 et 22 représentent la courbe maîtresse finale du module de stockage et le module de perte. Les données du module de stockage  $E'$  donnent une réponse relativement "plateau" à la fréquence dans la plage de 100 Hz à 10 MHz dans le sens où le module ne semble pas changer de manière significative (sur cette échelle logarithmique Y) dans cette gamme de fréquences.

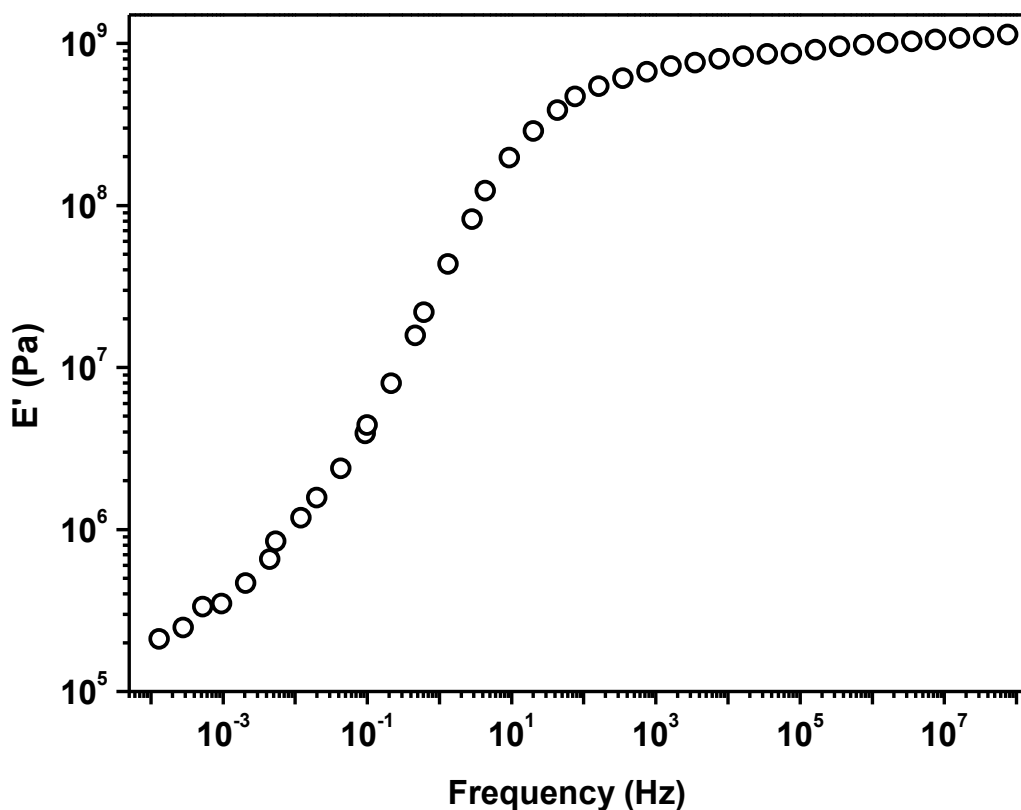


Figure 3-4: Courbe maîtresse du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA).

Ce phénomène est identique pour le module de perte, où l'intervalle de fréquence a augmenté de  $10^{-4}$  à  $1.2 \times 10^{-6}$ . Cela s'explique par la validité du modèle TTS sur notre polymère.

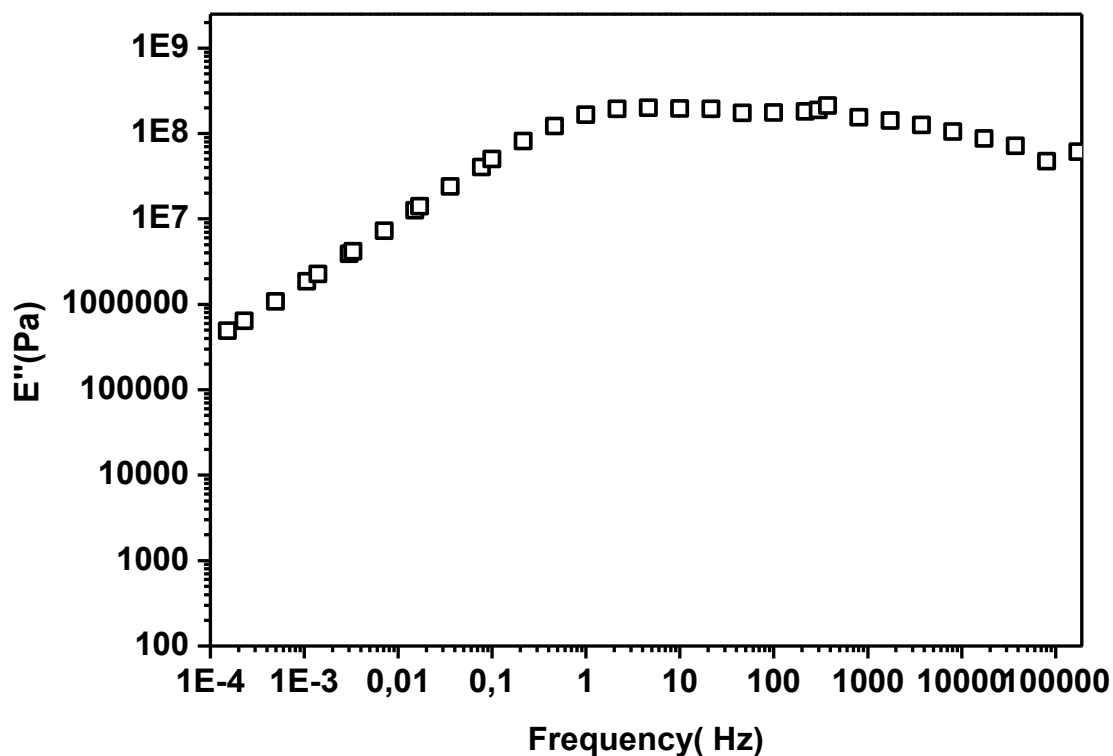


Figure 3-5: Courbe maîtresse du module de perte pour le copolymère poly (IBOA-co-IsoBA).

Les courbes maîtresses donnent la possibilité de pouvoir tester un éventuel effet de la fréquence sur les observations faites à partir des mesures isochrones. Elles permettent de décrire la relaxation par l'intermédiaire de l'évolution du coefficient de décalage  $a(T)$  et de tester la simplicité thermo-rhéologique du système.

Les courbes maîtresses présentées sur les figures 3-4 et 3-5, ont été obtenues, sans passer par un décalage suivant l'axe vertical, ce qui indique que les matériaux sont quasiment thermo-rhéologiquement simples dans la gamme de fréquence étudiée.



#### 4. Prédiction des propriétés mécaniques dynamiques en appliquant le modèle Havriliak-Negami

L'équation de (HN) qui combine le module complexe ( $E^*$ ) au module à la région caoutchouteuse à faibles fréquences ( $E_0$ ) et le module à la région amorphe à des fréquences élevées ( $E_\infty$ ) peut s'écrire de la manière suivante :

$$E^*(\omega) = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad \text{Équation 51}$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f$ ),  $\tau$  est le temps de relaxation,  $i$  représente le nombre imaginaire de l'unité ( $i = \sqrt{-1}$ ), et  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres ajustables. Dans ce cas,  $\alpha$  est relié à la largeur du pic correspondant au module de perte et  $\beta$  décrit l'asymétrie du pic du module de perte. Dans ce modèle,  $0 < \alpha \leq 1$  et  $0 < \beta \leq 1$ .

Pour pouvoir appliquer le modèle (HN), il est nécessaire de relier le module complexe à la température  $E^*(T)$ . Pour ce faire, il faut rendre la plupart des paramètres du modèle (HN) dépendantes à la température. Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode décrite par Szabo *et al* pour analyser des données de DMTA dans le contexte du modèle [103]. La méthode consiste à prendre en considération les quatre paramètres du modèle (HN), suivis du calcul des temps de relaxation  $\tau$  dépendant de la température. Cette méthode permet également de prédire le module complexe sur une gamme de température et de fréquence.

Pour les matériaux thermo-rhéologiquement simples [11] (c'est-à-dire ceux pour lesquels la superposition temps-température est applicable), l'analyse des données mécaniques dynamiques dans le plan complexe offre des informations utiles. Le module de Young complexe est défini en termes de ses composants réels (module de stockage  $E'$ ) et imaginaires (module de perte  $E''$ ).

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Équation 52}$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad \text{Équation 53}$$

Jones [12, 13] a montré que pour les polymères thermo-rhéologiques simples, le graphe  $\log(\tan \delta)$  en fonction de  $\log(\text{module de stockage})$ , forme une courbe en forme de U-inversé. Ce dernier est également appelé Wicket-plot. En outre, si le module complexe d'un polymère est déterminé pour différentes températures et

fréquences, tous les points du facteur de perte associés à ces températures et ces fréquences se trouveront sur une courbe unique. Jones l'a démontré pour plusieurs polymères, notamment le polystyrène, un adhésif acrylique, un polymère de chlorure de polyvinyle et un chlorure de polyvinyle plastifié [12,13].

Une autre représentation complexe, souvent utilisée pour les données mécaniques dynamiques, est la courbe de Cole-Cole, dans laquelle le module de perte ( $E''$ ) est tracé en fonction du module de stockage ( $E'$ ).

La relaxation du copolymère, observée précédemment (figure 3-1), est également mise en évidence sur les courbes d'évolution des modules élastique  $E'$  et dissipatif  $E''$  en fonction de la fréquence de mesure pour différentes températures. Ces spectres ont été fités à l'aide de l'équation de Havriliak-Negami (équation 52).

Pour résoudre l'équation de (HN) et définir les cinq paramètres à modéliser, l'approche de Szabo est utilisée dans ce travail. Cette approche repose sur les hypothèses suivantes :

- Le module complexe est indépendant de  $\tau$ . Une analyse de l'équation de (HN) démontre que la représentation Cole-Cole du module complexe dépend uniquement de quatre paramètres de (HN) :  $a$ ,  $\beta$ ,  $E_0$  et  $E_\infty$ . Cependant, la courbe Cole-Cole est invariante lorsque le paramètre  $\tau$  change. Cela a été confirmé dans la figure 4-1.

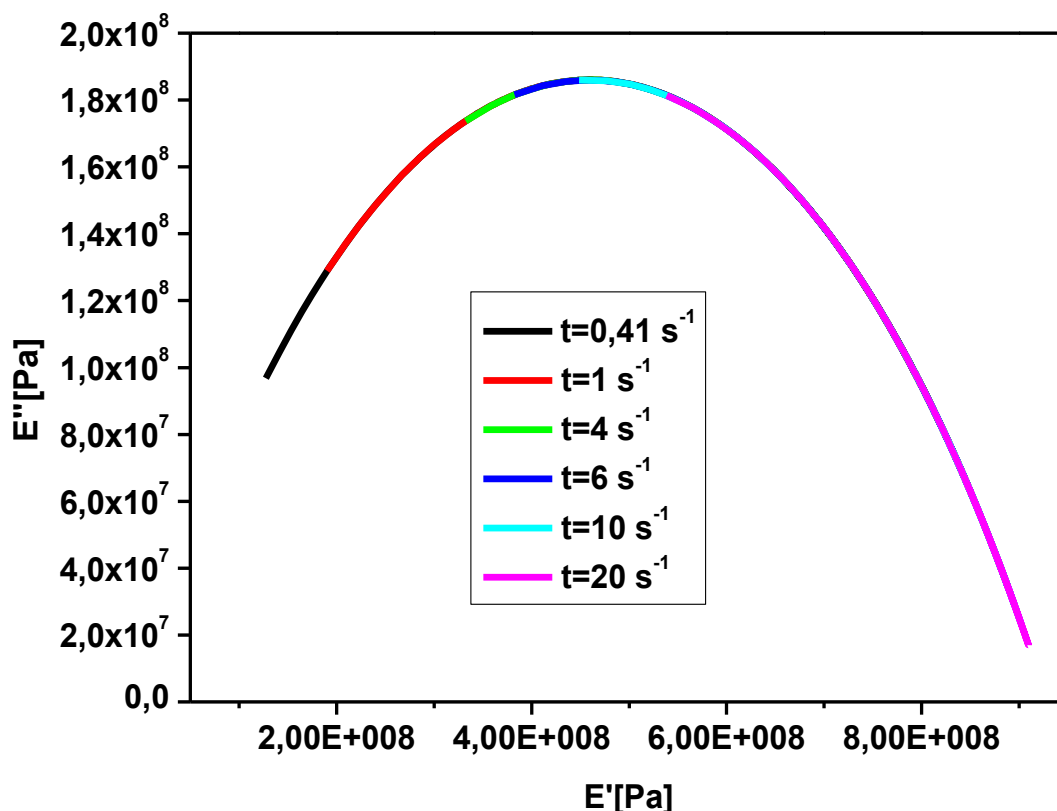


Figure 4-1: Courbe de Cole-Cole pour le copolymère poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) avec 0.5%HDDA avec différents taux de relaxation

- Le seul paramètre qui dépend de la température est  $\tau$ . Bien qu'il n'y ait pas de raison pour que cela soit vrai, on montrera que des valeurs indépendantes de la température pour  $a$ ,  $\beta$ ,  $E_0$  et  $E_\infty$  peuvent être utilisées avec succès pour décrire le module complexe dépendant de la température et de la fréquence.

Les résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly (8%IBOA-co-20%IsoBA), pour  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ , effectuées à l'aide du modèle de HN et de Originlab sont reportés dans le tableau 7. La qualité de l'optimisation est donnée par la valeur de l'erreur quadratique moyenne (root mean square : rms) (voir équation 55) :

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N |E'_{exp,k} - E'_{calc,k}|^2 + \sum_{k=1}^N |E''_{exp,k} - E''_{calc,k}|^2}{2N}} \quad \text{Équation 54}$$

où N est le nombre de données des spectres,  $E'_{exp}$  et  $E'_{calc}$  représentent les valeurs expérimentale et calculée du module élastique,  $E''_{exp}$  et  $E''_{calc}$  sont celles du module dissipatif. La gamme de fréquence de mesure ne permet pas d'observer le mécanisme de relaxation dans sa totalité ; ceci explique la valeur nulle du module élastique à basse fréquence  $E_0$  obtenue lors de l'application du modèle de HN.

T (°C)	$\alpha$	$\beta$	$E_0(\text{Pa})$	$E_\infty(\text{Pa})$	$\tau$ (s)	rms (Pa)
40	0.685	0.399	0	$9.63 \times 10^8$	0.731	$4.04 \times 10^6$
45	0.722	0.415	0	$8.68 \times 10^8$	0.109	$4.45 \times 10^6$
50	0.747	0.402	0	$7.92 \times 10^8$	0.022	$2.18 \times 10^6$

Tableau 23: Résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly(BOA-co-IsoBA) effectuée à l'aide du modèle de Havriliak-Negami

Le spectre  $E'(E'')$  du copolymère poly (BOA-co-IsoBA) à 45°C forme une parabole inversée, symétrique et pratiquement idéale (figure 4-2, diagramme Cole-Cole). Cette forme est caractéristique des polymères amorphes thermo-rhéologiques simples. Pour les polymères partiellement cristallins, le spectre  $E'(E'')$  est une parabole inversée déformée.

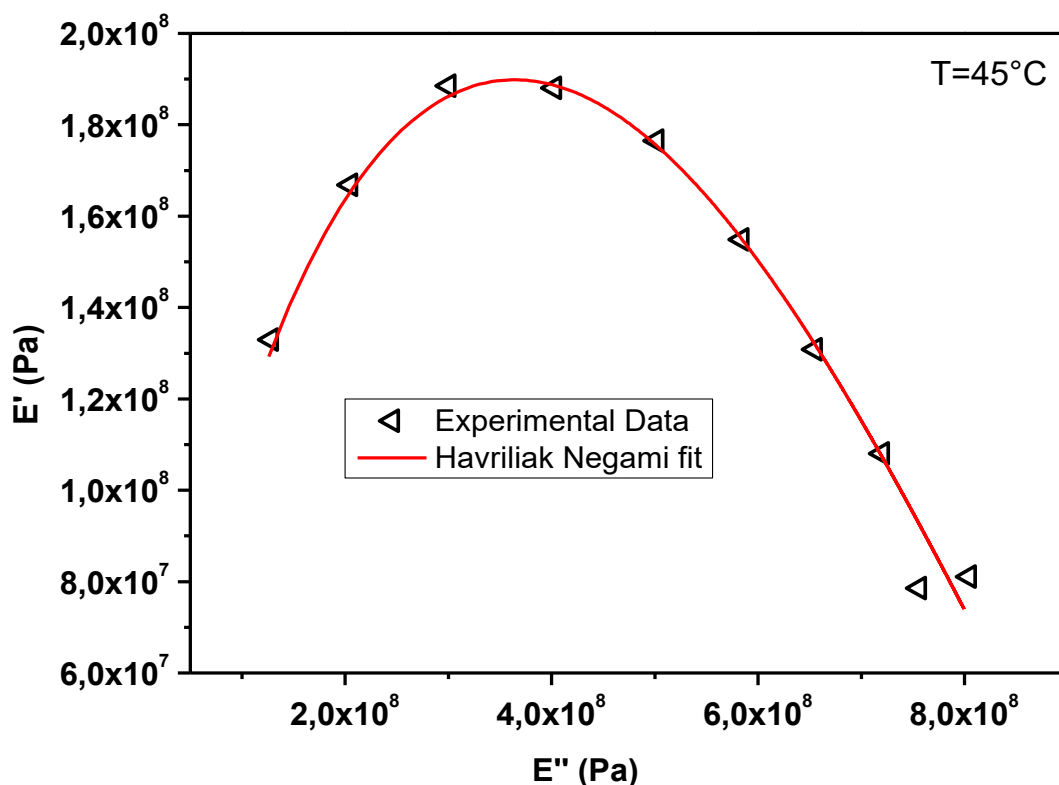


Figure 4-2: Evolution du module élastique  $E'$  du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module dissipatif  $E''$  (représentation Cole-Cole) à la température  $T = 45^\circ\text{C}$ . Les résultats expérimentaux sont fités à l'aide du modèle Havriliak-Negami.

La figure 4-2 montre la comparaison entre la courbe Cole-Cole obtenue expérimentalement et par le calcul des paramètres de (HN). On peut voir clairement que les paramètres calculés par le modèle de (HN) donnent une bonne description du module complexe dans une grande gamme de fréquences.

Le temps de relaxation ( $\tau$ ) pour toute une gamme de température a été calculé. Le graphe illustrant le temps de relaxation ( $\tau$ ) en fonction de température est présenté sur la figure 4-3.

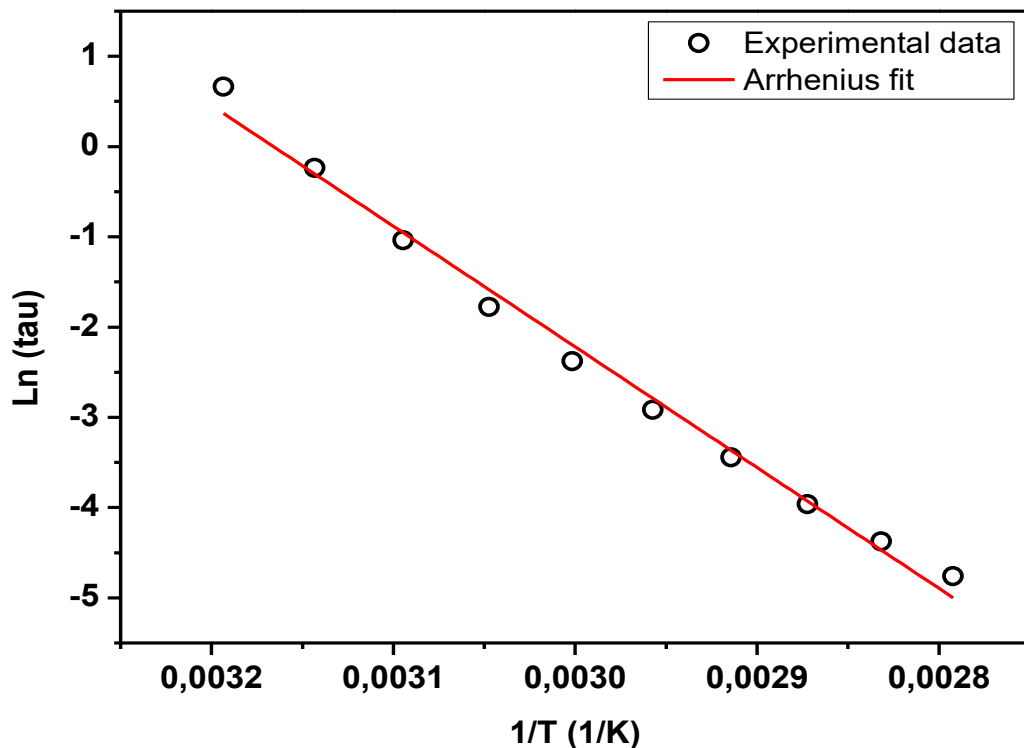


Figure 4-3: Evolution du temps de relaxation du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA)

Le temps de relaxation suit l'équation d'Arrhenius :

$$\tau = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{Équation 55}$$

où  $T$  est la température,  $R$  la constante de gaz parfait,  $E_a$  représente l'énergie d'activation et  $A$  est une constante. L'énergie d'activation est déterminée en traçant  $\text{Log}(\tau)$  en fonction de  $1/T$ . La valeur de  $E_a$  est de  $1.11 \text{KJ.mol}^{-1}$ .

#### 4.1. Prédiction des courbe du module de stockage et du module de perte

Jusqu'ici, il a été montré que l'analyse des données de DMTA dans le plan complexe peut être utilisée pour déterminer les quatre paramètres de HN indépendants de la température et du temps de relaxation dépendant de la température. Dans cette section, l'applicabilité de la méthode d'analyse à la prédiction des propriétés mécaniques dynamiques à différentes fréquences et

températures sera explorée. En particulier, on montrera qu'il est possible d'utiliser des données de DMTA pour prédire le module complexe sur une plage de fréquences et de températures. Notons que la plage de températures pour la prédiction sera limitée à celle sur laquelle le temps de relaxation de HN a été déterminé.

La prédiction des modules complexes deviendra facile une fois les cinq paramètres de l'équation de HN seront déterminés.

Les figures 4-4 et 4-5 présentent les courbes expérimentales et modélisées des module d'élasticités et des modules de perte (ligne solide) du poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA pour une gamme de fréquences de 0.1Hz jusqu'à 100Hz, à différentes températures (40°C, 55°C et 70°C). Le module est calculé en utilisant les cinq paramètres de (HN) obtenues par l'équation 52 cité dans le tableau 7. On voit clairement qu'il ya un bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés des modules d'élasticité et de perte.

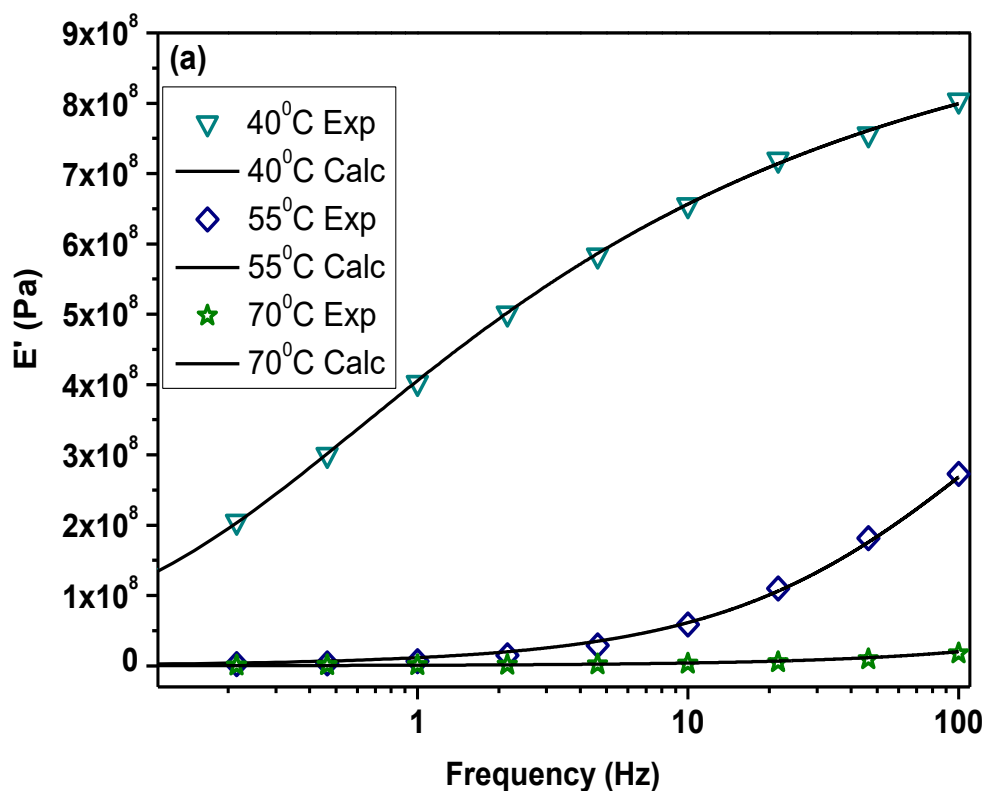


Figure 4-4:Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures

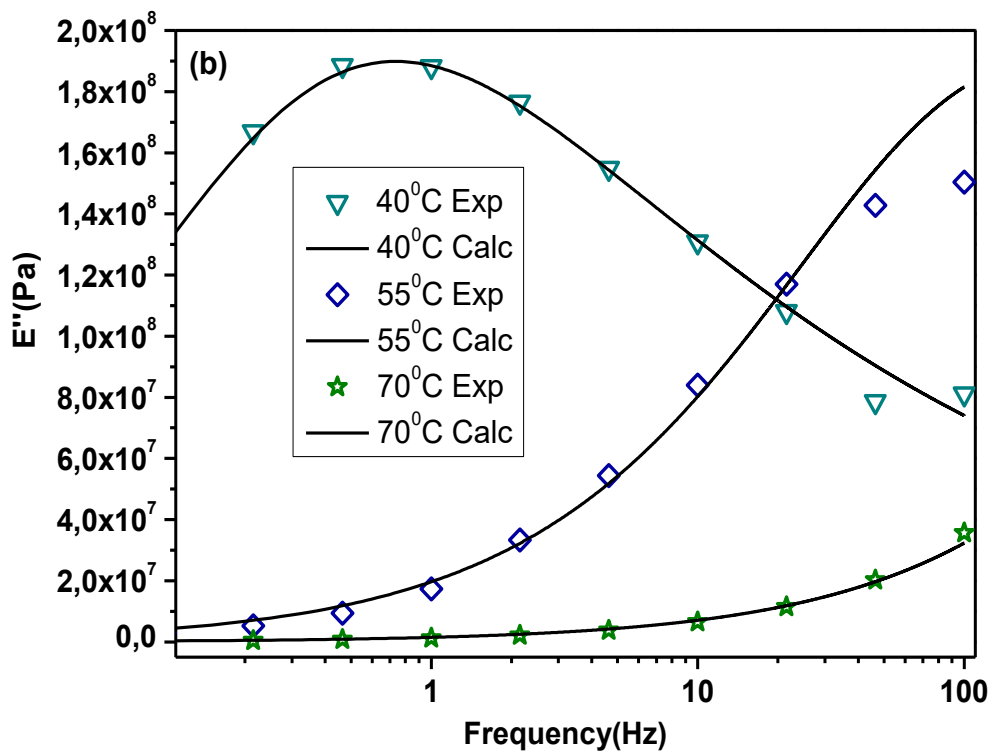


Figure 4-5:Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures

Le diagramme ci-dessus présente un résumé des étapes pour l'application de l'équation de Havriliak-Negami.



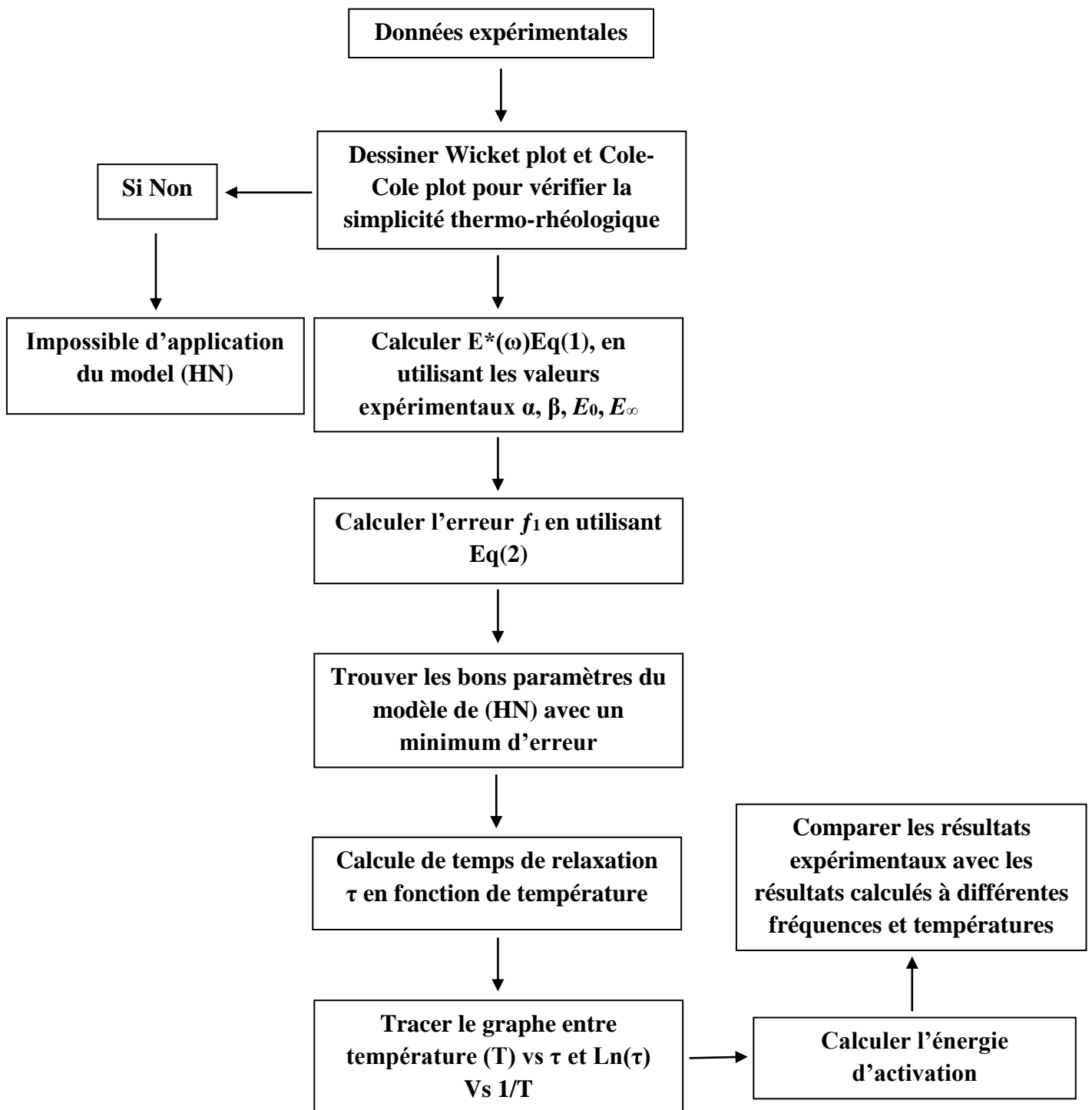


Figure 4-6: Organigramme décrivant les étapes à suivre pour la détermination des cinq paramètres du modèle de Havriliak-Negami

La courbe Cole-Cole a été modélisée à l'aide de l'équation de Havriliak-Negami, ainsi les courbes du module de stockage et de dissipation ont été prédites avec succès.

#### 4.2. Application du modèle viscoélastique bi-parabolique

Il existe un autre modèle qui décrit le comportement viscoélastique des matériaux à l'aide de plusieurs modèles phénoménologiques. Ces derniers sont généralement appelés des modèles élémentaires liés en parallèle ou en séries, de type ressort ou amortisseur pour caractériser le comportement élastique ou visqueux des matériaux.

Pour décrire la courbe Cole-Cole, le modèle bi-parabolique est utilisé en se référant à l'équation 57.

Ce modèle est rarement utilisé pour décrire les comportements viscoélastiques, bien qu'il soit possible de donner une signification physique à ces six paramètres ajustables [28]. Au début, il a été développé pour les études des diélectriques.

Dans ce travail, nous avons modélisé la relaxation  $\alpha$ , ainsi que la modélisation mise en œuvre, à la fois le module de stockage, le module de perte et la courbe Cole-Cole.

L'expression du modèle bi-parabolique est :

$$P(\omega) = \frac{E_{\infty} - E_0}{1 + (i\omega\tau_1)^{-a} + q(i\omega\tau_2)^{-b}} \quad \text{Équation 56}$$

a : paramètre caractérisant les hautes températures et les basses fréquences,

b : paramètre caractérisant les hautes fréquences et les basses températures,

$E_0$  : module de fréquence nulle,

$E_{\infty}$  : Module de fréquence infinie.

La particularité de ce modèle par rapport au modèle de Havriliak-Negami est dans la double distribution du temps de relaxation. Toutefois, on garde la même

supposition qui stipule que les temps de relaxation sont indépendants de la température.

De la même manière, la détermination des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $E_0$ ,  $E_\infty$  s'effectue graphiquement avec un élargissement des parties extrêmes de la courbe Cole-Cole.

$E_0$  et  $E_\infty$  sont déterminées par une extrapolation des extrêmes de la courbe Cole-Cole avec l'axe des réels.  $a$  et  $b$  sont obtenus avec des angles d'accordement  $\alpha$  et  $\beta$ , avec :

$$a = \frac{\alpha}{\pi/2} b = \frac{\beta}{\pi/2}$$

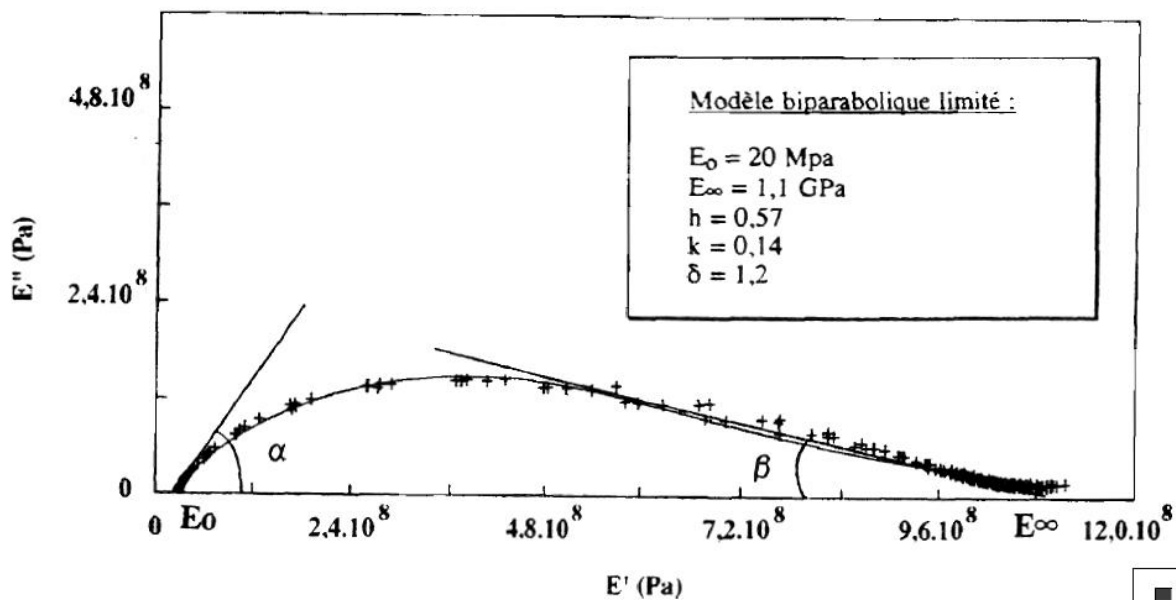


Figure 4-7: Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy[104]

La détermination de  $q$ , dans notre travail, est obtenue par itération successive à l'aide du logiciel Originlab. Cependant, des auteurs comme HUET ont utilisés des méthodes graphiques complexes[105] .

La même fonction d'erreur quadratique utilisée dans la modélisation par le modèle HN a été utilisée pour le modèle bi-parabolique pour la régression non linéaire de la courbe Cole-Cole.

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N |E'_{exp,k} - E'_{calc,k}|^2 + \sum_{k=1}^N |E''_{exp,k} - E''_{calc,k}|^2}{2N}} \quad \text{Équation 57}$$

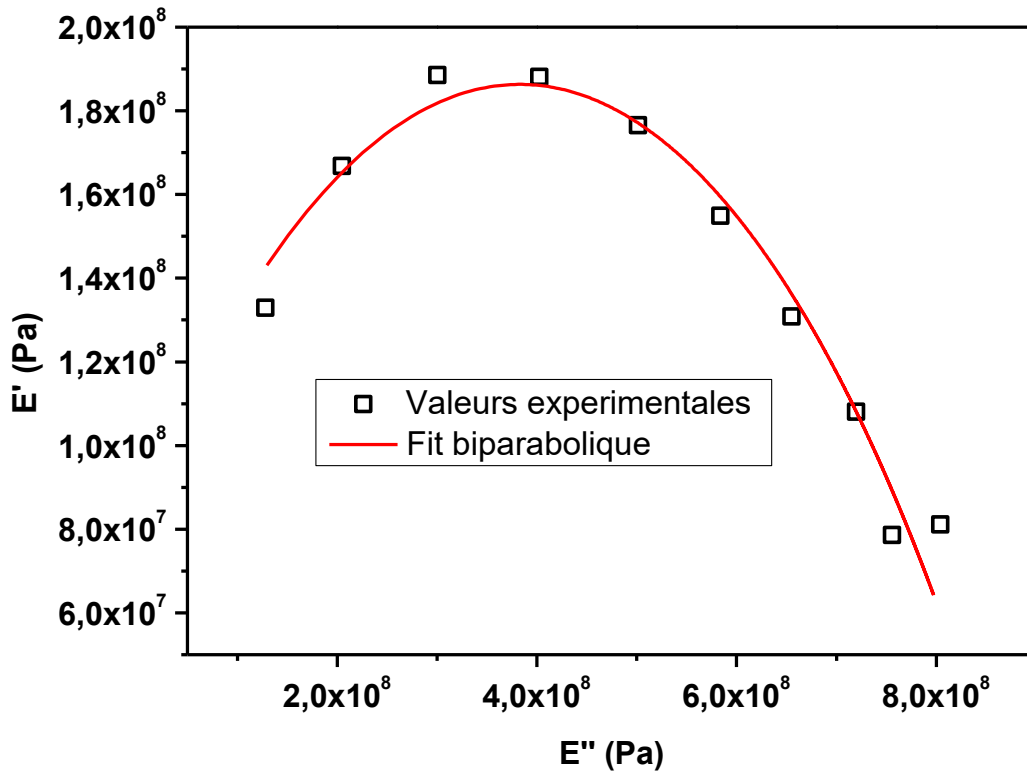


Figure 4-8: Représentation Cole-Cole par le modèle bi-parabolique

On voit clairement que le modèle bi-parabolique décrit bien la courbe Cole-Cole, sauf aux extrémités. Par contre, le modèle de Havriliak-Negami fit mieux la courbe Cole-Cole. Les valeurs des paramètres à modéliser sont présentées dans le tableau suivant :

T (°C)	$\alpha$	$\beta$	$E_0(\text{Pa})$	$E_\infty(\text{Pa})$	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$q$
40	0	0.454	0	$8.83 \times 10^8$	1.18	0	1.184
45	0	0.565	0	$7.50 \times 10^8$	0.48	0	1.775
50	0	0.642	0	$6.26 \times 10^8$	0.19	0	2.663

Tableau 24: Résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) effectuée à l'aide du modèle bi-parabolique

De la même manière, les courbes des modules de stockage et de perte ont été prédit avec succès à l'aide des six paramètres de fit obtenus dans la modélisation.

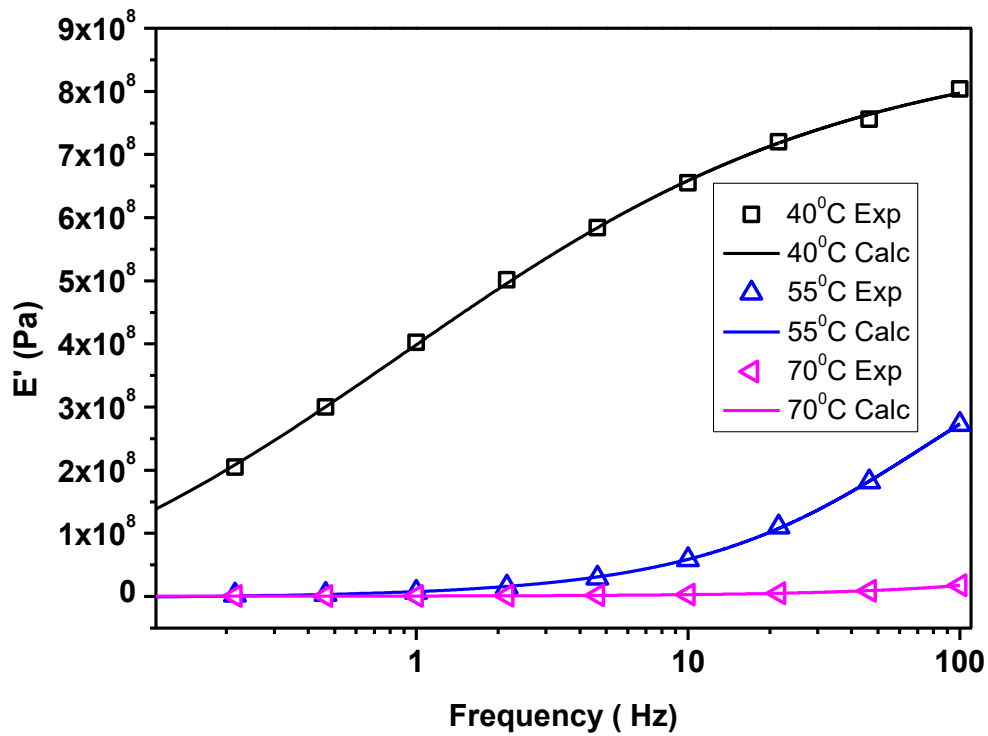


Figure 4-9: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures

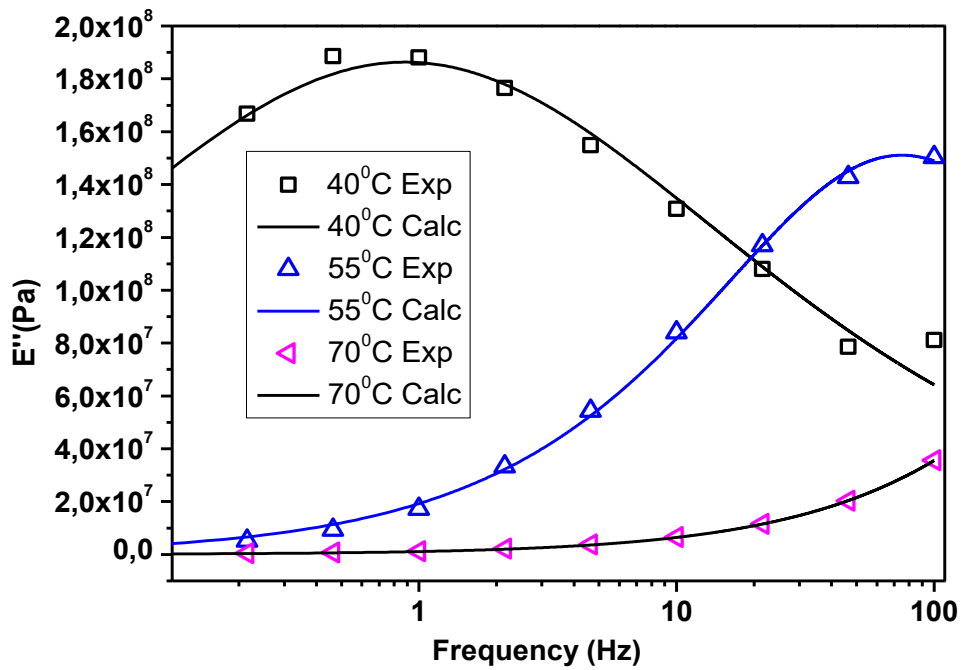


Figure 4-10: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures

A l'aide des six paramètres du fit du modèle bi-parabolique, nous avons réussi à prédire les modules de stockage et de perte à différentes températures.

## Références

- [1] P.C. A. Rudin, *The Elements of Polymer Science & Engineering*, Third edit, Academic Press, 2012. doi:10.17226/2307.
- [2] A.P. A.J. Scott, Copolymerization, in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.06019-4.
- [3] R. Baxter, N. Hastings, A. Law, E.J.. *Glass, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 2008.
- [4] L. francisco Ramos, O. Manero, *Polymer Blends*, 2013. doi:10.1002/9781118480793.ch27.
- [5] Y. Zhou, A.D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Derivatization of diamondoids for, *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015) 6947-6961. doi:10.1039/C5TC01377A.
- [6] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, 2003.
- [7] W.C.C. M. d. C. Lo'pez-García, D. J. Beebe, Characterization of Poly(isobornyl acrylate) as a Construction Material for Microfluidic Applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (2007) 449-456. doi:10.1002/app.
- [8] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids., *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701-3707. doi:10.1021/ja01619a008.
- [9] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341-351. doi:10.1063/1.1750906.
- [10] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 14 (1966) 99-117. doi:10.1002/polc.5070140111.
- [11] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Volume 1, 1953. doi:10.1002/pen.760050321.

- [12] S. Krause, Polymer-polymer miscibility Since I have recently completed the tables on miscible polymers for the third edition, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1553-1560.
- [13] R.P. Kambour, J.T. Bendler, R.C. Bopp, Phase Behavior of Polystyrene, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), and Their Brominated Derivatives, *Macromolecules.* 16 (1983) 753-757. doi:10.1021/ma00239a010.
- [14] J.E. Harris, L.M. Robeson, Miscible blends of poly(aryl ether ketone)s and polyetherimides, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 1877-1891. doi:10.1002/app.1988.070350713.
- [15] T. Nishi, T.K. Kwei, Cloud point curves for poly(vinyl methyl ether) and monodisperse polystyrene mixtures, *Polymer (Guildf).* 16 (1975) 285-290. doi:10.1016/0032-3861(75)90172-X.
- [16] D. Pace, E. Martuscelli, C. Silvestre, Miscibility of syndotactic polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends, 34 (1993) 214-217.
- [17] S.H. Goh, D.R. Paul, J.W. Barlow, Miscibility of Poly( $\alpha$ -Methyl Styrene-co-Acrylonitrile) with Polyacrylates and Polymethacrylates, *Polym. Eng. Sci.* 22 (1982) 34-39. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760220106/abstract>.
- [18] I.M. Ward, J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2004. doi:10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C.
- [19] T.F. Schatzki, Molecular Interpretation of the gamma-Transition in Polyethylene and Related Compounds, *J. Polym. Sci. PART C.* 14 (1966) 139-140.
- [20] L. Vignoud, Thèse Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, Direct. (2001).
- [21] B. Hilger, *Quasielastic neutron scattering: Principles and applications in solid state chemistry, biology and materials science*, (1988) 96.
- [22] U. Buchenau, C. Schönfeld, D. Richter, T. Kanaya, K. Kaji, R. Wehrmann,



- Neutron scattering study of the vibration-relaxation crossover in amorphous polycarbonates, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2344-2347. doi:10.1103/PhysRevLett.73.2344.
- [23] Cécille menissez, *Mobilité moléculaire dans les poly (butyl methacrylate)s*, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [24] F.Yee, Molecular Structure Effects on the Dynamic Mechanical Spectra of polycarbonates, *Macromolecules.* 14 (1981) 54-64. doi:10.1021/ma50002a009.
- [25] G.P.J. E.Muzeau, J. Y. Cavaille, R. Vassoille, J. Perez, Effects of Sub-Tg Annealings on the Anelamtic Relaxation in Poly(methyl methacrylate), *Macromolecules.* 25 (1992) 5108-5110. doi:10.1021/ma00045a043.
- [26] G. Wolfgang, Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics  
Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics, *J. Phys. Condens. Matter.* 1 (1999) 1-45.
- [27] N.G.McCrum, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, 1967.
- [28] J. Perez, J.Y. Cavaille, S. Etienne, C. Jourdan, J. Perez, J.Y. Cavaille, S. Etienne, C.J. Physical, S. Etienne, C. Jourdan, Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition To cite this version: HAL Id: jpa-00245755 Physical interpretation of the rheological polymers through the glass transition, (1988).
- [29] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhangigkeit der Viscositat von der Temperatur bei unterkühlten Fltissigkeiten, *J. Inorg. Gen. Chemistry.* 156 (1926) 245-257. doi:10.1002/zaac.19261560121.
- [30] and J.C. F. Alvarez, A. Alegria, Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts Havriliak-Negami relaxation functions and, *Igarss* 2014. 44 (2014) 1-5. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [31] N.G.McCrum, Molecular theory for the rheology of glasses and polymers, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 2411-2422. doi:10.1103/PhysRevB.39.2411.
- [32] E.R. Fitzgerald, Mechanical resonance dispersion in crystalline polymers at audio-frequencies, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1180-1193.

doi:10.1063/1.1743952.

- [33] R.P. Chartoff, T.A.I.W.O.O. Chiu, No Title, 20 (1980) 244-251.
- [34] H. a. Schneider, J. Rieger, E. Penzel, The glass transition temperature of random copolymers: 2. Extension of the Gordon-Taylor equation for asymmetric Tg vs composition curves, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 1323-1337. doi:10.1016/S0032-3861(96)00652-0.
- [35] A.J. Kovacs, Glass transition in amorphous polymers. Phenomenological study, *Adv. Polym. Sci.* 3 (1964) 394-507. doi:10.1007/BF02189445.
- [36] T.G. Fox, P.J. Flory, The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight, *J. Polym. Sci.* 14 (1954) 315-319. doi:10.1002/pol.1954.120147514.
- [37] P.R. Couchman, F.E. Karasz, A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures, *Macromolecules*. 11 (1978) 117-119. doi:10.1021/ma60061a021.
- [38] T.K. Kwei, The Effect of Hydrogen Bonding on the Glass Transition of Polymer Mixtures, *J. Polym. Sci.* 22 (1984) 307-313. doi:10.1002/pol.1984.130220603.
- [39] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 493-500. doi:10.1002/jctb.5010020901.
- [40] W. Brostow, Temperature shift factor: Polymer mechanical properties above and below glass transition, *Mater. Chem. Phys.* 13 (1985) 47-57. doi:10.1016/0254-0584(85)90026-4.
- [41] P.R. Couchman, Compositional variation of glass transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends, *Macromolecules*. 11 (1978) 1156-1161. doi:10.1021/ma60066a018.
- [42] P.R. Couchman, Thermodynamics and the Compositional Variation of Glass Transition Temperatures, *Macromolecules*. 20 (1987) 1712-1717. doi:10.1021/ma00173a045.

- [43] W. Brostow, R. Chiu, I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3152-3155. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.008.
- [44] A.A. Goodwin, G.P. Simon, Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone) / poly(ether imide) blends, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 991-995.
- [45] R.J. Morgan, J.E. Oneal, The durability of epoxies, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 10 (1978) 49-116. doi:10.1080/03602557808055845.
- [46] D. Lawing, R.E. Fornes, R.D. Gilbert, J.D. Memory, Temperature dependence of broadband NMR spectra of water-soaked, epoxy-graphite composites, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5906-5907. doi:10.1063/1.329829.
- [47] P. Moy, F.E. Karasz, Epoxy-water interactions, *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980) 315-319. doi:10.1002/pen.760200417.
- [48] M.K. Antoon, J.L. Koenig, T. Serafini, Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1567-1575. doi:10.1002/pol.1981.180191007.
- [49] E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1719-1724. doi:10.1016/0032-3861(85)90292-7.
- [50] C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais, The Effect of the Prepolymer Composition of Amino- Hardened Epoxy Resins on the Water Sorption Behavior and Plasticization, *Polymer (Guildf)*. 27 (1982) 105-112.
- [51] P. Johncock, G.F. Tudgey, Epoxy systems with improved water resistance, and the non-fickian behaviour of epoxy systems during water ageing, *Br. Polym. J.* 15 (1983) 14-18. doi:10.1002/pi.4980150105.
- [52] J. (John) Crank 1916-, The mathematics of diffusion / John Crank., *Makromol. Chem.: Makromol. Symp.,.* (1975) viii, 414 . doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.
- [53] C.-H. Shen, G.S. Springer, Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, *J. Compos. Mater.* 10 (1976) 2-20.

doi:10.1177/002199837601000101.

- [54] T.C. Wong, L.J. Broutman, Moisture diffusion in epoxy resins Part I. Non-Fickian sorption processes, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 521-528. doi:10.1002/pen.760250903.
- [55] T.C. Wong, L.J. Broutman, Water in epoxy resins Part II. Diffusion mechanism, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 529-534. doi:10.1002/pen.760250904.
- [56] K.H.G.A. J.P.SARGENT, The irreversibility of dimensionnal changes in epoxy adhesives undergoing uptake and expulsion of water, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 505-507. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)82922-3.
- [57] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1736-1745. doi:10.1007/BF00550593.
- [58] L.N. A. Apicella, Network structure and plastification of epoxy based resins, *Makromol. Chem.: Makromol. Symp.,* 113 (1987) 97-113.
- [59] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer (Guildf)*. 19 (1978) 489-496. doi:10.1016/0032-3861(78)90269-0.
- [60] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *J. Compos. Mater.* 12 (1978) 118-131. doi:10.1177/002199837801200201.
- [61] C.DECKER, Photoinitiated crosslinking polymerisation, 21 (1996) 593-650.
- [62] S. Shi, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities, *Prog. Polym. Sci.* 65 (2017) 1-41. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.09.007.
- [63] G. Temel, B. Enginol, M. Aydin, D.K. Balta, N. Arsu, Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiator for free radical polymerization, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 219 (2011) 26-31. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.01.012.

- [64] P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions, *Prog. Polym. Sci.* 41 (2015) 32-66. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001.
- [65] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1993. doi:10.1007/978-94-011-2932-9.
- [66] Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Kabatc, J. Swiderska, Thermal stability of poly(2-ethylhexyl acrylates) used as plasticizers for medical application, *Polym. Bull.* 70 (2013) 1911-1918. doi:10.1007/s00289-012-0887-7.
- [67] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 5531-5541. doi:10.1016/S0032-3861(01)00065-9.
- [68] C. Esposito Corcione, G. Malucelli, M. Frigione, A. Maffezzoli, UV-curable epoxy systems containing hyperbranched polymers: Kinetics investigation by photo-DSC and real-time FT-IR experiments, *Polym. Test.* 28 (2009) 157-164. doi:10.1016/j.polymertesting.2008.11.002.
- [69] J.R. Lizotte, T.E. Long, Stable free radical polymerization kinetics of alkyl acrylate monomers using in situ FTIR spectroscopy: Influence of hydroxyl-containing monomers and additives, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 692-698. doi:10.1002/macp.200300110.
- [70] J.C. Dobson, A. Hinchliffe, of Molecular, *J. Mol. Struct.* 27 (1975) 161-166.
- [71] D. Khandelwal, S. Hooda, A.S. Brar, R. Shankar, 1D and 2D NMR studies of isobornyl acrylate - Methyl methacrylate copolymers, *J. Mol. Struct.* 1004 (2011) 121-130. doi:10.1016/j.molstruc.2011.07.046.
- [72] S. Ozlem, E. Aslan-Gürel, R.M. Rossi, J. Hacaloglu, Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 100 (2013) 17-25. doi:10.1016/j.jaap.2012.10.024.

- [73] W. Jakubowski, A. Juhari, A. Best, K. Koynov, T. Pakula, K. Matyjaszewski, Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 1567-1578. doi:10.1016/j.polymer.2008.01.047.
- [74] S.L. Yeh, C.Y. Zhu, S.W. Kuo, Transparent heat-resistant PMMA copolymers for packing light-emitting diode materials, *Polymers (Basel)*. 7 (2015) 1379-1388. doi:10.3390/polym7081379.
- [75] D. To, H.A.L. Id, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications, (2012).
- [76] Boumédiène DALI-YOUCEF, CARACTERISATION DE DIFFERENTS RESEAUX DE POLYMERES EN PRESENCE DE SOLVANTS ISOTROPES ET ANISOTROPES, (2009).
- [77] B.D. Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, Phase Behavior of Poly(n-butyl acrylate) and Poly(2-ethylhexyl acrylate) in Nematic Liquid Crystal E7, *Macromol. Symp.* 303 (2011) 10-16. doi:10.1002/masy.201150502.
- [78] C.M. Earnest, *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, Philadelphia, 1988.
- [79] J. Brandrup, E. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer handbook*, John Wiley Sons, Inc. 12 (1990) 265. doi:10.1016/0168-3659(90)90108-6.
- [80] L. Souza, A. Al-Tabbaa, Microfluidic fabrication of microcapsules tailored for self-healing in cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 184 (2018) 713-722. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.005.
- [81] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymers*, 1973. doi:10.1007/BF01914481.
- [82] E.O. Pierre Schuck, Eric Blanchard, Anne Dolivet, Serge Méjean, R. Jeantet, Water activity and glass transition in dairy ingredients, 2005. doi:10.1051/lait.
- [83] A. Srivastava, T. Yadav, S. Sharma, A. Nayak, A. Akanksha Kumari, N. Mishra, Polymers in Drug Delivery, *J. Biosci. Med.* 4 (2016) 69-84.

doi:10.4236/jbm.2016.41009.

- [84] C.C. Harry Levine, Amorphous Food and Pharmaceutical Systems, The Royal Society of Chemistry, 2002. doi:10.1039/9781847550118-00011.
- [85] IOANNIS M. KALOGERAS WITOLD BROSTOW, Glass Transition Temperatures In Binary Polymer Blends, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 45 (2007) 1390-1398. doi:10.1002/polb.
- [86] B. Wunderlich, Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1052-1056. doi:10.1021/j100837a022.
- [87] J. Qu, J. Cheng, Z. Wang, X. Han, M. Zhao, Synthesis, thermal and optical properties of crosslinked poly(isobornyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymer films, Opt. Mater. (Amst). 36 (2014) 804-808. doi:10.1016/j.optmat.2013.11.030.
- [88] J. Qu, J. Cheng, Z. Wang, X. Han, M. Zhao, Synthesis, thermal and optical properties of crosslinked poly(isobornyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymer films, Opt. Mater. (Amst). 36 (2014) 804-808. doi:10.1016/j.optmat.2013.11.030.
- [89] P. Butaud, V. Placet, J. Klesa, M. Ouisse, E. Foltête, X. Gabrion, Investigations on the frequency and temperature effects on mechanical properties of a shape memory polymer (Veriflex), Mech. Mater. 87 (2015) 50-60. doi:10.1016/j.mechmat.2015.04.002.
- [90] B. Hartmann, G.F. Lee, J.D. Lee, Loss factor height and width limits for polymer relaxations, J. Acoust. Soc. Am. 95 (1994) 226-233. doi:10.1121/1.408355.
- [91] M. Beiner, F. Garwe, K. Schröter, E. Donth, Dynamic shear modulus in the splitting region of poly(alkyl methacrylates), Colloid Polym. Sci. 272 (1994) 1439-1446. doi:10.1007/BF00654174.
- [92] M.L. Lee, Y. Li, Y.P. Feng, C.W. Carter, Study of frequency dependence modulus of bulk amorphous alloys around the glass transition by dynamic

- mechanical analysis, *Intermetallics*. 10 (n.d.) 1061-1064. <http://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/3973/AMMNS008.pdf?sequence=2>.
- [93] W.K. Goertzen, M.R. Kessler, Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair, *Compos. Part B Eng.* 38 (2007) 1-9. doi:10.1016/j.compositesb.2006.06.002.
- [94] M. Durante, A. Langella, A. Formisano, L. Boccarusso, L. Carrino, Dynamic-Mechanical Behaviour of Bio-composites, *Procedia Eng.* 167 (2016) 231-236. doi:10.1016/j.proeng.2016.11.692.
- [95] T. Ware, D. Simon, D.E. Arreaga-Salas, J. Reeder, R. Rennaker, E.W. Keefer, W. Voit, Fabrication of responsive, softening neural interfaces, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3470-3479. doi:10.1002/adfm.201200200.
- [96] F. Lionetto, F. Montagna, a Maffezzoli, Ultrasonic Dynamic Mechanical Analysis of Polymers Abstract :, *Appl. Rheol.* 15 (2005) 326-335. doi:10.3933/ApplRheol-15-326.
- [97] S. Rolere, M. Cartault, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils, A rheological method exploiting Cole-Cole plot allows gel quantification in Natural Rubber, *Polym. Test.* 61 (2017) 378-385. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.05.043.
- [98] I. Patrick Combette, Ernoult, *Physique des polymères*, Volume 1, Hermann, 2005, 2005.
- [99] N.M. Barkoula, B. Alcock, N.O. Cabrera, T. Peijs, Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites, *Polym. Compos.* 16 (2008) 101-113. doi:10.1002/pc.
- [100] H. Leaderman., *Textile Materials and the Time Factor I. Mechanical Behavior of Textile Fibers and Plastics*, (1941) 171-193. doi:10.1177/0040517505058855.
- [101] I. Emri, Rheology of Solid Polymers, *Rheol. Rev.* 2005 (2005) 49-100.
- [102] M. van Gurp, J. Palmen, Time-temperature superposition for polymeric blends, *J. Rheol. Bull.* 65 (1998) 5-8. doi:10.1086/533502.Full.



- [103] J.P. Szabo, I.A. Keough, Method for analysis of dynamic mechanical thermal analysis data using the Havriliak-Negami model, *Thermochim. Acta.* 392-393 (2002) 1-12. doi:10.1016/S0040-6031(97)00084-1.
- [104] A. CHATEAUMINOIS, COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE ET TENUE EN FATIGUE STATIQUE DE COMPOSITES VERRE/EPOXY INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE, 1991.
- [105] C.HUET, Etudepar une méthode d'impédance du comportement viscoélastique de matériaux hydrocarbonés, Université de Paris, 1963. [https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/40617/Jorge\\_Sanz\\_Gomez\\_Tesis\\_Doctoral.pdf;sequence=1](https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/40617/Jorge_Sanz_Gomez_Tesis_Doctoral.pdf;sequence=1).

## Conclusion

Ce travail est porté sur l'étude d'un copolymère qui présente un intérêt majeur dans différent domaine (cosmétique, pharmaceutique, biomédical, matériaux de construction ...). L'objectif de cette thèse est :

- D'élaborer des copolyacrylate par une voix photochimique,
- Caractérisé les copolymères obtenus par différentes techniques thermomécaniques
- Modélisé les paramètres physique de ces derniers par différentes modèle viscoélastique théorique

Dans le **premier chapitre** des concertes généraux sur les copolymères, viscoélasticité des matériaux sont introduit. Ensuite dans le **deuxième chapitre** nous avons parlé de la méthode de synthèse des matériaux et les techniques de caractérisation ont était décrite en détail.

La technique de polymérisation utilisée dans mon travail pour la préparation des échantillons de copolymère Poly (isobornyl acrylate-colsobitul acrylate) est la Photopolymérisation par une lampe UV-visible. Cette dernière a connus un développement important avec des applications considérables dans différentes domaine pharmaceutiques et biomédicales. Un bon taux de conversion est obtenu après 35 minutes d'exposition. Cela est vérifier par des études de FTIR et RMN d'hydrogène.

Le principe de fonction de tout les technique utilisées pour caractériser le matériau ont était discutées dans ce chapitre. Parmi ces techniques on trouve l'infrarouge FTIR a transformé de Fourier, la calorimétrie différentielle a balayage (DSC) pour la détermination des températures de transition vitreuse, l'analyse thermogravimétrique(ATG) pour étudier la dégradation et la spectroscopie mécanique pour faire des études viscoélastiques.

Dans le **troisième chapitre** une étude détailler des propretés thermiques telles que la température de transition vitreuse de différentes formulations du Poly (Isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate) sous forme linéaire et réticuler a était faite par (DSC), les thermogrammes ont montré que lorsque le poly IBOA est ajouté

au mélange la température de transition augmente d'une manière considérable, mais d'une façon non linéaire (sous forme d'un S). Différents modèles théoriques sont utilisés pour expliquer l'évolution de la  $T_g$  en fonction du pourcentage de l'un des constituants du copolymère (IBOA ou IsoBA) pour l'architecture linéaire et réticulé. Parmi tous ces modèles on trouve que celui de Brostow avec ces 4 paramètres de fit ( $a_0, a_1, a_2, a_3$ ) décrit le mieux la  $T_g$  en fonction de Poly IBOA. Des études de dégradation par l'analyse thermogravimétrique ont montré que l'ajout de l'IBOA affaiblit la stabilité thermique du copolymère, cela est causé par la présence du groupement isobornylene cyclique volumineux qui se dégrade à des températures très faibles par rapport à la dégradation totale du copolymère.

Dans le **quatrième chapitre** des études mécaniques ont été faites sur le copolymère (IBOA-co-IsoBA) à l'aide d'un analyseur mécanique DMA. Les thermogrammes ont montré que l'ajout de l'IBOA dans le copolymère cause une augmentation de module de stockage d'une façon importante, et de la même manière influence la température de la relaxation  $\alpha$  (sommet du pic de  $\tan \delta$ ). On a trouvé aussi que la proportion des constituants du polymère à base d'IBOA/IsoBA influence sur les valeurs du facteur de perte  $\tan \delta$ . Pour le mélange qui contient 40% de l'IBOA il montre des valeurs très intéressantes, cette formulation peut être utilisée comme amortissant. La limitation de l'analyseur mécanique nous a poussés à appliquer le principe d'équivalence Temps-Température (TTS) pour élargir l'échelle de fréquence et connaître le domaine d'application de notre copolymère. Le facteur de glissement a été calculé à l'aide de l'équation de WLF (William Landel et Ferry). Ensuite la modélisation de la relaxation  $\alpha$  a été réalisée en utilisant le modèle de Havriliak-Negami et le modèle bi-parabolique. Finalement la prédiction des thermogrammes des modules de stockage et des modules de pertes a été faite avec succès en tenant compte des paramètres de fit des équations de Havriliak-Negami et du modèle bi-parabolique.

## **Perspectives**

De nombreuses perspectives sont envisageables pour la suite de ces travaux de thèses

Tous d'abord une modélisation de la relaxation secondaire  $\beta$  sera intéressante afin de mieux comprendre les interactions qui peuvent exister entre les deux constituants de copolymères. Une étude des propriétés mécaniques dans un milieu aqueux peut être réalisée dans le futur afin d'étudier les modules de stockage et de perte dans le solvant.

### Résumé

Les technologies en perpétuelle évolution exigent des matériaux nouveaux, performants et plus spécialisés avec des fonctions hautement spécialisées. De tels matériaux ne sont plus des systèmes à un seul composant. Les systèmes qui font l'objet de l'investigation, les copolymères chimiquement réticulés de type « isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate » (IBOA-co-IsoBA), ont été préparés par photopolymérisation/réticulation sous rayonnement UV-visible des deux monomères IBOA et IsoBA en présence d'un agent de réticulation di-fonctionnel et d'un photoamorceur. Dans ce travail les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA) et analyse thermogravimétrique (ATG).

Nous avons constaté par l'analyse calorimétrique (DSC) que la modification de la concentration d'agent réticulant, la quantité des monomères, et la vitesse de la rampe de chauffage influent notamment sur la température de transition vitreuse  $T_g$  : Une augmentation de ces paramètres provoque une augmentation de la température de transition vitreuse du copolymère. L'analyse thermogravimétrique par ATG montre que la dégradation du copolymère se fait en deux étapes, et que l'augmentation de la quantité de l'IsoBA diminue la température de dégradation du copolymère. L'étude des copolymères de type (IBA-co-IsoBA) par DMA a été entreprise en fonction de la fréquence et de la température, afin d'évaluer les modules d'élasticité ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ). Une courbe maitresse (master curve) a été obtenue à l'aide du principe de superposition temps-température. Des modélisations des relaxations mécaniques ont été effectuées en appliquant les modèles d'Arrhenius, Cole-Cole, WLF et de VFT (Vogel Fulcher Tamman).

**Mots-clés :** Copolymère, Analyse mécanique dynamique, Analyse thermique, Relaxation, Transition de phases.

## Abstract

Ever-changing technologies require new, high-performance and more specialized materials with highly specialized functions. Such materials are no longer one-component systems. The systems which are the subject of the investigation, the chemically crosslinked copolymers of the "isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate" type (IBOA-co-IsoBA), were prepared by photopolymerization / crosslinking under UV-visible radiation of the two monomers. IBOA and IsoBA in the presence of a di-functional crosslinking agent and a photoinitiator. In this work the thermal and mechanical properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA).

We have found by calorimetric analysis (DSC) that the modification of the concentration of crosslinking agent, the amount of monomers, and the speed of the heating ramp affect, in particular, the glass transition temperature  $T_g$ : an increase of these parameters causes an increase in the glass transition temperature of the copolymer. Thermogravimetric analysis by (TGA) shows that the degradation of the copolymer occurs in two stages, and that the increase of the amount of IsoBA decreases the degradation temperature of the copolymer. The study of copolymers of type (IBA-co-IsoBA) by DMA was undertaken according to the frequency and the temperature, in order to evaluate the modulus of elasticity ( $E'$ ) and of loss ( $E''$ ). A master curve has been obtained using the time-temperature superposition principle. Modeling of the mechanical relaxations was carried out by applying the models of Arrhenius, Cole-Cole, WLF and VFT (Vogel Fulcher Tamman).

**Keywords:** Copolymer, Dynamic Mechanical Analysis, Thermal Analysis, Relaxation, Phase Transition.

## Publication

- [1] N. Zeggai, B. Dali Youcef, F. Dubois, T. Bouchaour, L. Bedjaoui, P. Supiot, U. Maschke, [Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly\(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate\) applying WLF and Havriliak-Negami models](#), *Polym. Test* (2018). doi:10.1016/j.polymertesting.2018.10.038.

## Liste des Communications

- 1. N. Zeggai, B. Dali Youcef, U. Maschke**, Etude des diagrammes de phase des systèmes polyacrylate/Solvants, [Journée Jeunes Chercheurs UMET 2017](#), Villeneuve d'Ascq, France, Janvier 2017
- 2. N. Zeggai, B. Dali Youcef, L. bedjaoui, C.E.Gherdaoui, U.Maschke**, Comportement thermique, mécanique et gonflement de copolymère reticulé (isobornyl acrylate-co-butyl acrylate), [Journée Jeunes Chercheurs \(UGéPE-GEPROC\)2017](#), Douai, France, Novembre 2017.
- 3. N. Zeggai, B. Dali Youcef, U. Maschke**, Etude des diagrammes de phase des systèmes polyacrylate/Solvants, [Journée Jeunes Chercheurs UMET 2018](#), Villeneuve d'Ascq, France, Janvier 2018
- 4. T. Mellal, N. Zeggai, B. Dali Youcef**, Optimisation du taux de gonflement du copolymère HBMA/EHA dans le cristal liquide 5CB, [Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites \(CIMPC'17\) 2017](#), Tlemcen, Algérie, Avril 2017.
- 5. N. Zeggai, B. Dali Youcef, U. Maschke**, Elaboration, Propriétés thermique et mécanique de polymère réticulé (Isobornyl Acrylate-co-Butyl Acrylate), [Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites \(CIMPC'17\) 2017](#), Tlemcen, Algérie, Avril 2017.
- 6. B. Dali Youcef, T. Mellal, N. Zeggai**, Optimization of the swelling ratio of poly (2-Ethylhexyl Acrylate) networks in nematic liquidcrystal E7 by response surface methodology, [Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites \(CIMPC'17\) 2017](#), Tlemcen, Algérie, Avril 2017.
- 7. C.E.Gherdaoui, Z.Bouberka, N.Zeggai, C.Fossiac, P.Supiot, U.Maschke**, Abattement des polychlorobiphényles dans les huiles minérales, [3<sup>ième</sup> colloque international francophone environnement et sante](#), Dunkerque nord de France, octobre 2017.

**8. N. Zeggai, B. Dali Youcef, L.bedjaoui, F.Dubois, U.Maschke**, Effet de la composition sur les propriétés thermique et mécanique du copolymère (Isobornyl acrylate-co-butyl acrylate), *Journée de calorimétrie et d'analyse thermique (JCAT49) 2018*, Saint Etienne, France, Mais 2018.

**9.N. Zeggai, B. Dali Youcef, L.bedjaoui, F.Dubois, U.Maschke**, Effet de la composition sur les propriétés thermique et mécanique du copolymère (Isobornyl acrylate-co-butyl acrylate), *Journée de calorimétrie et d'analyse thermique (JCAT49) 2018*, Saint Etienne, France, Mais 2018.

**10. N. Zeggai, F.Dubois, B.Dali Youcef, U.Maschke**, Etude des relaxation du copolymère ( Isobornyl acrylate-co-Butyl acrylate) par analyse mécanique dynamique, *Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC) 2018*, Villeneuve d'Ascq, France , juin 2018.

**11. N. Zeggai, F.Dubois, Z.Bouberka,C.Beyens, M.Elouali, U.Maschke**, Nano-sized diamond particules as dopants in polymer/liquide crystal systems, *Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC) 2018*, Villeneuve d'Ascq, France , juin 2018.



## Résumé

Ce travail est consacré à l'étude expérimentale des matériaux copolymères. L'objet de l'investigation, les copolymères chimiquement réticulés de type « isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate » (IBOA-co-IsoBA), ont été préparés par photopolymérisation/réticulation sous rayonnement UV-visible des deux monomères IBOA et IsoBA en présence d'un agent de réticulation di-fonctionnel et d'un photo amorceur. Dans ce travail les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA) et analyse thermogravimétrique (ATG). Nous avons constaté par l'analyse calorimétrique (DSC) que la modification de la concentration d'agent réticulant, la quantité des monomères, et la vitesse de la rampe de chauffage influent notamment sur la température de transition vitreuse  $T_g$  : Une augmentation de ces paramètres provoque une augmentation de la température de transition vitreuse du copolymère. L'analyse thermogravimétrique par ATG montre que la dégradation du copolymère se fait en deux étapes. L'étude des copolymères de type (IBA-co-IsoBA) par DMA a été entreprise en fonction de la fréquence et de la température, afin d'évaluer les modules d'élasticité ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ). Une courbe maitresse (master curve) a été obtenue à l'aide du principe de superposition temps-température. Des modélisations des relaxations mécaniques ont été effectuées en appliquant les modèles d'Arrhenius, Cole-Cole, WLF et de VFT (Vogel Fulcher Tamman).

**Mots clés :** Copolymères, polyacrylates, Analyses thermomecanique ,Havriliak-Negami, équivalence temps-température

## Abstract

The systems which are the subject of the investigation, the chemically crosslinked copolymers of the "isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate" type (IBOA-co-IsoBA), were prepared by photopolymerization / crosslinking under UV-visible radiation of the two monomers. IBOA and IsoBA in the presence of a di-functional crosslinking agent and a photoinitiator. In this work the thermal and mechanical properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA).

We have found by calorimetric analysis (DSC) that the modification of the concentration of crosslinking agent, the amount of monomers, and the speed of the heating ramp affect, in particular, the glass transition temperature  $T_g$ : an increase of these parameters causes an increase in the glass transition temperature of the copolymer. Thermogravimetric analysis by (TGA) shows that the degradation of the copolymer occurs in two stages, and that the increase of the amount of IsoBA decreases the degradation temperature of the copolymer. The study of copolymers of type (IBA-co-IsoBA) by DMA was undertaken according to the frequency and the temperature, in order to evaluate the modulus of elasticity ( $E'$ ) and of loss ( $E''$ ). A master curve has been obtained using the time-temperature superposition principle. Modeling of the mechanical relaxations was carried out by applying the models of Arrhenius, Cole-Cole, WLF and VFT (Vogel Fulcher Tamman).

**Keywords :** Copolymer, Polyacrylates, Thermomechanical analysis ,Havriliak-Negami, Time temperature superposition

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تجريبية حول ما يسمى مادة البوليمر. هذه الأخيرة هي عبارة عن مكونين من مادة البوليمر، وهما (الايروبوتيل اكريليك-والايروبورنيل اكريليك). عملنا البلورة والتشابك قد تمنا بمساعدة الاشعة البنفسجية و الوكيل التشابكي. دراسة الخواص عن طريق ماكينة اظهرت حرارة واحدة و معينة للتحويل من الحالة الزجاجية الى الحالة المطاطية و هذا يعتبر كدليل على التنام جيد لجزيئات البوليمر مع بعضها نتائج التحليل الحراري اظهرت وجود حاررتين مختلفتين خاصتين بالانحلال لمركب الايزوبورنيل اكريلات في حين ان مركب الايزو بوتيل يمتلك حرارة واحدة خاصة بالانحلال دراسة الكوبوليمر عن طريق التحليل الميكانيكي الديناميكي اظهرت تاثر خواص هذا الاخير بتغير الترددات و الحرارة رسم المنحنى الرئيسي للخواص البوليمر عن طريق معادلة ولف تم القيام ايضا بندمجة الاسترخاء الميكانيكي عن طريق تطبيق معادلات ارينوس، كول-كولو، ولف و فتف

