

UNIVERSITE ABOU BEKR
BELKAID DE TLEMEN,
ALGERIE

UNIVERSITE DE LILLE –
FACULTE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES, FRANCE

THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

Présentée par

M^r. ZEGGAI Noh

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

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

Soutenue le 17 décembre 2018 devant la commission d'examen

M ^r . DUMON Michel	Professeur, Univ. Bordeaux, France	Rapporteur
M ^r . BENGUEDIAB Mohamed	Professeur, Univ. Sidi Bel Abbes, Algérie	Rapporteur
M ^r . LECLERCQ Laurent	MCA, Univ. Montpellier, France	Examineur
M ^r . TABTI Boufeldja	Professeur, Univ. Tlemcen, Algérie	Examineur
M ^r . DALI YUCEF Boumediene	MCF Université Tlemcen, Algérie	Co-Directeur de thèse
M ^r . MASCHKE Ulrich	DR CNRS, Univ-Lille, France	Co-Directeur de thèse
M ^{me} . BEDJAOUI Lamia	Professeur, Univ. Tlemcen, Algérie	Invité(e)

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 à 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 (professeur à 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 à remercier 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 Benaissa 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.....	5
LISTE DES ABREVIATIONS	9
Liste des figures	10
Liste des tableaux.....	14
Introduction	16
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	18
1. Généralités sur les polymères	20
2. Le mélange des polymères	21
2.1. Théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymère	22
2.2. Mélange des polymères miscibles.....	24
3. La photopolymérisation : une technique utilisée pour l'obtention des polyacrylates.....	26
3.1. Généralités sur la photopolymérisation.....	26
3.2. La photopolymérisation et ses avantages	27
3.3. Les inconvénients de la photopolymérisation	27
3.4. Les limitations technologiques	29
3.5. Caractéristiques du rayonnement UV	29
3.6. Composition et formulation	30
3.6.1. Les photo-amorceurs	30
3.6.2. Les monomères et oligomères.....	32
4. Les polymères viscoélastiques.....	32
5. Les polymères amorphes et les relaxations.....	34
5.1. Les relaxations.....	34
5.2. Description des relaxations.....	36
5.2.1. Les relaxations δ et γ	36
5.2.2. La relaxation B	36
5.2.3. La relaxation α	37
6. Equations empiriques pour la description des relaxations.....	38
6.1. Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[29].....	38
6.2. Fonction de Havriliak-Negami (HN)[10]	38
6.3. Modèle bi-parabolique.....	39
7. Equivalence Temps-Température.....	39

7.1. Cas des polymères semi-cristallins : loi d'Arrhenius	40
7.2. Cas des polymères amorphes : loi de Vogel et loi de de WLF	40
8. Les facteurs influençant la relaxation α	40
8.1. Les balayages de fréquence	40
9. Mélange de polymères	42
9.1. La température de transition vitreuse des mélanges des polymères amorphes (mélange miscible).....	43
10. Interaction matrice polymérique/solvant (Eau)	48
11. Modèles de diffusion appliqués à la sorption	50
11.1. La loi de Fick	50
11.1.1. Equation de Fick dans le cas d'un matériau sous forme de plaque plane	50
11.2. Phénomène de diffusion non Fickien.	52
"Synthèse des matériaux et méthodes "	55
1. Protocole de la photopolymérisation	56
1.1. Photo initiateur.....	57
1.2. Les acrylates	58
1.3. Méthodes	58
1.4. Matériels utilisés	59
2. Diapositive expérimentale	60
2.1. Synthèse des réseaux de copolymère	62
2.1.1. Formation du polymère	64
2.1.2. Caractérisation des monomères.....	65
2.1.2.1. Analyse par RMN H1	65
3. Analyse spectroscopique infrarouge (FTIR)	69
3.1. Principe générale	70
3.2. Dispositif expérimental.....	72
3.3. L'analyse des spectres	72
4. Analyse thermogravimétrique	75
4.1. Principe	75
4.2. Dispositif expérimental.....	76
4.3. Analyse des thermogrammes (ATG)	76
5. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)	77
5.1. Principe.....	77

5.2. Dispositif expérimental.....	78
5.3. Analyse des thermogrammes (DSC).....	79
6. Analyse mécanique dynamique (DMA)	80
6.1. Principe.....	80
1.2. Dispositif expérimental.....	82
"Propriétés thermiques des polyacrylates".....	84
1. Les copolymères étudiés	86
2. Préparation des échantillons	88
3. Méthodes mises en œuvre.....	89
4. Résultats Obtenus.....	91
4.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle	91
4.1.1. Résultats expérimentaux.....	91
4.2. Applications des modèles - Optimisation	94
4.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA	94
4.2.1.1. Modèles sans application d'un fit	97
4.2.1.2. Modèles avec application d'un fit	101
4.2.1.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique HDDA	108
4.2.1.4. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA	109
4.2.1.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique HDDA	110
4.2.1.6. Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA	111
4.2.2. Investigation de la capacité calorifique	112
4.3. Analyse thermogravimétrique	114
5. Discussion.....	118
5.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle	118
5.1.1. Résultats expérimentaux.....	118
5.1.2. Applications des modèles - Optimisation	119
5.1.2.1. Copolymères linéaires IBOA-IsoBA	119
5.1.2.2. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique en HDDA.....	121
5.1.2.3. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,3% massique HDDA	121
5.1.2.4. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique en HDDA	121
5.1.2.5. Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,7% massique en HDDA	121
5.1.3. Investigation de la capacité calorifique	122
5.2. Analyse thermogravimétrique	123

"Etude thermique et viscoélastique du copolymère"	125
1. Dynamique de la chaîne macromoléculaire	126
1.1. Etude expérimental.....	126
2. Caractérisation isochore à l'aide de la spectroscopie mécanique	128
2.1. Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation α	129
2.2. Investigation sur le tan delta.....	131
2.3. Investigation sur la relaxation β	132
2.4. Investigation sur l'influence de la fréquence	133
2.5. Investigation sur l'influence de la densité de réticulation sur l'énergie d'activation	137
2.6. Investigation sur l'influence de la formulation du copolymère sur l'énergie d'activation	140
2.7. Investigation sur Le coefficient d'expansion du copolymère	142
3. Equivalence temps-température	146
3.1. Présentation du principe	146
3.2. Construction des courbes maîtresses.....	149
4. Prédiction des propriétés mécaniques dynamiques en appliquant le modèle Havriliak-Negami	153
4.1. Prédiction des courbe du module de stockage et du module de perte ..	158
4.2. Application du modèle viscoélastique bi-parabolique	162
Références	Error! Bookmark not defined.
Conclusion	167
Perspectives	168
Résumé	169
Abstract	209
Publication	Error! Bookmark not defined.
Liste des Communications	Error! Bookmark not defined.

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.....	20
Figure 1-2:Structure amorphe (a) et structure semi-cristalline (b)	21
Figure 2-1:Diagramme de phases de polymère-polymère avec LCST, UCST.....	24
Figure 3-1:Réaction d'inhibition par le dioxygène(O ₂)	27
Figure 3-2:Rupture homolytique d'un carbonyle aromatique.	31
Figure 3-3:Mécanisme de formation de radical amorceur à partir de benzophénone	32
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).....	35
Figure 5-2:Rotation des chaînes latérales du poly (méthylméthacrylate) (PMMA) ..	35
Figure 5-3:Diagramme d'Arrhenius pour les transitions α et β dans le poly (acrylate de méthyle) indiquant les différentes dépendances de température pour les deux transitions de McCrum <i>et al.</i> (1967).....	36
Figure 8-1:Données expérimentales de la DMA pour le PVC [32].	41
Figure 8-2:Courbes de la DMA pour le polycarbonate à différentes fréquences[33]	42
Figure 9-1:Exemple d'application des différents modèles sur un mélange de PVME+PVPh[43].....	47
Figure 9-2:Application du modèle de Couchman[44]	48
Figure 11-1:Calcul du coefficient de diffusion en utilisant la loi de Fick.....	52
Figure 1-1:Exemple de la décomposition d'un photo amorceur	57
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.	61
Figure 2-2:Chambre contenant le moule et l'échantillon.....	61
Figure 2-3: Dispositif complet contenant deux lampes UV	62
Figure 2-4:Spectromètre RMN 300Hz pour la détection de structure chimique	65
Figure 2-5: Spectre RMN H ¹ du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA).....	66
Figure 2-6: Spectre RMN H ¹ du monomère de l'Isobutyl acrylate (IsoBA).....	67
Figure 2-7:Spectre RMN H ¹ de poly (50%IBOA-co-50%IsoBA)	68
Figure 2-8:Spectre RMN H ¹ de poly (80%IBOA-co-20%IsoBa)	69
Figure 3-1:Spectromètre FTIR a transformé de Fourier pour analyse des échantillons	70
Figure 3-2:Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.	71
Figure 3-3:Spectre infrarouge des deux monomères IBOA et IsoBA avant polymérisation.....	73
Figure 3-4: Evolution de la bande à 810cm ⁻¹ en fonction du temps.	75
Figure 4-1: Analyse thermogravimétrique (TGA1) Perkin Elmer	76
Figure 4-2:Thermogrammes de dégradation du poly(80wt-%IBOA-co-20wt-%IsoBA).77	

Figure 5-1: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC 8000) Perkin Elmer.....	78
Figure 5-2: Thermogrammes des deux polymères poly (IBOA), poly (IsoBA) et leurs copolymères réticulés à 0.5wt-% HDDA.....	79
Figure 6-1: Analyse mécanique dynamique (DMA8000) Perkin Elmer	80
Figure 6-2: Principe de base du fonctionnement de la DMA.....	81
Figure 6-3: Module de stockage et tan delta de poly(80wt-%IBOA-20wt-%IsoBA-0.5wt-% HDDA).....	83
Figure 1-1: Structure chimique des matériaux utilisés pour cette étude thermique	87
Figure 2-1: Différents types de copolymères préparés	89
Figure 4-1: Exemple de thermogramme obtenu par la DSC	91
Figure 4-2: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA.	92
Figure 4-3: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères linéaires (IBOA-co-ISOBA)	93
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	94
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.	98
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.....	99
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.....	100
Figure 4-8: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).	102
Figure 4-9: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Kwei (copolymères linéaires).	103
Figure 4-10: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).	104
Figure 4-11: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brekner (copolymères linéaires).	105
Figure 4-12: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires)	106
Figure 4-13: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow (copolymères linéaires).	107
Figure 4-14: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	109
Figure 4-15: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	110
Figure 4-16: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	111
Figure 4-17: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow	112
Figure 4-18: Variation de la capacité calorifique en fonction de la composition des copolymères	113

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	114
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	115
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	115
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	116
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	117
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	118
Figure 1-1: Echantillon de forme rectangulaire du copolymère poly IBOA(80Wt-%-co-20Wt-%IsoBA réticulé avec 0.5Wt-%HDDA	127
Figure 1-2: Présentation d'un échantillon placé sur la DMA Perkin Elmer	127
Figure 1-3: Dessin illustratif de la géométrie de mesure pour les tests mécaniques	128
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	128
Figure 2-2:Thermogrammes illustrant les différentes relaxations existantes dans le copolymère sur une large gamme de température	130
Figure 2-3: Module du facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents pourcentages de copolymère.....	132
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 δ du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA pour différentes fréquences	136
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	138
Figure 2-6:Courbe représentative de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la densité de réticulation du copolymère.....	139
Figure 2-7:Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA	140
Figure 2-8:Courbe illustrant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la formulation du copolymère réticulé à 0.5% HDDA	141
Figure 2-9:Exemple de montage pour le mode tension en vue de calculer le CTE .	142
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	143
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	143
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	144

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	144
Figure 2-14: Coefficient d'expansion du poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) à différentes concentrations d'agent réticulant	145
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 »).	148
Figure 3-2: Isochrone de $\text{Log}(E'')$ en fonction de température	149
Figure 3-3: Evolution en fonction de la fréquence du module d'élasticité E' du copolymère	150
Figure 3-4: Courbe maîtresse du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA).	151
Figure 3-5: Courbe maîtresse du module de perte pour le copolymère poly(IBOA-co-IsoBA).	152
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	155
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.....	157
Figure 4-3: Evolution du temps de relaxation du copolymère poly(IBOA-co-IsoBA)	158
Figure 4-4: Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures	160
Figure 4-5: Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures	160
Figure 4-6: Organigramme décrivant les étapes à suivre pour la détermination des cinq paramètres du modèle de Havriliak-Negami	161
Figure 4-7: Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy[104]	163
Figure 4-8: Représentation Cole-Cole par le modèle bi-parabolique	164
Figure 4-9: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures.....	165
Figure 4-10: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures.....	166

Liste des tableaux

Tableau 1: Composants de la solution polymérique pour la formation du copolymère	60
Tableau 2: Liste des formulations réactives pour la formation du copolymère	64
Tableau 3: Assignation des spectres RMN H ¹ du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA)	67
Tableau 4: Assignation des spectres RMN H ¹ du monomère de l'Isobutyl acrylate (IsoBA)	67
Tableau 5: Bandes caractéristiques des monomères IBOA et IsoBA	74
Tableau 6: Domaine et application d'utilisation de la DMA	82
Tableau 7: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).....	102
Tableau 8: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Kwei (copolymères linéaires).....	103
Tableau 9: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).....	104
Tableau 10: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brekner (copolymères linéaires).....	105
Tableau 11: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires)	106
Tableau 12: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (copolymères linéaires)	107
Tableau 13: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,1% massique HDDA)	109
Tableau 14: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,3% massique HDDA)	110
Tableau 15: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,5% massique HDDA)	111
Tableau 16: Valeurs obtenues des paramètres lors de l'ajustement à l'aide de l'équation de Brostow (0,7% massique en HDDA)	112
Tableau 17: Les valeurs des modules de stockage à l'état vitreux et caoutchouteux	129
Tableau 18: Température de transition vitreuse prise au sommet du pic du module de perte	130
Tableau 19: Valeurs de la fréquence en fonction de l'inverse de la température de transition vitreuse	137
Tableau 20: Énergie d'activation en fonction du pourcentage d'agent réticulant	138
Tableau 21: Valeurs des énergies d'activation pour le copolymère poly(IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA.....	141
Tableau 22: Valeurs du coefficient d'expansion pour différentes formulations....	145

Tableau 23:Résultats de l'optimisation des spectres mécaniques du copolymère poly(BOA-co-IsoBA) effectuée à l'aide du modèle deHavriliak-Negami	156
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 polymère 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 kg/mm^2 à 20°C [4], faible densité, 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 sont modélisés à l'aide des différents modèles physiques, tels que : Fox, Gordon-Taylor, Kwei, Cauchman-Karasz, Brostow, Brekner.

Analyse thermogravimétrique (ATG) : est utilisée pour étudier la dégradation du matériau (polymère, copolymère). Les résultats obtenus montrent que la dégradation devient complexe avec l'incorporation de poly (Isobornyl acrylate) dans le matériau.

En outre, l'analyse mécanique dynamique (DMA) : est 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 sont 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 montré qu'il existe deux relaxations (α et β) dans la partie vitreuse du matériau. Le module de stockage, de dissipation et la tangente de l'angle de perte sont influencés par la température, la fréquence, l'architecture du matériau (réticulé, linéaire).

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

"Eléments contextuels"

Sommaire

1. Généralités sur les polymères	20
2. Le mélange des polymères	21
2.2. Théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymère	22
2.3. Mélange des polymères miscibles	24
3. La photopolymérisation : une technique utilisée pour l'obtention des polyacrylates	26
3.2. Généralités sur la photopolymérisation.....	26
3.3. La photopolymérisation et ces avantages	27
3.4. Les inconvénients de la photopolymérisation	27
3.5. Les Limitations technologiques	29
3.6. Caractéristiques du rayonnement UV	29
3.7. Composition et formulation	30
3.7.1. Les photo-amorceurs	30
3.7.2. Les monomères et oligomères.....	32
4. Polymères viscoélastiques	32
5. Les polymères amorphes et les relaxations	34
5.2. 1.2. Les relaxations	34

5.3.	Description des relaxations	36
5.3.1.	Les relaxations δ et γ	36
5.3.2.	La relaxation B	36
5.3.3.	La relaxation α	37
6.	Equations empiriques pour la description des relaxations	38
6.2.	Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[19].....	38
6.3.	Fonction de Havriliak-Negami (HN)[20]	38
6.4.	Modèle bi-parabolique.....	39
7.	Equivalence Temps-Température.....	39
7.2.	Cas des polymères semi-cristallins : loi d'Arrhenius	40
7.3.	Cas des polymères amorphes : loi de Vogel et loi de de WLF	40
8.	Les facteurs influençant la relaxation α	40
8.2.	Les balayages de fréquence	40
9.	Mélange de polymères.....	42
9.2.	La température de transition vitreuse des mélanges des polymères amorphes (mélange miscible).....	43
10.	Interaction matrice polymérique/solvant (Eau)	48
11.	Modèles de diffusion appliquer à la sorption	50
11.2.	La loi de Fick	50
11.2.1.	Equation de Fick dans le cas d'un matériau sous forme de plaque plane	50
11.3.	Phénomène de diffusion non Fickien.	52
	Références	55

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.

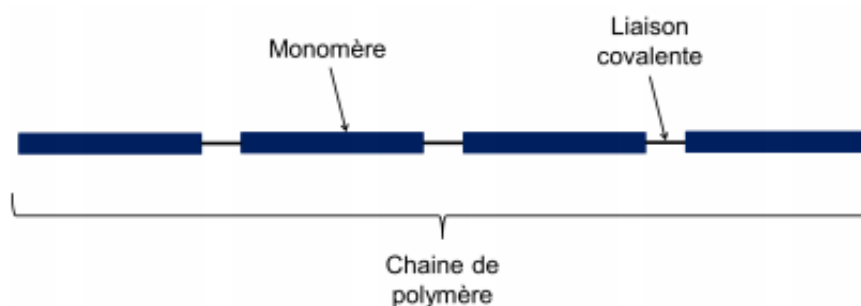


Figure 1-1:Schématisation d'une chaîne de polymère

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 polymères réticulés 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.

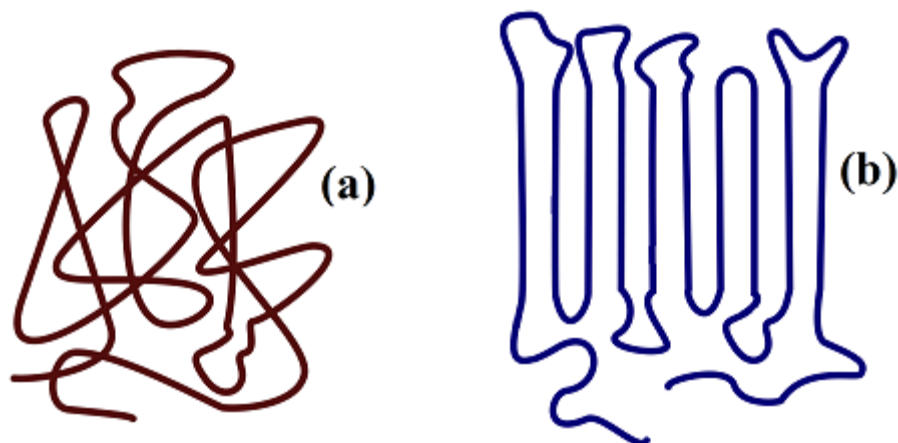


Figure 1-2:Structure amorphe (a) et structure semi-cristalline (b)

2. Le mélange des polymères

Les copolymères constituent une classe fascinante de matériaux polymères dont appartenant à une grande famille est 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 plusieurs phases et des interfaces.

Mélange miscible : c'est un mélange homogène de polymères 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 substituant 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 se forment par des liaisons 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:

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

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

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

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

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

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.

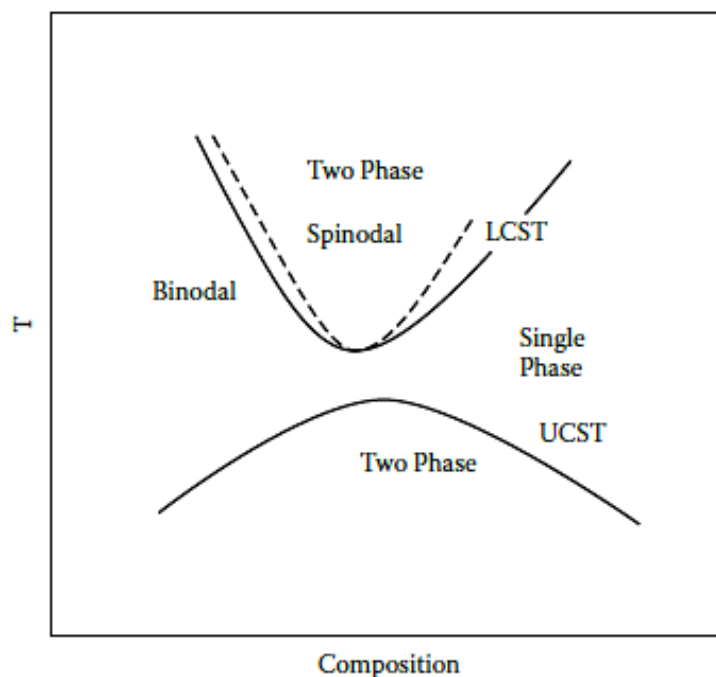


Figure 2-1: Diagramme de phases de polymère-polymère avec LCST, UCST

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 est 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]. Les 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-méthyl-styrène et d'acrylonitrile (AMS-AN) à une fraction de 50 moles forme des mélanges de polymères miscibles avec le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA). Le copolymère AMS-AN ne forme pas 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 polymère.

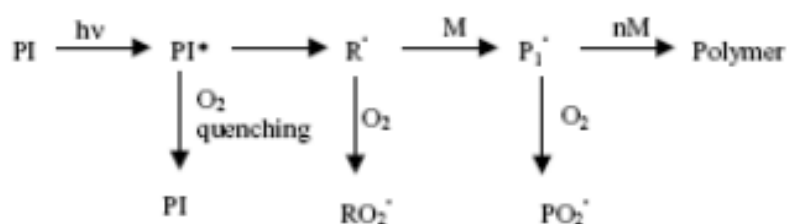


Figure 3-1: Réaction d'inhibition par le dioxygène (O_2)

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 comparé la polymérisation d'un polyacrylate

(polyuréthane) dans différents environnements (CO_2 , N_2 et O_2). Sous dioxygène, trois phases sont 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 N_2 ou 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 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 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_2 .

- Le changement de l'atmosphère par N₂ ou CO₂ (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⁻¹.mol⁻¹). I₀ et I_t 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 économe 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

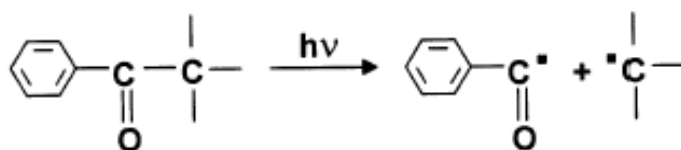


Figure 3-2:Rupture homolytique d'un carbonyle aromatique.

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 α -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.

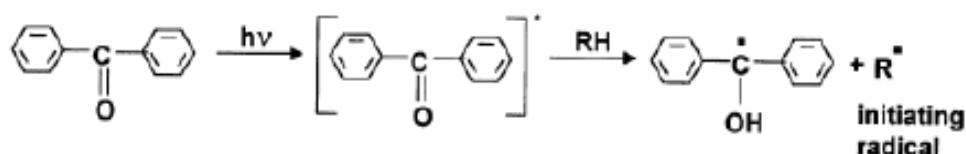


Figure 3-3: Mécanisme de formation de radical amorceur à partir de benzophénone

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 spécifiques sont demandées, 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 défini 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 :

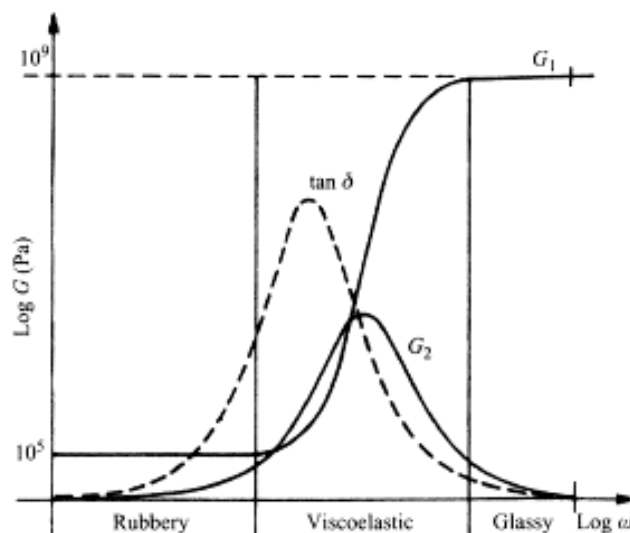


Figure 4-1: Evolution des modules de stockage (G'), module de dissipation (G'')[18].

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 (α , β , δ). 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 .

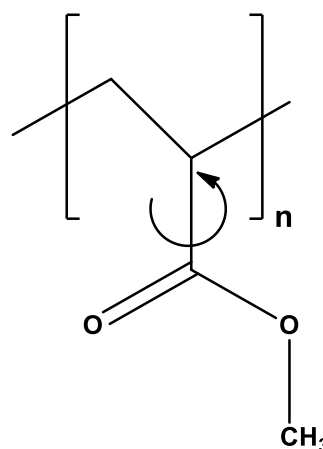
Dans la littérature, beaucoup d'études ont été faite sur ce type de relaxation. Schatzi et al ont étudié les mouvements "manivelle" et "Crankshaft" du polyéthylène en augmentant le nombre de CH_2 le long de la chaîne linéaire [19].



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].

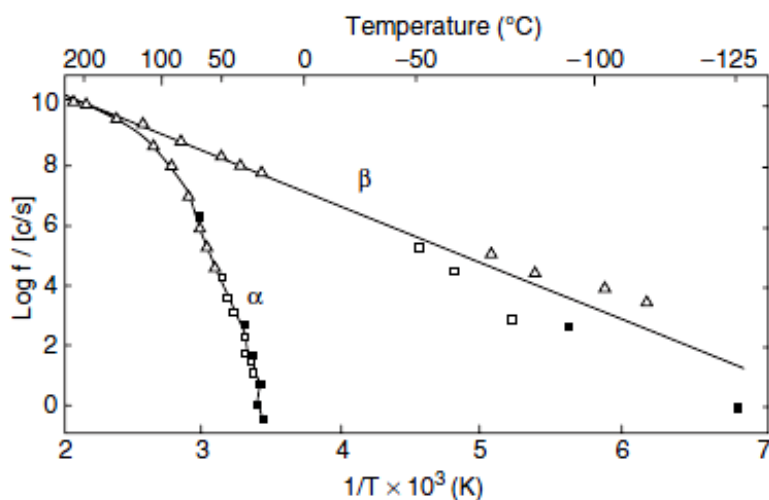


Figure 5-3:Diagramme d'Arrhenius pour les transitions α et β dans le poly (acrylate de méthyle) indiquant les différentes dépendances de température pour les deux transitions de McCrum et al. (1967)

La relaxation principale α 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 décades) 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 δ et γ

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 α . 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 β

Dans les études des propriétés d'un matériau, la relaxation β est plus importante que les relaxations γ et δ . 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 β 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 β n'est pas le même que celui décrit par Götze *et al* B_{fast} prédit par la théorie des modes couplés[26].

La relaxation β 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, τ : temps de relaxation.

On trouve dans la littérature une autre approche qui décrit la relaxation β , 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 α

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 α et β 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. τ représente le temps de relaxation, b est le paramètre de la largeur du pic ($0 < b < 1$). L'étirement de la fonction sur le domaine temporelle est conditionné par la valeur de b . P est défini comme le module ou la complaisance.

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

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_{∞}) peut s'écrire de la façon suivante :

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

où ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$), τ est le temps de relaxation, i représente le nombre imaginaire de l'unité ($i = \sqrt{-1}$), et α et β sont deux paramètres ajustables. Dans ce cas α est relié à la largeur du pic correspondant au module de perte et β 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 (α_{HN} et β_{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 :

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

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 :

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

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.

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

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

8. Les facteurs influençant la relaxation α

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.

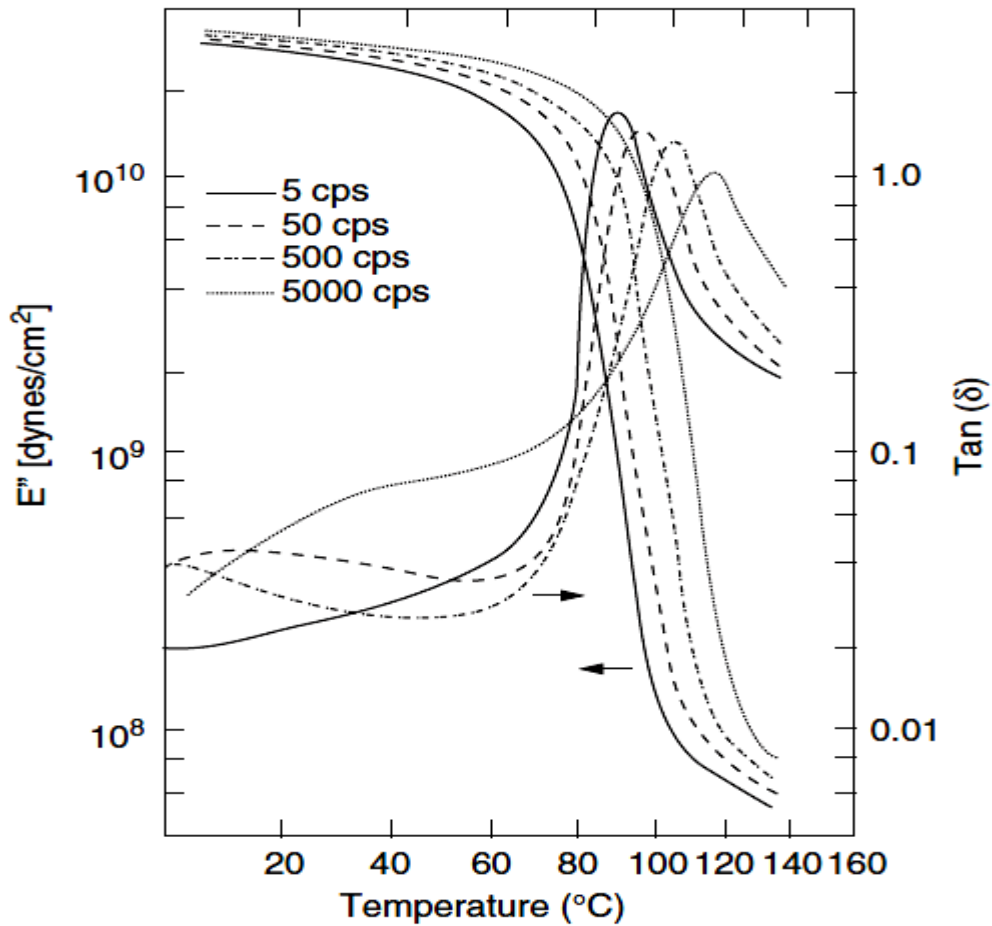


Figure 8-1:Données expérimentales de la DMA pour le PVC [32].

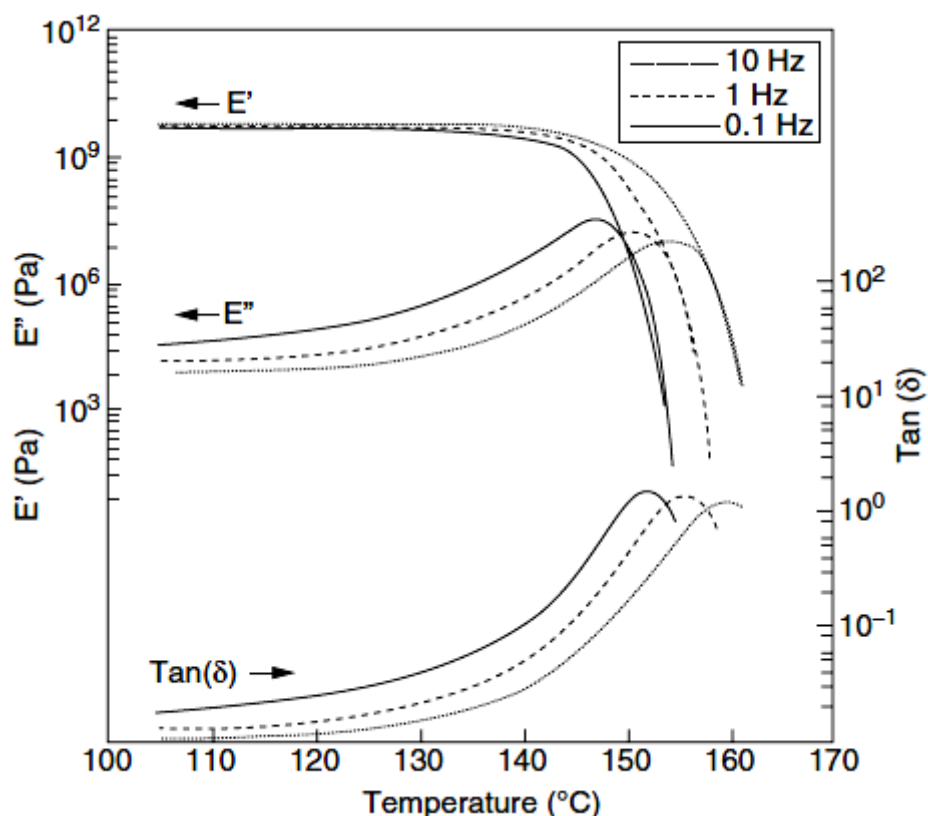


Figure 8-2: Courbes de la DMA pour le polycarbonate à différentes fréquences[33]

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 composés 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 influencés 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 aléatoires[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 ρ_1 est la densité du composant 1et ρ_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, ΔC_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, ΔC_p est inversement proportionnel à la température, ou une approche basée sur l'enthalpie, ΔC_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_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 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 :

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

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_g 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_g 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. K₁ et K₂ sont obtenus en adaptant la T_g expérimentale à la concentration. K₁ caractérise les contributions des séquences hétéro diades de la T_g, alors que K₂ et K₃ sont liés aux hétérotriades différentes.

Les coefficients K_i 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_g. 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].

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

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 limité dans la description des systèmes plus complexes (ex : amorphe + cristallin ou amorphe + semi-cristallin).

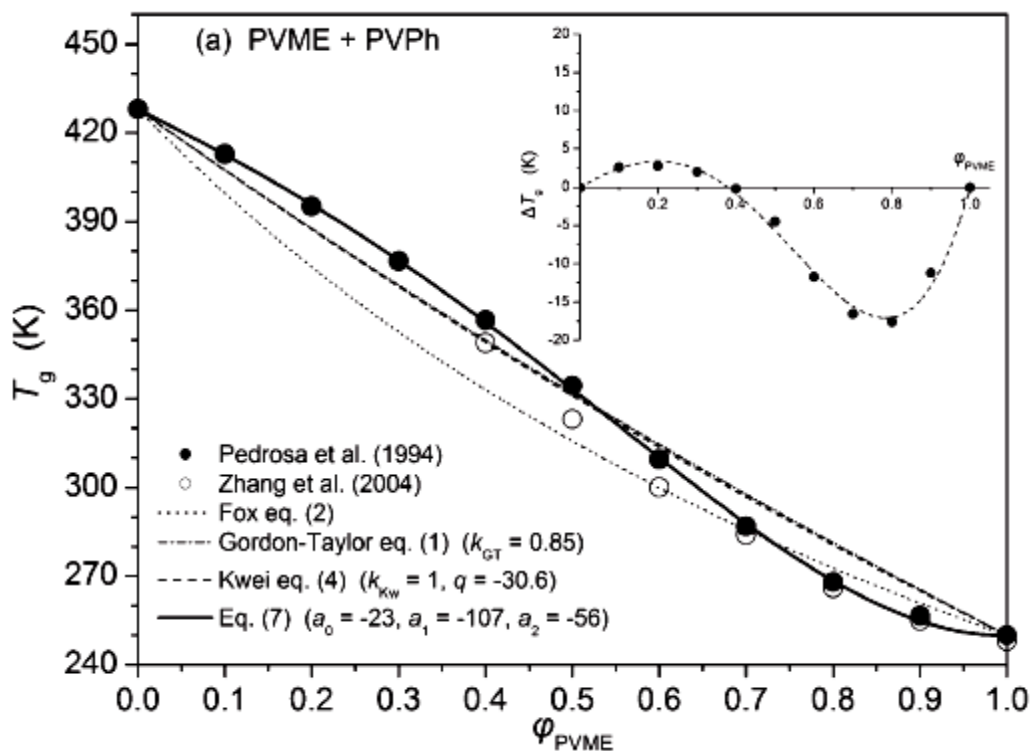


Figure 9-1:Exemple d'application des différents modèles sur un mélange de PVME+PVPh[43]

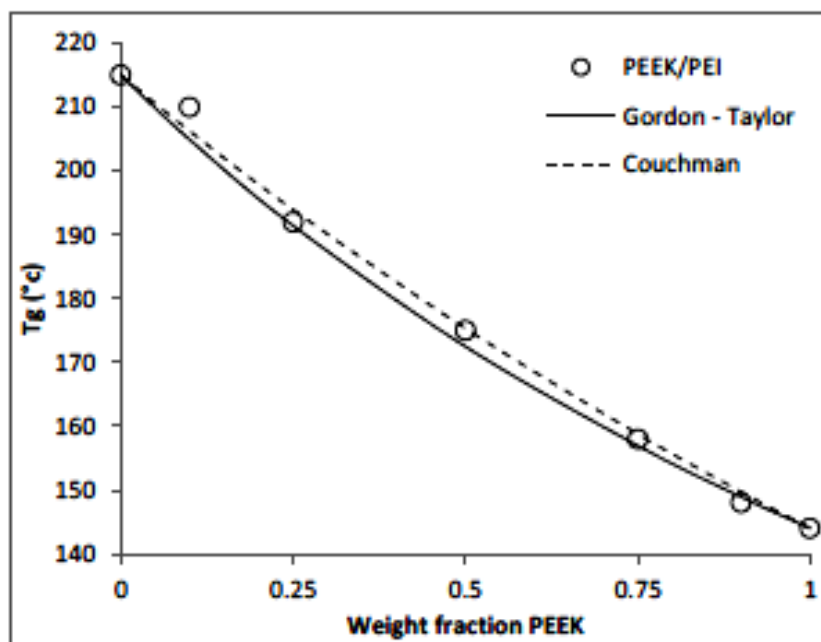


Figure 9-2: Application du modèle de Couchman[44]

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 sont 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 la présence de la molécule d'eau (liaison hydrogène) au sein des réseaux polymériques (polyépoxyde). 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 fait 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 à la prédominance du pouvoir hydrophile des amines tertiaires (encombrement styrique). Cela ne gêne pas la formation de liaison d'hydrogène.

Carfagna[50] a augmenté la solubilité de l'eau dans le matrice de polymère en augmentant la quantité du durcisseur aminé (agent réticulant), en quelque sorte, le nombre de liaisons d'hydrogène entre la molécule du solvant et la matrice a augmenté 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 proposé 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 aux 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 :

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

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 en présence de 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.

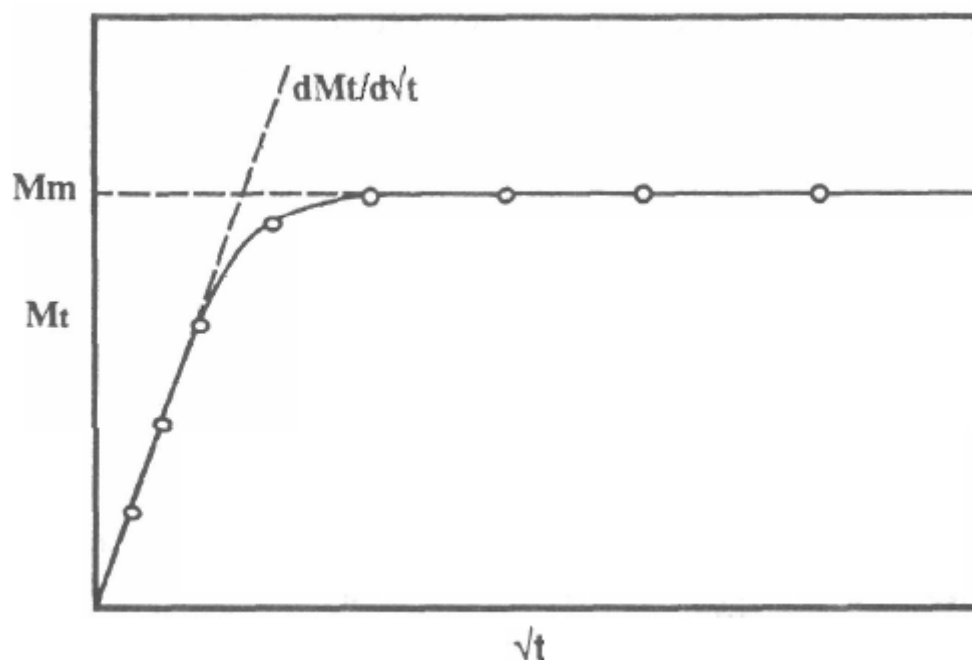


Figure 11-1: Calcul du coefficient de diffusion en utilisant la loi de Fick

Les lois de Fick permettent, à partir de la loi physique simple, de calculer des cinétiques de diffusion et cela nécessite la connaissance de deux paramètres D et M_m . Cette simplicité est la raison de sa large utilisation dans le domaine des polymères et des 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 passé 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 passé 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 β et γ 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 (β et γ).

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.....	56
1.1 Photo initiateur.....	57
1.2 Les acrylates.....	58
1.3 Méthodes.....	58
1.4 Matériel utilisé.....	59
2 Diapositive expérimentale.....	60
2.1 Synthèse des réseaux de copolymère.....	62
2.1.1 Formation du polymère.....	64
2.1.2 Caractérisation des monomères.....	65
2.1.2.1 Analyse par RMN H1.....	65
3 Analyse spectroscopique infrarouge (FTIR).....	69
3.1 Principe générale.....	70
3.2 Diapositive expérimentale.....	72
3.3 L'analyse des graphes.....	72
4 Analyse thermogravimétrique.....	75
4.1 Principe.....	75
4.2 Dispositif expérimentale.....	76
4.3 Analyse de thermogramme (ATG).....	76
5 Calorimétrie différentielle a balayage (DSC).....	77

5.1	Principe	77
5.2	Dispositif expérimentale	78
5.3	Analyse des thermogrammes (DSC)	79
6	Analyse mécanique Dynamique (DMA)	80
6.1	Principe	80
6.2	Dispositif expérimentale	82
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 couteuses 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 consacrés au développement de photo initiateurs très efficaces, de monomères hautement réactifs, d'oligomères et de polymères. 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 radicalaire, 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.

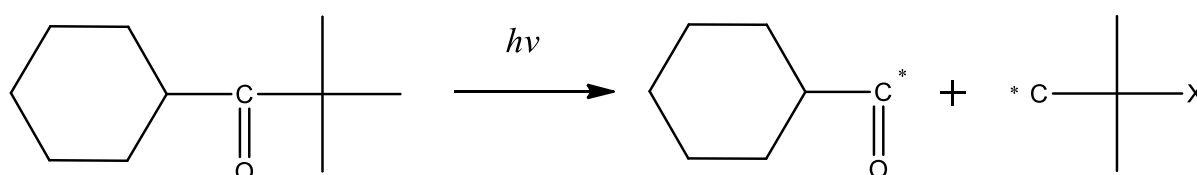


Figure 1-1:Exemple de la décomposition d'un photo amorceur

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].

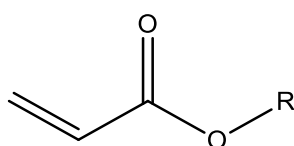


Figure 1-2:Structure générale d'un monomère acrylique

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. 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

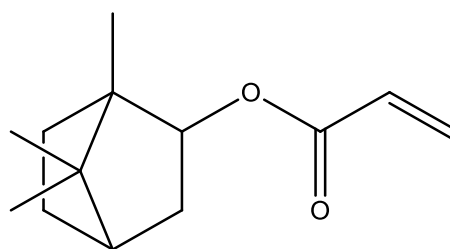
thermogravimétrique(ATG)[5,72], la calorimétrie différentielle à balayage(DSC)[73,74], et l'analyse mécanique dynamique (DMA).Pour chaque méthode le principe et le but d'utilisation sont discutés par la suite.

1.4.Matériels utilisés

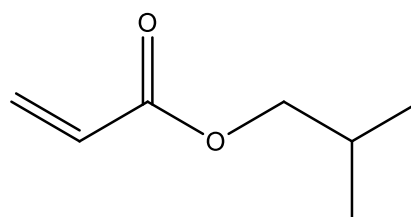
Les réseaux de copolymère étudiés dans cette thèse sont constitués de deux monomères acryliques (Isobornyl acrylate) et (isobutyl acrylate) appelés IBOA et IsoBA, respectivement achetés chez Sigma Aldrich. Un durcisseur (agent réticulant) appelé HDDA (1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate) acheté chez CrayValley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

Leurs formules chimiques sont présentées dans le tableau1 :

Monomère : Isobornyl Acrylate
(IBOA)



Monomère : Isobutyl Acrylate
(IsoBA)



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

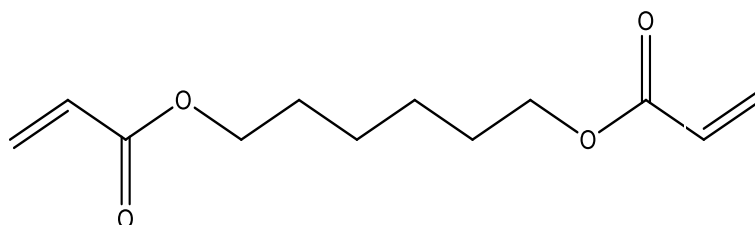


Photo-initiator : 2- Hydroxy-2-
Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one (
Darocur1173)

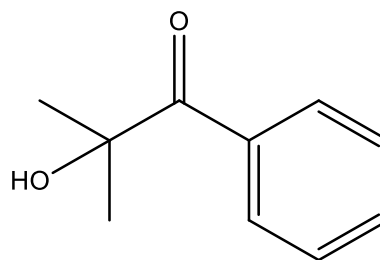


Tableau 1: Composants de la solution polymérique pour la formation du copolymère

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 diapositive 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.

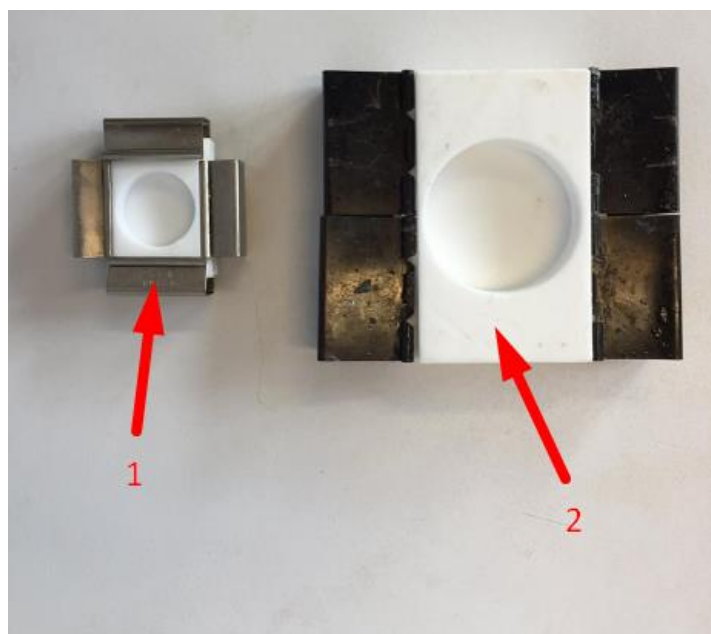


Figure 2-1: Moules pour polymérisations, moule(1) pour fabrication de pastilles de petit diamètre, moule (2) pour fabrication des échantillons pour les études mécaniques.

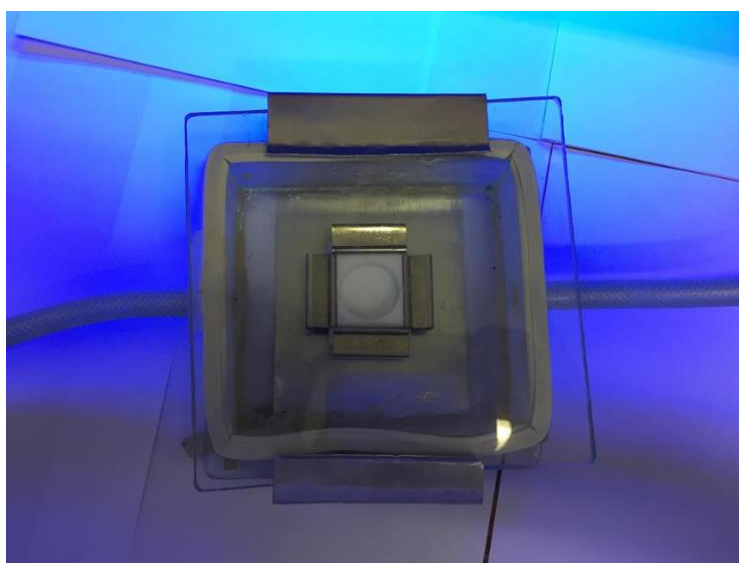


Figure 2-2: Chambre contenant le moule et l'échantillon

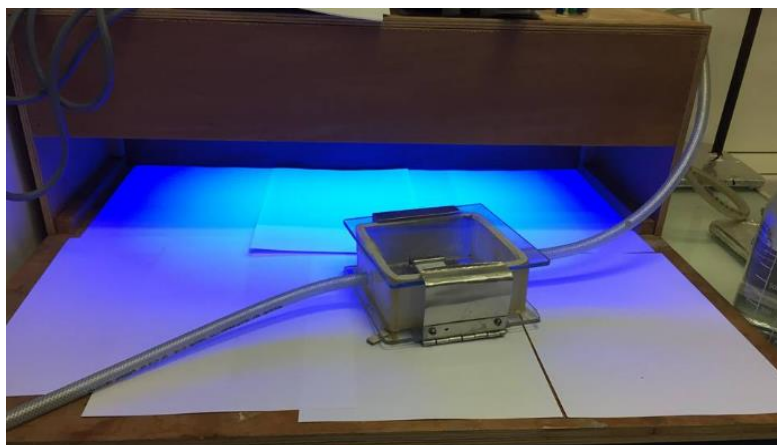


Figure 2-3: Dispositif complet contenant deux lampes UV

Les pastilles fabriquées dans le petit moule sont utilisées pour faire des études thermiques par calorimétrie (DSC) et par thermogravimétrie(ATG). Cependant, les autres pastilles fabriquées dans le grand moule sont 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 présents 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 est gardée fixe pour la préparation des différentes pastilles.

La pesée des monomères et d'agent réticulant sont réalisés dans une salle rouge de faible luminosité pour éviter toute polymérisation inattendue des monomères acryliques. En outre, les différentes solutions sont préparées dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour la même raison, d'éviter le déclenchement de la

réaction. Ces solutions préparées sont agitées mécaniquement pendant 24 heures pour former une solution homogène.

%Masse (IBOA)	%Masse(IsoBa)	%Masse(HDDA)	% Masse (Darocur)
100% IBOA			
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
80% IBOA			
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
60%IBOA			
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
50% IBOA			
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
40% IBOA			
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
20% IBOA			
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
0% IBOA			
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 réactives pour la formation du copolymère

Les polymères préparés sont 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 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 est 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 est réalisée pour vérifier la pureté de ces derniers, achetés chez Sigma Aldrich. Nous avons vérifié par RMN H¹ la structure de ces composés (figure 2-5 et 2-6) et (figure 2-7 et 2-8). Les spectres du proton sont 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 (CDCl₃) marqué au tétraméthylsilane (TMS). Les spectres ont été analysés avec le logiciel Masternova. Notons que le chloroforme deutéré résonne vers 7.5ppm.

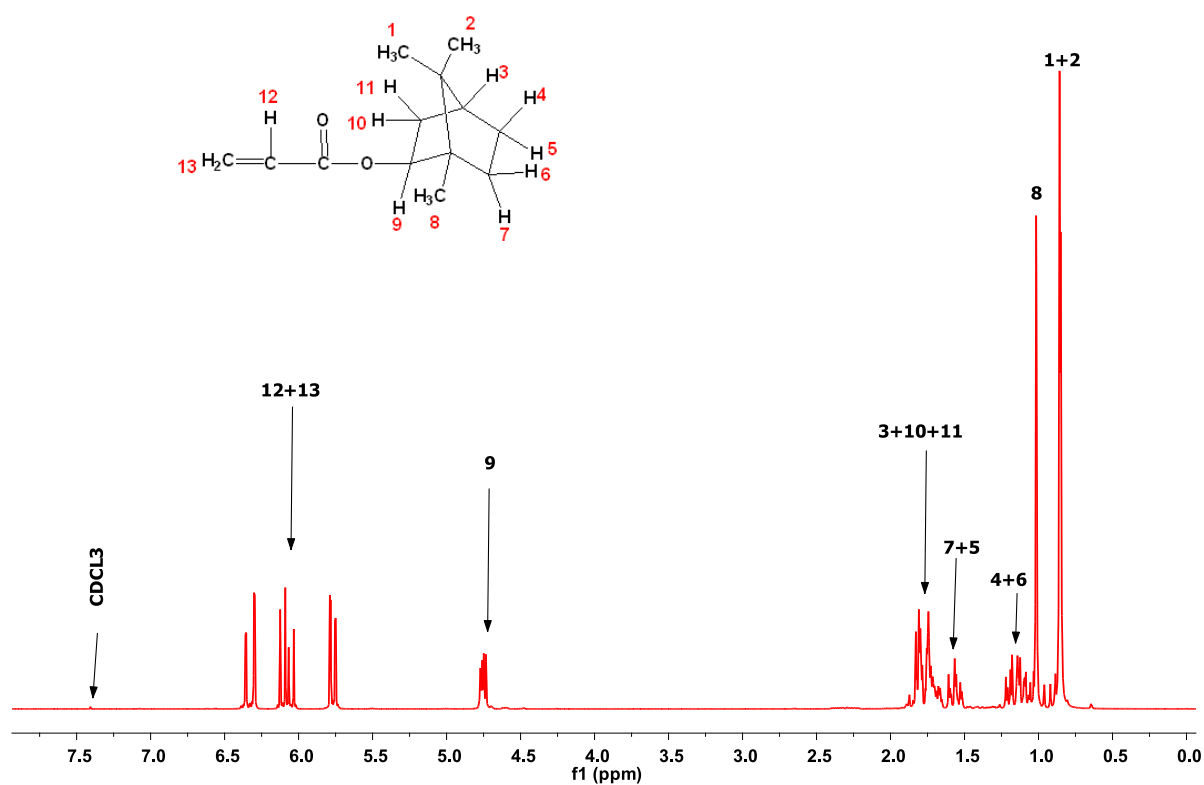


Figure 2-5: Spectre RMN H¹ du monomère de l'isobornyl acrylate (IBOA)

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-CH3
0.73-0.83	1-CH3, 3-CH3

Tableau 3: Assignation des spectres RMN H¹ du monomère de l'Isobornyl acrylate (IBOA)

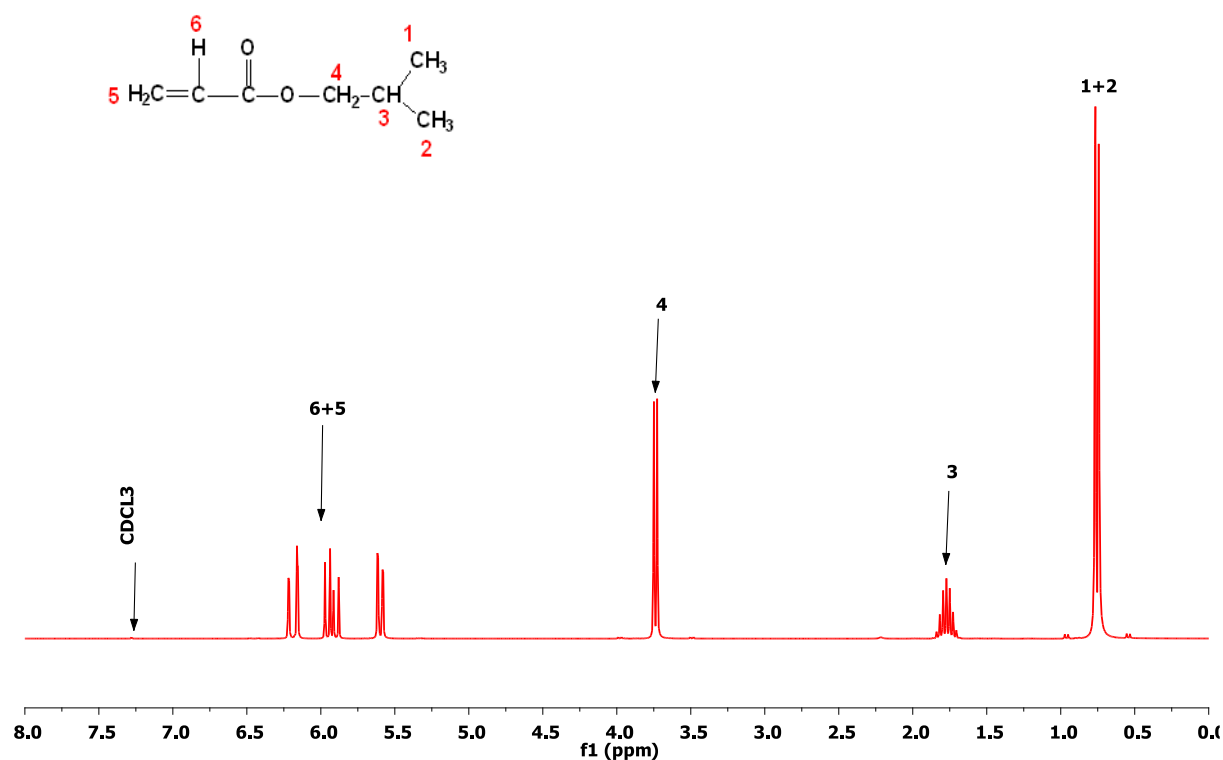


Figure 2-6: Spectre RMN H¹ du monomère de l'Isobutyl acrylate (IsoBA).

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

Tableau 4: Assignation des spectres RMN H¹ 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 H¹ 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-CH₂) du IsoBA (pic à 3.6 ppm) et (O-CH) du IBOA (pic à 4.75 ppm).

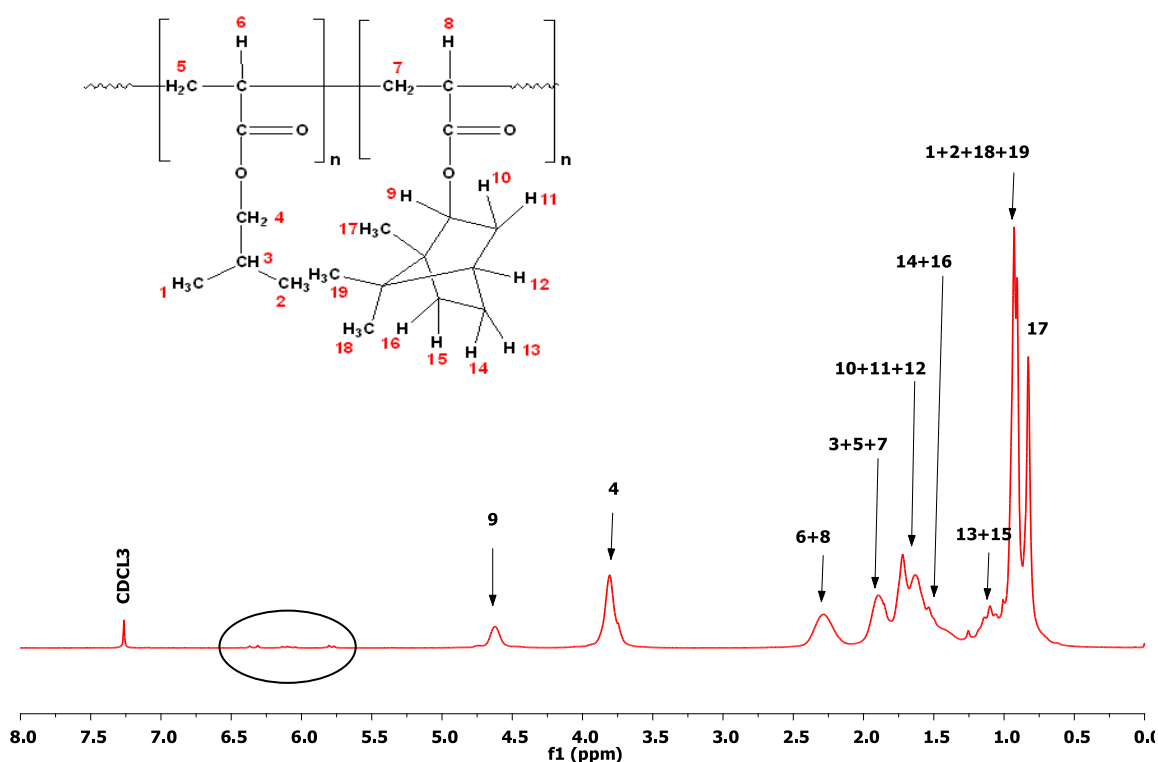


Figure 2-7: Spectre RMN H¹ de poly (50%IBOA-co-50%IsoBA)

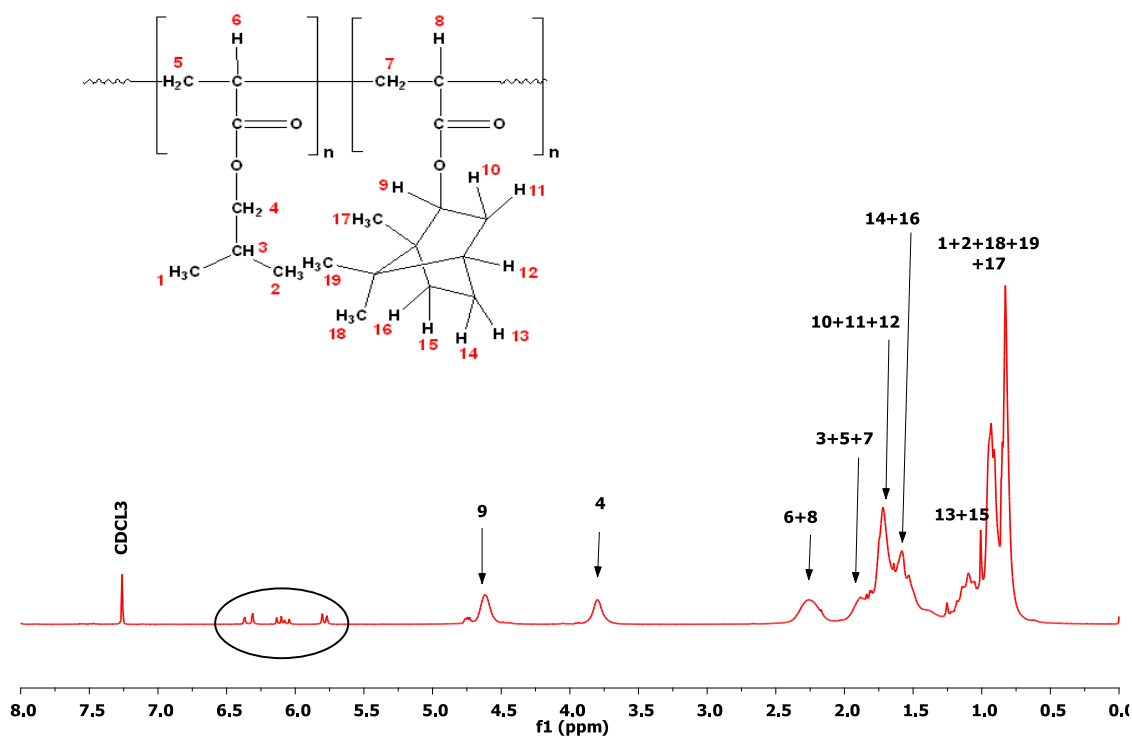


Figure 2-8: Spectre RMN H¹ de poly (80%IBOA-co-20%IsoBa)

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 général

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 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$). 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.

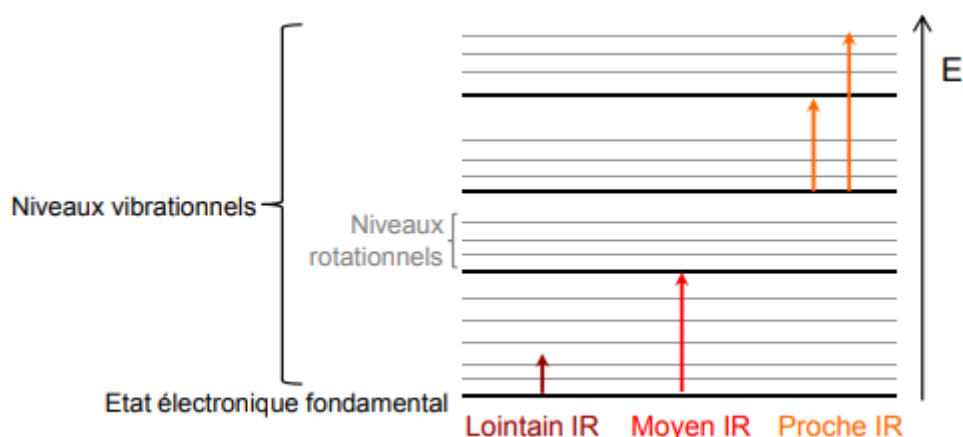


Figure 3-2: Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

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 μm . L'ensemble est placé au spectromètre FTIR afin d'étudier la cinétique de polymérisation.

3.3. L'analyse des spectres

L'absorbance est 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 cm^{-1} et 1635 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.

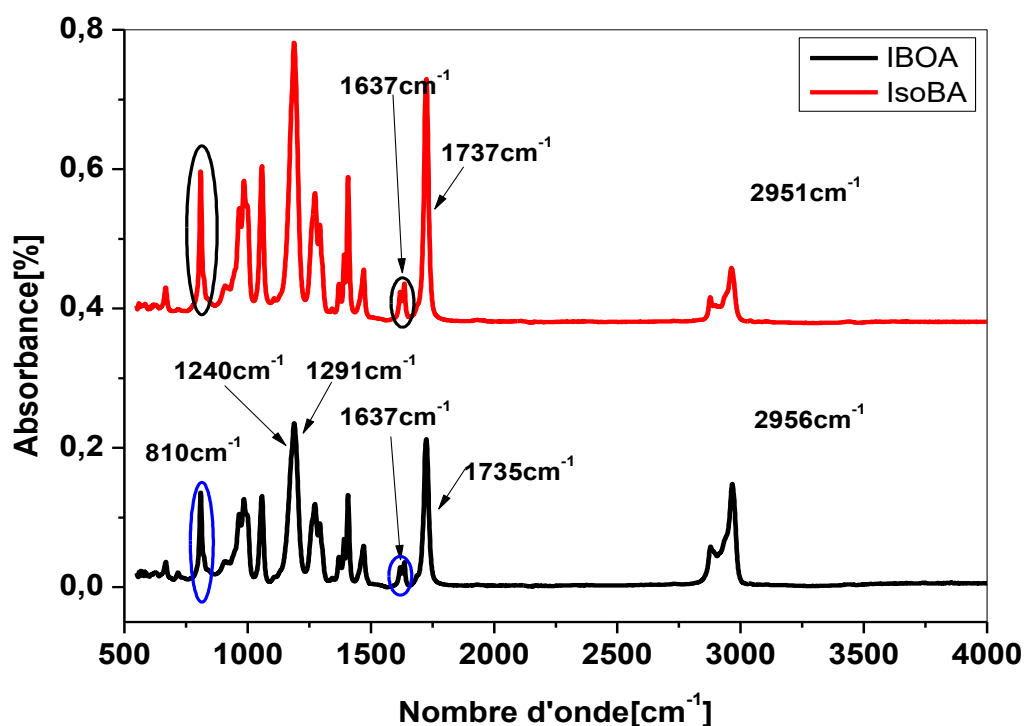


Figure 3-3: Spectre infrarouge des deux monomères IBOA et IsoBA avant polymérisation

La figure 3.3 montre le spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation. Les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons C=C. La bande située à 1735 cm^{-1} pour l'IBOA et 1737 cm^{-1} pour l'IsoBA correspondant à la liaison C=O, la bande située à 1271 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O et la bande située à 900 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 CH_3
1735	$\nu\text{ C=O}$	élongation de C = O

1466	$\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique de CH_3
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Déformation asymétrique de CH_3
1272	$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et νCO	élongation de CO et déformation asymétrique de CCO
1177	ν C-C	élongation du squelette C-C, torsion de CH_2 , déformation de CH et CH_2
1637-810	ν C=C	élongation de l'acrylate

Tableau 5:Bandes caractéristiques des monomères IBOA et IsoBA

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

La figure 3.4 représente le spectre infrarouge du poly(BOA-co-IsoBA) réticulé avec le HDDA avant et après polymérisation avec un agrandissement sur la bande 810 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%.

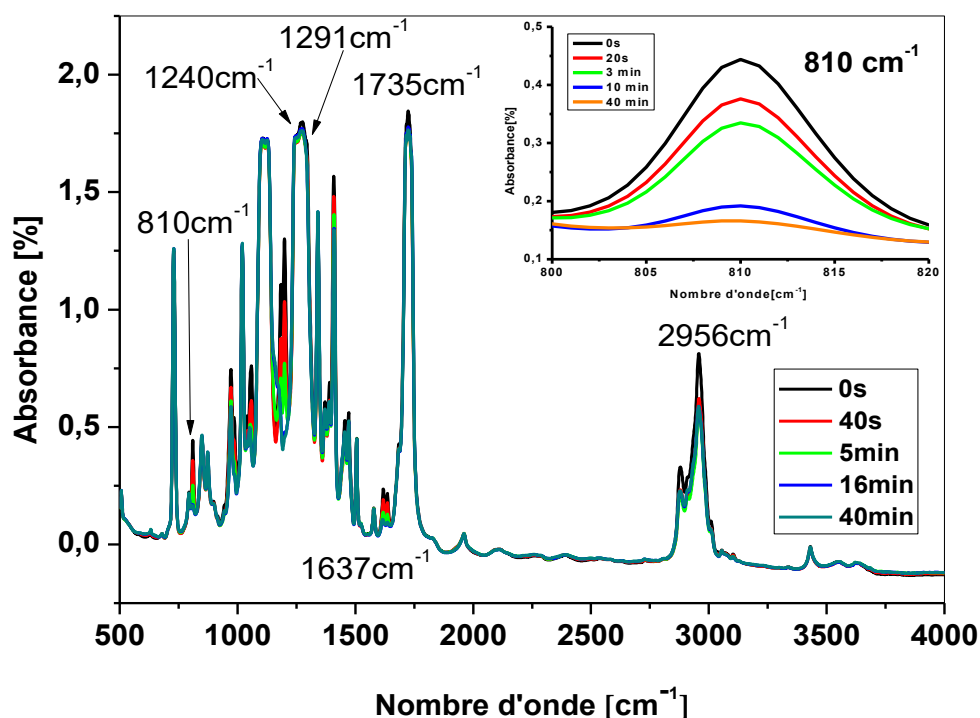


Figure 3-4: Evolution de la bande à 810cm^{-1} en fonction du temps.

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°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 μg . L'analyse de l'échantillon est 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.

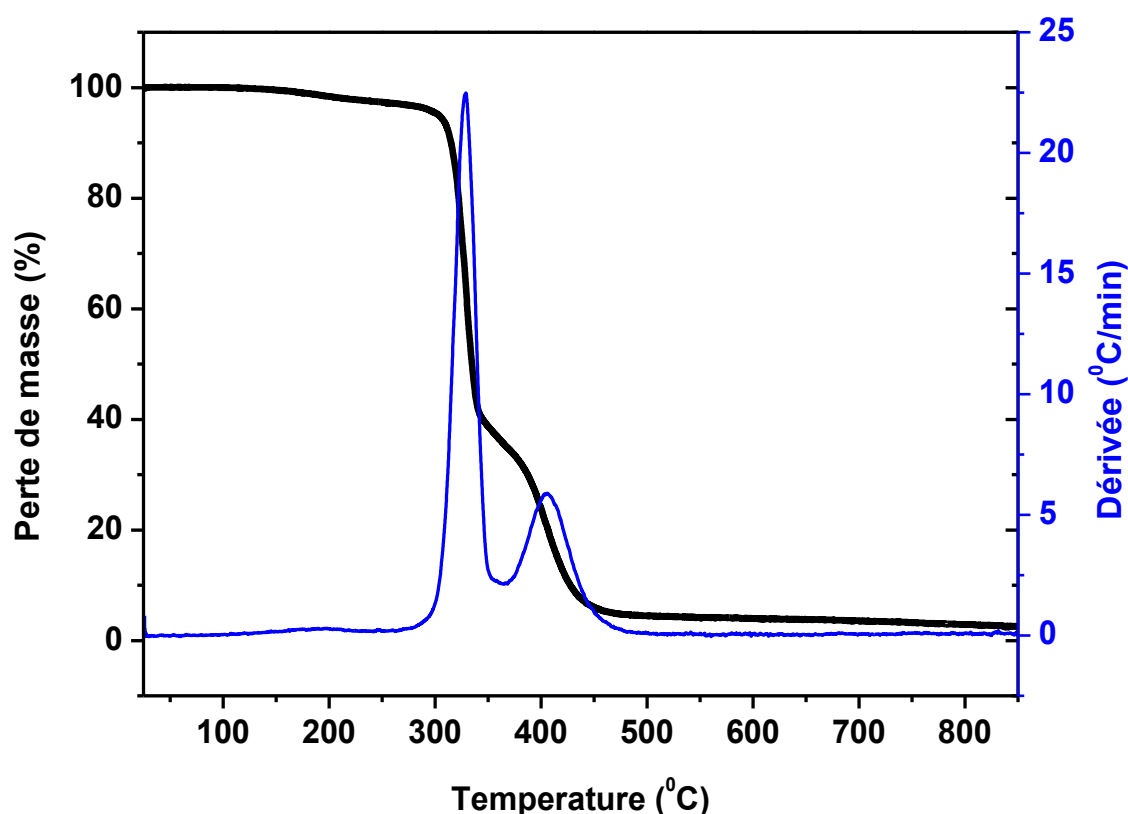


Figure 4-2: Thermogrammes de dégradation du poly (80wt-%IBOA-co-20wt-%IsoBA)

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 sont 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (cycle de chauffage-refroidissement) est utilisée dans la gamme de températures de 72°C à $+100^{\circ}\text{C}$ 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.

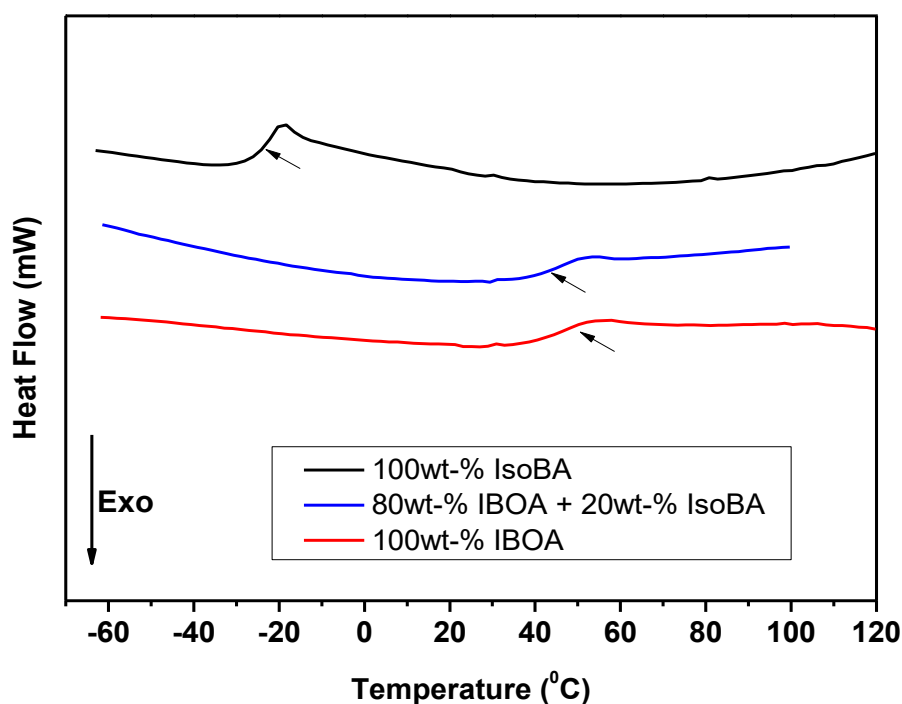


Figure 5-2: Thermogrammes des deux polymères poly (IBOA), poly (IsoBA) et leurs copolymères réticulés à 0.5wt-% HDDA

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 à la contrainte 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

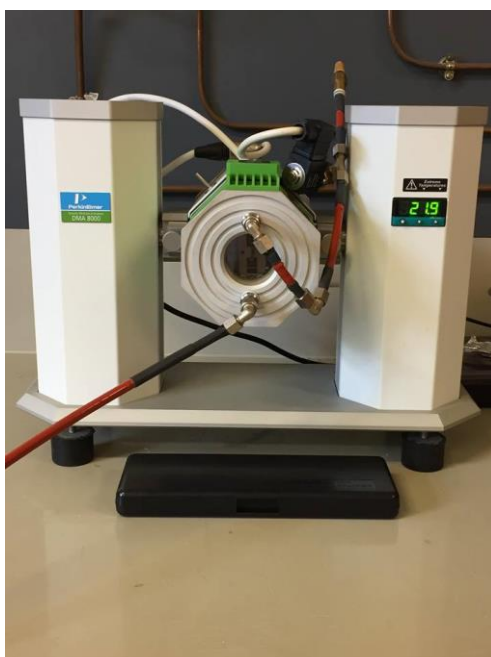


Figure 6-1: Analyse mécanique dynamique (DMA8000) Perkin Elmer

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 polymère et des liquides, est bien documentée.

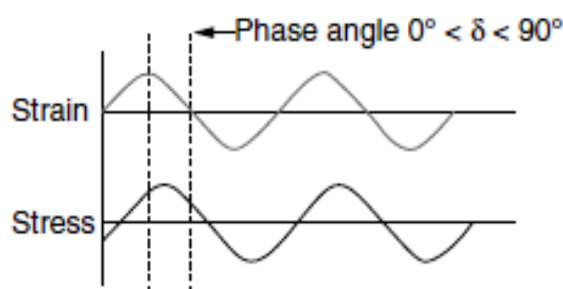


Figure 6-2:Principe de base du fonctionnement de la DMA.

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 δ , 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 B ;
-

- 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 sont réalisées sur un appareil DMA 8000 Perkin Elmer. Les expériences sont 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 sont 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).

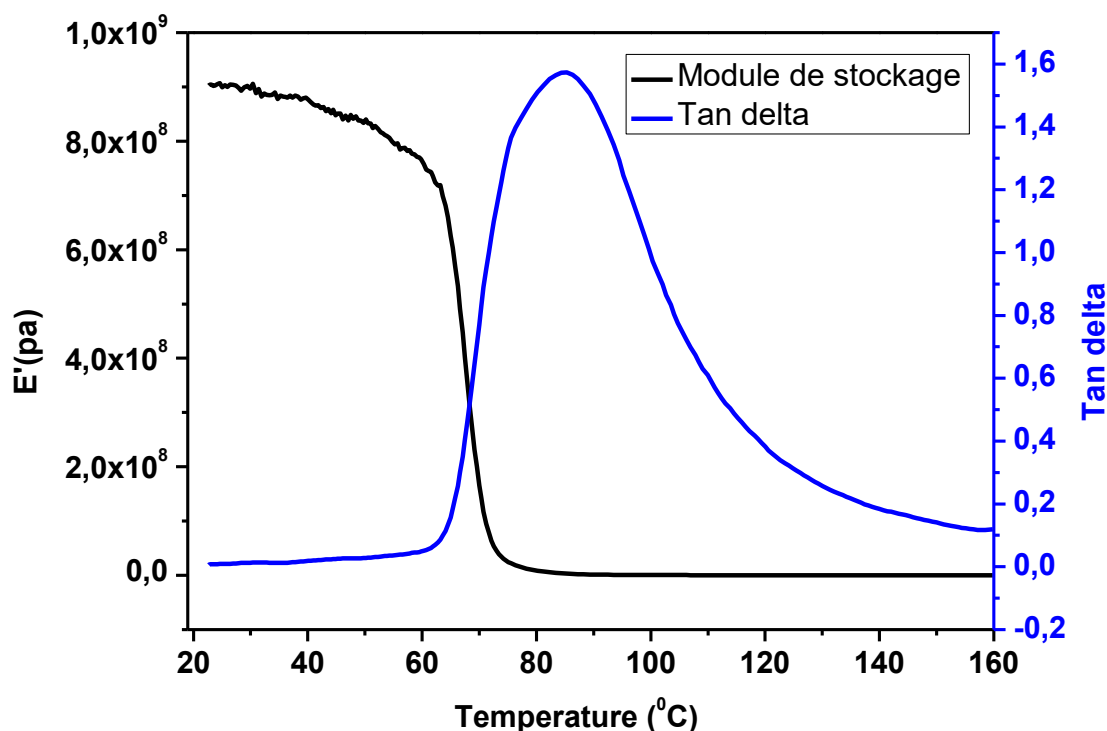


Figure 6-3: Module de stockage et tan delta de poly (80wt-%IBOA-20wt-%IsoBA-0.5wt-%HDDA)

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	86
2	Préparation des échantillons	88
3	Méthodes mises en œuvre	89
4	Résultats obtenus	91
4.1	Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle	91
4.1.1	Résultats expérimentaux.....	91
4.2	Applications des modèles - Optimisation	94
4.2.1	Copolymères linéaires IBOA-IsoBA	94
4.2.1.1	Modèles sans application d'un fit	97
4.2.1.2	Modèles avec application d'un fit.....	101
4.2.1.3	Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,1% massique HDDA.....	108
4.2.1.4	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA.....	109
4.2.1.5	Copolymères réticulés IBOA-IsoBA 0,5% massique HDDA.....	110
4.2.1.6	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA.....	111
4.2.2	Investigation de la capacité calorifique	112
4.3	Analyse thermogravimétrique	114
5	Discussion	118
5.1	Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle	118
5.1.1	Résultats expérimentaux.....	118
5.1.2	Applications des modèles - Optimisation	119
5.1.2.1	Copolymères linéaires IBOA-IBUA	119
5.1.2.2	Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,1% massique HDDA.....	121

5.1.2.3 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,3% massique HDDA.....	121
5.1.2.4 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,5% massique HDDA.....	121
5.1.2.5 Copolymères réticulés IBOA-IBUA 0,7% massique HDDA.....	121
5.1.3 Investigation de la capacité calorifique	122
5.2 Analyse thermogravimétrique	123
6 Références	Error! Bookmark not defined.

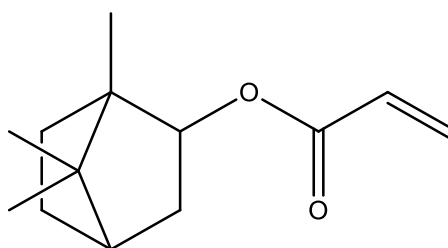
Le but principal de cette partie thermique est d'optimiser des paramètres opérationnels d'une étude thermique d'un système polymère acrylique. Pour cela, nous avons mesuré la température de transition vitreuse et la perte de masse de différents systèmes de copolymères sous forme linéaire et réticulé.

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).

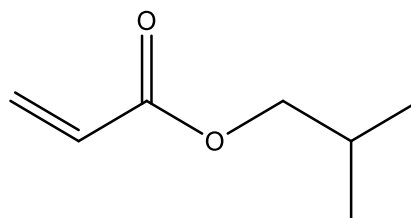
1. Les copolymères étudiés

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)

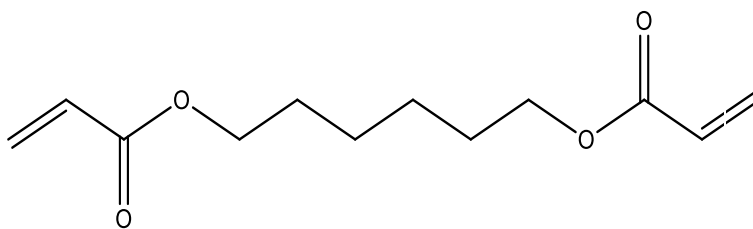


Photo-initiator : 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur1173)

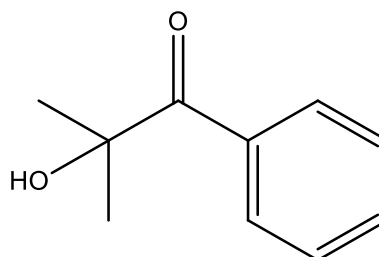


Figure 1-1: Structure chimique des matériaux utilisés pour cette étude thermique

L'isobornyl acrylate est très intéressant de part des propriétés physiques et chimiques, telles que sa forte transmission de lumière, sa résistance chimique importante, sa densité légère, 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 formes réticulées.

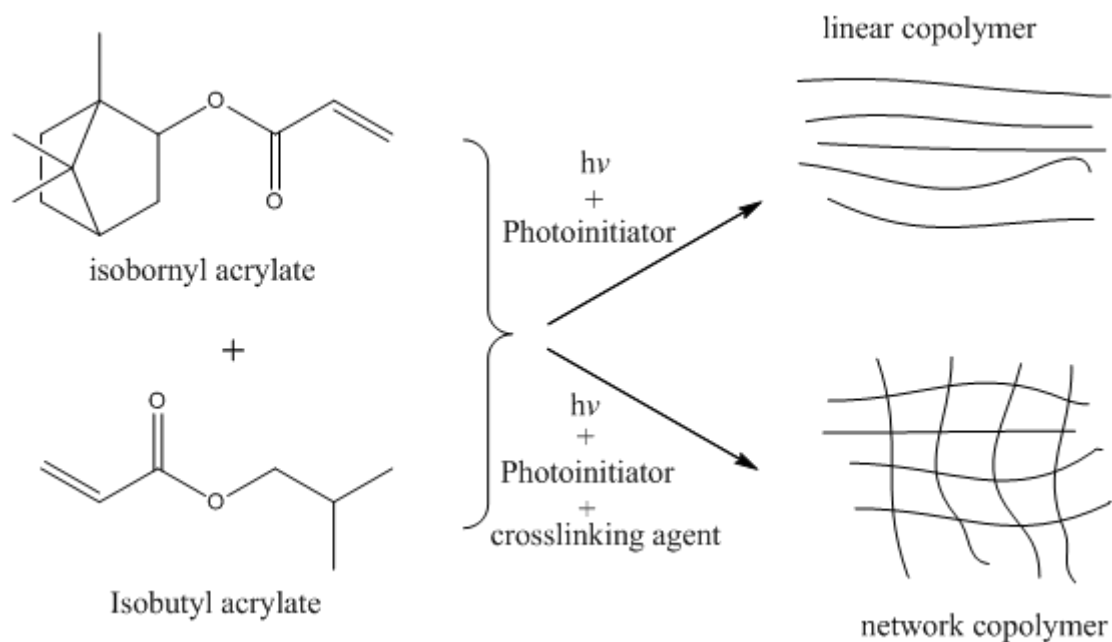


Figure 2-1: Différents types de copolymères préparés

3. Méthodes mises en œuvre

Une fois les différentes pastilles réalisées, les analyses calorimétriques à balayage différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TGA) sont 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°C , puis un enchaînement a lieu :

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

- Une isotherme d'une minute à -75°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 au chauffage sous la forme d'un changement dans le sens endothermique progressif du flux thermique ou de la capacité calorifique de la DSC. Cela permet d'obtenir la plage 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 un 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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.

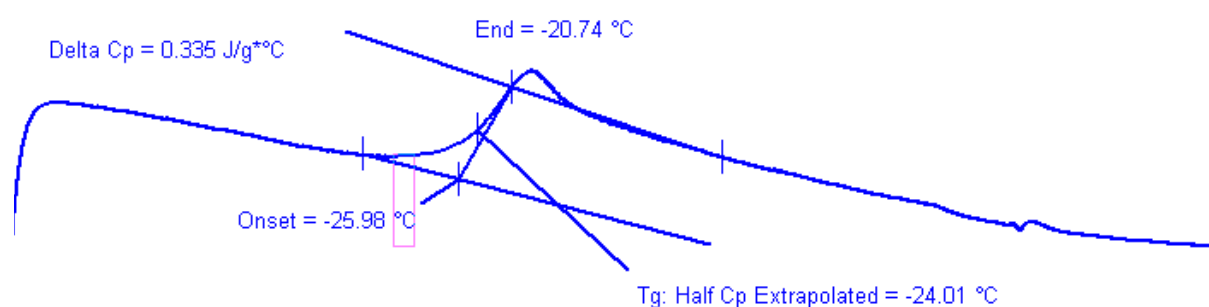


Figure 4-1: Exemple de thermogramme expérimental obtenu par la DSC au 1^{er} chauffage

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 $-75 \text{ }^\circ\text{C}$ à $120 \text{ }^\circ\text{C}$). 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 ΔC_p ont été données par le changement de la capacité thermique entre les valeurs de début et de fin de la T_g [82]. Dans la suite des résultats, la valeur de la T_g 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 +/- 0,3°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.

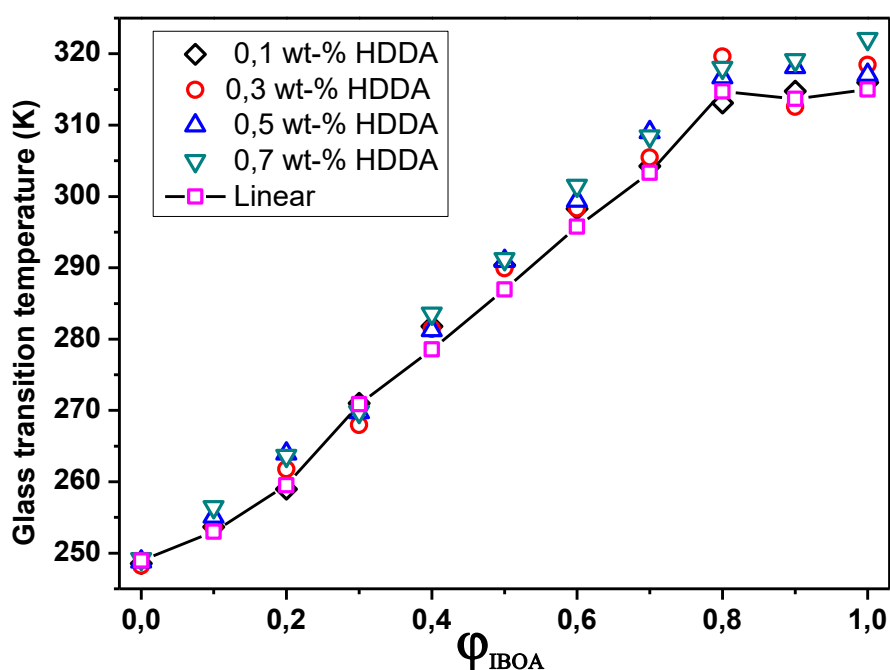


Figure 4-2: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en IBOA.

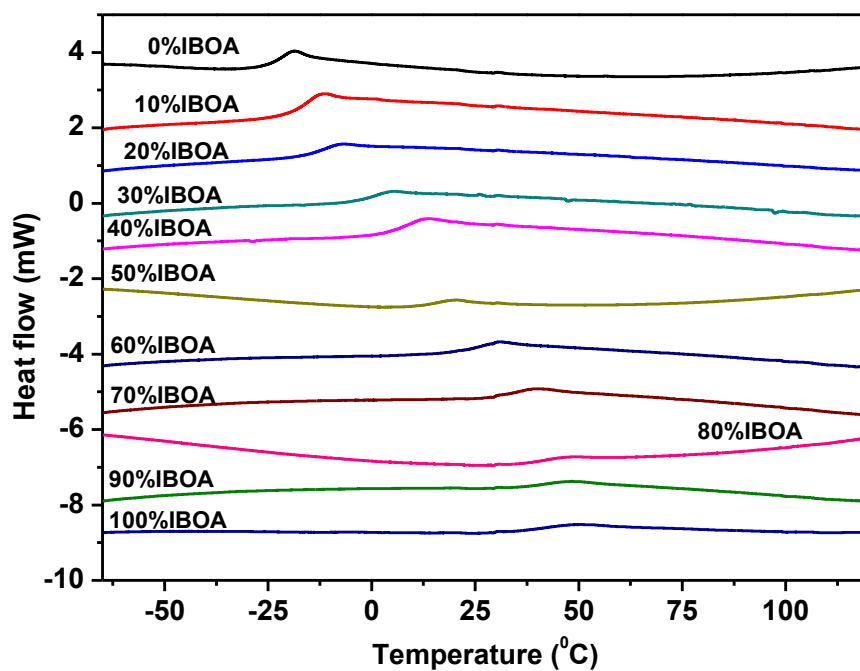


Figure 4-3: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères linéaires (IBOA-co-ISOBA)

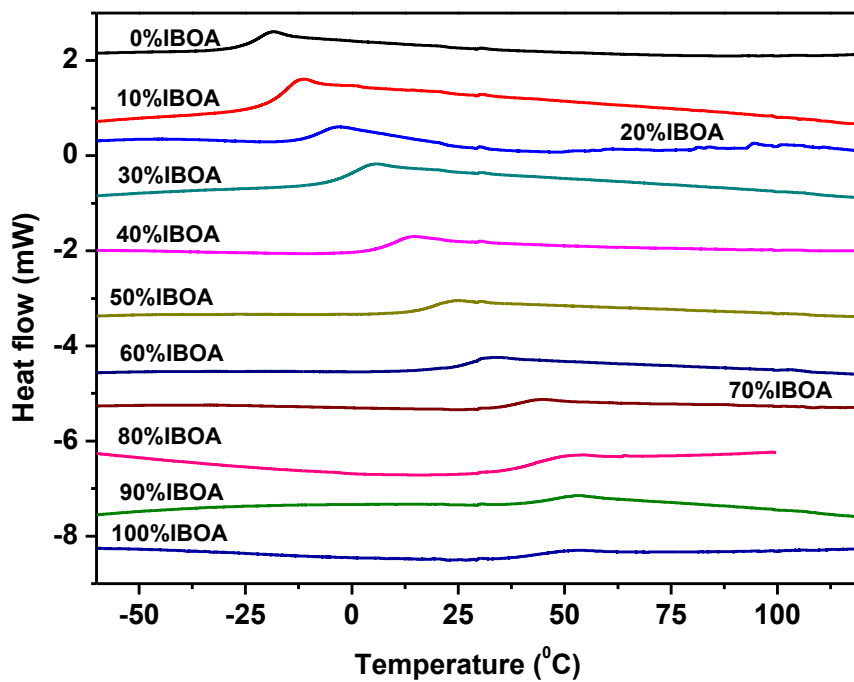


Figure 4-4:Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, pour les copolymères réticulés à 0,5% massique en HDDA

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

Sur la figure4-2, 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 figure4-2. 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 $-24,2^\circ\text{C}$ (soit 248,9 Kelvin). Pour la T_{g2} , c'est la valeur de la transition vitreuse obtenue pour 100% IBOA, soit $41,8^\circ\text{C}$ (ou encore 315 Kelvin). 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].

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

L'équation de Fox est une formule empirique, qui dans le cas d'un système polymère, relie la masse molaire 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 T_g sur une gamme de poids moléculaire. En général, cette équation est utilisée pour prédire la T_g dans les mélanges de polymères linéaires miscibles et les copolymères linéaires statiques.

Concernant l'équation linéaire, on a :

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

Il s'agit d'une simple équation prenant en compte la fraction et la T_g 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 T_g dans des systèmes linéaires a été également décrite par le modèle de Gordon-Taylor[39] :

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

avec $K_{GT} = (\rho_1 x T_{g1}) / (\rho_2 x T_{g2})$; ρ_1 = densité de l'IsoBA, soit 0,89 et ρ_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), l'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]:

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

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 utilisée [41, 42]

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

ΔC_p est obtenue à partir de la courbe de l'enthalpie de chaleur en fonction de la température lors du 2^{ème} 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. ΔC_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 :

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

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

Il s'agit de l'équation de Gordon-Taylor étendue avec une contribution de différentes T_g 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_g 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_1 et K_2 sont obtenus en adaptant la T_g expérimentale à la concentration. K_1 caractérise les contributions de la séquence hétéro diades de la T_g , alors que K_2 et K_3 sont liés aux hétéro triades différentes.

Les coefficients K_i 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_g . 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] :

$$\frac{(T_g - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} = (1 - K_1)W_{2c} - (K_1 - K_2)W_{2c}^2 + K_2W_{2c}^3 \quad \text{Équation 47}$$

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

Dans le cas du modèle de Brostow[40], la formule s'écrit :

$$T_g = x_1T_{g1} + (1 - x_1)T_{g2} + x_1(1 - x_1) \times [a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(x_1 - 1)^2 + a_3(2x_1 - 1)^3] \quad \text{Équation 48}$$

La valeur clé de cette équation est a_0 , 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_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 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 de nos 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.

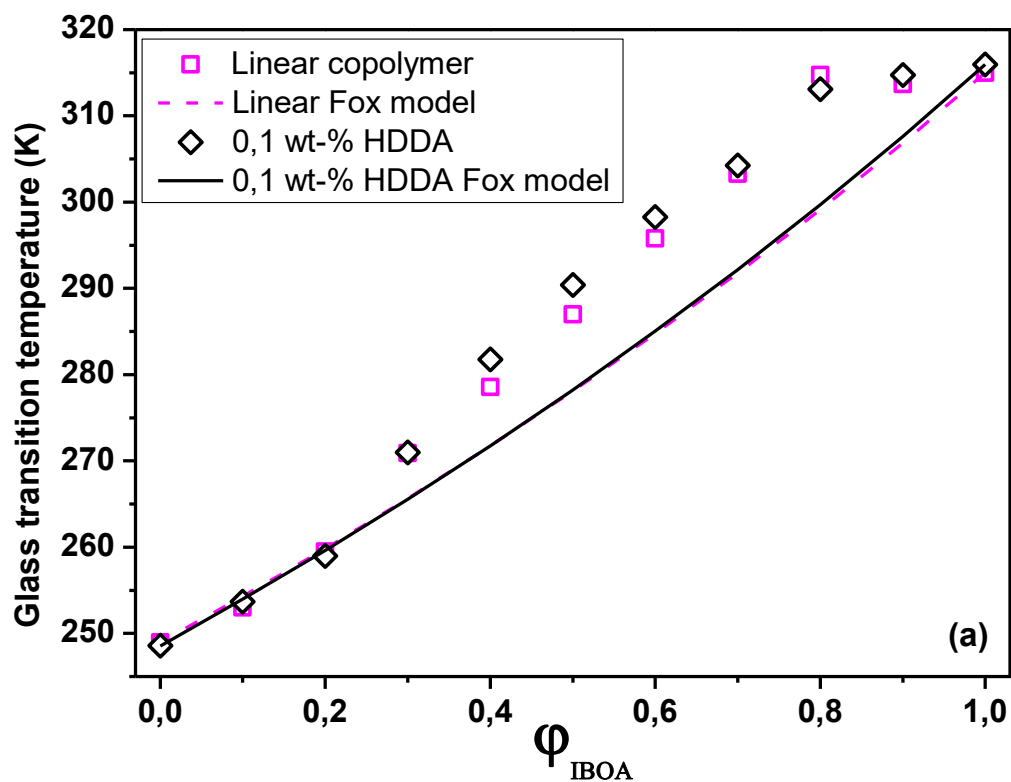


Figure 4-5: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Fox pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

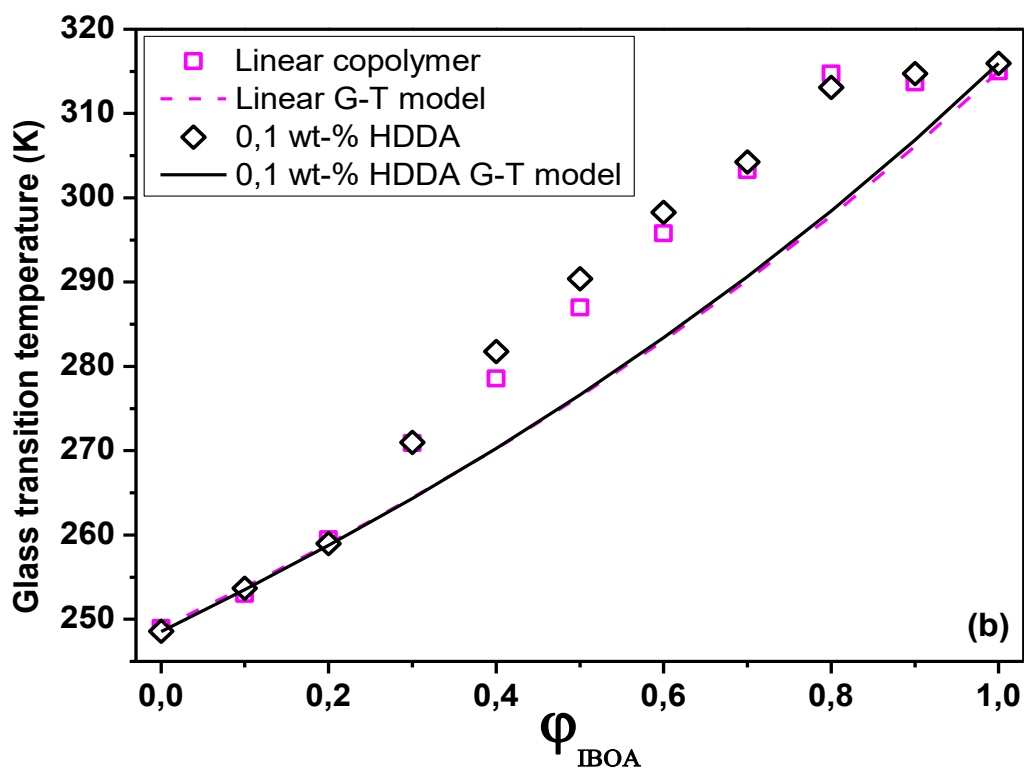


Figure 4-6: Modélisation de l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Gordon et Taylor pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

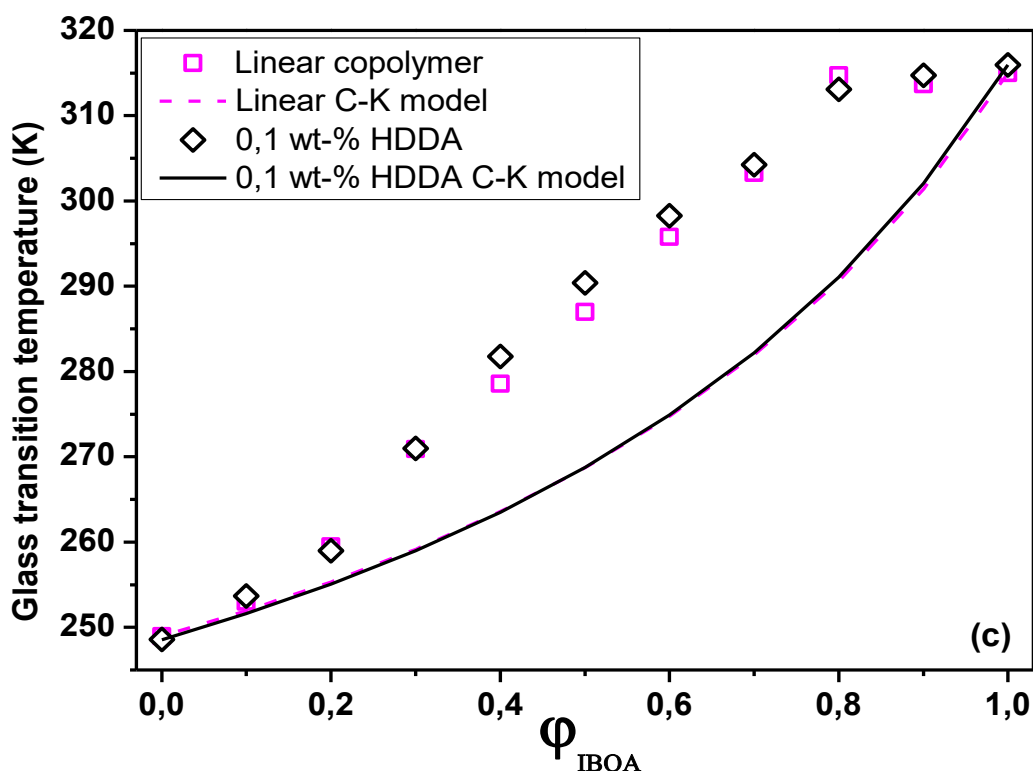


Figure 4-7: Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction du pourcentage de l'IBOA par le modèle de Couchman et Karasz pour les copolymères linéaires et réticulés à 0.1% massique.

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 ajuster 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 par 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} sont fixées selon les valeurs expérimentales des systèmes.

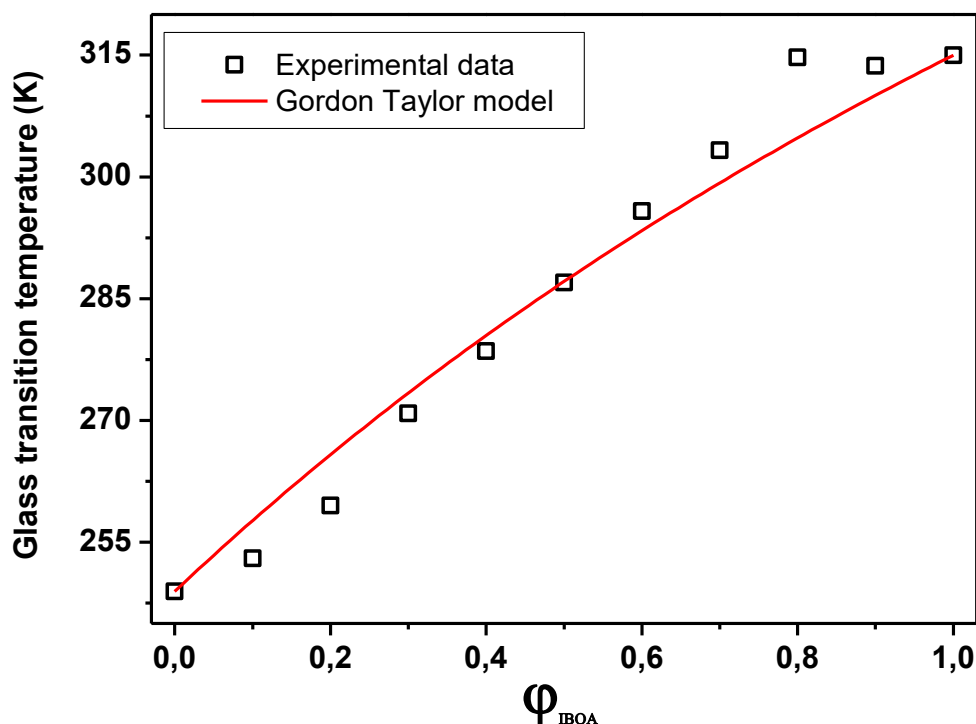


Figure 4-8:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Gordon-Taylor (copolymères linéaires).

	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).

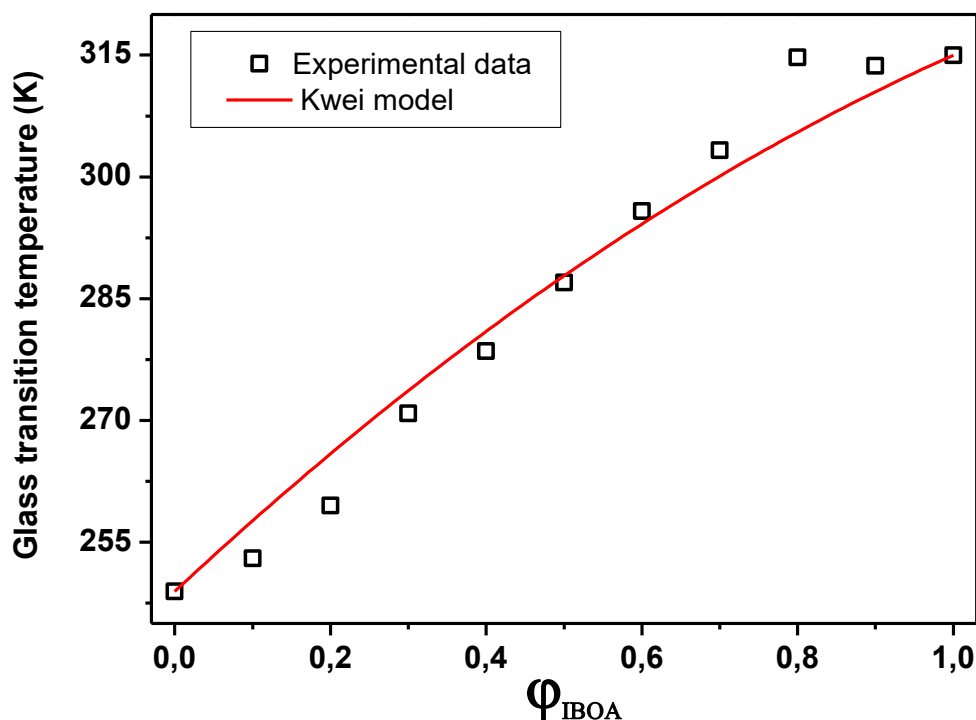


Figure 4-9: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Kwei (copolymères linéaires).

	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).

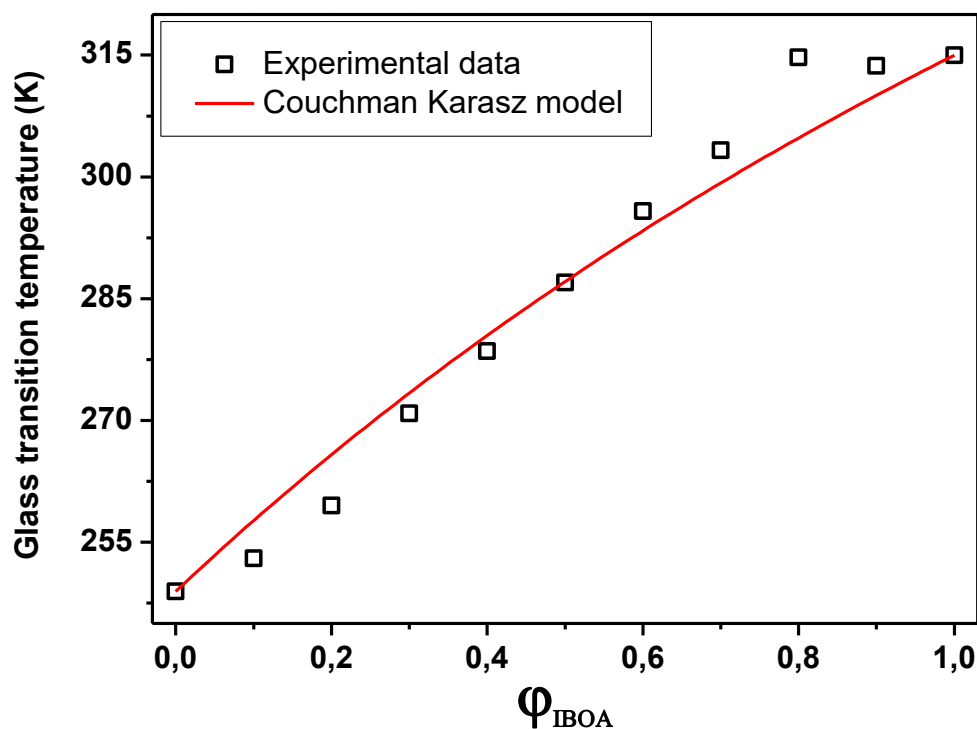


Figure 4-10: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Couchman-Karasz (copolymères linéaires).

	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).

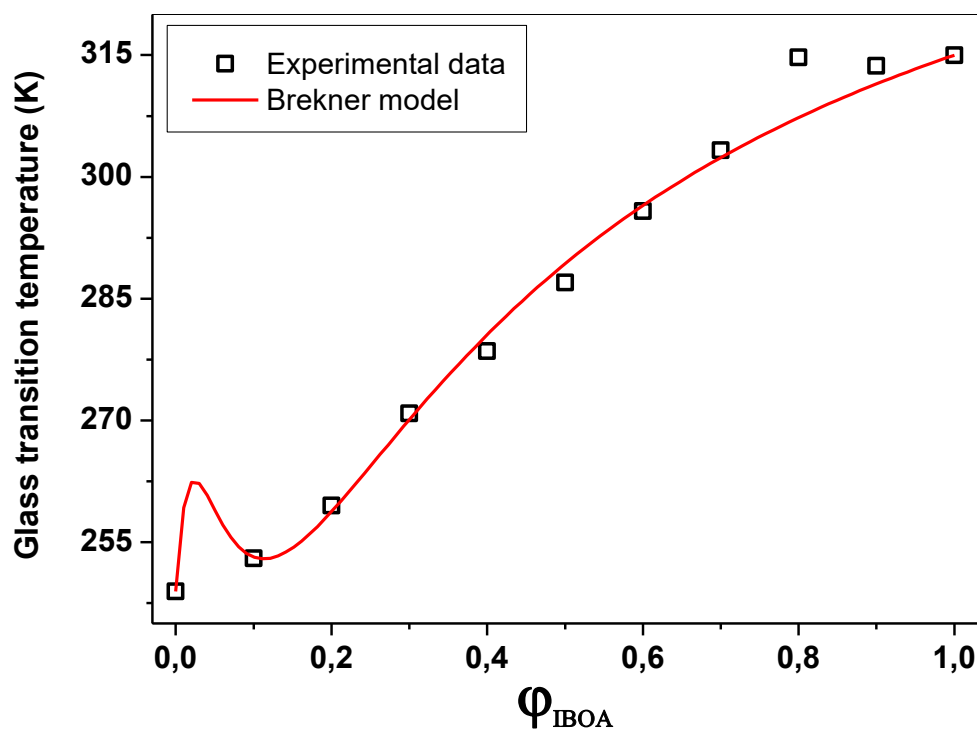


Figure 4-11:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brekner (copolymères linéaires).

	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).

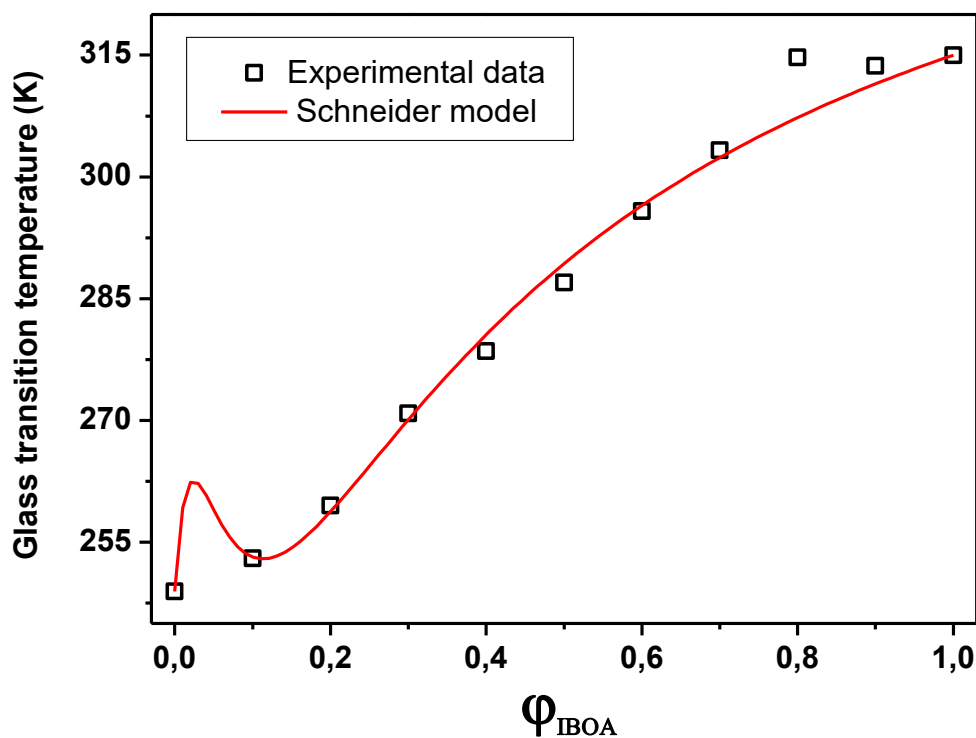


Figure 4-12: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Schneider (copolymères linéaires)

	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).

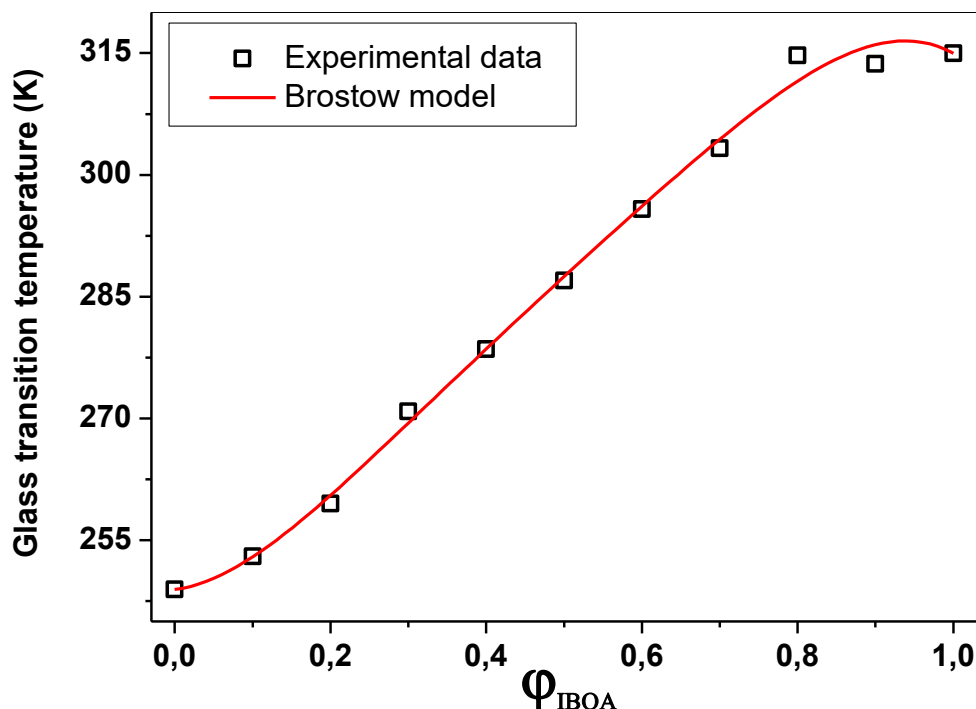


Figure 4-13: Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow (copolymères linéaires).

	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 sont appliqués à des copolymères ayant des structures de réseaux avec un nombre très faible de liaisons réticulantes 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 R^2 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 $T_{g1} = 248,56$ Kelvin ; $T_{g2} = 315,95$ Kelvin ; $K_{GT} = 0,7101$; $\Delta C_{p1} = 0,467$ J/Kg/°C et $\Delta C_{p2} = 0,192$ J/Kg/°C. L'application des modèles de Fox, linéaire, Gordon-Taylor et Couchman-Karasz sans inconnu ne sont pas présentées.

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

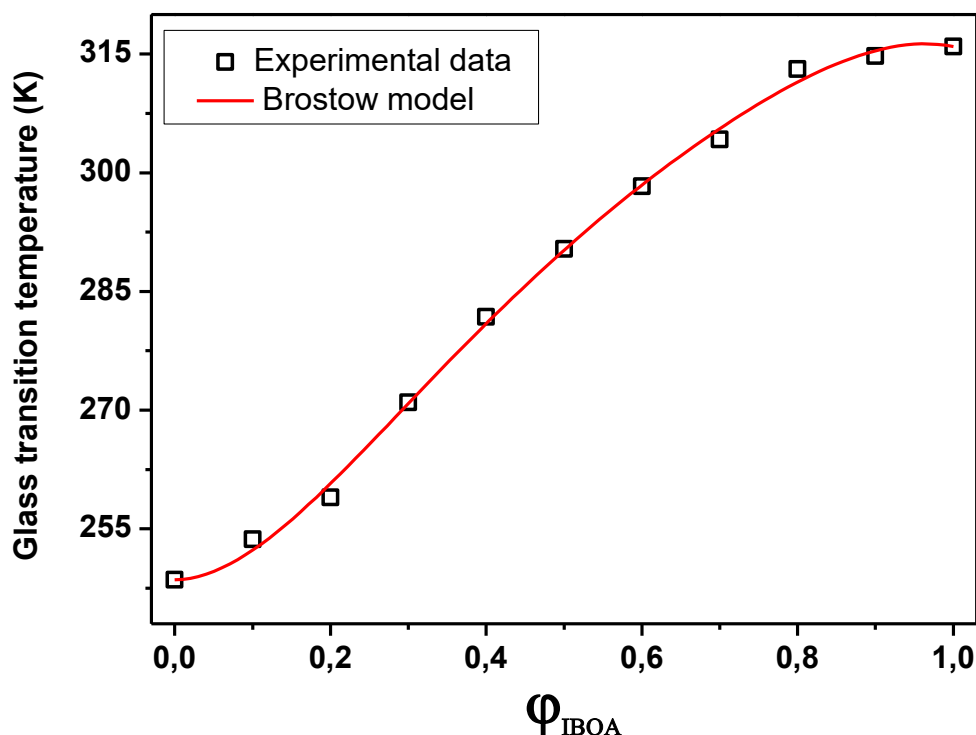


Figure 4-14:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	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.

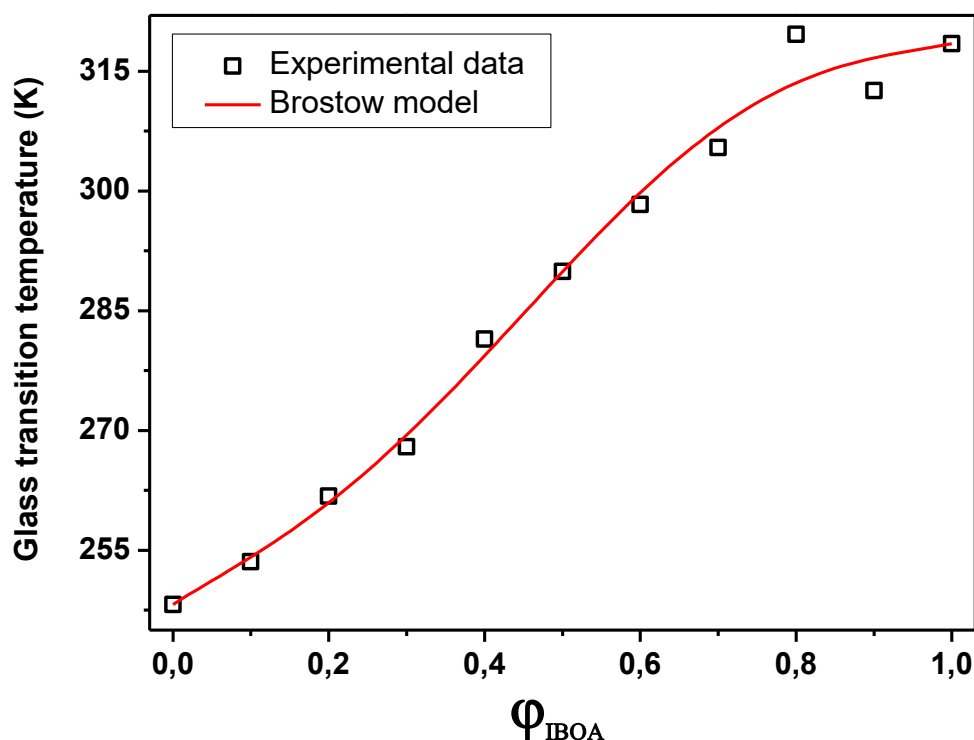


Figure 4-15:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	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 $T_{g1} = 249,18K$; $T_{g2} = 322,06K$; $K_{GT} = 0,6984$; $\Delta C_{p1} = 0,415 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$ et $\Delta C_{p2} = 0,167 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus des modèles de Fox, Gordon-Taylor, Kwei, Couchman-Karasz et linéaire ont été tracés grâce à ces valeurs.

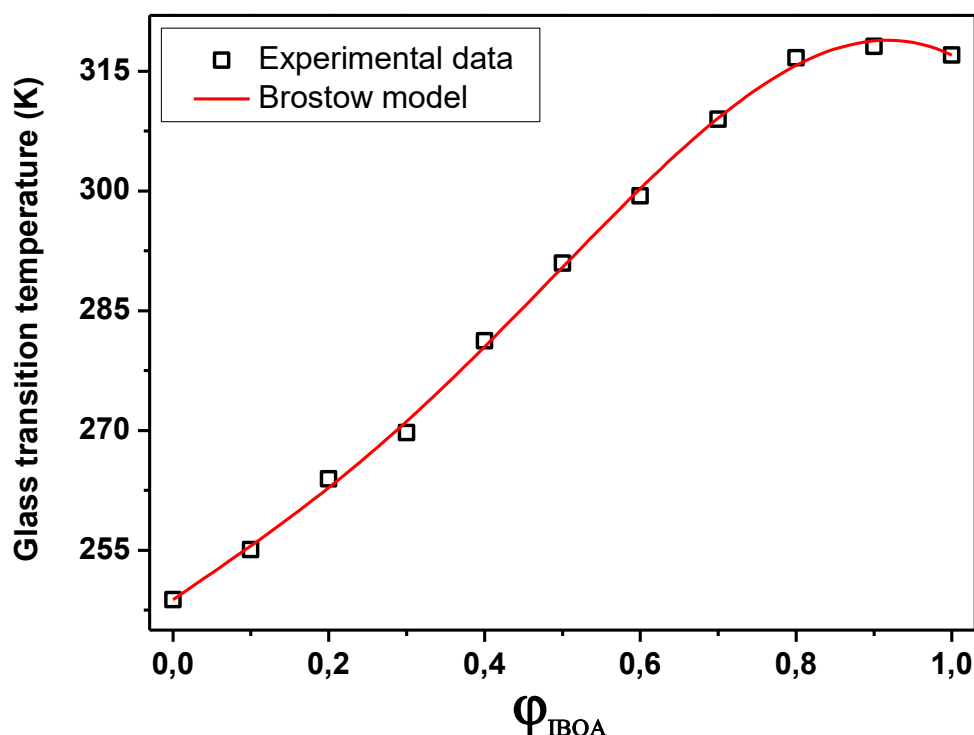


Figure 4-16:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	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 $T_{g1} = 248,82K$; $T_{g2} = 317,04K$; $K_{GT} = 0,7084 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$; $\Delta C_{p1} = 0,407 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$ et $\Delta C_{p2} = 0,181 \text{ J/Kg/}^\circ\text{C}$. 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.

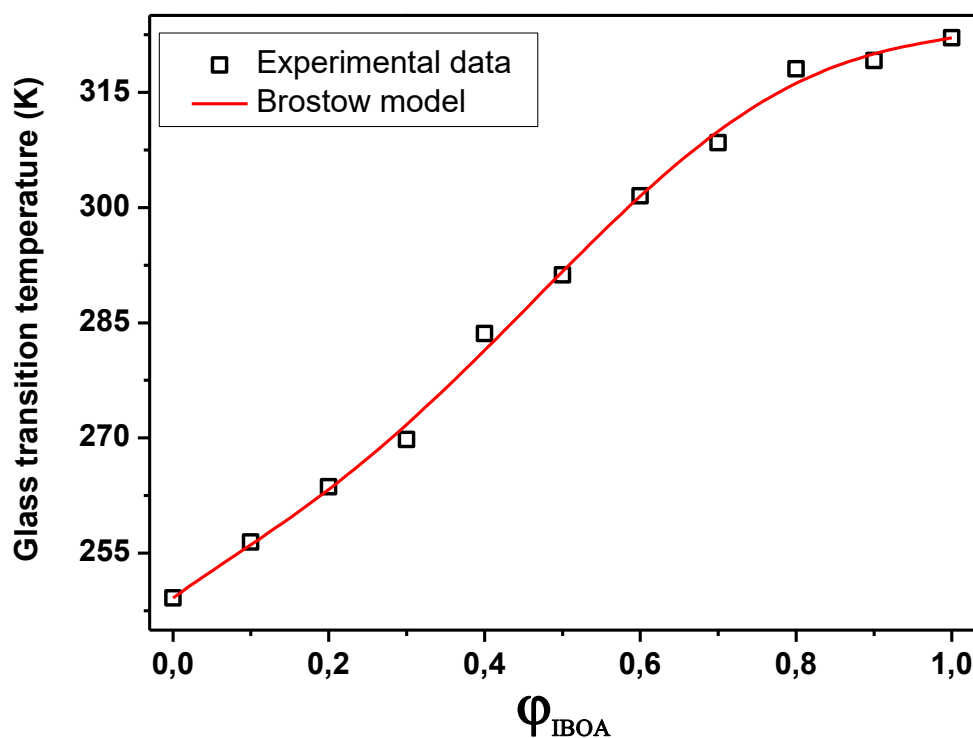


Figure 4-17:Ajustement des valeurs expérimentales selon le modèle de Brostow

	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 est calculée pour pouvoir analyser plus facilement les résultats. La marge d'erreur est 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.

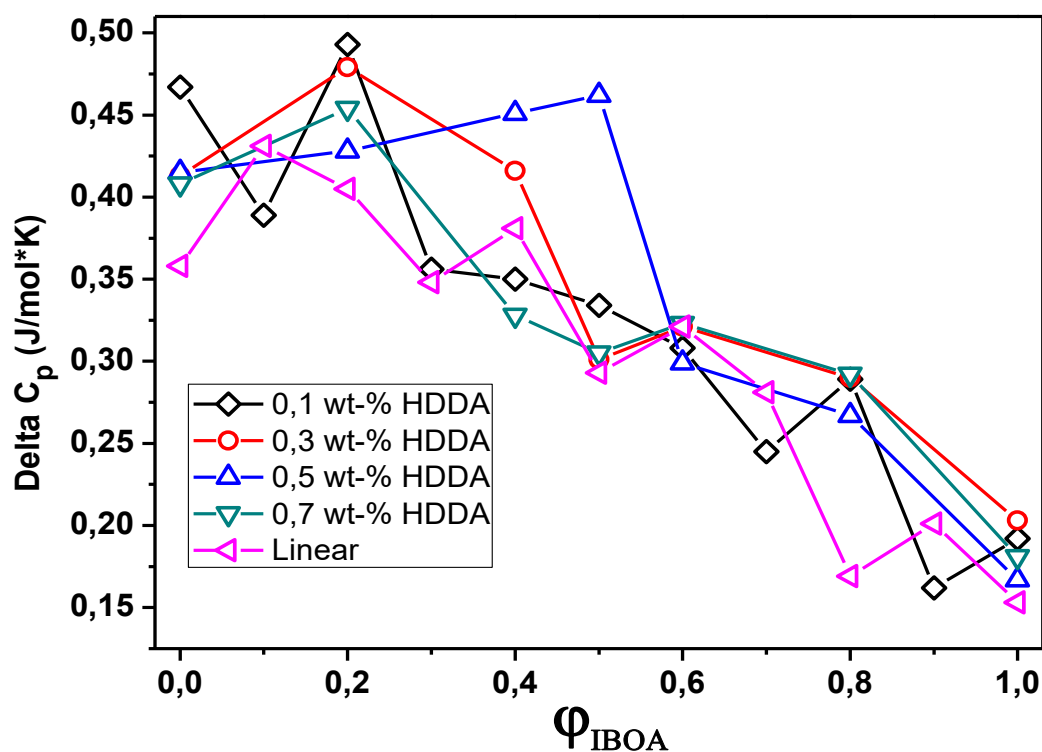


Figure 4-18: Variation de la capacité calorifique en fonction de la composition des copolymères

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%.

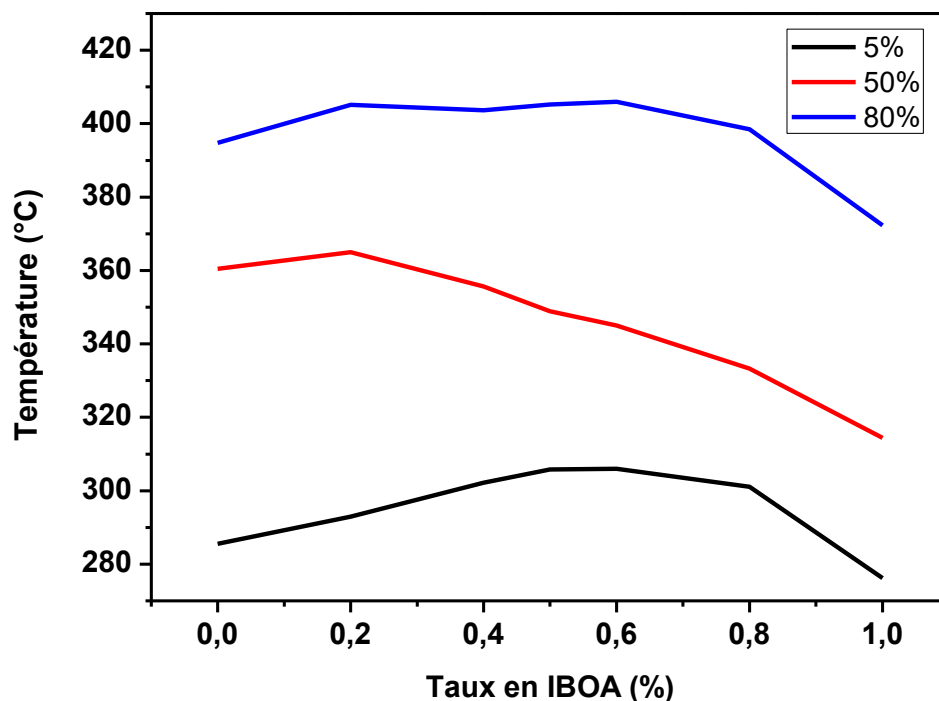


Figure 4-19: Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,1% massique en HDDA

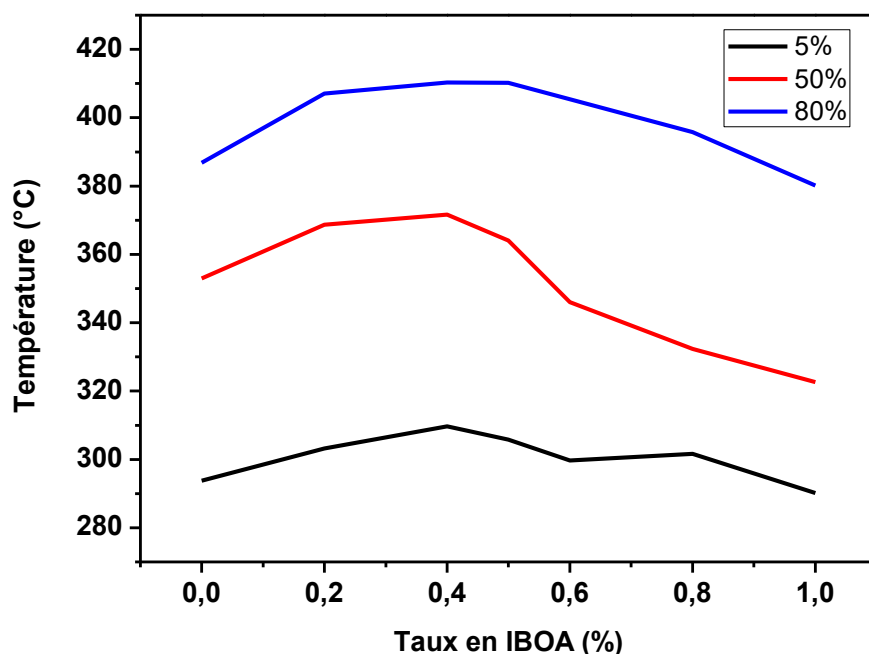


Figure 4-20:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,3% massique en HDDA.

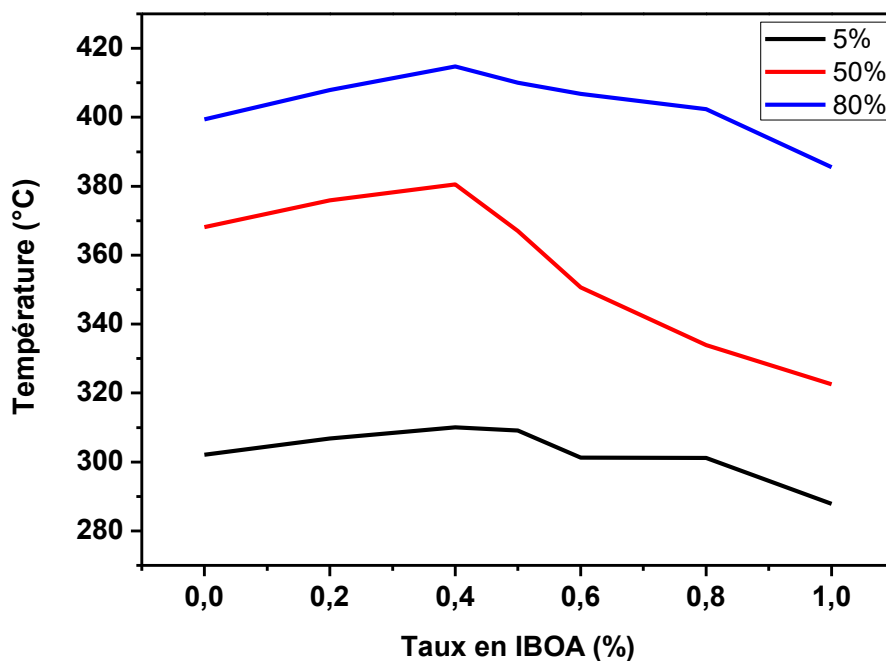


Figure 4-21:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,5% massique en HDDA

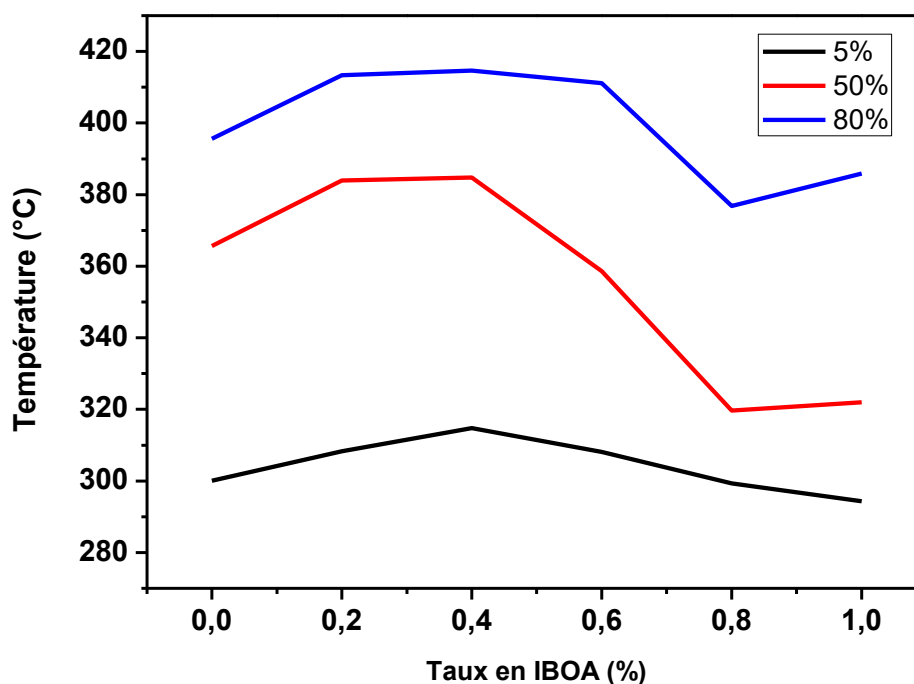


Figure 4-22:Températures de dégradation correspondantes aux de pertes de masse 5, 50 et 80% pour les réseaux de copolymères à 0,7% massique en HDDA.

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.

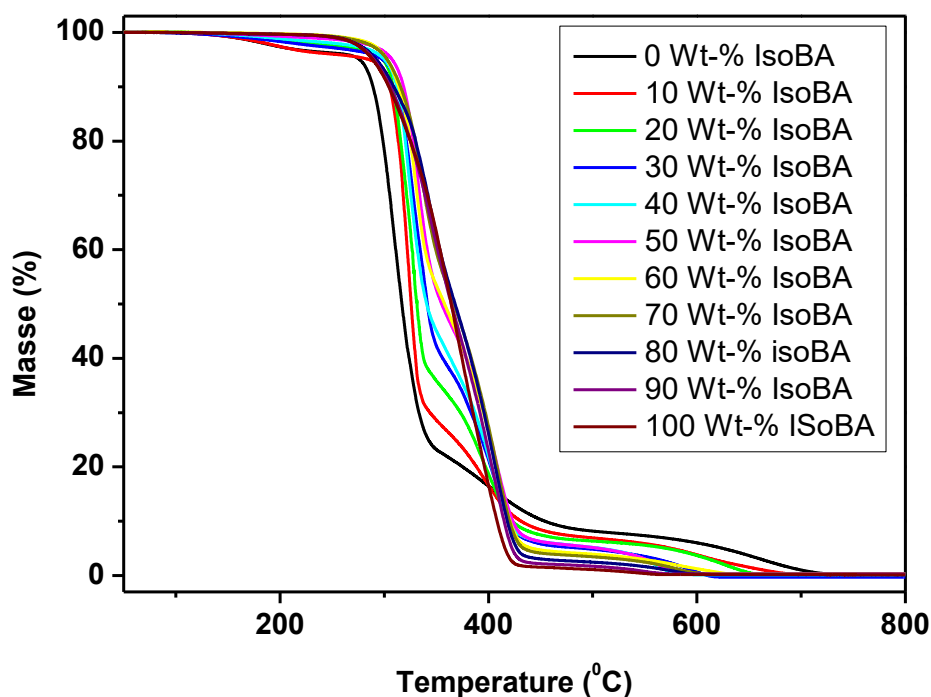


Figure 4-23: Thermogramme de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température

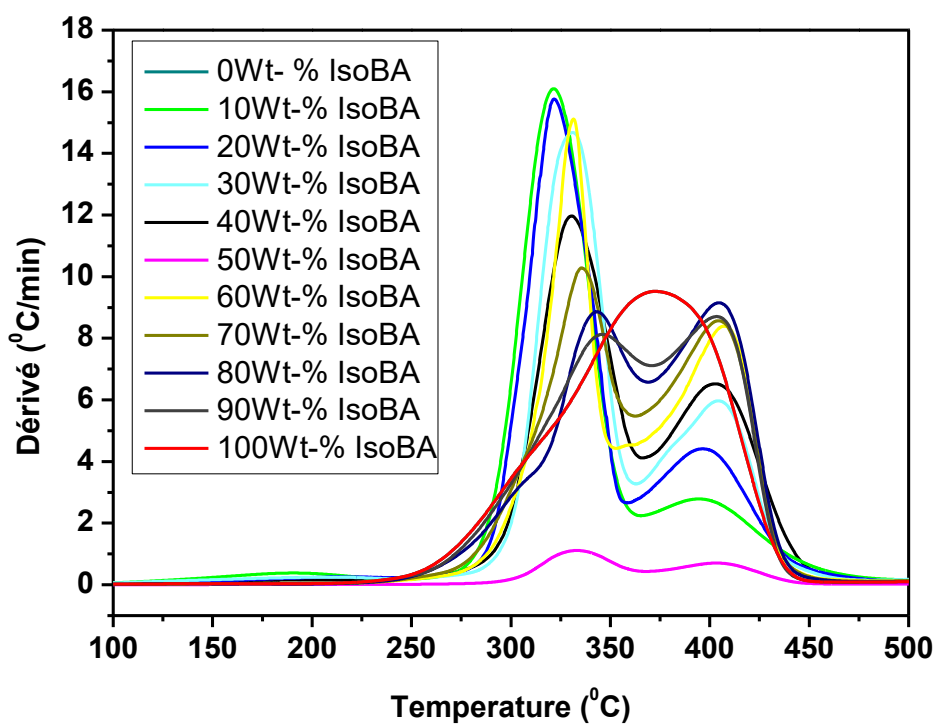


Figure 4-24: Dérivée de perte de masse de différentes formulations de copolymère (IBOA-Co-IsoBA) réticulé à 0,5% en HDDA en fonction de la température

5. Discussion

5.1. Étude thermique calorimétrique à balayage différentielle

5.1.1. Résultats expérimentaux

Après avoir présenté 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 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.

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°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 ajustement, 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 sont 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 ΔC_p varient, avec l'ajustement ΔC_{p1} passe de 0,358 à $-2,5 \cdot 10^{-10}$ et ΔC_{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 ajustement 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 petit pic 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 T_g que nous avons obtenues 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, l'ajustement 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 fit 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 sont également 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

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 ΔC_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 ΔC_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 sont 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 évolue 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'IsoBA, 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 température de transition vitreuse similaires à celles obtenues pour les copolymères linéaires.

"Etude thermique et viscoélastique du copolymère"

Sommaire

1	Dynamique de la chaîne macromoléculaire	126
1.1	Expérimentale ?	126
2	Caractérisation isochore à l'aide de la spectroscopie mécanique	128
2.1.1	Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation α	129
2.1.2	Investigation sur le tan delta.....	131
2.1.3	Investigation sur La relaxation β	132
2.1.4	Investigation sur l'influence de la fréquence	133
2.1.5	Investigation sur l'influence de la densité de réticulation sur l'énergie d'activation	137
2.1.6	Investigation sur l'influence de la formulation de copolymère sur l'énergie d'activation	140
2.1.7	Investigation sur le coefficient d'expansion du copolymère.....	142
3	Equivalence temps-température.....	146
3.1.1	Présentation du principe	146
3.1.2	Construction des courbes maîtresses.....	149
4	Prédiction des propriétés mécaniques dynamiques en appliquant le modèle de Havriliak-Negami	153
4.1	Prédictions des courbes de module de stockage et module de perte	158
4.2	Application du modèle viscoélastique bi-parabolique	162
5	Références	Error! Bookmark not defined.

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 (α , β , δ , γ ...). Chaque type de relaxation est défini par un mouvement d'une partie précise de la chaîne moléculaire (par exemple, la relaxation α est reliée au mouvement de la chaîne principale). Dans ce travail, on s'intéresse à deux types de relaxation, α et β .

Dans cette partie de travail, on étudie ces deux types de relaxation α et β , avec particulièrement, la modélisation de la relaxation α .

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.

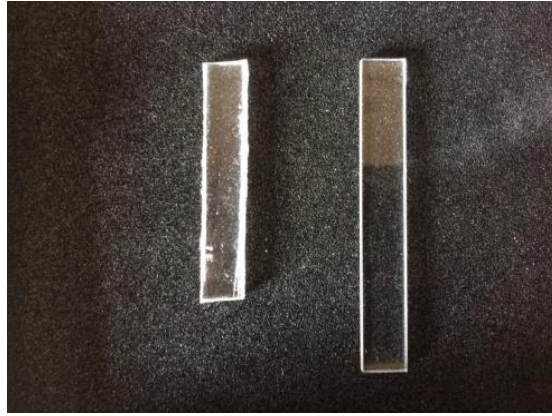


Figure 1-1: Echantillon de forme rectangulaire du copolymère poly IBOA (80Wt-%-co-20Wt-%IsoBA réticulé avec 0.5Wt-%HDDA

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.

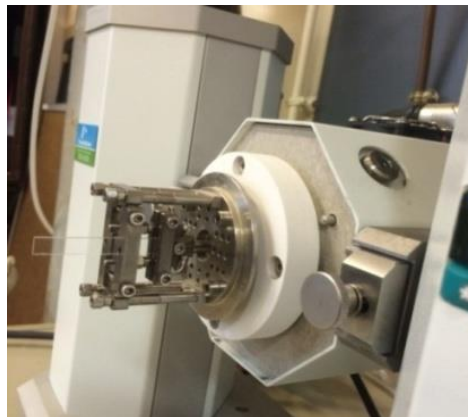


Figure 1-2: Présentation d'un échantillon placé sur la DMA Perkin Elmer pour effectuer des tests mécaniques

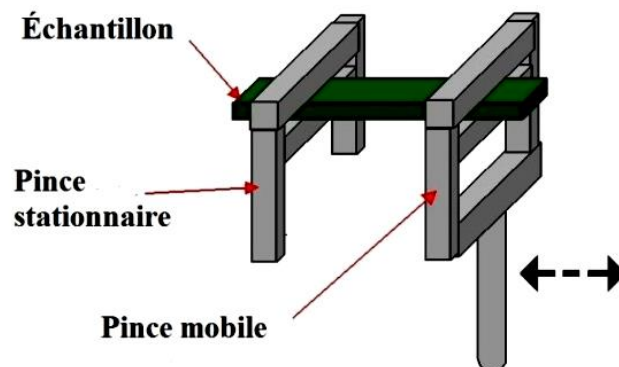


Figure 1-3: Dessin illustratif de la géométrie de mesure pour les tests mécaniques

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 figure2-1, 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.

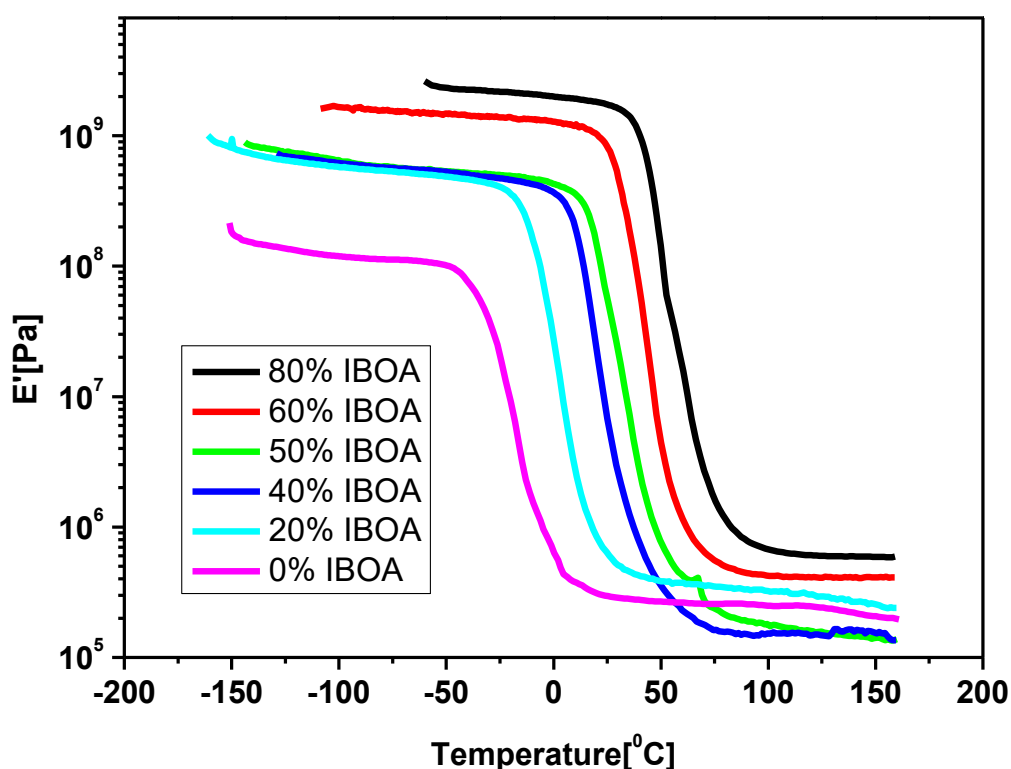


Figure 2-1: Thermogrammes présentant le module de stockage pour différents mélanges de copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA sur une large gamme de température

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 (2.3E9 Pa) par rapport aux autres formulations. Par ailleurs, l'échantillon qui ne contient pas de l'IBOA possède un module d'élasticité d'environ 1.2 GPa. On peut dire clairement, que l'IBOA donne de la rigidité au copolymère.

2.1. Investigation sur la transition vitreuse ou relaxation α

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 α . Cependant, la relaxation à basse température, représente la relaxation β 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.

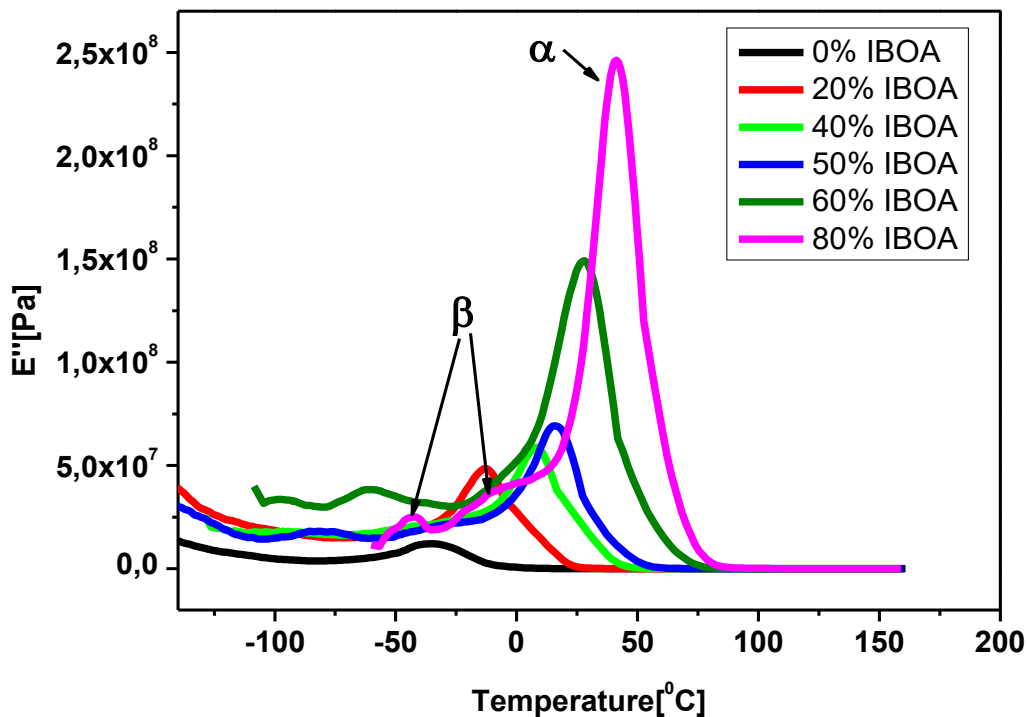


Figure 2-2: Thermogrammes illustrant les différentes relaxations existantes dans le copolymère sur une large gamme de température

Formulation IBOA	Température de transition vitreuse (Module de perte)
80%	41°C
60%	27°C
50%	15.6°C
40%	7°C
20%	-12°C
0%	-26°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°C à 41°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-*n*BA[73]. Leurs résultats trouvés par la DSC confirment ceux obtenus avec l'IBOA-Co-IsoBA.

La relaxation α 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 amortit 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.

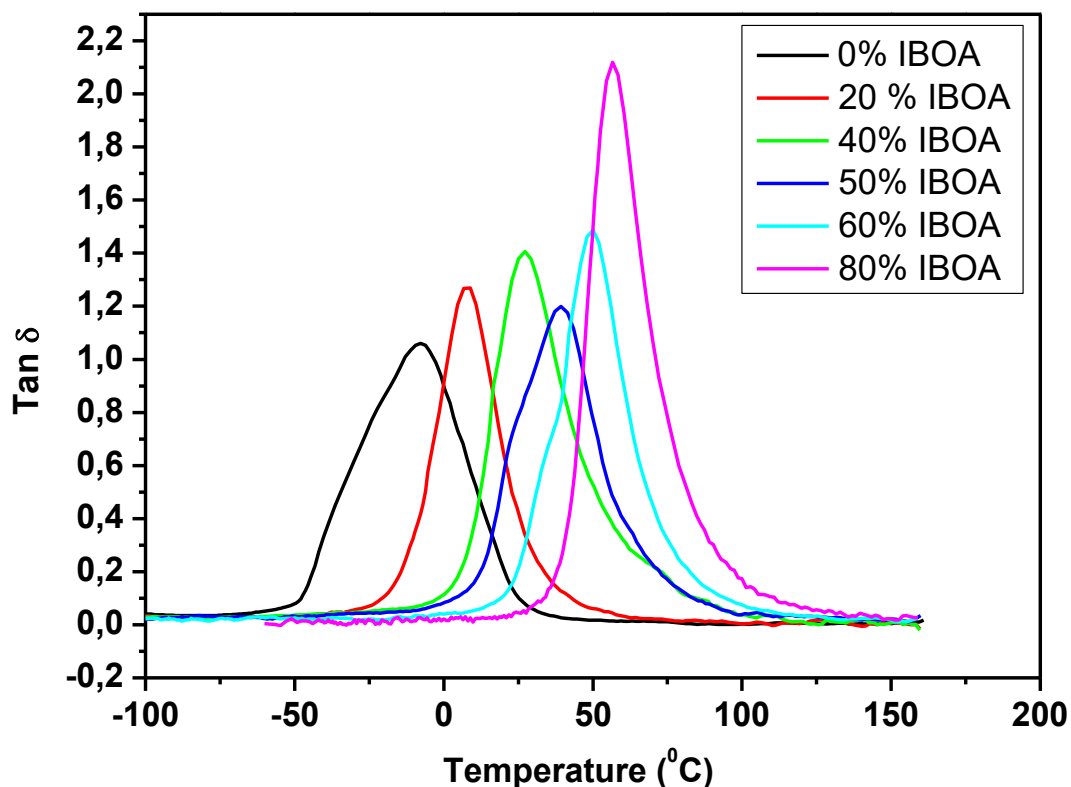


Figure 2-3: Module du facteur de perte (tan delta) en fonction de la température pour différents pourcentages de copolymère

2.3. Investigation sur la relaxation β

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 β sont difficiles à observer et ne forment pas un pic de frottement interne bien défini, comme la relaxation α .

Sur la figure 2-2, on constate que la relaxation β 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 ΔC_p [81].

On remarque que, plus la température de transition vitreuse du copolymère est élevée, plus sa relaxation β 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 α et β est nommée la zone de jonction.

Le deuxième point intéressant concerne l'intensité de la relaxation β . On peut observer que le copolymère contenant une grande quantité de l'IBOA (80%) possède une intensité de la relaxation β plus intense que celles des autres copolymères. Ceci pourrait être dû au fait que la relaxation α est proche, conduisant ainsi à un renforcement apparent au niveau du module de perte au voisinage de la relaxation β . C'est du moins, un résultat que l'on retrouve dans de nombreuses publications [2]. Cependant, ces relaxations β s'effectuent dans des températures différentes pour chaque formulation, et notamment au niveau de la jonction α et β [3]. Après la jonction, l'énergie d'activation apparente diminue avec le nombre de carbone sur la chaîne latérale. Ces relaxations β 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 β 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 utilisé un traitement thermique de 20K au-dessous de la température de transition vitreuse pour faire apparaître la relaxation β , l'idée est de creuser les isochores entre les deux types de relaxation[91].

2.4. Investigation sur l'influence de la fréquence

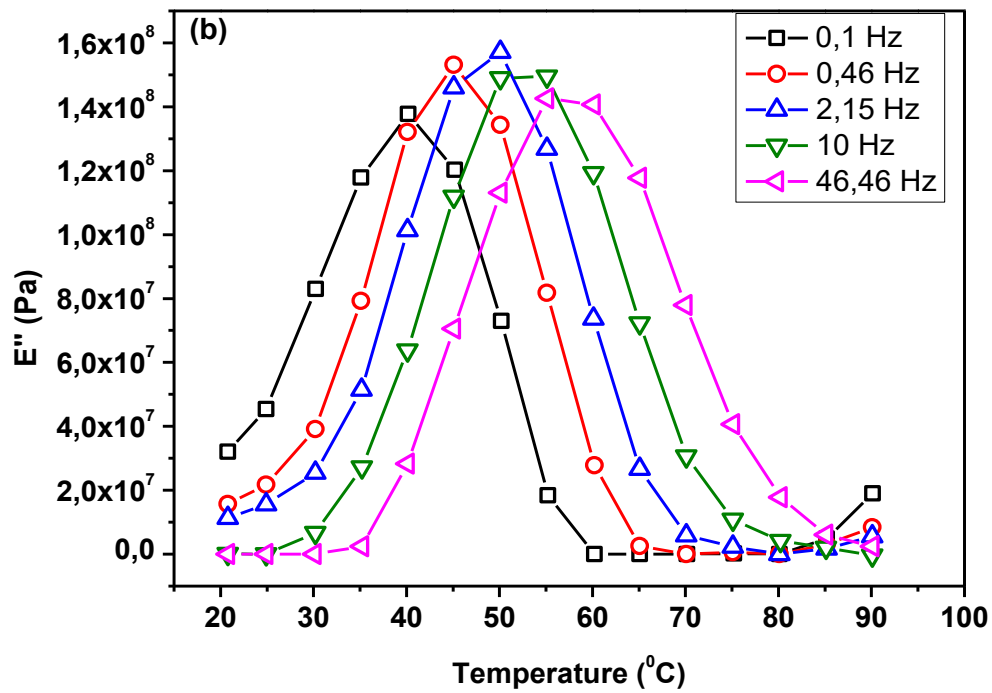
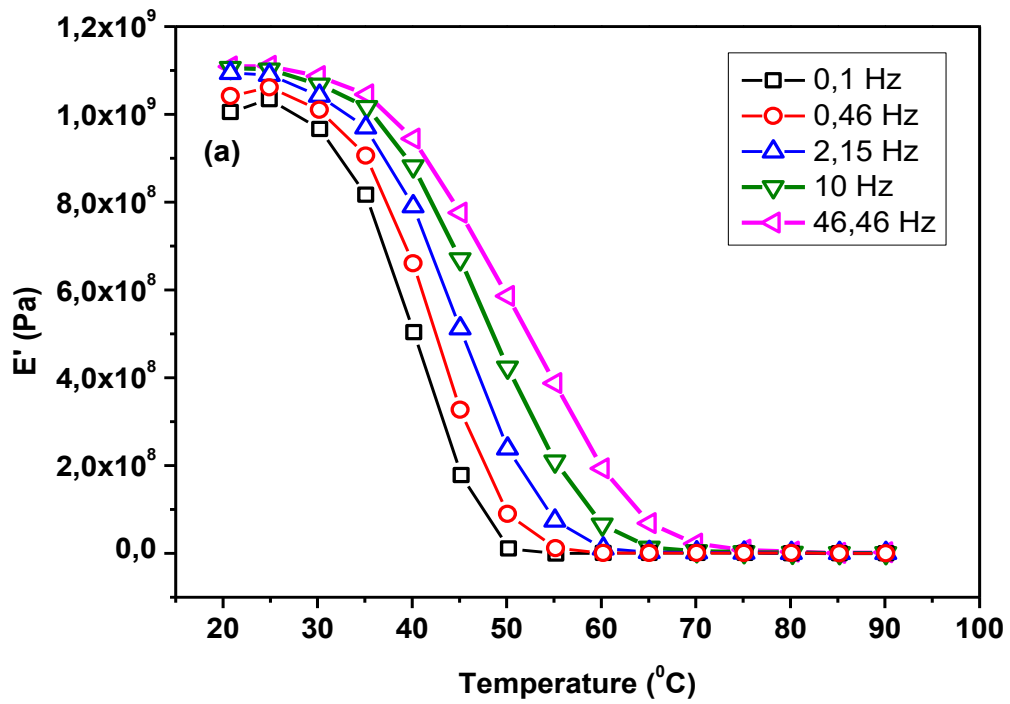
Pour réaliser ce type de test, la DMA doit être configurée en mode balayage de fréquence. Cette méthode expérimentale, très détaillée, est utilisée lorsqu'on a besoin des propriétés d'un matériau sur une large gamme de fréquences. Le besoin typique, est une étude de superposition temps-température des processus de relaxation se produisant dans le matériau, comme nous allons le voir par la suite avec les relaxations α . 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 choisie 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 sont choisies pour faire cette analyse.

Cette méthode est 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 1.17×10^9 Pa à 20°C , à une valeur très faible de 2.37×10^5 Pa à 90°C . Cette variation de E' est due à la relaxation mécanique associée au mouvement des chaînes (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].



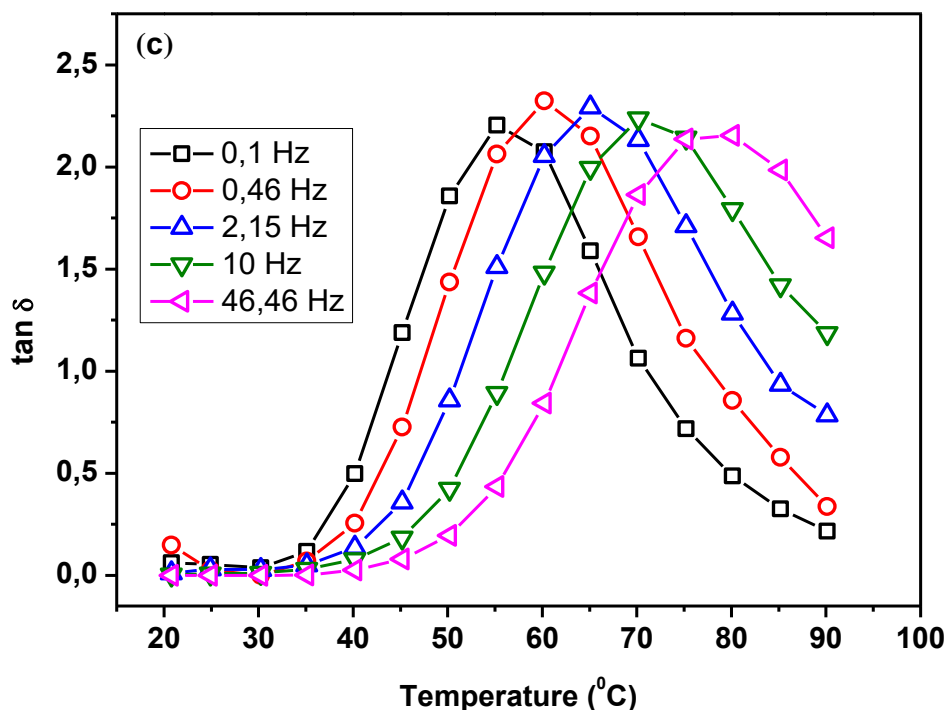


Figure 2-4: Evolution en fonction de la température, (a) du module élastique E' , (b) du module dissipatif E'' et (c) du facteur de perte $\tan \delta$ du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA pour différentes fréquences

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_α . 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_α , qui représente le passage d'un état à l'autre, sous une sollicitation mécanique, et varie habituellement de 5°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_α . 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.

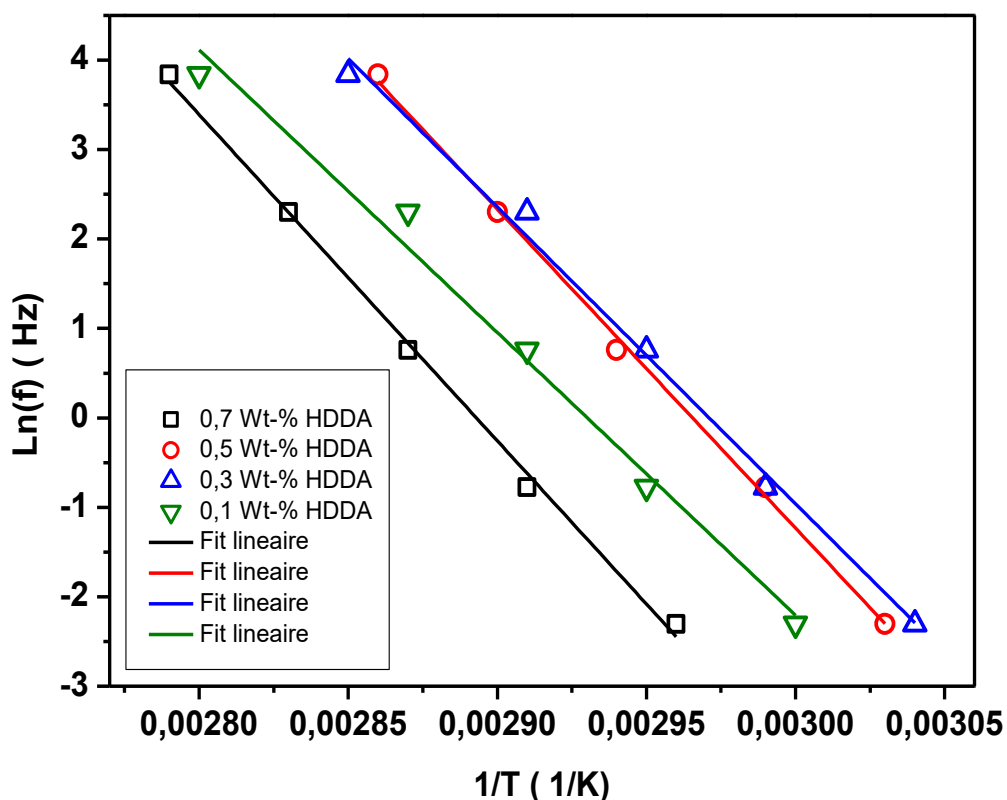


Figure 2-5: Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly (80%OBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.5% HDDA

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

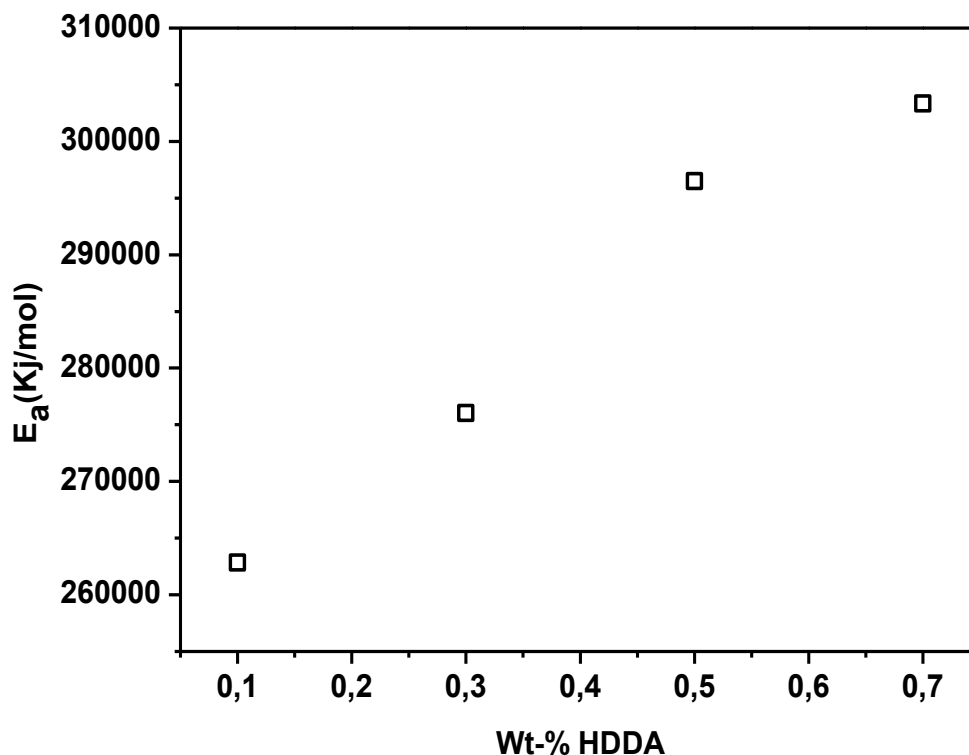


Figure 2-6: Courbe représentative de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la densité de réticulation du copolymère

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.

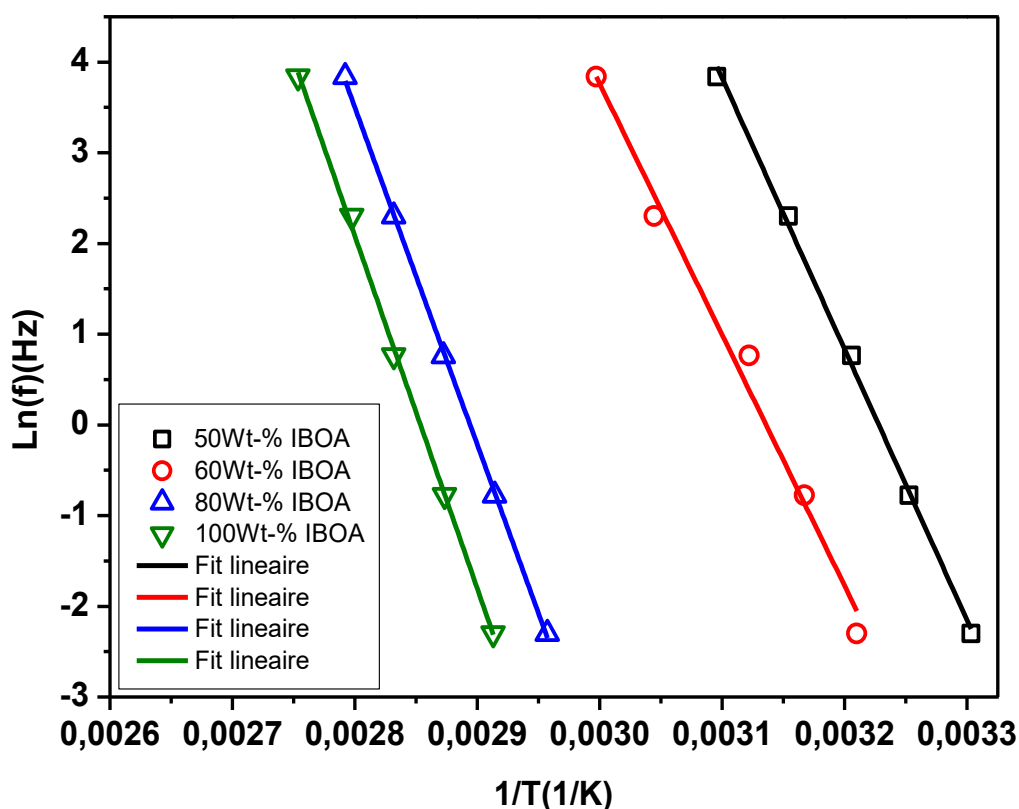


Figure 2-7: Courbe d'Arrhenius pour le calcul des énergies d'activation du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) réticulé avec 0.5%HDDA

Copolymère	50%IBOA	60% IBOA	80% IBOA	100% IBOA
E_a (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

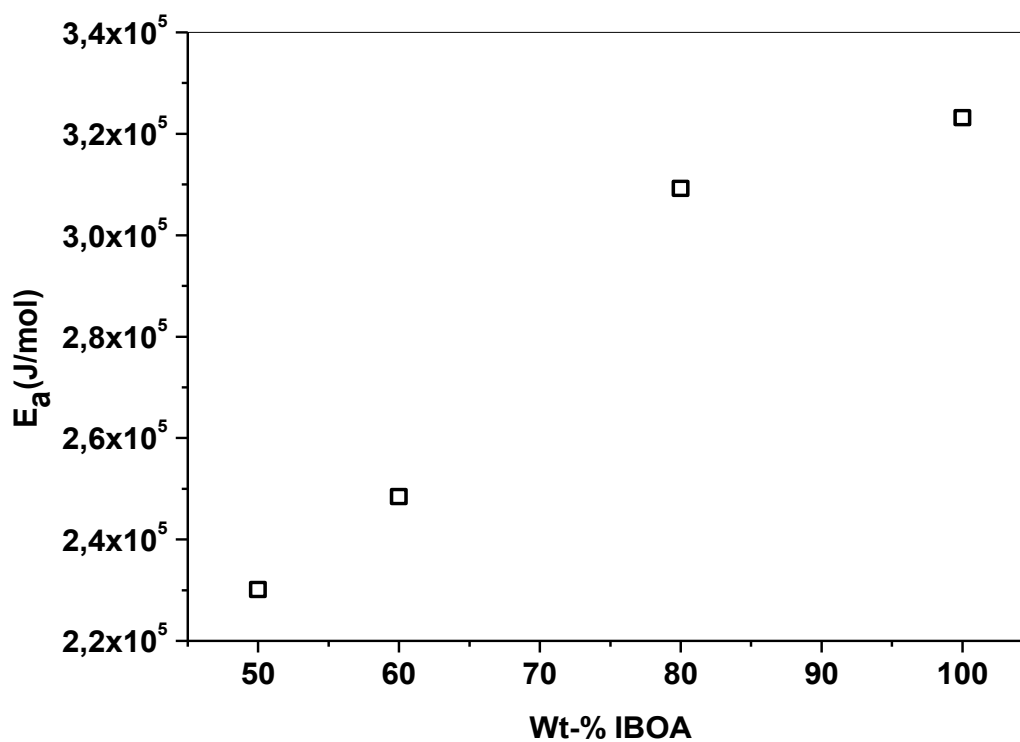


Figure 2-8: Courbe illustrant l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la formulation du copolymère réticulé à 0.5% HDDA

2.7. Investigation sur Le coefficient d'expansion du copolymère

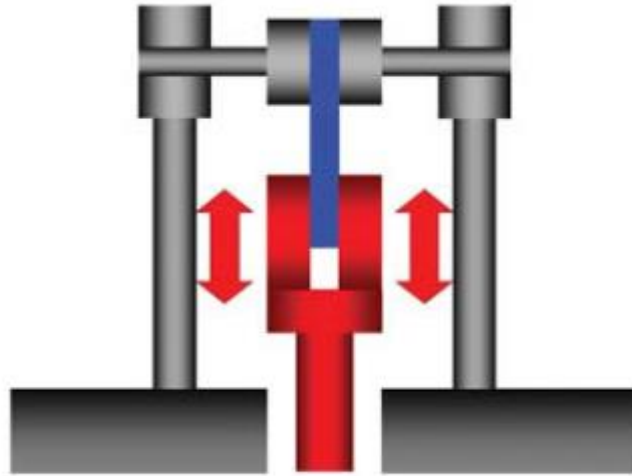


Figure 2-9: Exemple de montage pour le mode tension en vu de calculer le CTE

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 auparavant, 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.

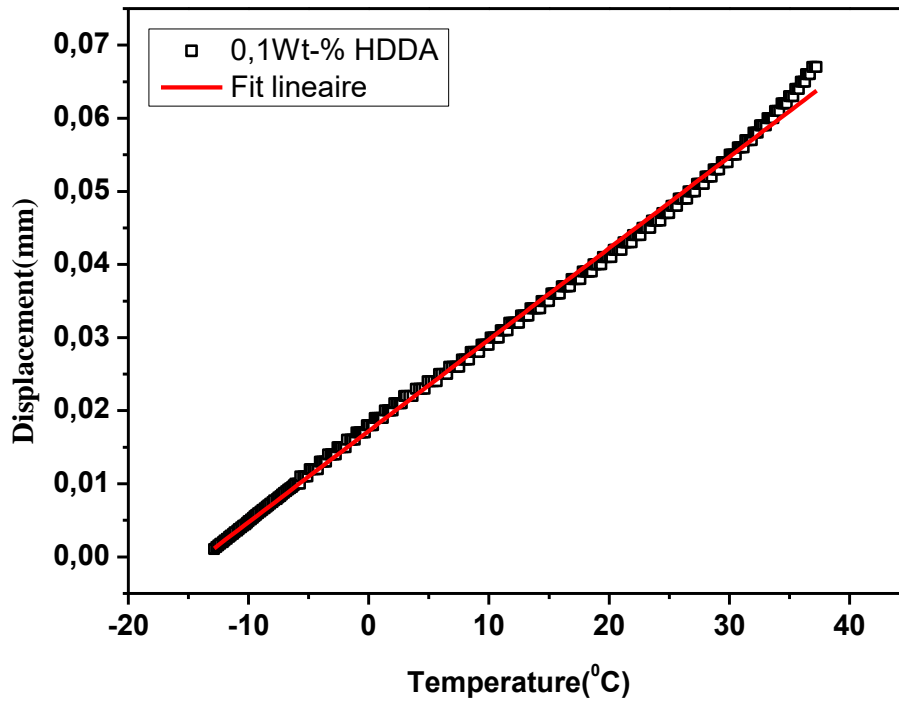


Figure 2-10: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA

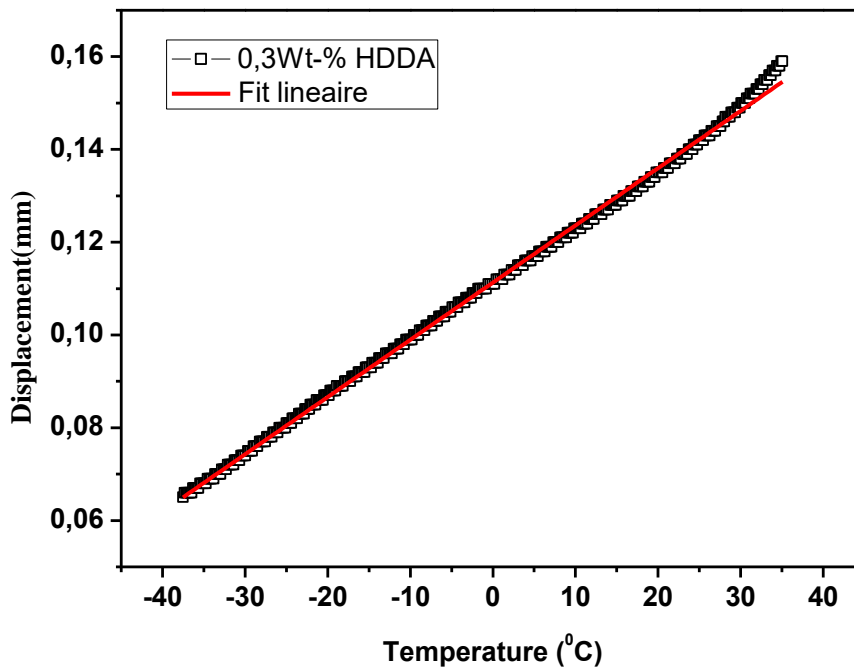


Figure 2-11: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.3%HDDA

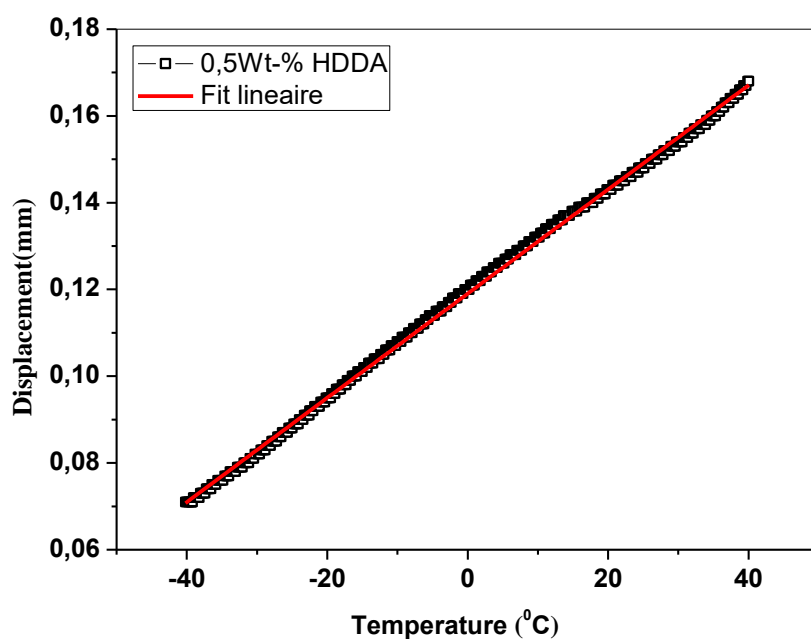


Figure 2-12: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA

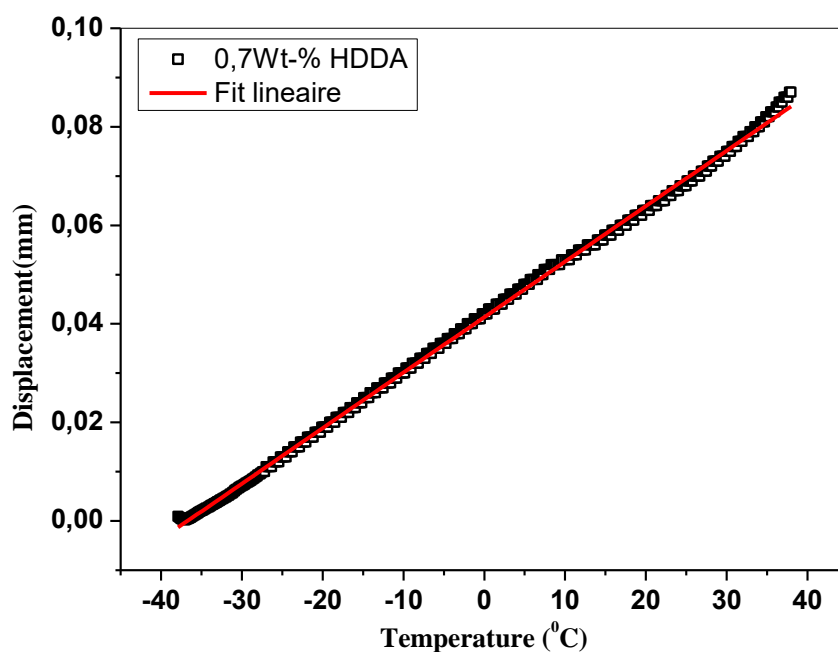


Figure 2-13: Déplacement de l'échantillon en fonction de la température pour le poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) réticulé avec 0.1%HDDA

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	1.13×10^{-4}	1.12×10^{-4}	1.092×10^{-4}	1.029×10^{-4}

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

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

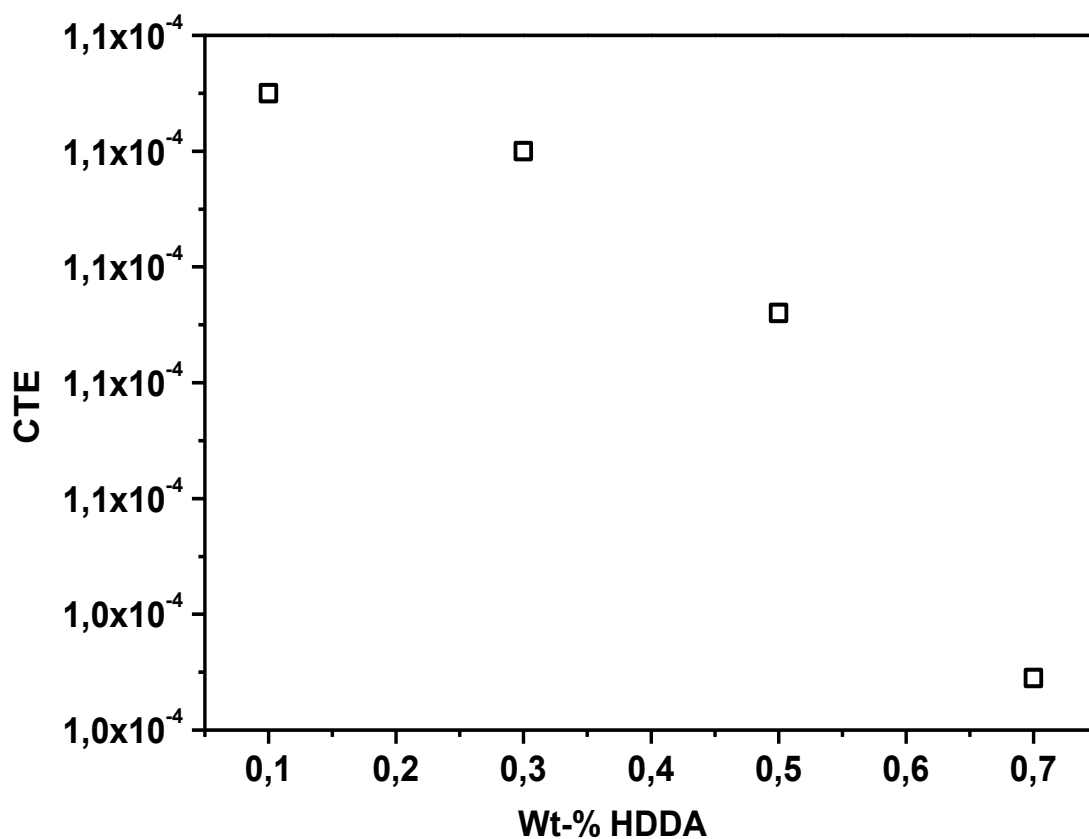


Figure 2-14: Coefficient d'expansion du poly (80%IBOA-co-20%IsoBA) à différentes concentrations d'agent réticulant

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 de se dilater en fonction de la température. Plus le nombre de liaisons réticulantes 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 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.

Leademan[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 est 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 tracé 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 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.

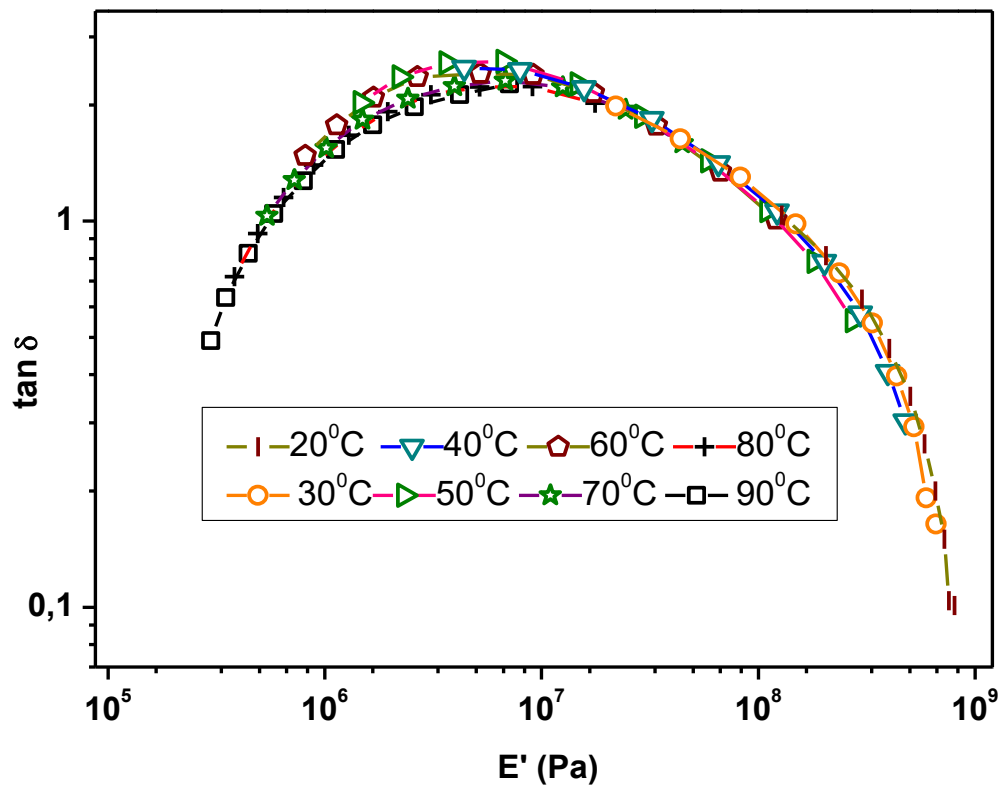


Figure 3-1: Evolution du facteur de perte $\tan \delta$ du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module d'élastique E' (représentation « Wicket plot »).

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.

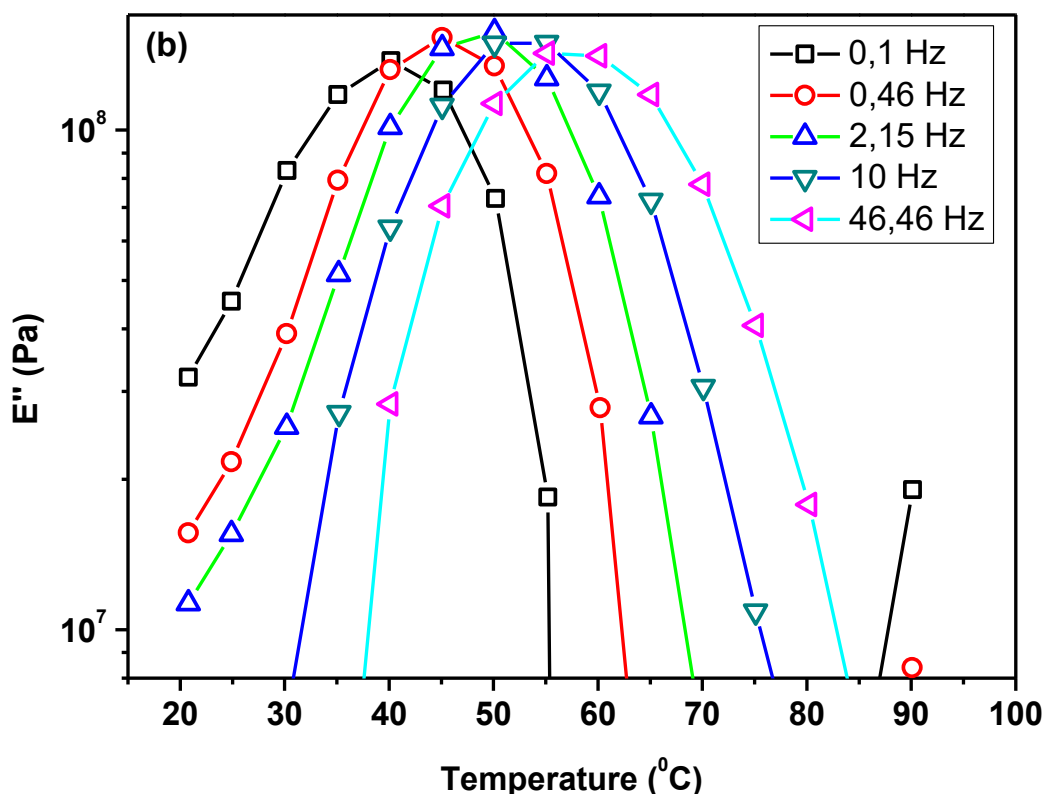


Figure 3-2: Isochrone de $\text{Log}(E'')$ en fonction de température

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 translatées 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 des chaînes lorsque la température augmente ou lorsque la fréquence diminue[97].

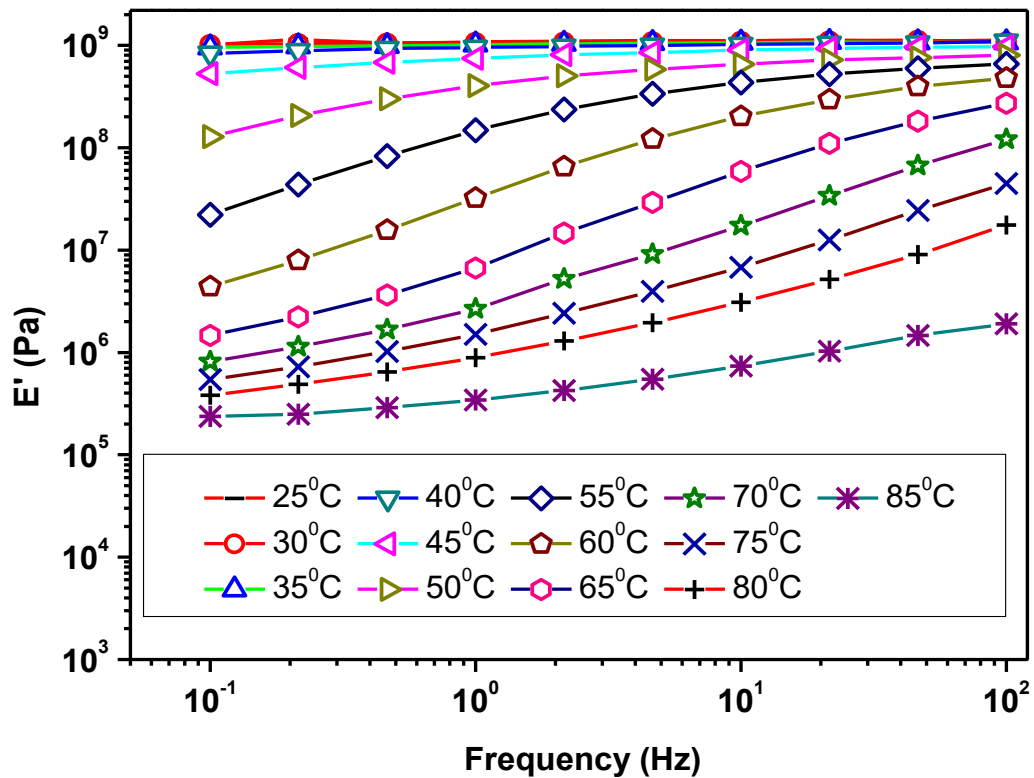


Figure 3-3: Evolution en fonction de la fréquence du module d'élasticité E' du copolymère

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]

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

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 en "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.

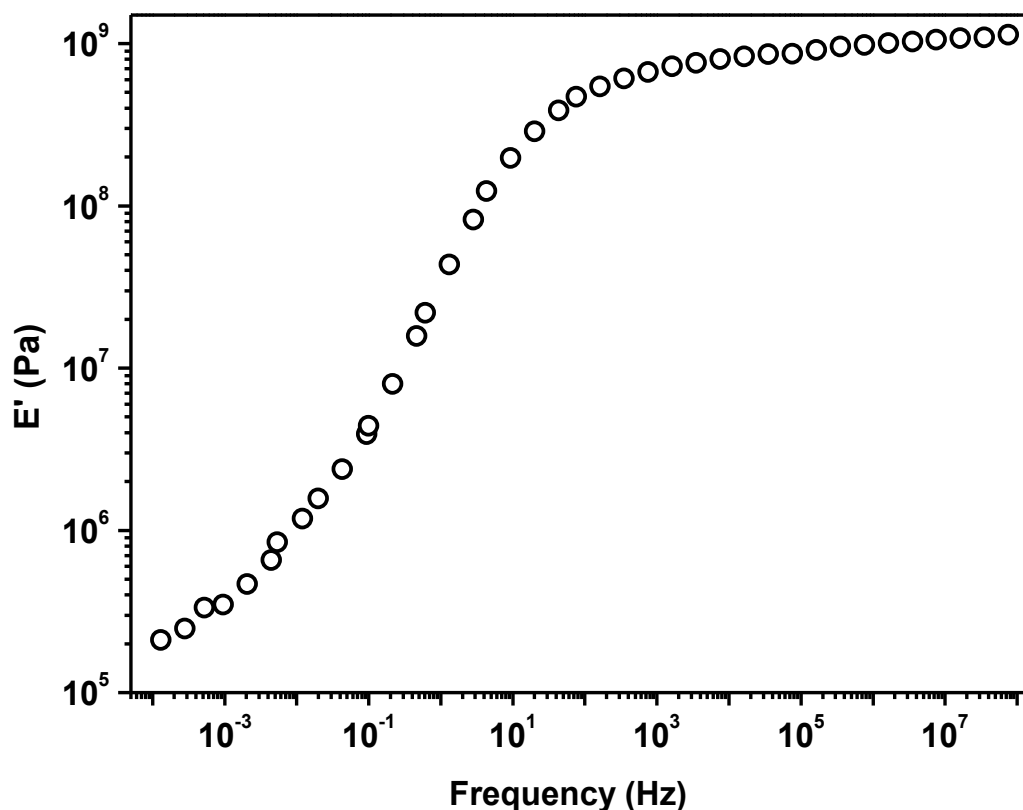


Figure 3-4: Courbe maîtresse du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA).

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

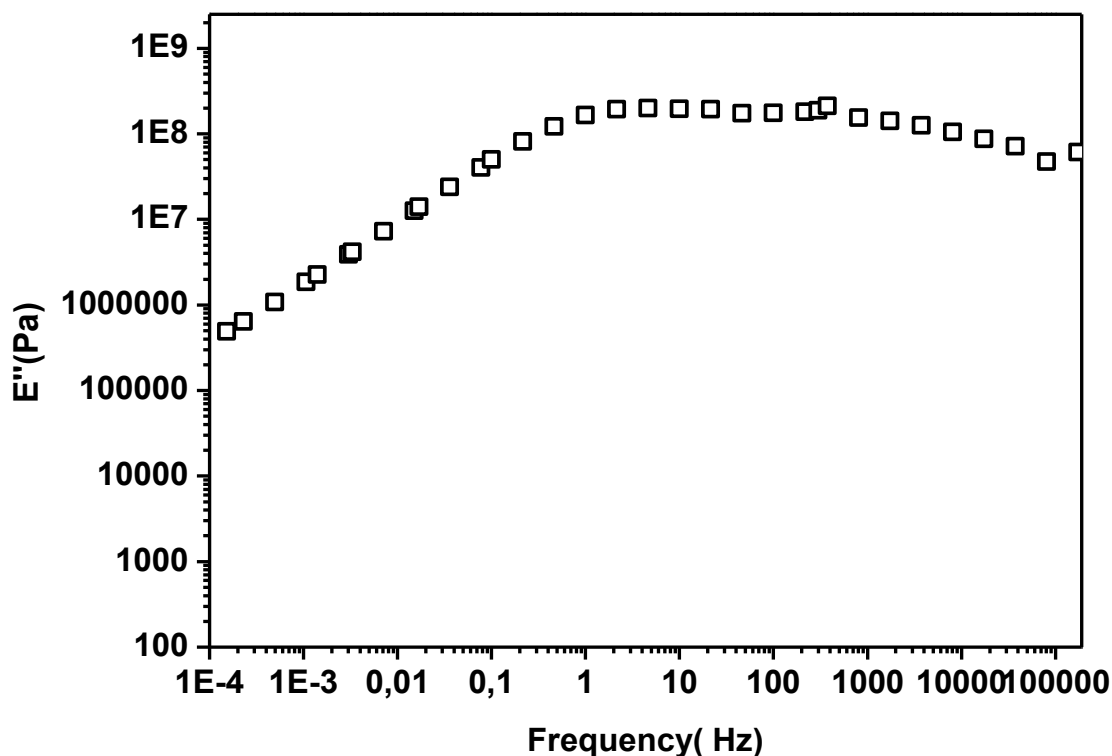


Figure 3-5: Courbe maîtresse du module de perte pour le copolymère poly (IBOA-co-IsoBA).

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, sont 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 fréquences étudiées.

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_∞) 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 ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$), τ est le temps de relaxation, i représente le nombre imaginaire de l'unité ($i = \sqrt{-1}$), et α et β sont deux paramètres ajustables. Dans ce cas, α est relié à la largeur du pic correspondant au module de perte et β 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 τ 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 τ . Une analyse de l'équation de (HN) démontre que la représentation Cole-Cole du module complexe dépend uniquement de quatre paramètres de (HN) : a , β , E_0 et E_∞ . Cependant, la courbe Cole-Cole est invariante lorsque le paramètre τ change. Cela a été confirmé dans la figure 4-1.

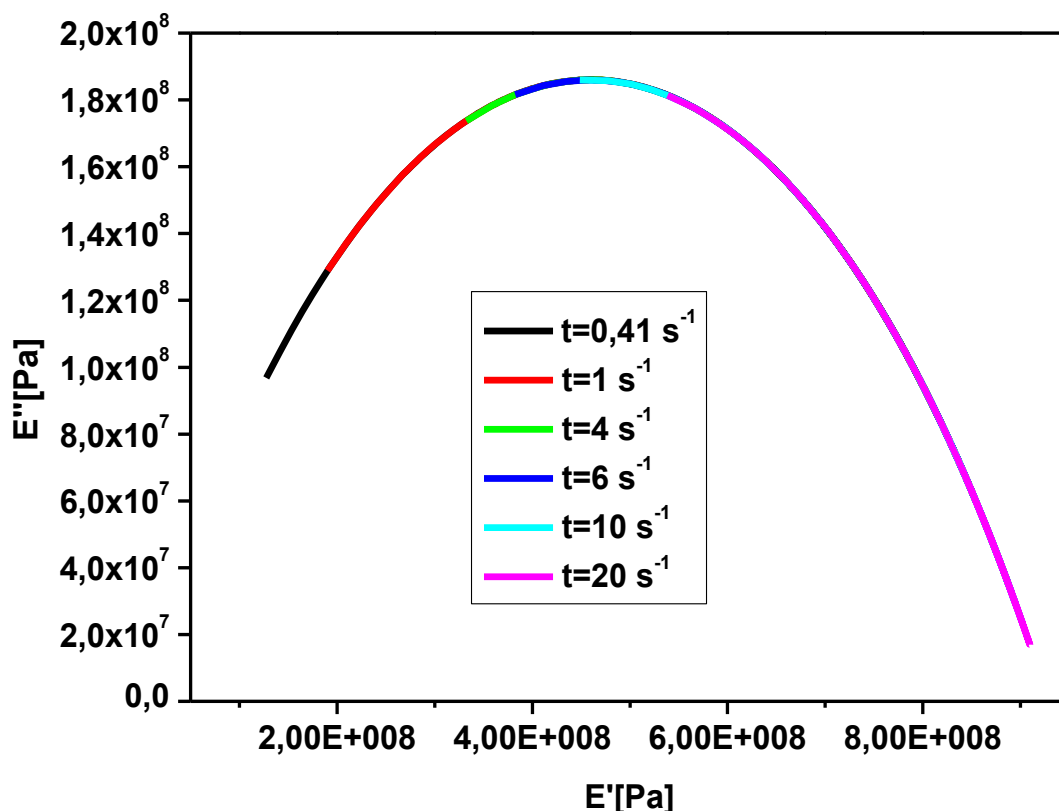


Figure 4-1: Courbe de Cole-Cole pour le copolymère poly(80%IBOA-co-20%IsoBA) avec 0.5%HDDA avec différents taux de relaxation

- Le seul paramètre qui dépend de la température est τ . 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 , β , E_0 et E_∞ 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°C et 50°C , effectuée 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)	α	β	$E_0(\text{Pa})$	$E_\infty(\text{Pa})$	τ (s)	rms (Pa)
40	0.685	0.399	0	9.63×10^8	0.731	4.04×10^6
45	0.722	0.415	0	8.68×10^8	0.109	4.45×10^6
50	0.747	0.402	0	7.92×10^8	0.022	2.18×10^6

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.

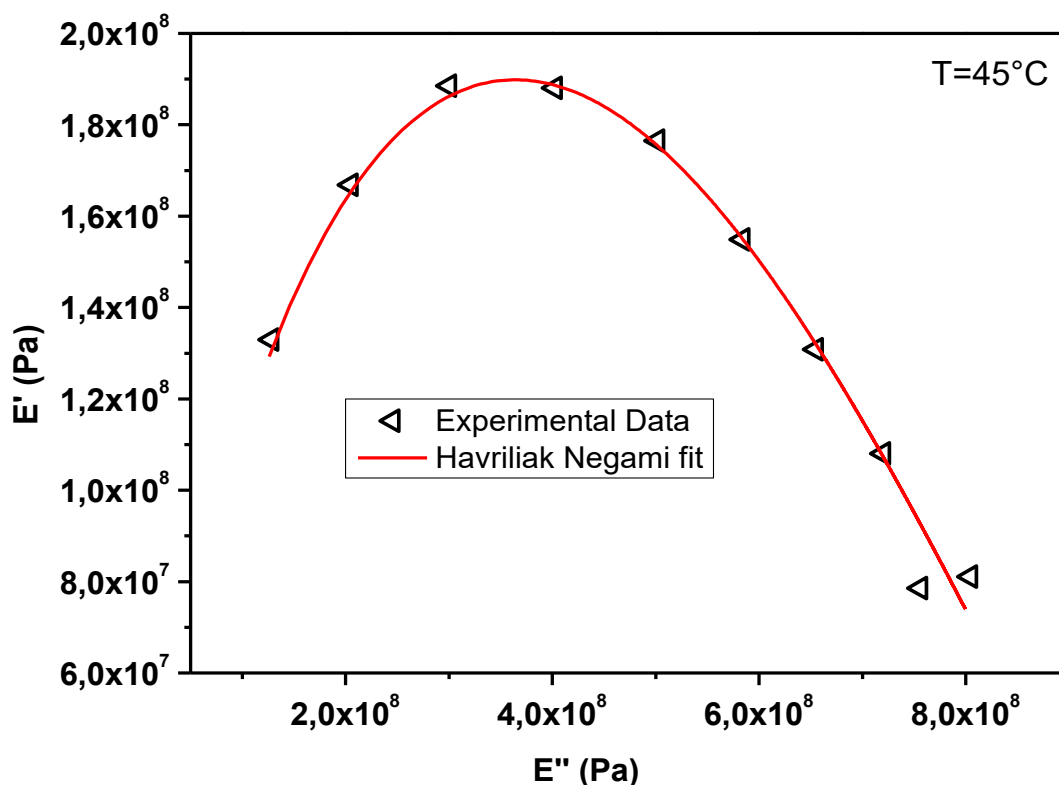


Figure 4-2: Evolution du module élastique E' du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA) en fonction de son module dissipatif E'' (représentation Cole-Cole) à la température $T = 45^\circ\text{C}$. Les résultats expérimentaux sont fités à l'aide du modèle Havriliak-Negami.

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

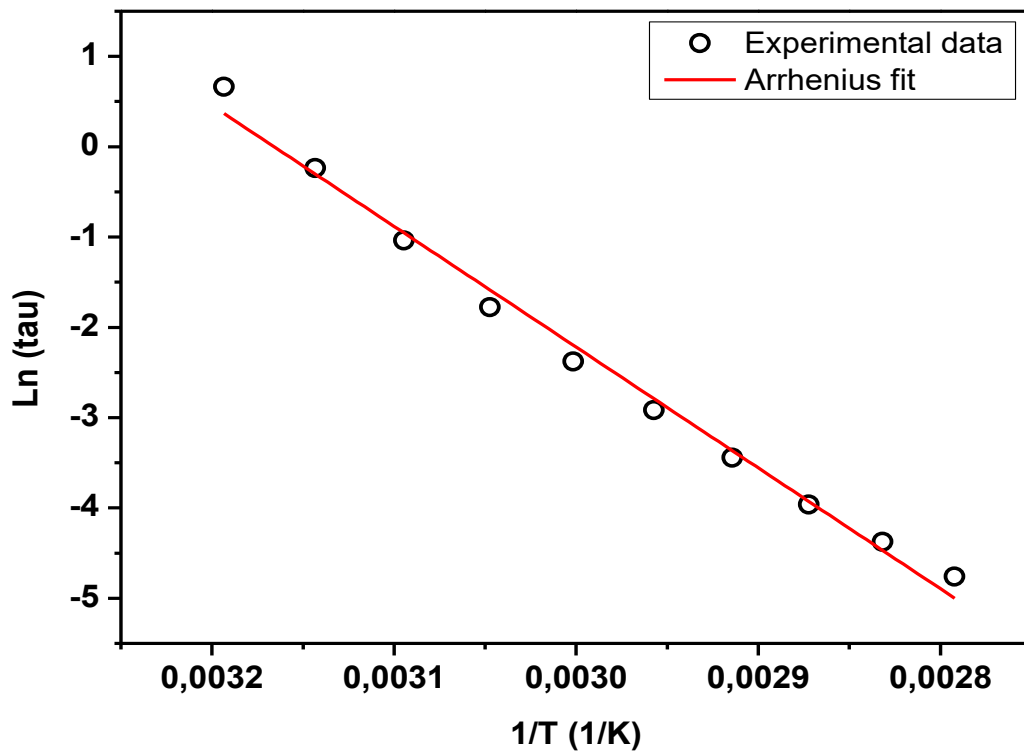


Figure 4-3: Evolution du temps de relaxation du copolymère poly (IBOA-co-IsoBA)

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 1.11KJ.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.

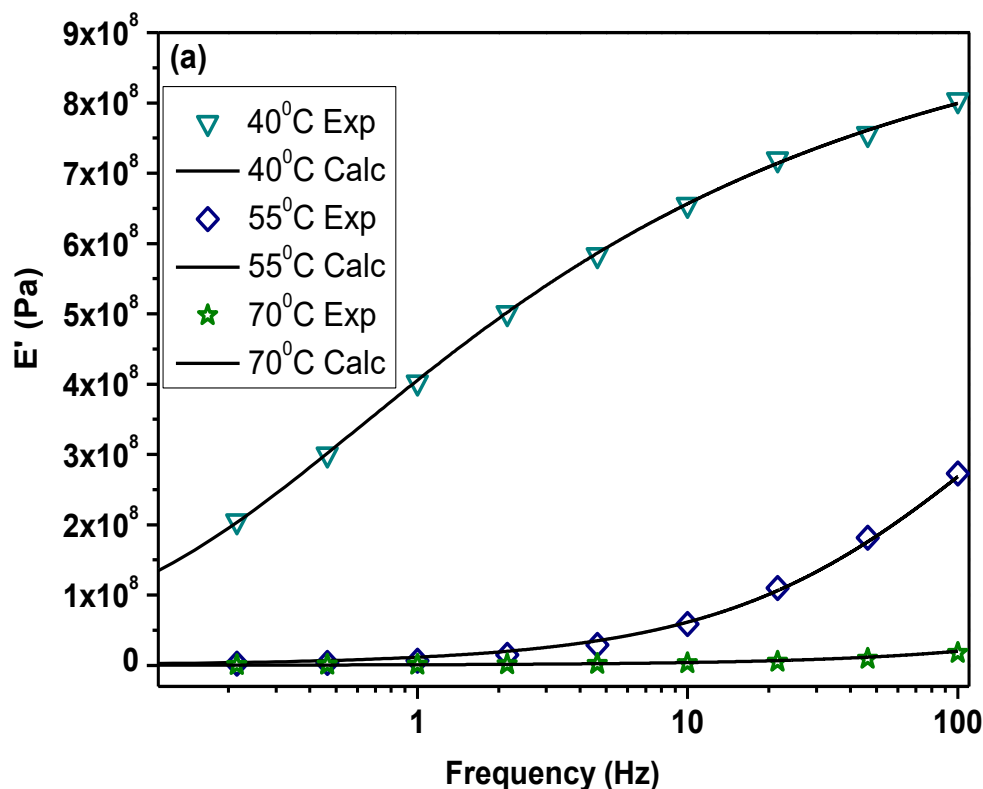


Figure 4-4:Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures

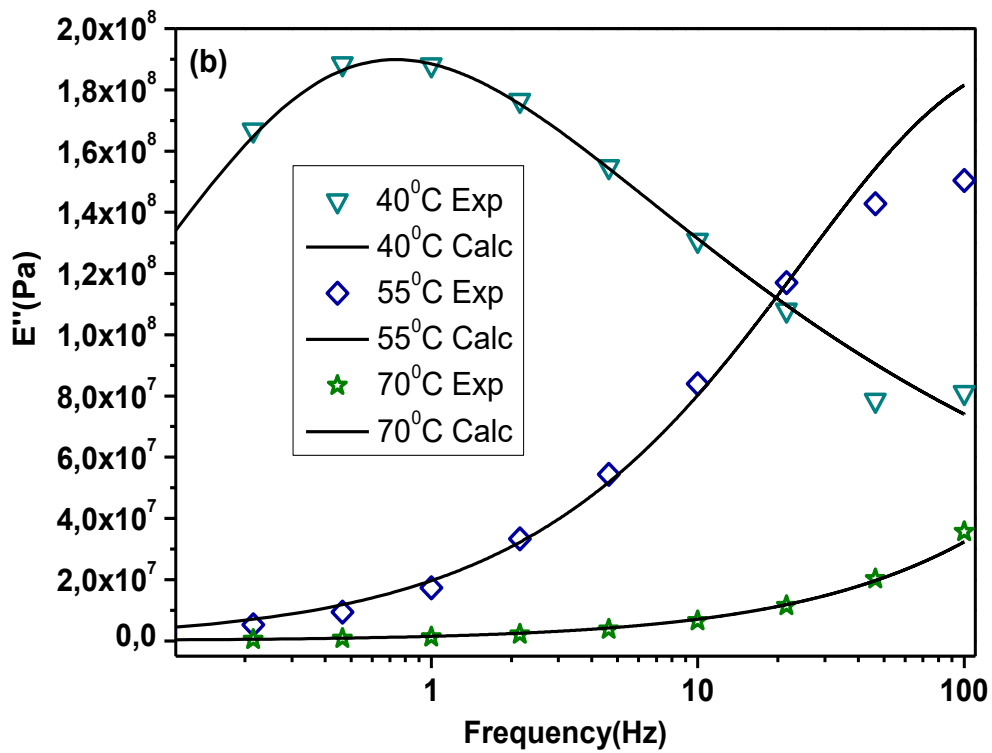


Figure 4-5:Points expérimentaux et modélisés des modules de stockage à différentes températures

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

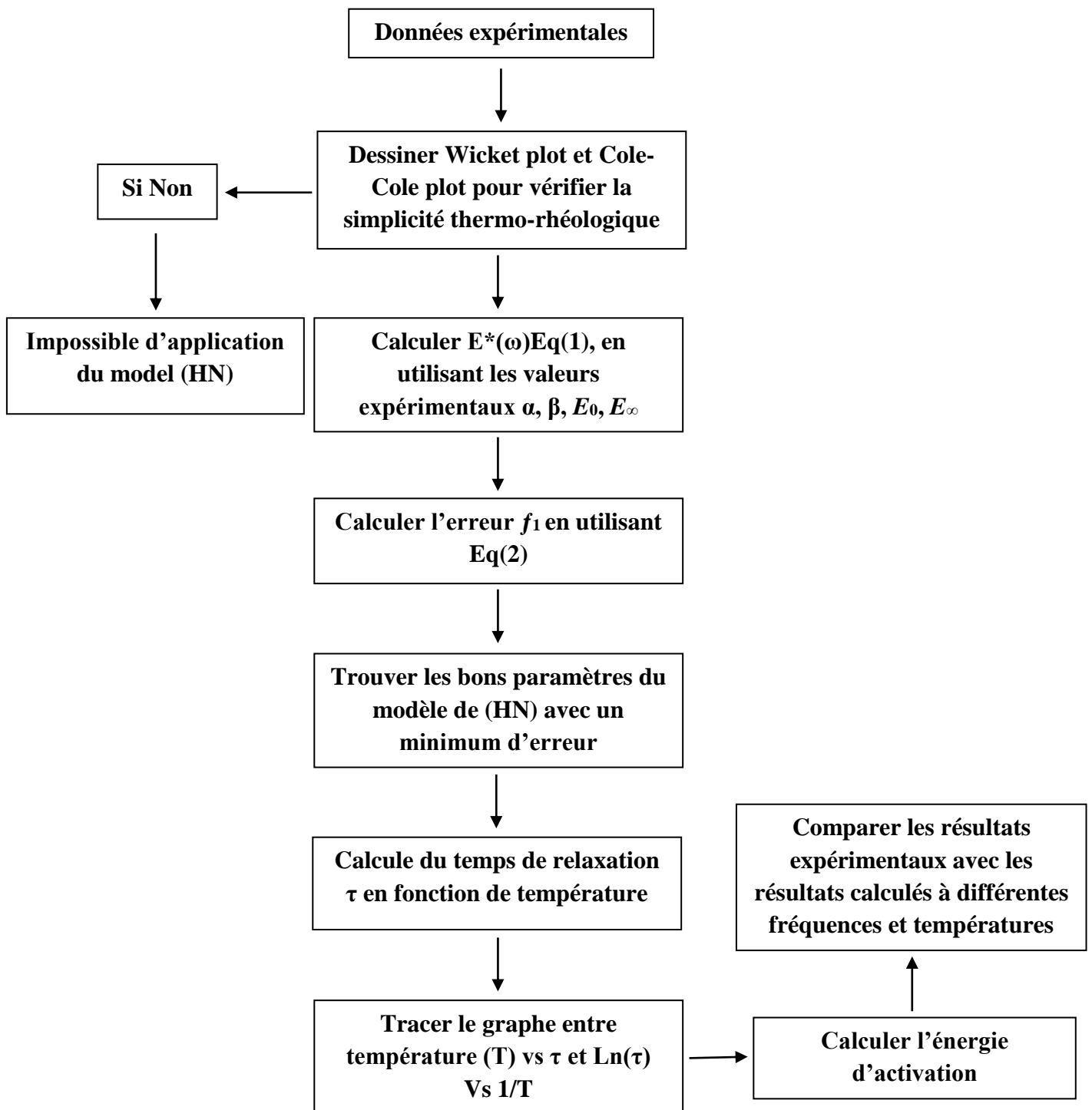


Figure 4-6: Organigramme décrivant les étapes à suivre pour la détermination des cinq paramètres du modèle de Havriliak-Negami

La courbe Cole-Cole est modélisée à l'aide de l'équation de Havriliak-Negami, ainsi les courbes du module de stockage et de dissipation sont 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 font généralement appel à 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 α , 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_{∞} : 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_∞ s'effectue graphiquement avec un élargissement des parties extrêmes de la courbe Cole-Cole.

E_0 et E_∞ 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 α et β , avec :

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

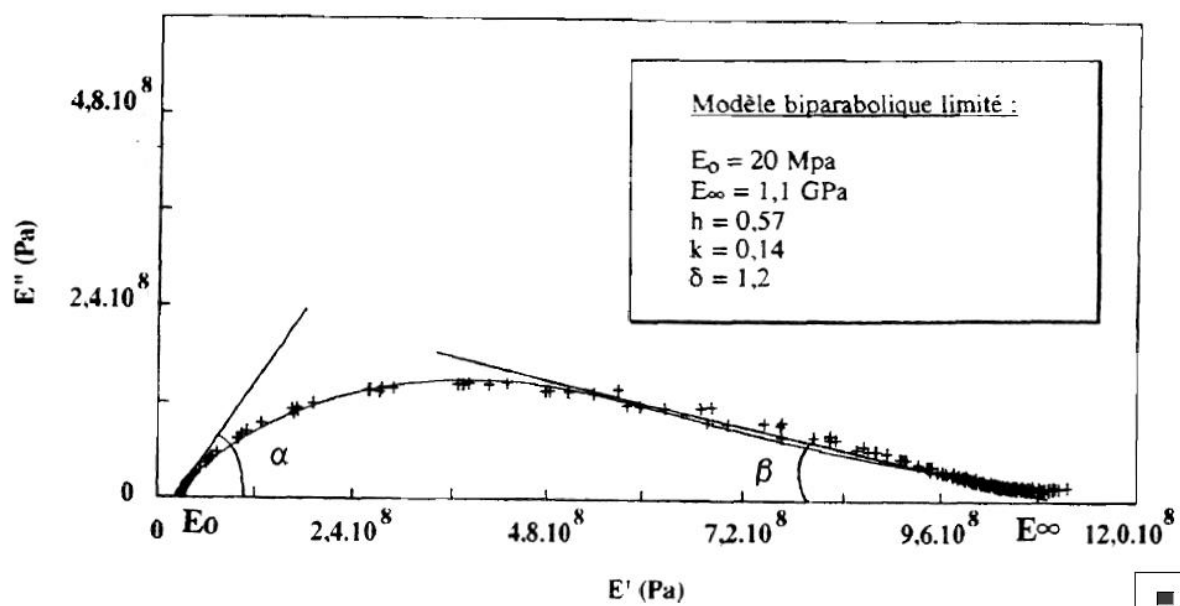


Figure 4-7: Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy[104]

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 est utilisée pour le modèle bi-parabolique pour la régression non linéaire de la courbe Cole-Cole.

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

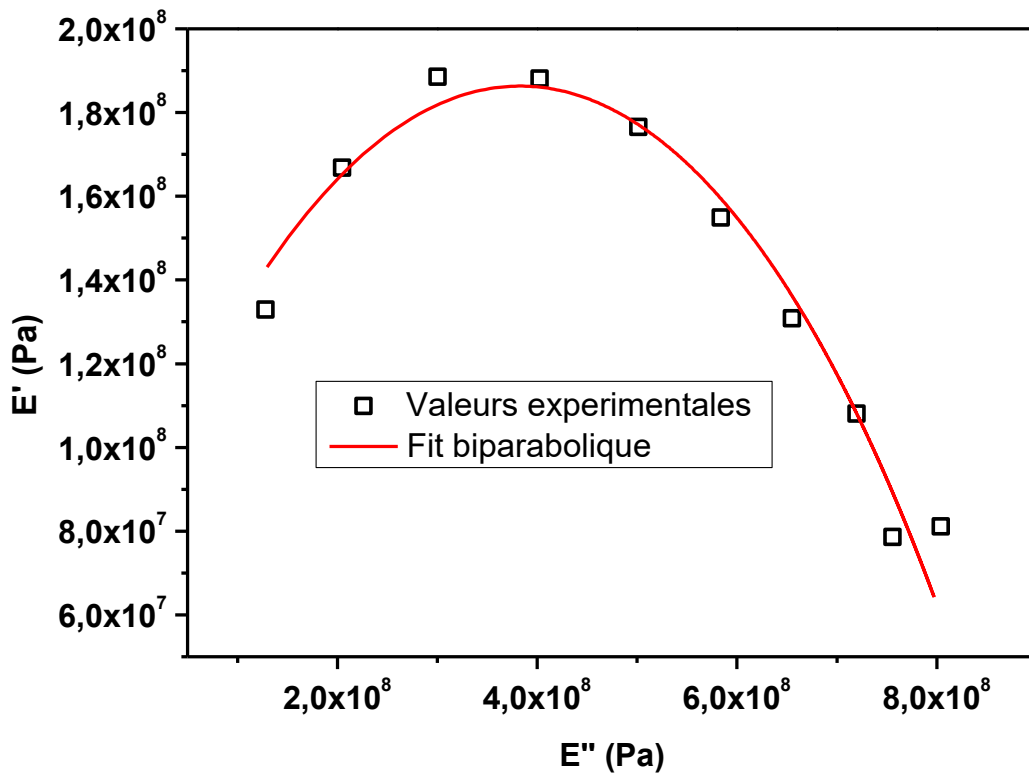


Figure 4-8: Représentation Cole-Cole par le modèle bi-parabolique

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

T (°C)	α	β	E_0 (Pa)	E_∞ (Pa)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	q
40	0	0.454	0	8.83×10^8	1.18	0	1.184
45	0	0.565	0	7.50×10^8	0.48	0	1.775
50	0	0.642	0	6.26×10^8	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 sont prédites avec succès à l'aide des six paramètres de fit obtenus dans la modélisation.

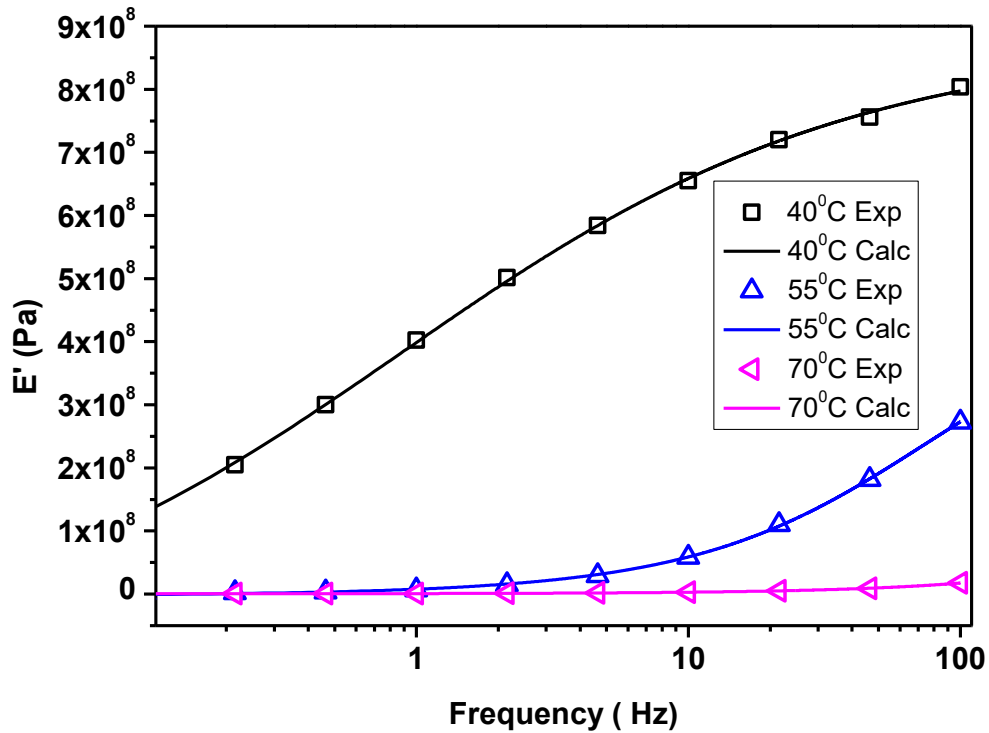


Figure 4-9: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures

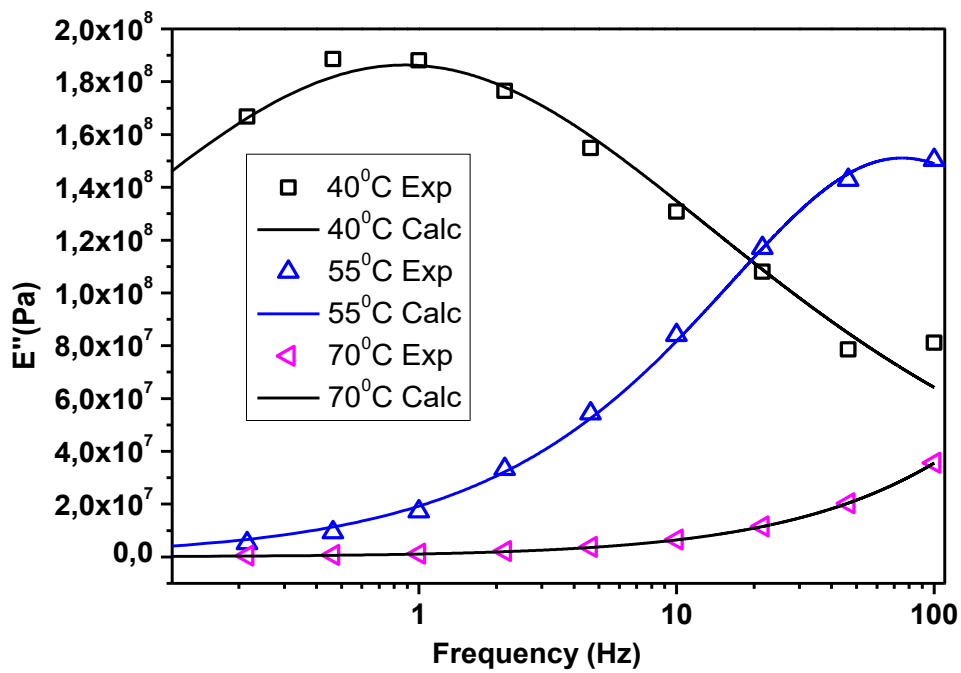


Figure 4-10: Représentation des points expérimentaux et modélisés à l'aide du modèle bi-parabolique des modules de stockage à différentes températures

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.

Conclusion

Ce travail a 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 était de :

- D'élaborer des copolyacrylate par une voix photochimique,
- Caractériser les copolymères obtenus par différentes techniques thermomécaniques
- Modéliser les paramètres physiques de ces derniers par différents modèles viscoélastiques théoriques

Dans le **premier chapitre** des concepts généraux sur les copolymères, et la viscoélasticité des matériaux sont introduits. Ensuite dans le **deuxième chapitre** la méthode de synthèse des matériaux et des techniques de caractérisation ont été décrite en détail.

La technique de polymérisation utilisée dans mon travail pour la préparation des échantillons de copolymère Poly (isobornyl acrylate-co-Isobutyl acrylate) est la photopolymérisation par une lampe UV-visible. Un bon taux de conversion est obtenu après 35 minutes d'exposition. Cela est vérifié par des études de FTIR et RMN du proton.

Dans le **troisième chapitre** une étude détaillée des propriétés thermiques telles que la température de transition vitreuse des différentes formulations du Poly (Isobornyl acrylate-co-isobutyl acrylate) sous forme linéaire et réticulée est faite par (DSC), les thermogrammes montrant que lorsque le poly IBOA est ajouté au mélange la température de transition augmente d'une manière conséquente, et d'une façon non linéaire (sous forme d'un S). Différents modèles théoriques sont utilisés pour expliquer l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage de l'un des constituants du copolymère (IBOA ou IsoBA) pour l'architecture linéaire et réticulée. Parmi tous ces modèles on trouve que celui de Brostow avec 4 paramètres de fit (a_0 , a_1 , a_2 , a_3) décrit le mieux la Tg en fonction du taux de IBOA. Des études de dégradation par l'analyse thermogravimétrique ont montré que l'ajout de l'IBOA affaiblie la stabilité thermique du copolymère, cela est causé

par la présence du groupement isobornylene cyclique volumineux qui se dégrade à des températures très faible par rapport à la dégradation totale du copolymère.

Dans le **quatrième chapitre** des études mécaniques sont faites sur le copolymère (IBOA-co-IsoBA) à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique DMA. Les thermogramme ont montré que l'ajout de l'IBOA dans le copolymère cause une augmentation de module de conservation d'une façon importante, et de la même manière influe la température de la relaxation α (sommet du pic de tan delta). On a trouvé aussi que la proportion des constituants du polymère à base d'IBOA/IsoBA influe sur les valeurs du facteur de perte tan delta. Pour le mélange qui contient 40% de l'IBOA il montre des valeurs très intéressantes de sorte que cette formulation peut être utilisée comme amortissant. La limitation du l'analyseur mécanique nous a mené 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 α 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 perte est fait avec succès en tenant compte des paramètres de fit des équations de Havriliak-negami et du model bi parabolique.

Perspectives

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

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

Références

- [1] P. Choi, A. Rudin, *The Elements of Polymer Science & Engineering*, Third edit, Oxford, Academic Press, 2012. doi:10.17226/2307.
- [2] J. Sondhaus, M. Lantz, B. Gotsmann, A. Schirmeisen, β -relaxation of PMMA: Tip size and stress effects in friction force microscopy, *Langmuir*. 31 (2015) 5398-5405. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00735.
- [3] R. Baxter, N. Hastings, A. Law, E.J.. *Glass, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 2008.
- [4] D. Schwahn, *Phase Behaviour of Polymer Blends*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2005. doi:10.1007/b135882.
- [5] Y. Zhou, A.D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Derivatization of diamondoids for functional application, *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] M. d. C. López-García, D.J. Beebe, W.C. Crone, Characterization of poly(isobornyl acrylate) as a construction material for microfluidic applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (2007), pp. 1894-1902, 10.1002/app.26195
- [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 α -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. First ed.; Cornell University Press: Ithaca, United States 1953.
- [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, Polymer. 34 (1993) 214-217.
- [17] S.H. Goh, D.R. Paul, J.W. Barlow, Miscibility of poly(α -Methyl Styrene-co-Acrylonitrile) with polyacrylates and polymethacrylates, Polym. Eng. Sci. 22 (1982) 34-39.
- [18] I.M. Ward, J. Sweeney, Mechanical properties of solid polymers. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [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, Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, These de doctorat, Lyon. (2001).
- [21] Bee, M. in Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid-state Chemistry, Biology and Materials Science ,Hilger, Bristol, 1988.

- [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, These de doctorat, 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] 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.J. Physical, S. Etienne, C. Jourdan, Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition. *Revue de physique appliquée.* 1988 Feb 1;23(2):125-35.
- [29] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 156 (1926) 245-257. doi:10.1002/zaac.19261560121.
- [30] F. Alvarez, A. Alegria, J. Calmenero, Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts Havriliak-Negami relaxation functions, 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.W. Chiu, A study of crosslinking in polyimides by viscoelastic and diffusion techniques, *Polymer Engineering and Science*. 20 (1980) 244-251.
- [34] Schneider HA, Rieger J, Penzel E. The glass transition temperature of random copolymers: 2. Extension of the Gordon-Taylor equation for asymmetric Tg vs composition curves. *Polymer*. 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] Crank J. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press; 1979.
- [53] C.-H. Shen, G.S. Springer, Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, *J. Compos. Mater.* 10 (1976) 2-20.

- [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.Ashbee. J.P.Sargent, The irreversibility of dimensionnal changes in epoxy adhesives undergoing uptake and expulsion of water, *Polymer.* 37 (1996) 505-507.
- [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. Nicolais. 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* . 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. *Progress in polymer science* 21.4 (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." *Progress in Polymer Science* 65 (2017): 1-41.
- [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*. 1st ed. London: Blackie Academic & Professional, 1993.
- [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.N.T. Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer*. 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, Hinchliffe, A., and J. C. Dobson. "A molecular orbital study of the electronic structure of Li₂O. *Chemical Physics* 8.1-2 (1975): 166-170.
- [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*. 49 (2008) 1567-1578.
- [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] Daher, Céline. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications. These de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [76] Dali-Youcef, Boumédiène. Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes. These de doctorat . Lille1 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. Vol. 997. ASTM International, 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." *Journal of thermal analysis* 5.1 (1973): 117-136.
- [82] P. Schuck, E. Blanchard, A. Dolivet, S. Méjean, R. Jeantet, Water activity and glass transition in dairy ingredients. *Le Lait*, 85(4-5), 295-304.

- [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] H. Levine, Amorphous Food and Pharmaceutical Systems, The Royal Society of Chemistry, 2002. doi:10.1039/9781847550118-00011.
- [85] I. M. KALOGERAS W. 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] Kurt, Adnan, E.Kaya. Synthesis, characterization, and thermal degradation kinetics of the copolymer poly (4-methoxybenzyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate). Journal of applied polymer science 115.4 (2010): 2359-2367.
- [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* 10.11-12 (2002): 1061-1064.
- [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." *Applied Rheology* 15.5 (2005): 326-335.
- [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.P. 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. *Textile Research* 11.4 (1941): 171-193.
- [101] I. Emri, Rheology of Solid Polymers, *Rheol. Rev.* 2005 (2005) 49-100.
- [102] M. van Gorp, J. Palmen, Time-temperature superposition for polymeric blends, *J. Rheol. Bull.* 65 (1998) 5-8.
- [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. Chateauminos, Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre-époxy: influence du vieillissement hygrothermique. These de doctorat. Lyon 1, 1991.

[105] C.HUET, Etude par une méthode d'impédance du comportement viscoélastique de matériaux hydrocarbonés, Université de Paris, 1963.

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 réticulé (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. Boubarka, N. Zeggai, C. Fossiac, P. Supiot, U. Maschke**, Abattement des polychlorobiphényles dans les huiles minérales, [3^{ième} 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. Boubarka, 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.

Analysis of dynamic mechanical properties of photochemically crosslinked poly(isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) applying WLF and Havriliak-Negami models

Nouh Zeggai ^{a,b}, Boumediene Dali Youcef ^b, Frédéric Dubois ^c, Tewfik Bouchaour ^b,
Philippe Supiot ^d, Lamia Bedjaoui ^b, and Ulrich Maschke^{*,a}

^a Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS N°8207, Bâtiment C6, Université de Lille -
Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Aboubakr
Belkaïd de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

^c Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), Université du Littoral -
Côte d'Opale (ULCO), 62228 Calais Cedex, France

^d IEMN-P2M group, UMR CNRS N°8520, Université de Lille – Sciences et Technologies, 59655
Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Fax : 0033 3 20 43 65 91 ; e-mail : ulrich.maschke@univ-lille1.fr

Declarations of interest: none

Abstract

Chemically crosslinked poly (isobornylacrylate-co-isobutylacrylate) was elaborated by radical photocopolymerization of isobornylacrylate and isobutylacrylate monomers in a 4:1 mass ratio, by adding a crosslinking agent at low concentration. The copolymer obtained was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) for the determination of the glass transition temperature, and by thermogravimetric analysis for the study of degradation. Storage modulus, dissipation modulus and tan delta were evaluated by dynamic mechanical analysis and modeled using different physical approaches such as the time-temperature superposition principle and the Havriliak-Negami model. The Cole-Cole curve was fitted with the Havriliak-Negami model yielding five parameters which were used to calculate the dynamic mechanical properties of the copolymer over a large frequency range from 1.03×10^{-4} Hz to 7.58×10^7 Hz. Calculated elastic and dissipative moduli agree well with the experimental data.

Keywords: copolymer; dynamic mechanical analysis; time-temperature superposition principle; Cole Cole; Havriliak-Negami; WLF.

1. Introduction

Current technology requires high-performance polymeric materials with highly specialized functions; these materials are generally composed of multiple types of macromolecules such as copolymers, terpolymers,... [1-5]. The properties of a given homopolymer can indeed be improved by combining several polymers: it is therefore possible to adapt and optimize its physical state and properties that depend on the chemical nature and the number of monomeric units involved.

Poly(isobornylacrylate) (poly(IBOA)) has received particular attention recently due to its interesting physical properties: high glass transition temperature of conventional poly(IBOA) ($T_g=94^\circ\text{C}$) [6], lightness, excellent light transmission, strong chemical resistance, good insulating properties, and low cost manufacturing. These characteristics give the poly (IBOA) numerous possibilities of applications in various fields. Among others, Poly (IBOA) and its copolymers have been proposed as construction material for microfluidic applications [7,8], as innovative porous organic material [9], as polymer adhesive exhibiting increased peel strength [10], and for shape-memory polymers [11]. In particular, IBOA can be used in Ultraviolet (UV)/Electron Beam curing formulations to provide coatings and inks with good hardness, resiliency, flexibility and impact resistance [12].

Because of its limited thermomechanical properties for many applications, especially at sub-ambient temperatures, the development of poly (IBOA) based copolymers was proven to be more advantageous compared to the use of the homopolymer. Relaxation processes of poly(IBOA) and poly(isobornylmethacrylate) (poly(isoBOMA)) based systems have been studied using different analytical methods (dielectric spectroscopy, NMR, dynamic mechanical analysis (DMA)) [13-16]. Segmental dynamics of poly (isoBOMA) and a copolymer with poly (methylmethacrylate) (poly (MMA)) were investigated in the glass transition temperature region by Alvarez et al. by spectroscopic methods [13]. Khandelwal et al. studied the microstructure of the poly (isobutylacrylate-co-MMA) copolymer (poly (IsoBA-co-MMA)) by nuclear magnetic resonance (NMR) [14,15]. So far, however, only few studies have been performed on the mechanical properties of poly

(IBOA) and its copolymers. Jakubowski et al. [16] reported on thermomechanical properties and the correlation between structure and properties of different copolymers formed by IBOA and n-butyl acrylate (nBA).

In this work, the choice of the co-monomer was focused on IsoBA, in particular because of the different thermal and structural properties (**Fig. 1**) presented by IBOA (T_g (IBOA) =94°C) and IsoBA (T_g (IsoBA) =-33°C). To the best of our knowledge this type of poly (IBOA-co-IsoBA) copolymer has not yet been studied and provides great potential for various applications.

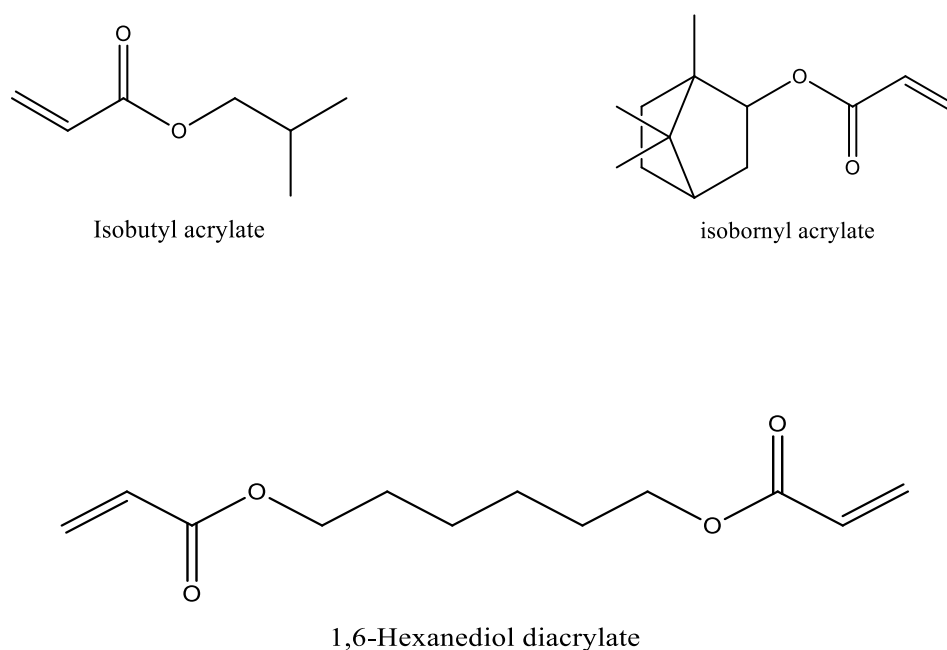


Fig. 1. Chemical structures of the monomers isobutyl acrylate (IsoBA), isobornyl acrylate (IBOA) and 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA).

For a better understanding of mechanical behavior and relaxations for industrial applications, the dynamic mechanical properties of a chemically crosslinked poly(IBOA-co-IsoBA) copolymer were investigated using DMA. This method is considered as one of the most effective for studying the structural and mechanical relaxation of polymeric materials [17-20] In literature, a large number of studies have been reported on the analysis of experimental results obtained by DMA, applying

diverse models such as: Cole and Cole [21], Davidson and Cole [22], Havriliak-Negami (HN) [23], and Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [24]. The relationship between KWW and HN models has been described in [25].

In this work particular attention was paid to the application of the HN model to rationalize the mechanical dynamic behavior of the elaborated poly(IBOA-co-IsoBA) copolymer. Further characterization was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The monomers IsoBA, IBOA, and the crosslinking agent 1,6 hexanedioldiacrylate (HDDA) were provided by Sigma-Aldrich (France). The photoinitiator used was Darocur 1173 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one).

The monomer mixtures IBOA/HDDA/Darocur 1173, IsoBA/HDDA/Darocur 1173 and IBOA/IsoBA/HDDA/Darocur 1173 (IBOA/IsoBA mass ratio=4/1) were prepared using mass concentrations of 0.5 weight% (wt-%) and 2wt-% of HDDA and Darocur 1173, respectively. The monomeric mixtures were then arranged in different forms according to the characterization method (thin films less than 10 μ m thick between a NaCl plate and a poly(ethyleneterephthalate) film for FTIR measurements, in a cylindrical Teflon mold for the other techniques), then exposed to radiation under inert atmosphere of a UV source (Philips TL08) of wavelength $\lambda=350$ nm and intensity $I_0=1.5$ mW/cm². With the exception of FTIR analysis, the sample exposure time was set at 35min to achieve complete conversion of all precursor monomers. The resulting polymers, called poly(IBOA), poly(IsoBA) and poly(IBOA-co-IsoBA), were rigid and optically transparent at ambient temperature.

2.2. Infrared spectroscopy

FTIR spectra were recorded in transmission mode using a Perkin Elmer Frontier model with a spectral resolution of 4cm^{-1} applying 16 scans. Cumulated doses were administered for UV-curing, the interval of time between the end of exposure and the infrared analysis was kept constant for around one minute. The experiments were repeated three times to check the reproducibility of the results.

2.3. Differential Scanning Calorimetry

The thermal properties of the elaborated polymers, such as glass transition temperatures, were determined by means of a DSC 8000 instrument (PerkinElmer). This instrument was calibrated using indium and zinc as standards (heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$). The samples were prepared by introducing 8 to 10 mg of the polymers into aluminum pans. Heating and cooling rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ were applied in the temperature range from -72°C to $+100^\circ\text{C}$ under nitrogen flow. The program consists of cooling the sample first, followed by three cycles of heating and cooling to take into account any thermal events related to the sample preparation history. Only the thermograms of the second heating cycle were taken into account. The glass transition temperatures were determined from the points of inflection of the thermograms.

2.4. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis were performed using a Pyris 1 TGA device (Perkin Elmer) with a resolution of $1\mu\text{g}$. The analysis of the sample was carried out under nitrogen atmosphere, applying a flow rate of $20\text{mL}/\text{min}$. The samples, with an average mass of 8mg , were prepared in quartz crucibles and heated from 50°C to 900°C with a speed of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.5. Dynamic mechanical analysis

Dynamic mechanical measurements were carried out by means of a DMA 8000 (Perkin Elmer) spectrometer in frequency sweep mode from 0.1Hz to 50Hz at temperatures between 25°C and 90°C (heating rate: 5°C/min). It is noted that after each 5 degrees of temperature, there is an isotherm of 12 minutes to stabilize the temperature then a necessary time to measure all the frequencies. The polymer samples were in the form of rectangular parallelepipeds with dimensions of 10mm × 6mm × 2mm. Uniaxial tensile deformation was applied under the condition of controlled deformation amplitude remaining in the range of a linear viscoelastic response. A special set-up designed for the investigated samples was used and the experiments were performed under dry nitrogen atmosphere.

3. Results & discussion

3.1. Structural analysis

The infrared spectra corresponding to the kinetics of polymerization/crosslinking of the monomer mixture IBOA/IsoBA/HDDA are presented in the insert of **Fig. 2**. The bands located in particular at 810cm⁻¹ and 1637cm⁻¹ correspond to the acrylic double bonds C=C; those at 1735cm⁻¹, 1300cm⁻¹ and 900cm⁻¹ are linked to the C=O double bond and to the simple C-O and C-H bonds (**Table 1**). Changes of the absorbance of the band at 810cm⁻¹ (C=C) were considered to represent the evolution of photopolymerization reactions during UV irradiation (for details please see **[26]**). **Fig. 2** also shows that an irradiation time of 35min makes it possible to obtain maximum conversion of the acrylic functions. In comparison with the kinetics of polymerization/crosslinking of the n-butyl acrylate monomer **[27]**, the irradiation time necessary to reach a plateau of the conversion rate seems to be relatively important. In the case where the conversion rate is not total, unreacted monomers still remain at the end of polymerization and this influences the mechanical properties (storage modulus) and glass transition temperature (T_g).

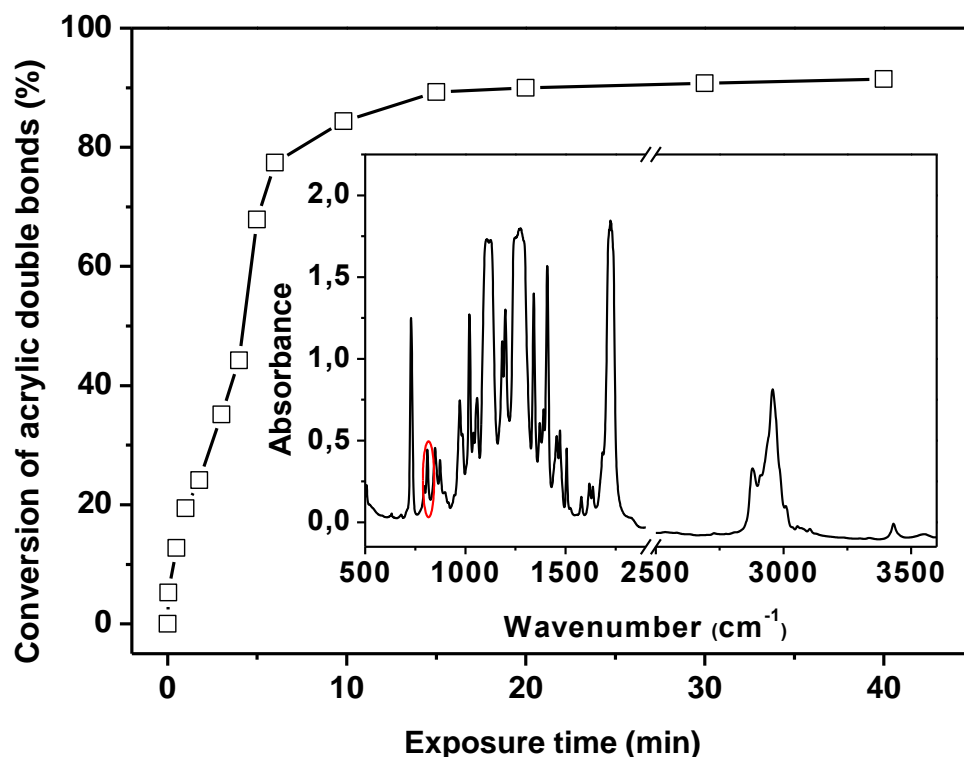


Fig. 2. Evolution of the conversion rate of acrylic functions as function of exposure time to UV irradiation of the precursor monomer mixture IBOA/IsoBA/HDDA/Darocur 1173. This curve was deduced from the decrease of the surface of the absorption band at 810cm^{-1} (C=C bond) (insert) as function of the irradiation time.

Wavenumber (cm^{-1})	Designation	Description of the vibration
2956	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Asymmetrical elongation of CH_3
2937	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}_2$	Asymmetrical elongation of CH_2
1735	$\nu \text{C}=\text{O}$	Elongation of $\text{C}=\text{O}$
1466	$\delta_{\text{asym}}\text{CH}_3$	Asymmetric deformation of CH_3
1387	$\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$	Symmetrical deformation of CH_3
1272	$\nu_{\text{asym}}\text{CCO}$ et νCO	Elongation of CO and asymmetric of CCO
1177	$\nu \text{C}-\text{C}$	Elongation of the $\text{C}-\text{C}$ skeleton, CH_2
1637-810	$\nu \text{C}=\text{C}$	Elongation of acrylate

Table 1. Vibration bands of poly (IBOA-co-IsoBA).

3.2. Thermal properties

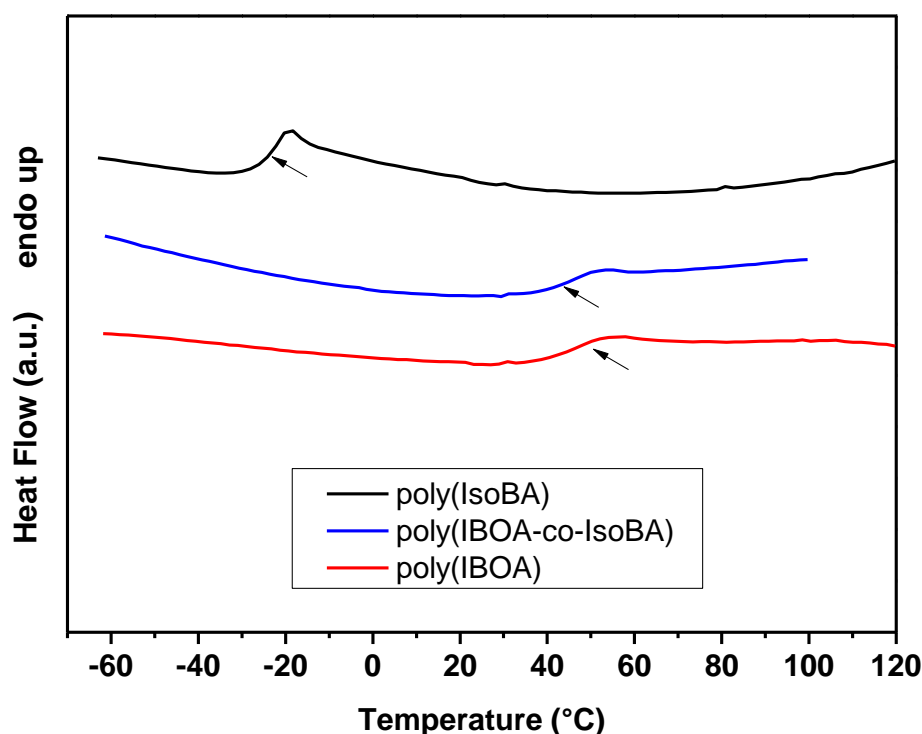


Fig. 3. Thermograms of the homopolymers: poly(IsoBA) and poly(ISOA), and of the copolymer poly (ISOA-co-IsoBA).

Thermograms of poly(ISOA), poly(ISOA-co-IsoBA), and poly(IsoBA) are gathered in **Fig. 3**. The glass transition temperature T_g of poly(ISOA-co-IsoBA) was determined at 45.2°C and is situated between those of the homopolymers poly(IsoBA) and poly(ISOA) : T_g (IsoBA)=-23.5°C, and T_g (ISOA)=46.3°C.

Like the two homopolymers, the copolymer presents a single glass transition temperature and shows no crystallinity effect; it is thus completely amorphous and its constituents form a single phase [28].

These observations (single glass transition temperature, amorphous character, absence of phase separation) were previously made by Jakubowski et al. [16] for poly(ISOA-co-nBA). Furthermore, for concentrations of ISOA and nBA respectively equal to 78wt-% and 22wt-%, the glass transition temperature of this copolymer (42°C), is in the same order of magnitude as that of poly(ISOA-co-

IsoBA) (45.2°C).

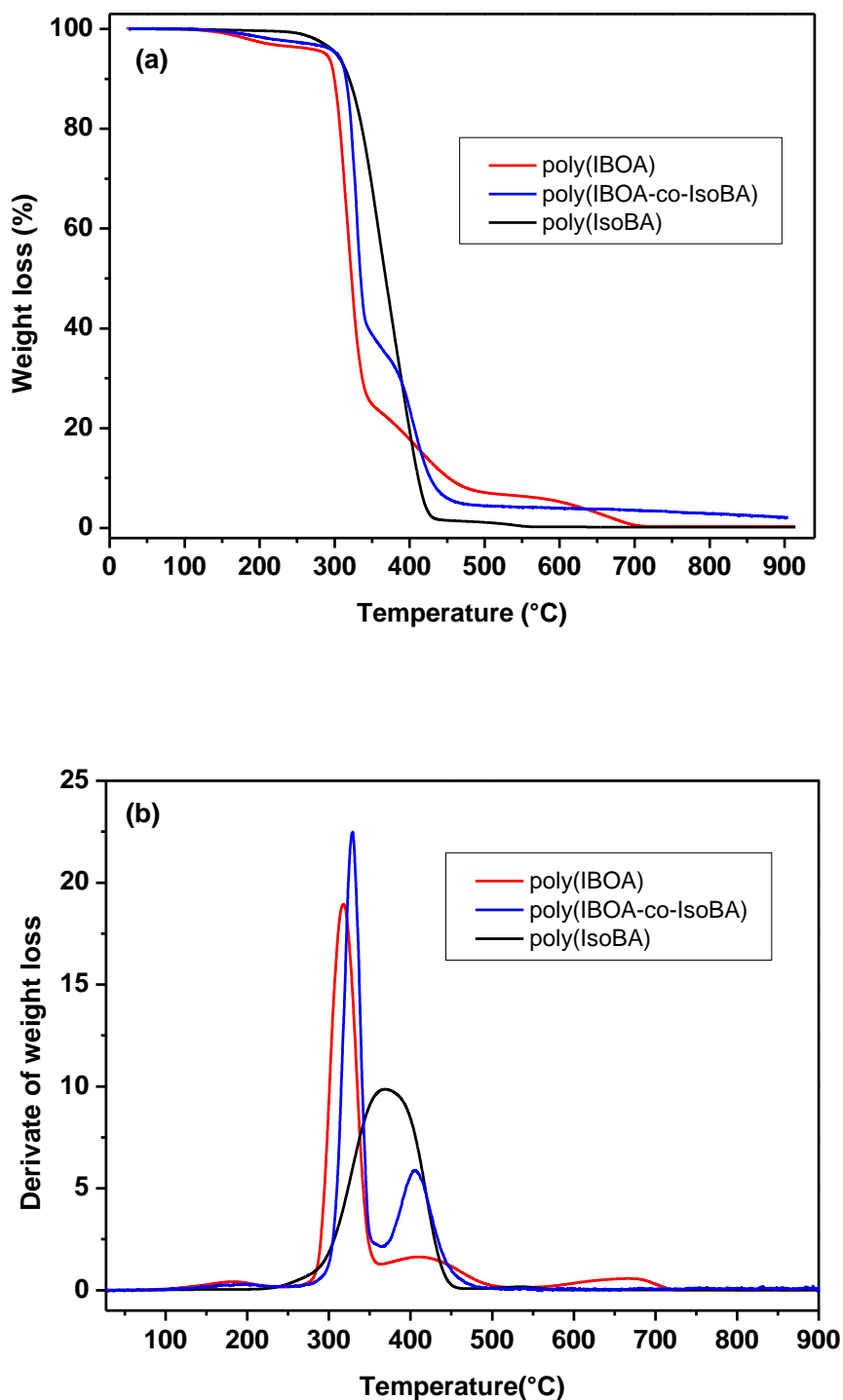


Fig. 4. (a) Evolution as function of temperature of the mass of poly(IsoBA), poly(IBOA) and poly(IBOA-co-IsoBA). (b) Derivative of this evolution.

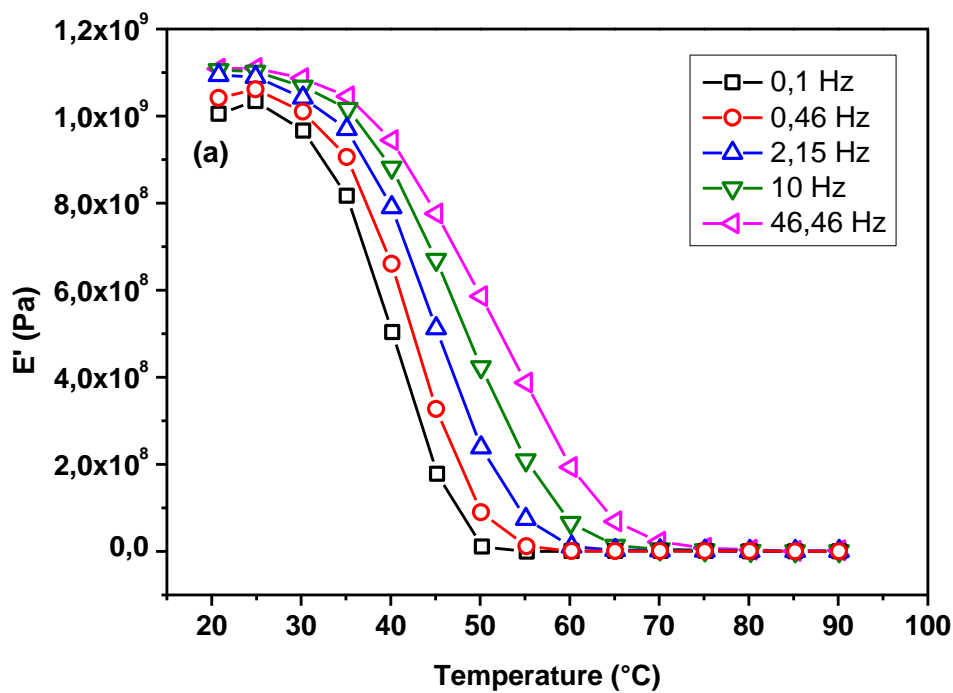
The results of the thermogravimetric analysis of the polymers are shown in **Fig. 4**. It is noted that Poly (IBIA-co-IsoBA) and poly IBOA begin to lose the mass at a temperature of 170°C; this is due to the presence of Poly IBOA in the mixtures and which is known from these low thermal properties (stability)[**29**]. On the other hand, the beginning of mass losses in the ISOBA poly begins at 259°C.

Thermal degradation of poly (IsoBA) took place as a single process, but that of poly(IBOA-co-IsoBA) and poly(IBOA) occurred in two stages. The dual TGA transition can be related to the chemical structure of the pendant alkyl group [**29,30**]. Ors and La Perriere [**29**] proposed a free radical degradation mechanism yielding in the case of poly (IBOA) to the formation of mainly camphene and a nortricyclic derivative through thermal rearrangements. This two-step degradation has already been observed for poly(cycloalkylmethacrylates) [**31**] and for poly(IBOMA-co-nBA) [**32**]; moreover, the characteristic decomposition temperatures of the latter material (between 290°C and 375°C and between 375°C and 500°C) were found to be close to those observed for poly(IBOA-co-IsoBA).

3.3. Dynamic mechanical analysis

The results of the dynamic mechanical analysis of poly(IBOA-co-IsoBA) are shown in **Fig. 5**. The evolution of the storage modulus E' with temperature is typical of an amorphous polymer (**Fig. 5a**): this parameter shows a decrease of 1.17×10^9 Pa at 20°C to a very low value of 2.37×10^5 Pa at 90°C. This variation of E' is related to the mechanical relaxation associated with the reorganization of the metastable amorphous structure, when the material passes from the glassy solid to a viscous liquid state by approaching the glass transition temperature T_g . This phenomenon is well-known for polymeric matrices [**19,33-34**], and has been reported by Ware et al. for poly(IBOA-co-methylacrylate) [**35**]. The shape of the loss modulus curve of the poly (IBOA-co-IsoBA) was found to be similar to that of the delta tan. Except that the delta tan reaches its somet at a higher temperature than the loss modulus (**Figs. 5b** and **5c**). This confirms the results from DSC analysis and the monophasic character of the copolymer. The temperature corresponding to the maximum of the

$\tan \delta$ increases with the measurement frequency and can be associated with T_g (**Table 2**). Moreover, T_g values obtained by DMA were found to be higher than those obtained by the DSC technique. The value of T_g obtained from the peak $\tan \delta$ in the case of DMA as noted before. The latter corresponds more closely to the median transition point or the point of inflection of the decreasing curve of the storage modulus (E'), while the values of T_g obtained by DSC correspond more precisely to the initial drop of the storage modulus (E') between the glassy state and the transition.



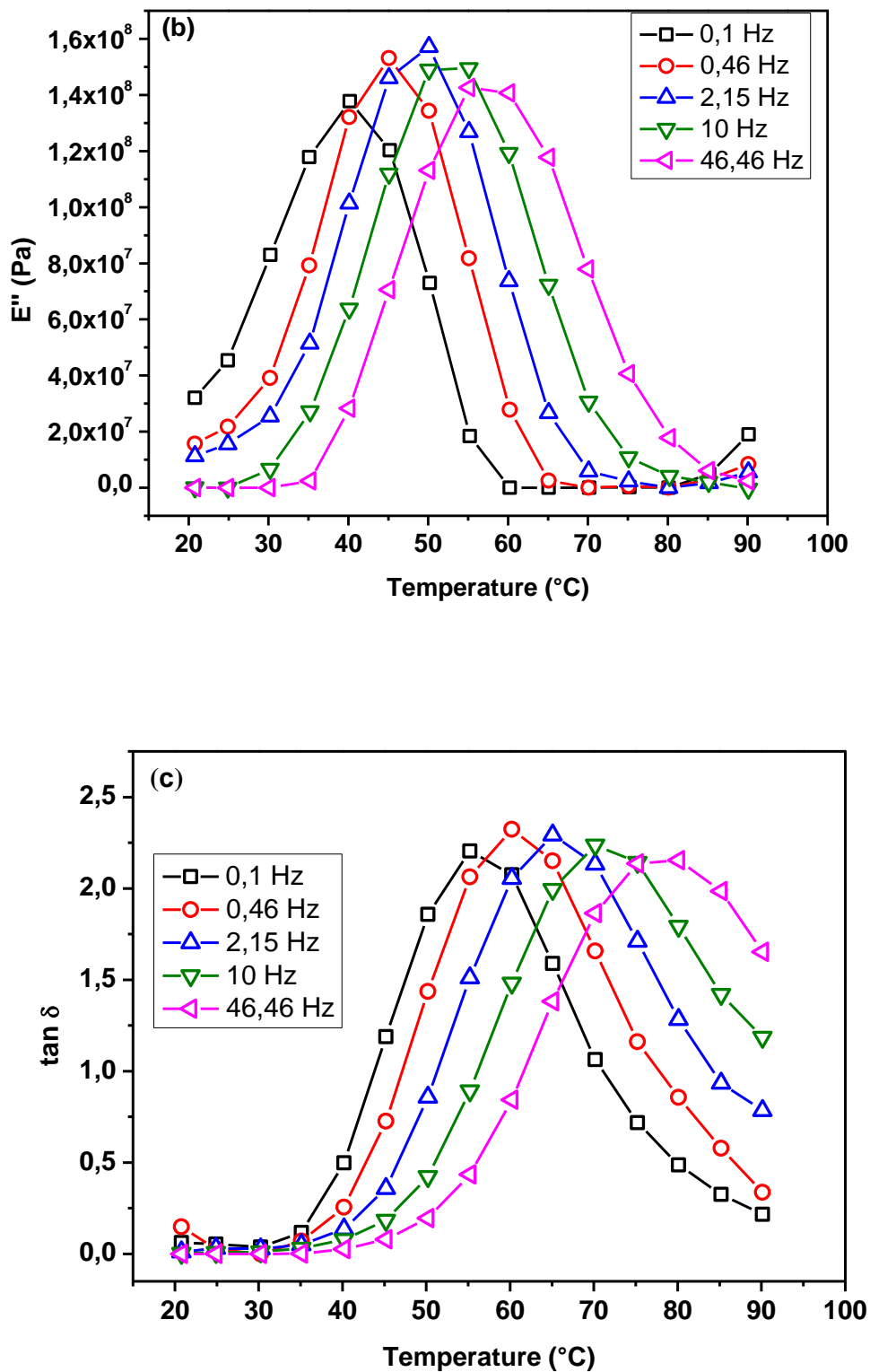


Fig. 5. Evolution as function of temperature (a) of the storage modulus E' , (b) of the loss modulus E'' and (c) of the loss factor $\tan \delta$ of poly(IBOA-co-IsoBA) for different measurement frequencies.

f (Hz)	(T=T _g) from tan δ	Intensity tan δ
0.1	55.2	2.20
0.46	60.2	2.32
2.15	65.1	2.20
10	70.1	2.23
46.46	75.1	2.15

Table 2. Glass transition temperature T_g of poly(IBOA-co-IsoBA) deduced from DMA as function of the measurement frequency f , and loss factor $\tan \delta$ for $T=T_g$.

Samples of poly(IBOA-co-IsoBA) were subjected to frequency sweeps at different temperatures and a master curve was constructed to verify the principle of time-temperature superposition on mechanical properties from the storage modulus.

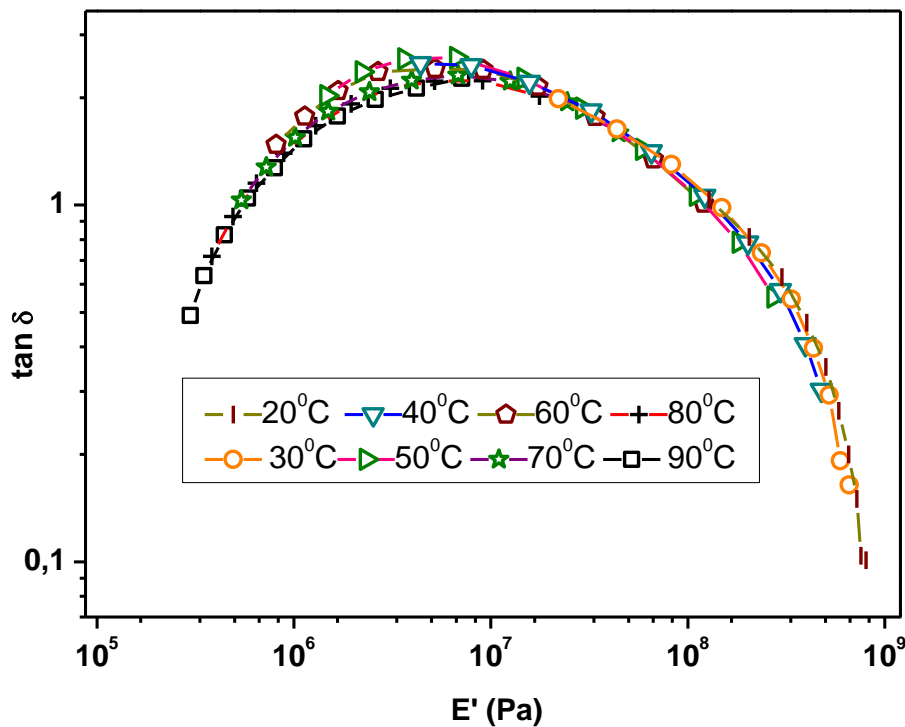


Fig. 6. Variation of the loss factor $\tan \delta$ of poly(IBOA-co-IsoBA) as function of its storage modulus E' ("Wicket plot" representation).

The "Wicket-plot" is shown in **Fig. 6**, which assesses whether the data are suitable for analysis using the empirical Williams-Landel-Ferry (WLF) relationship [36]. It is clearly seen that the curve of **Fig. 6** is almost entirely symmetrical and there is no anomaly, which makes it possible to apply the principle of time-temperature superposition. **Fig. 7** shows the storage modulus E' as function of frequency in logarithmic scale. It can be seen that E' increases as temperature decreases and frequency increases. This evolution is simply due to an increase in molecular mobility when the temperature increases or when the frequency decreases. The master curve can be determined by the principle of time-temperature superposition using the WLF equation (1) to evaluate the shift factor A_T [36].

$$\ln(A)_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \tag{1}$$

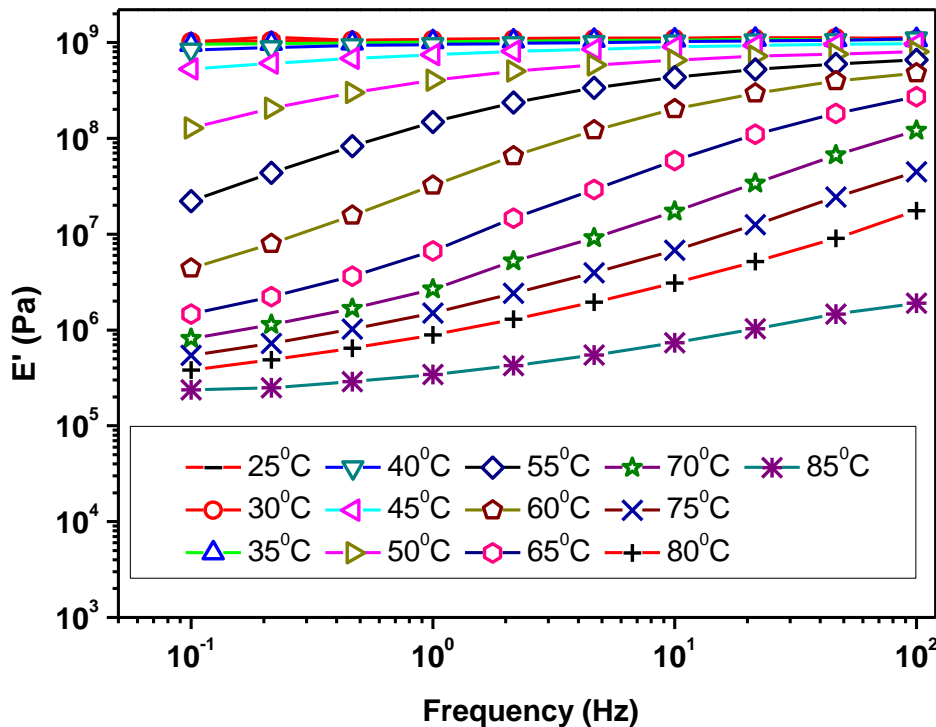


Fig. 7. Frequency dependence of the storage modulus E' of poly (IBOA-co-IsoBA) at different temperatures.

The values of C_1 and C_2 were determined as 17.4 and 51.6, respectively, and represent standard values for polymers in general, T_0 stands for the reference temperature on which the other curves agree; which was chosen as 60°C. The choice of the reference temperature at 60°C is related to the width of the frequency interval obtained at the end of the application of the WLF model. With the temperature of 60°C the interval was wider. The temperature chosen is a temperature between the glass transition temperature and $T_g + 100^\circ\text{C}$. This is the validity interval of the WLF equation. **Fig. 8** shows the final master curve. The data of the storage module (E') do not seem to change significantly (on this logarithmic scale Y) in the frequency range between 100Hz and 10MHz. This module is situated between $5.44 \times 10^8\text{Pa}$ at 100Hz and $1.13 \times 10^9\text{Pa}$ at 10MHz.

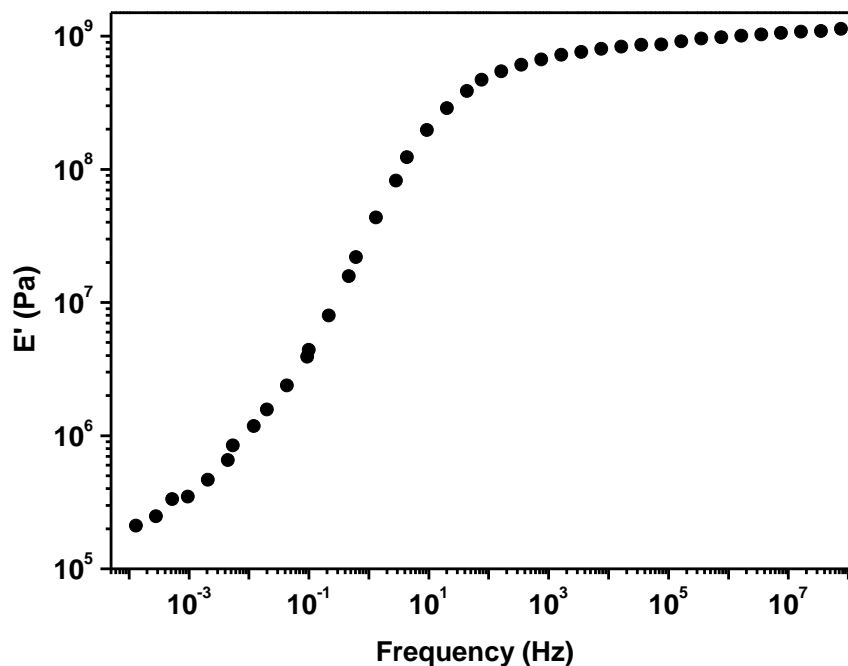


Fig. 8. Master curve of poly (IBOA-co-IsoBA).

3.4. Prediction of dynamic mechanical properties

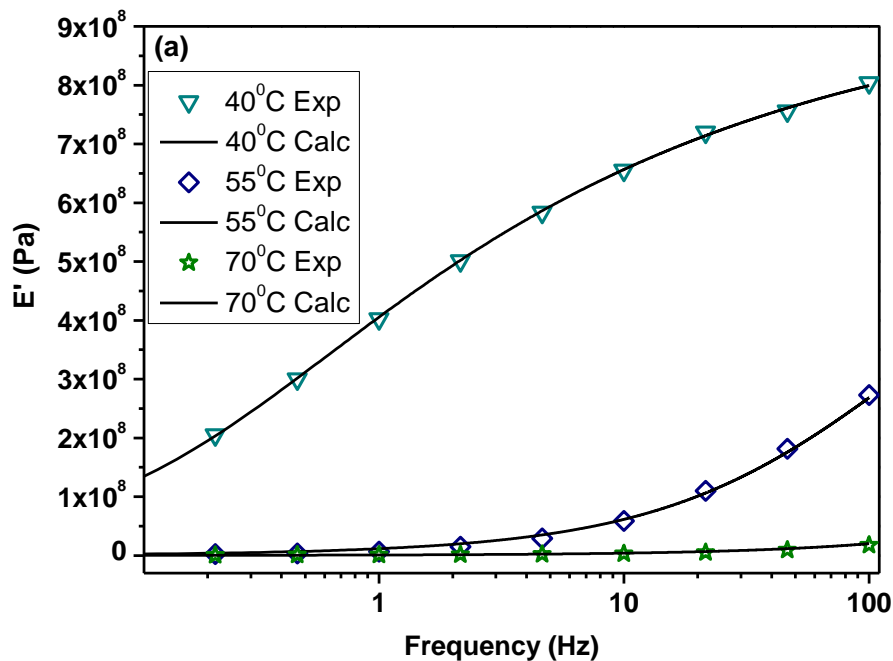
The relaxation of the copolymer, observed previously (**Fig. 5**), is also highlighted on the evolution

curves of the storage (E') and loss (E'') moduli as a function of the measurement frequency for different temperatures (**Fig. 9**). These spectra were modeled using the Havriliak-Negami relation (Equation (2)).

$$E^*(\omega) = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (2)$$

where $E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$ (3)

E_0 and E_∞ represent the storage moduli of the copolymer at low and high frequency, respectively, $\omega = 2\pi f$, τ is the relaxation time, and $i = \sqrt{-1}$. The two adjustable parameters α and β are respectively related to the amplitude and dissymmetry of the distribution of the relaxation times ($0 < \alpha, \beta \leq 1$). The results of the optimization of the mechanical spectra of poly (IBOA-co-IsoBA) (for $T = 40^\circ\text{C}$, 45°C , 50°C), carried out using the HN model and the R software, are reported in **Table 3**.



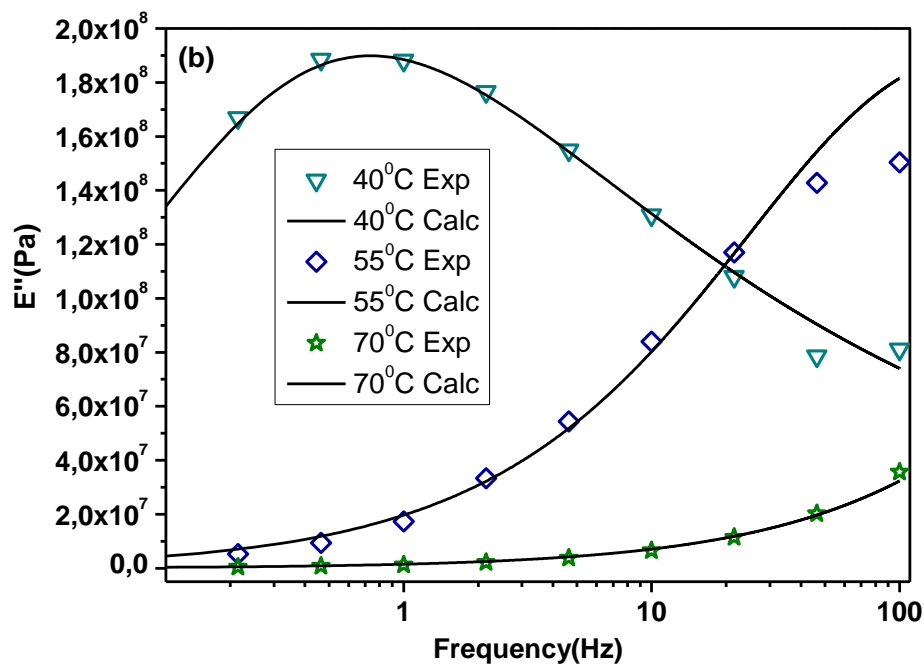


Fig. 9. Mechanical spectra of poly (BOA-co-IsoBA). The experimental results were modeled using the Havriliak-Negami model.

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

Table 3. Results of optimization of the mechanical spectra of poly(BOA-co-IsoBA), carried out using the Havriliak-Negami model.

The quality of the optimization is given by the value of the mean squared error (rootmeansquare: rms) (Equation (4)):

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N |E'_{exp,k} - E'_{calc,k}|^2 + \sum_{k=1}^N |E''_{exp,k} - E''_{calc,k}|^2}{2N}} \quad (4)$$

where N is the number of data of the spectra, E'_{exp} and E'_{calc} represent the experimental and calculated values of the storage modulus, E''_{exp} and E''_{calc} those of the loss modulus. The measurement frequency range does not allow observing the relaxation mechanism in its entirety; this explains the zero value of the low frequency storage modulus E_0 obtained during the application of the HN model.

The spectrum E' (E'') of poly (IBOA-co-IsoBA) at 45°C forms a symmetrical and nearly ideal inverted parabola (Fig. 10, Cole-Cole diagram). This form is characteristic of thermorheological amorphous polymers; for partially crystalline polymers, the spectrum E' (E'') represents a distorted inverse parabola.

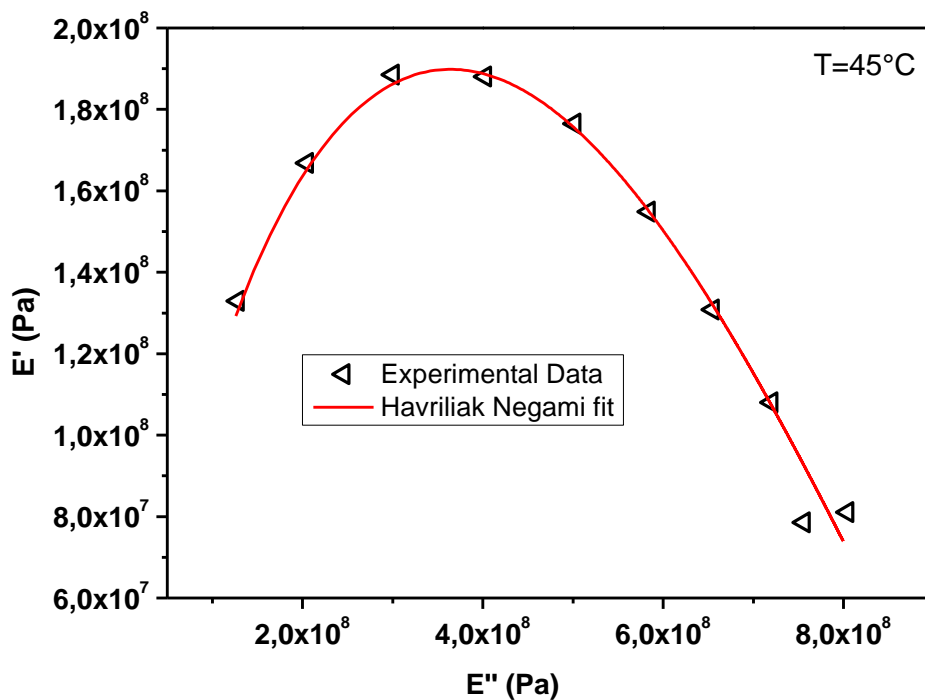


Fig. 10. Evolution of the storage modulus E' of poly (IBOA-co-IsoBA) as a function of its loss modulus E'' (Cole-Cole representation), at the temperature $T=45^\circ\text{C}$. The experimental results were modeled using the Havriliak-Negami model.

The optimization carried out using the Havriliak-Negami model makes it possible to determine the relaxation time τ of poly (IBOA-co-IsoBA) in the temperature range from 40 to 85°C. Its evolution as a function of temperature follows the Arrhenius law (**Fig. 11**):

$$\tau = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

where A represents a constant, R stands for the universal constant of perfect gases, and E_a is the activation energy, which was evaluated as 1.11 kJ mol⁻¹.

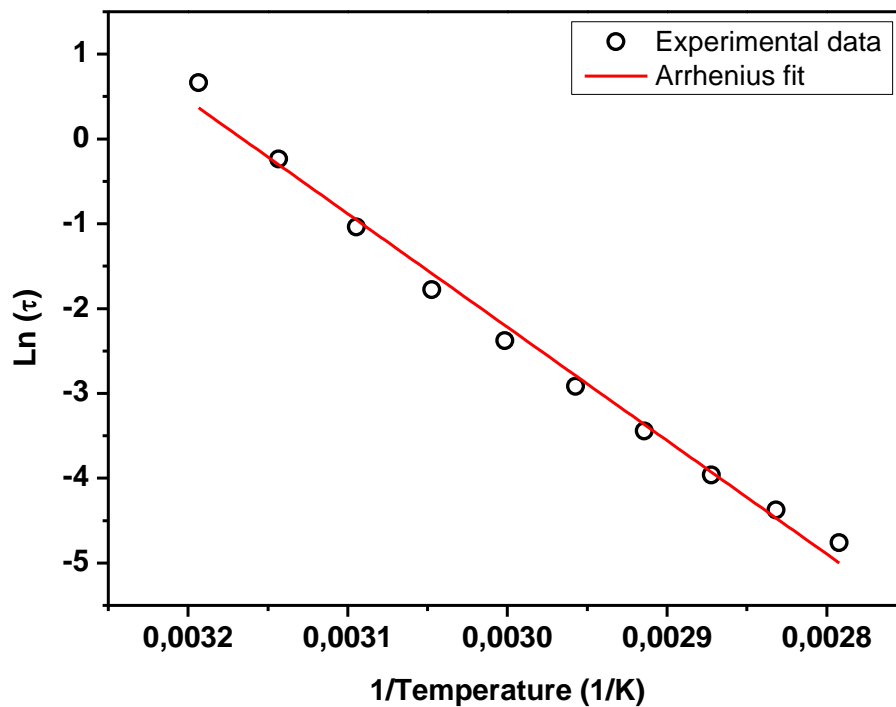


Fig. 11. Evolution of the relaxation time of poly(IBOA-co-IsoBA) depending on the temperature (Arrhenius representation). The experimental results were modeled using the Arrhenius law (Equation (5)).

4. Conclusions

The thermal and mechanical properties of poly (IBOA-co-IBUA) were studied. The absence of crystallinity effects and the presence of a single glass transition confirm the homogeneous and amorphous nature of the elaborated copolymer. The thermal degradation of poly(IBOA) and poly(IBOA-co-IBA) proceeds in two stages, which were related to the chemical structure of the pendant group.

The data from mechanical dynamic analysis show that the temperature and the frequency affect storage and loss moduli, and tan delta. The master curve was successfully determined using the WLF equation. The optimization of the mechanical spectra of poly(IBOA-co-IsoBA) was carried out using the Havriliak-Negami model.

Acknowledgements

This work has been accomplished in the framework of an international research program. The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS), the University of Tlemcen/Algeria, the French Ministry of Higher Education and Research (MENESR), the CNRS, the University and the CROUS of Lille/France.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

References

- [1] A. Rudin, P. Choi, Chapter 9 – Copolymerization, in: **The Elements of Polymer Science & Engineering**, Academic Press, 3rd Edition, London, United Kingdom, 2013, Chapter 9 – Copolymerization, pp. 391-425, [10.1016/C2009-1-64286-6](https://doi.org/10.1016/C2009-1-64286-6)
- [2] A.J. Scott, A. Penlidis, **Copolymerization, in: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, 2017, [10.1016/B978-0-12-409547-2.13901-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13901-0)
- [3] R. Guerrero-Santos, E. Saldívar-Guerra, J. Bonilla-Cruz, chapter 4, Free Radical Polymerization, in : E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima (Eds.), **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2013, pp. 65-83, [10.1002/9781118480793.ch4](https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch4)
- [4] M.A. Dubé, E. Saldívar-Guerra, I. Zapata-González, chapter 6, Copolymerization, in : E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima (Eds.), **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2013, pp. 105-125, [10.1002/9781118480793.ch6](https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch6)
- [5] Y. Zhou, A.D. Brittain, D. Kong, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, **Derivatization of diamondoids for functional applications**, J. Mater. Chem. C, 3 (2015), pp. 6947-6961, [10.1039/c5tc01377a](https://doi.org/10.1039/c5tc01377a)
- [6] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), **Polymer Handbook**, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2003
- [7] M. d. C. López-García, D.J. Beebe, W.C. Crone, **Characterization of poly(isobornyl acrylate) as a construction material for microfluidic applications**, J. Appl. Polym. Sci., 105 (2007), pp. 1894-1902, [10.1002/app.26195](https://doi.org/10.1002/app.26195)
- [8] L. Souza, A. Al-Tabbaa, **Microfluidic fabrication of microcapsules tailored for self-healing in cementitious materials**, Constr. Build. Mater., 184 (2018), pp. 713–722,

[10.1016/j.conbuildmat.2018.07.005](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.005)

[9] F. Ouhib, E. Bugnet, A. Nossov, J.-L. Bonardet, L. Bouteiller, **Microporous polyacrylate matrix containing hydrogen bonded nanotubular assemblies**, *Polymer*, 51 (2010), pp. 3360-3364,

[10.1016/j.polymer.2010.05.047](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.047)

[10] C. Zhang, Y. Baia, B. Cheng, W. Liub, **Adhesion properties of atactic polypropylene/acrylate blend copolymer and its adhesion mechanism for untreated polypropylene materials**, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 80 (2018), pp. 7-15,

[10.1016/j.ijadhadh.2017.09.007](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.09.007)

[11] W. Voit, T. Ware, K. Gall, **Radiation crosslinked shape-memory polymers**, *Polymer*, 51 (2010), pp. 3551-3559, [10.1016/j.polymer.2010.05.049](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.049)

[12] P. Roose, **Residual stress in radiation-cured acrylate coatings**, *Reactive & Functional Polymers*, 73 (2013), pp. 323–331, [10.1016/j.reactfunctpolym.2012.05.002](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.05.002)

[13] F. Alvarez, J. Colmenero, C.H. Wang, J.L. Xia, G. Fytas, **Segmental dynamics in bulk poly(isobornyl methacrylate) and its random copolymer with poly(methylmethacrylate) near T_g**, *Macromolecules*, 28 (1995), pp. 6488–6493, [10.1021/ma00123a015](https://doi.org/10.1021/ma00123a015)

[14] 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), pp. 121–130,

[10.1016/j.molstruc.2011.07.046](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.07.046)

[15] D. Khandelwal, S. Hooda, A.S. Brar, R. Shankar, **Poly(isobornyl methacrylate-co-methyl acrylate): Synthesis and stereosequence distribution analysis by NMR spectroscopy**, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 50 (2012), pp. 3350-3362,

[10.1002/pola.26122](https://doi.org/10.1002/pola.26122)

[16] 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 (London)*, 49 (2008), pp. 1567–

1578, [10.1016/j.polymer.2008.01.047](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.047)

[17] I. Ward, D. Hadley, **An introduction to the mechanical properties of solid polymers**, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom, 1993

[18] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, **Thermosetting polymers**, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2002

[19] H.E.H. Meijer, L.E. Govaert, **Mechanical performance of polymer systems: the relation between structure and properties**, *Progress in Polymer Science*, 30 (2005), pp. 915-938, [10.1016/j.progpolymsci.2005.06.009](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.009)

[20] K.P. Menard, N. Menard, **Dynamic Mechanical Analysis**, in: **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2017, [10.1002/9780470027318.a2007.pub3](https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2007.pub3)

[21] K.S. Cole, R.H. Cole, **Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics**, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941), pp. 341–351, [10.1063/1.1750906](https://doi.org/10.1063/1.1750906)

[22] D.W. Davidson, R.H. Cole, **Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol**, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951), pp. 1484–1490, [10.1063/1.1748105](https://doi.org/10.1063/1.1748105)

[23] S. Havriliak, S. Negami, **A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems**, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, 14 (1966), pp. 99–117, [10.1002/polc.5070140111](https://doi.org/10.1002/polc.5070140111)

[24] G. Williams, D.C. Watts, **Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function**, *Trans. Faraday Soc.*, 66 (1970), pp. 80-85, [10.1039/TF9706600080](https://doi.org/10.1039/TF9706600080).

[25] J.S. Medina, R. Prosimiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, J. V. Alemán, **Frequency domain description of Kohlrausch response through a pair of Havriliak-Negami-type functions: An analysis of functional proximity**, *Phys. Rev. E* 84, 066703 (2011), [10.1103/PhysRevE.84.066703](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.066703)

- [26] M. Bouchakour, Y. Derouiche, Z. Boubberka, C. Beyens, L. Mechernene, F. Riahi, U. Maschke, **Optical properties of electron beam- and UV-cured polypropyleneglycoldiacrylate/liquid crystal E7 systems**, *Liquid Crystals*, 42 (2015), pp. 1527-1536, [10.1080/02678292.2015.1044579](https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1044579)
- [27] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, **Swelling of crosslinked poly(acrylates) in isotropic and anisotropic solvents**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 (2004), pp. 1-9, [10.1002/app.12608](https://doi.org/10.1002/app.12608)
- [28] D. Bikiaris, J. Prinos, M. Botev, C. Betchev, C. Panayiotou, **Blends of polymers with similar glass transition temperatures: A DMTA and DSC study**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93 (2004), pp. 726–735, [10.1002/app.20531](https://doi.org/10.1002/app.20531)
- [29] J.A. Ors, D.M. La Perriere, **Thermogravimetric profile of decomposition of acrylate systems based on bornyl acrylate monomers**, *Polymer*, 27 (1986), pp. 1999-2002, [10.1016/0032-3861\(86\)90197-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90197-7)
- [30] 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), pp. 17–25, [10.1016/j.jaap.2012.10.024](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.024)
- [31] A. Matsumoto, K. Mizuta, O. Takayuki, **Synthesis and thermal properties of poly(cycloalkyl methacrylate)s bearing bridged- and fused-ring structures**, *J. Polym. Sci.*, 31 (1993), pp. 2531–2539, [10.1002/pola.1993.080311014](https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311014)
- [32] 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) pp. 804–808, [10.1016/j.optmat.2013.11.030](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.030)
- [33] K.P. Menard, **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, CRC Press, Taylor &

Francis group, Boca Raton; London; New York; 2nd Edition, 2008

- [34] Y. Bai, L. Jin, **Characterization of frequency-dependent glass transition temperature by Vogel–Fulcher relationship**, J. Phys. D. Appl. Phys., 41 (2008), 152008, [10.1088/0022-3727/41/15/152008](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/152008)
- [35] 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), pp. 3470–3479, [10.1002/adfm.201200200](https://doi.org/10.1002/adfm.201200200)
- [36] 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), pp. 3701–3707, [10.1021/ja01619a008](https://doi.org/10.1021/ja01619a008)

Résumé

Les technologies en perpétuelle évolution exigent des matériaux nouveaux, performants et plus spécialisés avec des fonctions 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.