

N° d'ordre: 12/2002-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

MAGISTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Macromoléculaire

Mademoiselle CHERIFI NABILA

Thème

**ETUDE DE LA MISCIBILITE DU SYSTEME BINAIRE DE
POLY(STYRENE-CO-ACRYLONITRILE)/
POLY(STYRENE-CO-ACIDE CINNAMIQUE)**

Soutenue publiquement le 25 juin 2002 devant le jury composé de:

Mr S. DJADOUN	<i>Professeur</i>	USTHB	Président
Mr F. AMRANI	<i>Professeur</i>	USTHB	Directeur de thèse
Mr A. BENABOURA	<i>Professeur</i>	USTHB	Examineur
Mr M. CHATER	<i>Maître de conférences</i>	USTHB	Examineur
Mr M. BOUDAH	<i>Maître de conférences</i>	USTHB	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail à:

Mes très chères parents pour tout ce qu'ils m'ont appris dans cette vie, que dieu le tout puissant me les protège.

Ma grande sœur Zahia, pour tout ce qu'elle a su me faire aimer.

Mes précieux et adorables sœurs et frères, pour le soutien moral tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes deux petites: Soussou et Yasmine ainsi qu'a mon beau- frère Youcef.

Toute la famille CHERIFI.

Toutes mes copines que j'adore, plus particulièrement Djanet ABBADI, Ahlem ALIA et Lilya BOUDRICHE..

Toute ma promotion plus particulièrement H. Farida, A. Yasmine, A. Naïma, M. Ezina

Tous ceux qui m'aiment et qui me sont chers.

Nabila 🇩🇪

AVANT - PROPOS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie des polymères de l'USTHB, sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Farouk AMRANI, qu'il me soit permis de le remercier vivement de m'avoir accueilli et encadré au sein de son laboratoire, et qui, tout au long de ce travail, m'a fait bénéficier de son savoir et de ses conseils multiples et constructifs.

L'expression de ma gratitude s'adresse en particulier à Monsieur le Professeur SAID DJADOUN, de m'avoir honoré en acceptant de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à Monsieur le Professeur A. BENABOURA ainsi qu'à Messieurs M. CHATER et S. BOUDAH, Maîtres de conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma profonde reconnaissance va à monsieur le professeur H. GUERMOUCHE qui m'a été d'un grand secours pour les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire du proton.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'apport du Programme des Nations Unies pour le développement sous l'intitulé PNUD ALG/94/006, nous l'en remercions vivement.

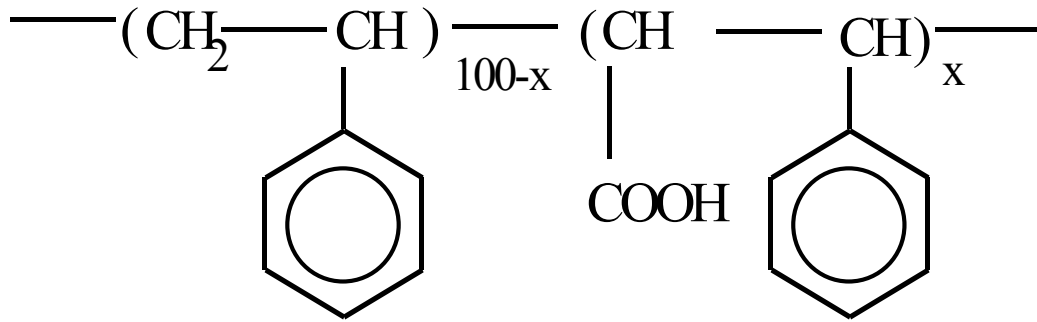
Je remercie vivement Monsieur Mohamed LAMRI, technicien de notre laboratoire pour tous ses encouragements et son aide précieuse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{elle} Nadia BAIT qui m'a bien aidé le long de la réalisation de ce travail, ainsi que Rafika IKENE et Hinda DAID pour les mesures FTIR réalisées au sein de notre laboratoire.

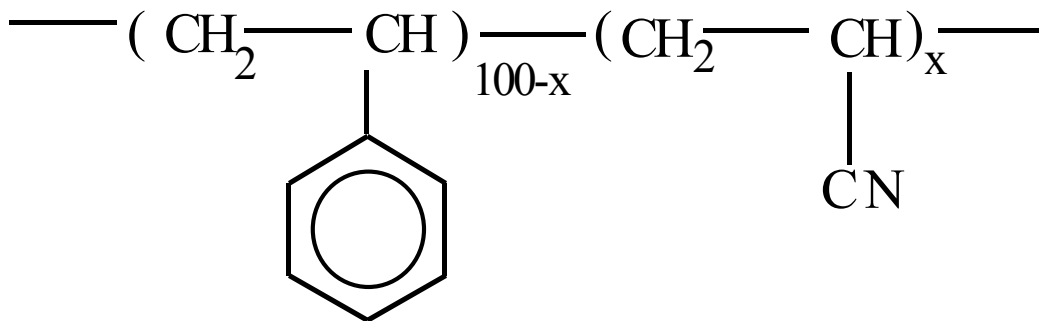
Je remercie tous les membres de notre laboratoire, plus particulièrement Rafik, Maya, Farid, Adel et Youcef pour l'agréable ambiance créée au laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier vivement mes sœurs et frères à l'USTHB: Lilya Boudriche, Ahlem Alia, Djahida Leurari, Ali Abadou et Khaldoun Bachari qui m'ont beaucoup soutenu, ainsi que ma sœur Linda Chérifi et tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin.

NOTA



Poly(styrène-co-acide cinnamique)



Poly(styrène-co-acrylonitrile)

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1

CHAPITRE 1:

PARTIE EXPERIMENTALE

4

I Purification des produits chimiques

4

II Synthèse des polymères

4

III Caractérisation des copolymères

4

1. Détermination des compositions de copolymères

6

a- Résonance Magnétique Nucléaire du Proton

6

b- Dosage Chimique des groupements carboxyliques

10

2. Etude Par Viscosimétrie

11

3. Etude Par FTIR

12

CHAPITRE 2:

ETUDE PAR VISCOSIMETRIE

13

Généralités

13

I Etude des systèmes binaires (Polymère/Solvant)

14

I.1. Etude des systèmes PSAN/Solvant

15

I.2. Etude des systèmes PSAC/Solvant

21

a- Systèmes PSAC/Butanone

21

b- Systèmes PSAC/DMF

24

c- Systèmes PSAC/Dioxane

29

I.3. Détermination des concentrations critiques.

32

II Etude des systèmes (Solvant/polymère²/polymère³)

35

II.1. Aspect qualitatif

35

II.1.1 Etude dans la butanone

35

II.1.2 Etude dans la DMF

37

II.1.3 Etude dans le dioxane

37

II.2. Aspect quantitatif

47

- Approche de Krigbaum - Wall

47

- Approche de K.K.Chee

50

- Approche de Cragg - Bigelow

53

- Approche de Catsiff - Hewett

56

- Approche de Compos

59

Discussion des résultats

63

Conclusion	65
CHAPITRE 3:	
Etude par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	67
I. Caractérisation des polymères	68
I.1 Caractérisation des PSAN	68
I.2 Caractérisation des PSAC	75
II. Interactions possibles dans les systèmes PSAN/PSAC	77
III. Caractérisation des mélanges PSAN/PSAC	77
III.A. Vibration des carbonyles dans le domaine 1780-1645 cm^{-1}	77
III.A.1. Systèmes PSANX/PSAC5	77
- Effet de la composition des mélanges.	86
- Effet du taux d'acrylonitrile.	86
III.A.2. Systèmes PSANX/PSAC10	86
- Effet de la composition des mélanges.	92
- Effet du taux d'acrylonitrile.	94
III.A.3. Systèmes PSANX/PSAC17	94
- Effet de la composition des mélanges	100
- Effet du taux d'acrylonitrile	100
III.A.4. Systèmes PSANX/PSAC24	107
- Effet de la composition des mélanges	107
- Effet du taux d'acrylonitrile dans le copolymère.	107
III.B. Le domaine 2800-2500 cm^{-1}	110
III.C. Le domaine 2260-2220 cm^{-1}	117
Discussion des résultats	118
Conclusion	118
CONCLUSION	119
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
I	Conditions de polymérisation du polystyrène, et des copolymères synthétisés par voie radicalaire.	5
II	Compositions, des copolymères synthétisés, déterminées par RMN du proton et dosage chimique.	10
III	Caractéristiques viscosimétriques des copolymères PSAN par application des approches de Huggins et celle de Kraemer.	19
IV	Valeurs des constantes de Huggins et celles de Kraemer pour les systèmes PSAN/solvant.	19
V	Caractéristiques viscosimétriques des copolymères PSAC par application de l'approche de Huggins.	23
VI	Valeurs des viscosités intrinsèques déterminées par les approches de Huggins, Fedors et Fuoss appliquées aux systèmes PSAC/DMF.	27
VII	Concentrations critiques (C^{**}) des copolymères synthétisés.	32
VIII	Caractéristiques viscosimétriques des systèmes PSAN/PSAC5 dans différents solvants.	48
IX	Concentrations critiques (C^{**}) des systèmes PSAN/PSAC5 .	49
X	Résultats obtenus par application de l'approche de Krigbaum - Wall, à 25°C, sur les systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant.	51
XI	Résultats obtenus par application de l'approche de K.K.Chee, à 25°C, sur les systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant.	54
XII	Résultats obtenus par application de l'approche de Cragg - Bigelow, à 25°C, sur les systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant.	57
XIII	Résultats obtenus par application de l'approche de Catsiff Hewett, à 25°C, sur les systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant.	60
XIV	Résultats obtenus par application de l'approche de Compos, à 25°C, sur les systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant.	62

XV	Résultats de la déconvolution des copolymères PSAC dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	74
XVI	Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	82
XVII	Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	90
XVIII	Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	98
XIX	Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	105
XX	Résultats du Curve Fit appliqué sur les mélanges PSAN8/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	112
XXI	Résultats du Curve Fit appliqué sur les mélanges PSAN15/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	114
XXII	Résultats du Curve Fit appliqué sur les mélanges PSAN26/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	116

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Spectre RMN de ^1H du PSAN8.	7
2	Spectre RMN de ^1H du PSAN15.	8
3	Spectre RMN de ^1H du PSAN26.	9
4	Tracés viscosimétriques des PSAN dans les différents solvants à 25°C, par application de l'approche de Huggins.	16
5	Tracés viscosimétriques des PSAN dans les différents solvants à 25°C, par application de l'approche de Kraemer.	17
6	Tracés viscosimétriques des systèmes PSAC/butanone à 25°C, par application de l'approche de Huggins.	22
7	Tracés viscosimétriques des systèmes PSAC/DMF à 25°C, par application de l'approche de Huggins.	25
8	Application des approches de Fedors et Fuoss sur les systèmes PSAC/DMF.	28
9	Tracés viscosimétriques des systèmes PSAC/Dioxane à 25°C, par application de l'approche de Huggins.	30
10	Application des approches de Fedors et Fuoss sur les systèmes PSAC/dioxane.	31
11	Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans la butanone à 25°C.	36
12	Comparaison entre les valeurs de viscosités réduites expérimentales et théoriques pour le mélange PSAN8/PSAC5 (1/1).	38
13	Tracés viscosimétriques du système PSAN15/PSAC5 dans la butanone à 25°C.	39
14	Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans la butanone à 25°C.	40
15	Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans la DMF à 25°C.	41

16	Tracés viscosimétriques du système PSAN15/PSAC5 dans la DMF à 25°C.	42
17	Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans la DMF à 25°C.	43
18	Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans le dioxane à 25°C.	44
19	Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans le dioxane à 25°C.	45
20	Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans le dioxane à 25°C.	46
21	Variation du paramètre Δb_{23} calculé par l'approche de Krigbaum-Wall en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C.	52
22	Variation du paramètre ΔB calculé par l'approche de K.K.Chee en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C.	55
23	Variation du paramètre ΔK_m calculé par l'approche de Cragg - Bigelow en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C.	58
24	Variation du paramètre Δb_m calculé par l'approche de Catsiff - Hewett en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C.	61
25	Comparaison entre le spectre du polystyrène et celui du PSAN26.	69
26	Spectres FTIR des copolymères PSAN dans la région 2260-2220cm ⁻¹ .	69
27	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 3600-2400 cm ⁻¹ .	71
28	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 2800-2400 cm ⁻¹ .	71
29	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 3570-3370cm ⁻¹ .	72
30	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 1780-1645cm ⁻¹ .	72
31	Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm ⁻¹ .	78

32	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	79
33	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	80
34	Variation des surfaces relatives des monomériques, associés et dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSANX/PSAC5.	83
35	Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSANX/PSAC5.	85
36	Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC10 dans le domaine 1780-1645 cm^{-1} .	87
37	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC10 dans le domaine 1780-1645 cm^{-1} .	88
38	Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	89
39	Variation des surfaces relatives des monomériques, associés et dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC10 dans les mélanges PSANX/PSAC10.	91
40	Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSANX/PSAC10.	93
41	Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	95
42	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC17 dans la région 1780-1745 cm^{-1} .	96
43	Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	97
44	Variation des surfaces relatives des monomériques, associés et dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC17 dans les mélanges PSANX/PSAC17.	99
45	Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSANX/PSAC17.	101
46	Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	102

47	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	103
48	Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .	104
49	Variation des surfaces relatives des monomériques, associés et dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC24 dans les mélanges PSAN/PSAC24.	106
50	Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC24.	108
51	Spectres FTIR des systèmes PSAN/PSAC (1/1) dans la région 2800-2500 cm^{-1} .	109
52	Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	111
53	Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	113
54	Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .	115

INTRODUCTION

De nos jours, la miscibilité de mélanges de polymères est considérée comme une voie économique pour l'élaboration de nouveaux types de matériaux. Cependant, en raison de la faible valeur d'entropie de mélanges (ΔS_m) des chaînes polymériques, et de leur enthalpie (ΔH_m) défavorable, il est connu^[1-3] qu'un mélange de deux polymères est le plus souvent immiscible. Dans le but de palier à cet inconvénient, et d'induire la miscibilité dans les mélanges de polymères, plusieurs approches ont été développées^[4-7].

La théorie de FLORY^[8]- HUGGINS^[9] est l'essence de tous les affinements élaborés dans le but d'analyser le comportement thermodynamique des macromolécules en solution. Elle constitue un modèle simple qui ne peut être appliquée que dans le cas de molécules non polaires ou faiblement polaires, où les considérations de mélanges aléatoires ou la négligence du volume exclu sont une bonne approximation. L'approche de Coleman^[10] est basée sur les suppositions majeures que l'énergie libre de mélanges ΔG_m est liée aux faibles interactions "physiques" et/ou aux fortes interactions "chimiques". Cette seconde approche est analogue à celle proposée par FLORY- HUGGINS, à l'exception d'un dernier terme additif reflétant la force d'interactions spécifiques susceptibles de se développer au sein des mélanges étudiés. Cependant, ces interactions sont difficiles à estimer. Elles dépendent, essentiellement, de deux facteurs :

- Le premier est lié aux auto-associations ou aux inter-associations au sein du mélange étudié. A savoir, si la force d'inter-associations entre deux types de polymères est plus grande que celle correspondante aux auto-associations de chacun des constituants, la miscibilité sera favorisée.
- Le deuxième, par contre, est lié à la densité des sites spécifiques susceptibles d'interagir dans le mélange. On s'attend à ce que les mélanges immiscibles deviennent miscibles avec l'augmentation de la quantité des groupements interactionnels incorporés.

En revanche, parfois des systèmes homogènes, formés de mélanges de copolymères, peuvent exister en absence d'interactions spécifiques entre les différents segments, en raison des effets répulsifs existants dans une même chaîne copolymérique^[11, 12].

Ainsi, nombreuses sont les paires polymériques étudiées, dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux. Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées, citons l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)^[13-16], la Chromatographie en Phase Gazeuse Inverse (CPGI)^[17-23], la Viscosimétrie^[24-27] et la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)^[28-33].

Comme cas particulier, plusieurs travaux ont été élaborés sur des mélanges à base de styrène^[34-37]. Cela a permis le développement d'une large famille de matériaux, ayant des propriétés bien différentes : allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant...

A travers cette optique, nous nous sommes intéressés à l'étude de la miscibilité de certains systèmes à base de copolymères (styrène - co- acrylonitrile). Ces copolymères, largement étudiés dans le domaine macromoléculaire^[38-42], sont des thermoplastiques transparents, cassants et de tenue thermique très élevée. Ils conviennent à la fabrication de lentilles de contact.

Le but de notre travail est l'étude de la miscibilité du système binaire de copolymères poly(styrène -co- acrylonitrile)/poly(styrène -co- acide cinnamique) (PSAN/PSAC). Ce système est considéré comme un bon exemple pour vérifier ou même confirmer :

- ☞ La possibilité de développement d'effets répulsifs ou d'interactions intra-chaînes entre les unités comonomériques au sein d'une même chaîne copolymérique.
- ☞ L'importance des liaisons hydrogène, susceptibles de se développer entre les groupements antagonistes existants dans les chaînes polymériques, dans la miscibilité de mélanges de copolymères.
- ☞ La dépendance des comportements de phases de la structure chimique des copolymères considérés et de la composition pondérale des mélanges élaborés.

A cet effet, nous avons, dans une première étape, procédé à la synthèse et à la caractérisation des copolymères PSAN et PSAC à différentes compositions en comonomères acrylonitrile et acide cinnamique respectivement.

Dans une seconde étape, nous avons étudié le comportement viscosimétrique des systèmes binaires PSAN/solvant, PSAC/solvant, utilisant la butanone, la DMF et le dioxane à la température de 25°C.

Mettant à profit certaines théories viscosimétriques établies dans le domaine de la physico-chimie macromoléculaire, nous avons tenté d'examiner la nature des systèmes ternaires PSAN/PSAC/solvant. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en évidence l'effet du taux d'acrylonitrile dans les copolymères et du solvant sur la viscosité du mélange.

Enfin, dans une troisième étape, la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été également utilisée pour analyser les interactions susceptibles de se dérouler dans les binaires PSAN/PSAC en considérant les changements observés sur les bandes caractéristiques des constituants purs et des mélanges.

PARTIE EXPERIMENTALE

I Produits chimiques

- Le styrène (Fluka) et l'acrylonitrile (Fluka) ont été purifiés par distillation sous vide. L'acide cinnamique (Fluka) 98% a été purifié par recristallisation dans le chloroforme.
- Les différents solvants et précipitants ont été directement utilisés, sans purification préalable.
- L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), utilisé comme amorceur a été recristallisé dans le méthanol.

II Synthèse des polymères

Les polymères, utilisés dans le cadre de ce travail, ont été synthétisés en solution par voie radicalaire selon le protocole standard suivant :

- Introduire dans un ballon tricol de 500ml, muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote : des quantités bien précises de monomères, de solvant et d'amorceur.
- Attendre une vingtaine de minutes jusqu'à déplacement de l'oxygène de l'air par barbotage d'azote, afin d'éviter l'inhibition des réactions de polymérisation.
- Introduire le mélange réactionnel dans un bain thermostaté à 60°C, correspondant à la température de décomposition de l'AIBN, durant un temps déterminé, de manière à ne pas dépasser un taux de conversion de 15%. Puis, le ramener à température ambiante par refroidissement rapide du ballon sous eau courante.
- Précipiter le polymère par ajout goutte à goutte de la solution polymérique obtenue dans un excès de non-solvant sous une agitation vigoureuse.
- Purifier le polymère, récupéré, par redissolution et reprécipitation.
- Enfin, l'isoler et le sécher à l'air libre pendant 48 heures en premier temps, puis dans une étuve sous vide à 40°C durant plusieurs jours jusqu'à poids constant.

Les conditions de synthèse des différentes polymérisations réalisées sont résumées dans le tableau I.

Tableau I. Conditions de polymérisation du polystyrène, et des différents copolymères par voie radicalaire.

Polymère	Monomère (g) dans le mélange	AIBN (g)	Solvant (ml)	Durée (h)	Précipitant	Rendement %
PS	S: 100	0,100	Toluène 100	10	Méthanol	13,70
PSAN8	S: 98,37 AN: 01,63	0,100	Toluène 100	8	Méthanol	13,00
PSAN15	S: 96,55 AN: 03,46	0,100	Toluène 100	9	Méthanol	16,80
PSAN26	S: 90,85 AN: 09,15	0,100	Toluène 100	9	Méthanol	16,94
PSAC5	S: 86,30 AC: 13,71	0,100	Butanone 100	8	Méthanol	07,00
PSAC10	S: 73,27 AC: 27,03	0,100	Butanone 100	24	Méthanol	11,70
PSAC17	S: 86,33 AC: 63,87	0,150	Dioxane 150	26	Méthanol	12,14
PSAC24	S: 63,27 AC: 90,00	0,150	Dioxane 150	30	Méthanol	08,67

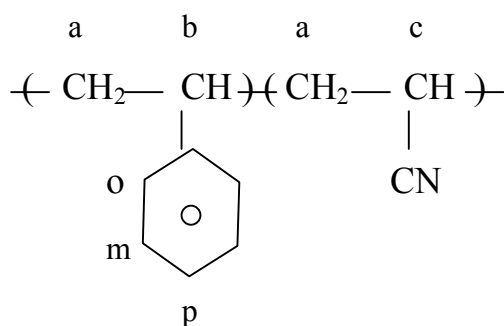
III Caractérisation des copolymères

1- Détermination des compositions des copolymères :

a- Par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton :

Dans le but de déterminer la composition des différents PSAN, la technique de Résonance Magnétique Nucléaire du proton RMN de ^1H a été appliquée en utilisant un spectromètre Brüker AM 250, utilisant le chloroforme comme solvant et le Tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

Les figures 1, 2 et 3 illustrent les spectres caractéristiques obtenus. A savoir, dans une même unité répétitive, plusieurs types de protons peuvent être distingués :



L'examen des spectres obtenus met en évidence les déplacements chimiques suivants:

- (a) un massif centré à 1,35ppm.
- (b) et (c) présentent un ensemble de signaux, dont la massif correspondant se situe dans le domaine (2,3-1,8)ppm.
- Les protons situés en positions ortho, métha et para (o, m, p) du groupement phényle présentent des massifs situés autours de 7 et 6,5ppm.

La composition molaire, de chaque PSAN, a été déterminée en se basant sur les développements mathématiques suivants :

$$\%AN = \frac{(S_2 - \frac{S_1}{5} * 3)/3}{(S_2 - \frac{S_1}{5} * 3)/3 + \frac{S_1}{5}} * 100 = \frac{5S_2 - 3S_1}{5S_2} * 100 \quad (1)$$

Avec: S_1 la surface des protons de type (o, m, p).

S_2 la surface des protons de type (a), (b) et (c).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.

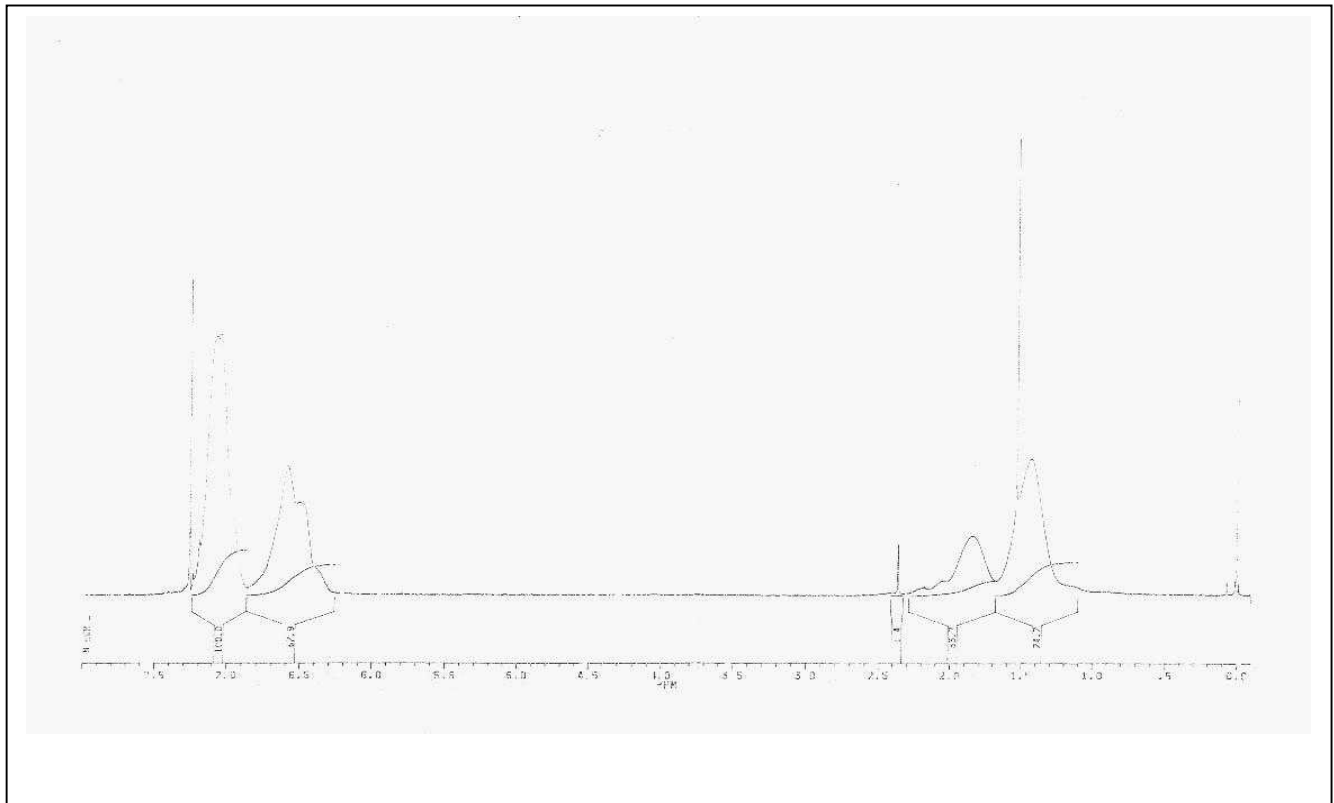


Figure 1: Spectre RMN de Proton du PSAN8

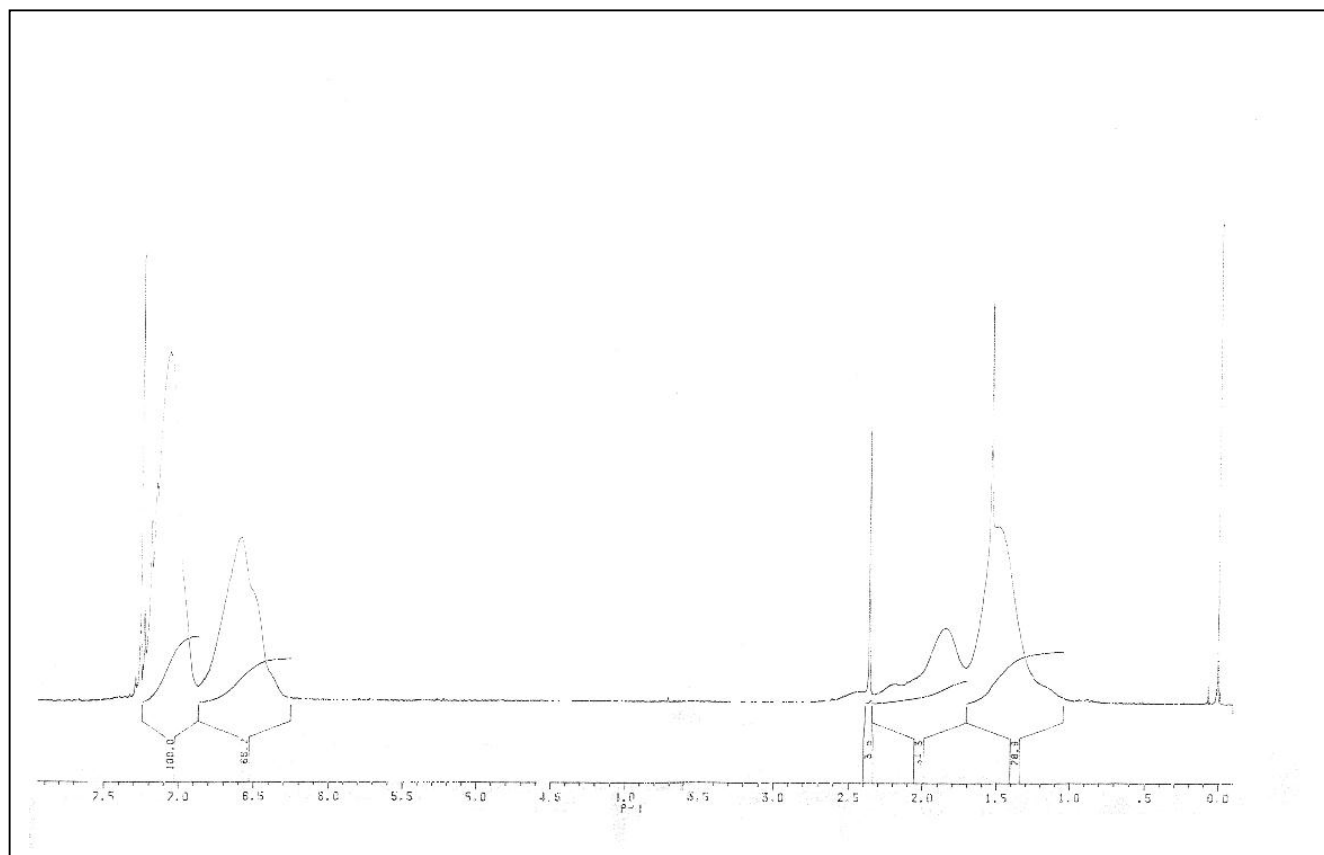


Figure 2: Spectre RMN de Proton du PSAN15

b- Par Dosage Chimique des groupements carboxyliques :

La composition en acide cinnamique des divers PSAC synthétisés, a été déterminée par dosage chimique des groupements carboxyliques^[43,44] existant dans les différentes solutions polymériques préparées. Ceci en utilisant des solutions de soude, préalablement étalonnées, par des solutions d'acide benzoïque de concentrations connues. Comme solvant, on a utilisé un mélange (méthanol/benzène) de rapport (20/80) en volume. Les différentes opérations ont été effectuées sous courant d'azote. La Phénolphthaléine a été choisie comme indicateur coloré. Le tableau II résume les résultats obtenus.

Tableau II. Compositions des copolymères déterminées par RMN de proton (1) et Dosage chimique (2).

Copolymère	Pourcentage molaire		
	S	AN	AC
PSAN8 (1)	91,75	8,25	---
PSAN15 (1)	85,25	14,75	---
PSAN26 (1)	74,01	25,99	---
PSAC5 (2)	95,10	---	04,90
PSAC10 (2)	89,77	---	10,23
PSAC17 (2)	82,79	---	17,21
PSAC24 (2)	76,00	---	24,00

2- Etude par Viscosimétrie :

L'étude viscosimétrique des copolymères synthétisés, ainsi que, celles de leurs mélanges ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre automatique de type SCHOTT-GERÄTE, comportant :

- Un appareil de mesure AVS 360, pour exécuter automatiquement les mesures des temps d'écoulement, avec une précision de 0,01%, grâce aux barrières lumineuses proche Infrarouge situées au niveau du statif de mesure à l'intérieur duquel le tube capillaire est introduit.
- Une burette à piston Visco-Doser, AVS 20, qui offre la possibilité d'exécuter les taches de dosage avec une précision de 0,01%.
- Une cuve munie d'un système de chauffage et d'un cryostat permettant une régulation de température à $\pm 0,01^\circ\text{C}$.
- Un viscosimètre Ubbelohde, doté d'un réservoir, pour effectuer les dilutions automatiques.

La température a été fixée à 25°C à une précision de $0,01^\circ\text{C}$ et les concentrations initiales préparées étaient de 0,5g/dl. La viscosité spécifique réduite est donnée par la relation suivante :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{t - t_0}{t_0 c}. \quad (2)$$

Avec:

t_0 : temps d'écoulement du solvant pur.

t : temps d'écoulement de la solution polymérique.

c : concentration de la solution.

η : viscosité absolue de la solution.

η_0 : viscosité absolue du solvant.

Les résultats obtenus seront présentés ultérieurement dans le premier chapitre.

3- Etude Par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La caractérisation qualitative et quantitative des copolymères synthétisés et de leurs mélanges a été réalisée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), à l'aide d'un appareil de marque NICOLET 560, muni d'un système optique constitué d'une source, d'un interféromètre, d'un détecteur, d'un compartiment à échantillons et d'une station de données.

L'étude est effectuée à une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 64.

Les différents systèmes ont été analysés sous forme de films, étalés sur des plaques en téflon, à partir de solutions de THF à une concentration de 2g/dl. Afin d'éliminer toute trace de solvant, un séchage sous vide des différents films a été effectué à une température de 40°C durant plusieurs jours.

ETUDE PAR VISCOSIMETRIE

La viscosimétrie, technique très simple à réaliser, est devenue un instrument de routine pour caractériser les polymères, déterminer les paramètres d'interactions viscosimétriques des systèmes polymériques, et leurs viscosités intrinsèques^[45-60].

En effet, cette dernière grandeur est importante dans le domaine de la physico-chimie macromoléculaire. Déterminée par la taille et la forme des molécules polymériques, sa valeur reflète la force des interactions polymère/solvant dans un système binaire et peut indiquer aussi les modifications des dimensions de chaînes qui peuvent avoir lieu, sous l'effet d'interactions attractives ou répulsives, entre les segments polymériques (i-j) dans les systèmes ternaires. Ainsi, elle est la source de renseignements quantitatifs sur les paramètres pondéraux, géométriques et interactionnels, caractérisant les polymères dissous dans un solvant choisi. Certains travaux ont montré que cette grandeur dépend, généralement, de la nature des systèmes polymériques étudiés : neutres ou chargés^[45-47], de la qualité du solvant utilisé^[48,49], de la température choisie^[50,51], ainsi que, des poids moléculaires correspondant aux polymères considérés^[52-54].

Le terme comprenant les paramètres d'interactions est relié aux interactions entre les constituants du mélange. Ces paramètres peuvent être utilisés pour déterminer la compatibilité (polymère - polymère), et cela en se basant sur certaines suppositions théoriques. Entre autres, citons les approches de Krigbaum - Wall^[55], de Cragg- Bigelow^[56], de Catsiff- Hewett^[57], K.K.Chee^[58], Compos^[59], et celle de Dondos^[60].

Dans cette partie, un aperçu sur ces différentes théories, ainsi que les résultats obtenus en appliquant leurs principes sur les systèmes polymériques (PSAN/PSAC5) élaborés, seront présentés.

I. Etude des systèmes binaires polymère/ solvant

La chaîne polymérique en solution subit certaines interactions avec les molécules de solvant. La nature et l'effet de ces interactions dépendent, généralement, de la taille et de la forme des segments polymériques, ainsi que de la nature du solvant utilisé. Dans une première étape, nous avons envisagé l'application de cette technique, en travaillant à la température de 25°C, dans le but de voir le sens de variation de la viscosité intrinsèque sous l'effet de certains facteurs :

- Le taux d'acrylonitrile dans les copolymères basiques.
- Le pourcentage en acide cinnamique dans l'ensemble des PSAC synthétisés.
- La nature du solvant utilisé par substitution de la butanone, initialement choisie, par la DMF et le dioxane respectivement.

Le choix de ces trois solvants a été principalement basé sur la différence des caractéristiques correspondantes en passant d'un solvant à un autre, plus particulièrement la polarité. La butanone présente un moment dipolaire de 2,78 Deby, celui de la DMF est égal à 3,82 alors que le dioxane est un solvant apolaire.

La détermination expérimentale de la viscosité intrinsèque d'une solution macromoléculaire est basée sur l'équation classique de Huggins^[61], donnée par les expressions suivantes :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C + K'_H [\eta]^3 C^2 + \dots \quad (3)$$

$$b_{ii} = K_H [\eta]^2 \quad (4)$$

Où: η_{sp} , $[\eta]$, c_i , b_{ii} , K_H , K'_H représentent la viscosité spécifique, la viscosité intrinsèque, la concentration du polymère, le paramètre d'interaction (polymère - solvant) et les constantes de Huggins respectivement.

Ces viscosités intrinsèques peuvent être également obtenues en se basant sur l'expression de Kraemer^[62], qui consiste à étudier la variation de la viscosité dite inhérente en fonction de la concentration, donnée comme suit :

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln(\eta / \eta_0) = [\eta] - K_K [\eta]^2 C - K'_K [\eta]^3 C^2 + \dots \quad (5)$$

Où K_K , dite constante de Kraemer, est une seconde constante pour un système polymère/solvant/température donné. Il est établi que la relation entre les constantes de Huggins et de Kraemer est telle que :

$$K_H + K_K = 1/2 \quad (6)$$

Pour des raisons de simplification, les deux équations (3) et (5) sont réduites à des équations du premier ordre. Donc, la viscosité intrinsèque, correspondant à chaque polymère, sera obtenue par simple extrapolation, à dilution infinie, de la droite représentant la variation de la viscosité réduite ou de la viscosité inhérente en fonction de la concentration du soluté.

Huggins:
$$[\eta] = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{(\eta_{sp})}{c_i} \quad (7)$$

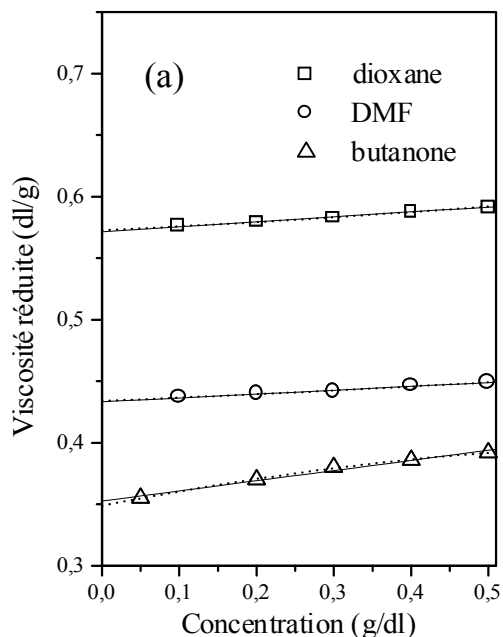
Kraemer:
$$[\eta] = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{(\eta_{inh})}{c_i} \quad (8)$$

I.1. Etude des systèmes PSAN/solvant

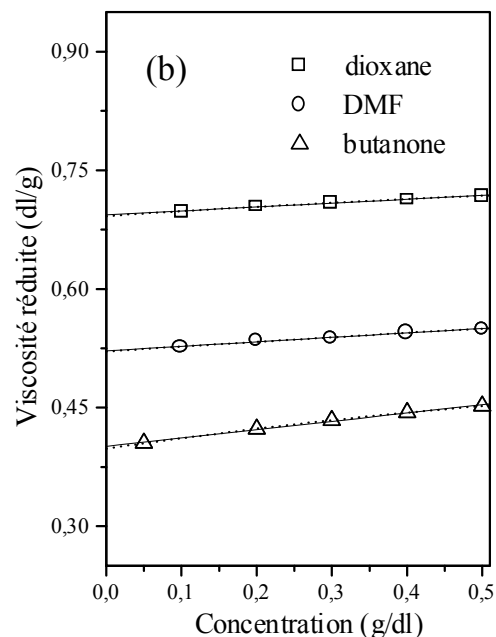
Les deux figures 4 et 5 présentent la variation des viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration des systèmes binaires PSAN/solvant à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants par application de l'approche de Huggins et celle de Kraemer respectivement.

A partir de ces deux figures, nous remarquons que ces courbes représentatives de la variation des viscosités réduites et inhérentes en fonction de la concentration ont une forme linéaire.

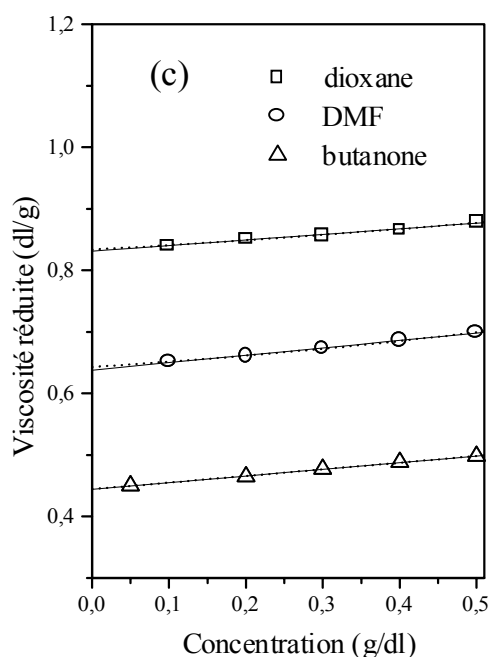
A l'exception du système PSAN26/butanone par application de l'approche de Kraemer, la comparaison entre le lissage linéaire et polynomial de ces courbes donne des résultats assez satisfaisants, puisque les coefficients de corrélation correspondants tendent vers 1.



□ : Lissage linéaire: $R=0,997$, polynomial: $R=0,996$
 ○ : Lissage linéaire: $R=0,992$, polynomial: $R=0,985$
 △ : Lissage linéaire: $R=0,991$, polynomial: $R=0,998$

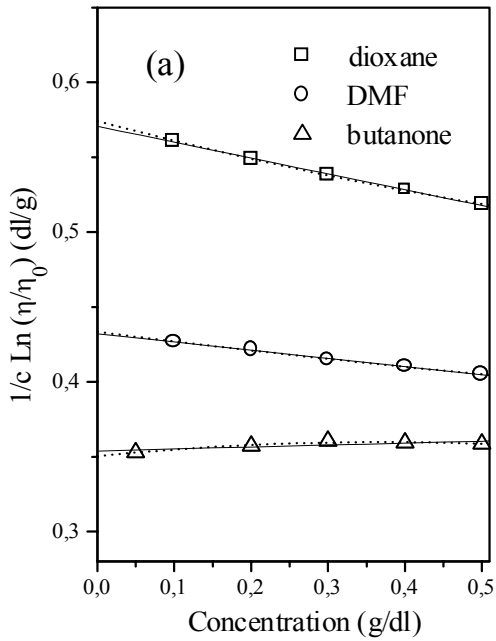


□ : Lissage linéaire: $R=0,997$, polynomial: $R=0,998$
 ○ : Lissage linéaire: $R=0,996$, polynomial: $R=0,994$
 △ : Lissage linéaire: $R=0,997$, polynomial: $R=0,999$

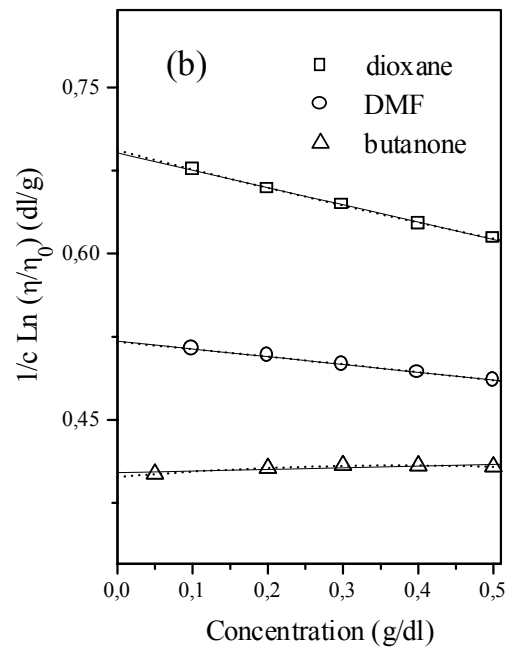


□ : Lissage linéaire: $R=0,994$, polynomial: $R=0,991$
 ○ : Lissage linéaire: $R=0,996$, polynomial: $R=0,998$
 △ : Lissage linéaire: $R=0,999$, polynomial: $R=0,999$

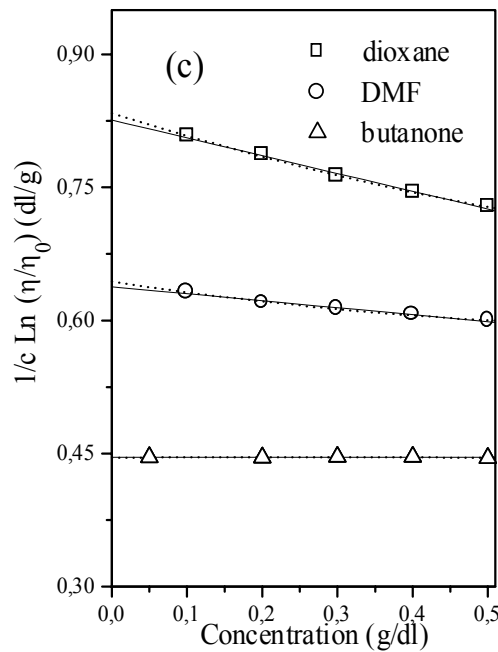
Figure 4 : Tracés viscosimétriques des PSAN dans les différents solvants à 25°C, par application de l'approche de Huggins. (a) PSAN8, (b) PSAN15, (c) PSAN 26.



□ : Lissage linéaire: R=0,998 ; polynomial: R=0,999
 ○ : Lissage linéaire: R=0,996 ; polynomial: R=0,994
 △ : Lissage linéaire: R=0,782; , polynomial: R=0,950



□ : Lissage linéaire: R=0,999 ; polynomial: R=0,999
 ○ : Lissage linéaire: R=0,999 ; polynomial: R=0,998
 △ : Lissage linéaire: R=0,818 ; polynomial: R=0,992



□ : Lissage linéaire: R=0,997; polynomial: R=0,99
 ○ : Lissage linéaire: R=0,991; polynomial: R=0,99
 △ : Lissage linéaire: R=0,144; polynomial:

2^{eme} degré: R=0.282 / 3^{eme} degré: R=0.9956

Figure 5 : Tracés viscosimétriques des PSAN dans les différents solvants à 25°C, par application de l'approche de Kramer. (a) PSAN8, (b) PSAN15, (c) PSAN 26.

Dans le cas du système PSAN26/butanone, la considération d'une équation de Kraemer du troisième degré donne un meilleur coefficient de corrélation. Cependant, une différence de 0,0008 est trouvée par comparaison entre la viscosité intrinsèque obtenue par la considération de cette équation et celle déterminée par lissage linéaire. Ceci confirme la possibilité de réduction de l'équation de Huggins et celle de Kraemer à une expression du premier degré.

Un tel résultat facilite la détermination des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interactions polymère/ solvant correspondant aux différents systèmes, à partir de chaque droite obtenue, en se basant sur les deux équations (7) et (8). Les grandeurs viscosimétriques déterminées pour ces PSAN sont regroupées dans le tableau III.

Le tableau IV englobe les valeurs des coefficients de proportionnalité K_H et K_K et la somme correspondante à ces deux paramètres. A partir de ce tableau, il est clair que la sommation de ces deux constantes caractéristiques donne des valeurs assez proches de 0,5 vérifiant ainsi la relation (6).

De plus, les valeurs de viscosités intrinsèques obtenues par ces deux théories appliquées sont assez proches l'une de l'autre pour chaque système binaire polymère/solvant étudié. Ces valeurs de viscosités intrinsèques reflètent les volumes hydrodynamiques effectifs des chaînes polymériques isolées. Il est à remarquer que :

Quel que soit le solvant considéré, parmi les trois solvants choisis, ces valeurs augmentent, régulièrement, avec le taux d'acrylonitrile existant dans les PSAN synthétisés. Des résultats semblables ont été trouvés par Rogosic et Mencer^[63], lors de l'étude d'une série de PSAN dans la DMF. Une telle augmentation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux d'acrylonitrile peut être due à deux sources possibles :

1/ L'élévation du poids moléculaire dans le même sens que le nombre d'unités comonomériques d'acrylonitrile.

2/ Le fait que les interactions thermodynamiques polymère / solvant augmentent avec le pourcentage d'acrylonitrile dans les différents copolymères considérés.

Tableau III. Caractéristiques viscosimétriques des copolymères PSAN par application de l'approche de Huggins et celle de Kraemer.

HUGGINS				KRAEMER			
Paramètres	PSAN8	PSAN15	PSAN26	Paramètres	PSAN8	PSAN15	PSAN26
Dans la Butanone à 25°C.							
$[\eta]$ (dl/g)	0,353	0,401	0,444	$[\eta]$ (dl/g)	0,353	0,402	0,445
b_{ii} (dl/g) ²	0,083	0,105	0,108	$K[\eta]^2$ (dl/g) ²	-0,013	-0,015	-0,0004
Dans la DMF à 25°C.							
$[\eta]$ (dl/g)	0,433	0,522	0,638	$[\eta]$ (dl/g)	0,432	0,521	0,638
b_{ii} (dl/g) ²	0,031	0,056	0,120	$K[\eta]^2$ (dl/g) ²	0,0548	0,078	0,079
Dans le Dioxane à 25°C.							
$[\eta]$ (dl/g)	0,571	0,693	0,831	$[\eta]$ (dl/g)	0,570	0,691	0,830
b_{ii} (dl/g) ²	0,040	0,049	0,091	$K[\eta]^2$ (dl/g) ²	0,105	0,155	0,202

Tableau IV. Valeurs des constantes de Huggins et celles de Kraemer pour les systèmes PSAN/solvant

Système polymérique	K_H	K_K	K_H+K_K
PSAN8/butanone	0,666	-0,104	0,562
PSAN15/butanone	0,653	-0,092	0,561
PSAN26/butanone	0,548	-0,0002	0,548
PSAN8/DMF	0,165	0,294	0,459
PSAN15/DMF	0,206	0,290	0,496
PSAN26/DMF	0,295	0,194	0,489
PSAN8/dioxane	0,123	0,325	0,448
PSAN15/dioxane	0,102	0,326	0,428
PSAN26/dioxane	0,132	0,294	0,426

Le deuxième argument cité a été confirmé par les valeurs des constantes (a) apparaissant dans l'équation de Mark-Houwink^[64,65], donnée par l'expression suivante :

$$[\eta] = KM^a \quad (9)$$

Où (K) et (a) sont des constantes pour un système polymère - solvant- température donné, M est la masse moléculaire moyenne du polymère considéré.

Ces constantes (a) ont été trouvées égales à 0,609 et 0,75 pour les systèmes styrène/ DMF^[66], acrylonitrile/ DMF^[67] respectivement. Comme ces valeurs reflètent la force des interactions thermodynamiques polymère/ solvant, alors il semble évident que les viscosités intrinsèques vont varier positivement lors de l'augmentation du taux d'acrylonitrile dans le copolymère PSAN.

De plus, les valeurs des viscosités intrinsèques, regroupées dans le tableau III, diffèrent en passant d'un solvant à un autre. Les valeurs obtenues dans le dioxane sont plus élevées que celles trouvées dans la DMF et la butanone. Un tel comportement est attribué au fait que les interactions polymère/dioxane sont plus fortes que les interactions polymère /DMF ou polymère/butanone. Des résultats similaires ont été relevés par Zhu et collaborateurs^[49], lors de l'étude de la variation des viscosités intrinsèques du polychlorure de vinyle (PVC) et du polycaprolactone (PCL) dans le THF, trouvées plus élevées que celles correspondantes dans la DMF. Il en ressort que le dioxane est un meilleur solvant pour les différents PSAN que la DMF et la butanone.

En réalité, les valeurs des coefficients de Huggins, présentées dans le tableau IV, reflètent la qualité thermodynamique du solvant choisi sans qu'elles ne soient, considérablement, dépendantes des poids moléculaires correspondant aux polymères utilisés. Il a été reporté^[68] que pour un bon solvant, dans lequel les chaînes polymériques sont bien solvatées et les interactions polymère / solvant prédominent, ces valeurs de K_H sont comprises entre 0,3 et 0,4 et peuvent même prendre des valeurs plus faibles. Avec l'affaiblissement de ces interactions, la constante de Huggins augmente, régulièrement, pouvant atteindre des valeurs supérieures à 0,5 dans certaines conditions de solvation. Dans le cas des polymères que nous avons étudiés, ces valeurs de K_H permettent de confirmer

qu'effectivement le dioxane est, thermodynamiquement, le meilleur solvant pour les PSAN, puisque les polymères dans ce solvant présentent les valeurs de K_H les plus faibles.

I.2. Etude des systèmes PSAC/Solvant

A partir des figures 6, 7 et 9 représentatives de la variation des viscosités réduites en fonction de la concentration des systèmes PSAC/solvant, il est clair que le comportement des chaînes polymériques en solution est considérablement affecté par la polarité du solvant utilisé.

a- Systèmes PSAC/butanone :

Le comportement viscosimétrique des PSAC est présenté en figure 6 : L'étude des différents polyacides dans la butanone permet de constater que leurs viscosités intrinsèques diminuent avec l'augmentation du taux d'acide cinnamique existant dans les copolymères synthétisés.

Le PSAC10 présente une viscosité intrinsèque plus basse que celle du PSAC17. Cela peut être lié à sa masse moléculaire en poids qui est, probablement, inférieure à celle de ce dernier, puisque l'augmentation de la viscosité intrinsèque peut être partiellement attribuée à l'augmentation des poids moléculaires des polymères considérés.

De plus, des déviations par rapport à la linéarité sont observées dans les courbes représentatives de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des deux polymères PSAC17, PSAC24. Un tel comportement a été observé par Dondos et collaborateurs^[69,70] dans le système binaire polystyrène/chloroforme à 25°C ou le système ternaire polystyrène / poly méthyle méthacrylate/ benzène à 20°C. Ce changement de pente aux faibles concentrations définit la concentration critique (C^{**}) qui a fait l'objet de plusieurs études^[71-73]. Elle sépare la région extrêmement diluée de la région diluée. L'apparition d'une telle concentration peut être attribuée à un début de chevauchement de chaînes lié à la formation d'agrégats polymoléculaires, ce qui favorise l'écoulement de la solution. Par conséquent, les viscosités réduites obtenues au-dessus de la concentration C^{**} seront plus basses que celles prédites par de l'extrapolation de la première droite linéaire obtenue.

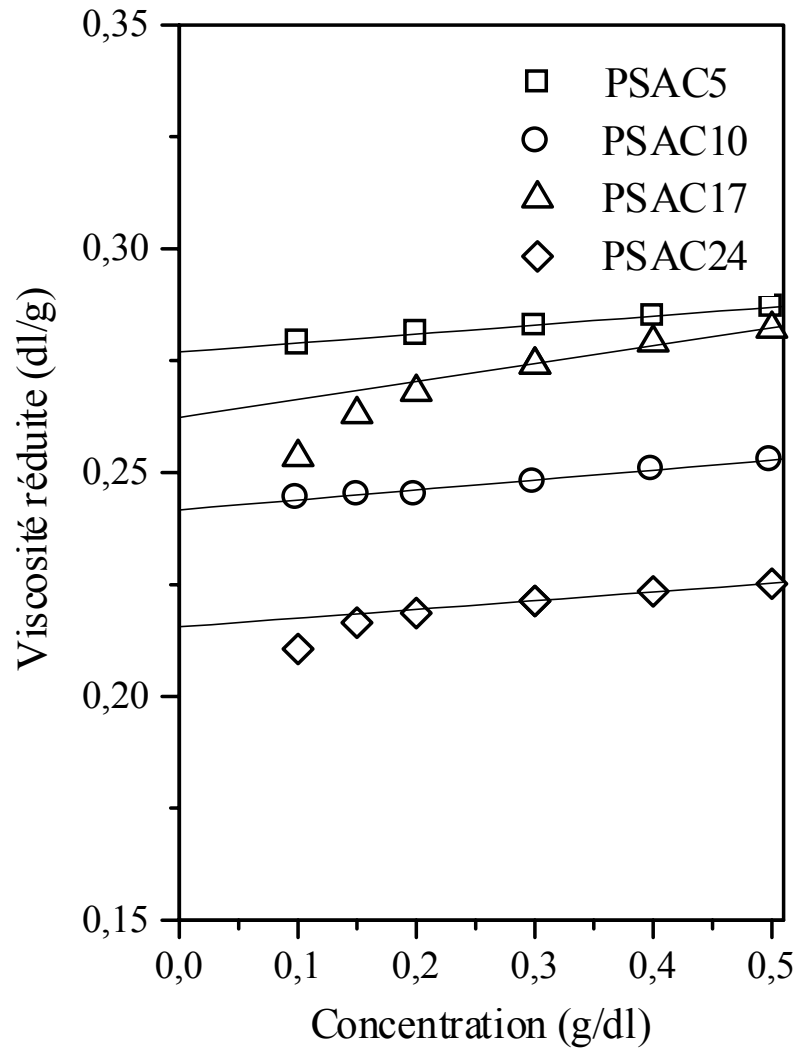


Figure 6 : Tracés viscosimétriques des systèmes PSAC/butanone par application de l'approche de Huggins à une température de 25°C.

Dans notre cas, nous suggérons que l'apparition de telles déviations négatives dans les systèmes PSAC17/butanone, PSAC24/butanone peut être attribuée aux taux élevés en acide cinnamique, permettant la formation d'interactions intra - chaînes (acide - acide), qui seront favorisées sur les interactions (polymère- butanone).

Pour une meilleure détermination des paramètres viscosimétriques caractéristiques de ces systèmes binaires, la théorie de Huggins a été appliquée dans le domaine des solutions diluées où les chaînes polymériques se comportent comme des unités individuelles. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau V dans lequel sont regroupés les paramètres caractéristiques de tous les systèmes PSAC/solvant.

Tableau V. Caractéristiques viscosimétriques des copolymères PSAC par application de l'approche de Huggins.

	PSAC5	PSAC10	PSAC17	PSAC24
Dans la butanone à 25°C.				
K_{ii}	0,261	0,376	0,700	0,480
$[\eta](\text{dl/g})$	0,277	0,242	0,259	0,214
$b_{ii}(\text{dl/g})^2$	0,020	0,022	0,047	0,022
Dans la DMF à 25°C.				
K_{ii}	0,262	0,053	0,194	Augmentation continue de la viscosité réduite
$[\eta](\text{dl/g})$	0,290	0,307	0,359	
$b_{ii}(\text{dl/g})^2$	0,022	0,005	0,025	
Dans le dioxane à 25°C.				
K_{ii}	0,163	0,120	Augmentation continue de la viscosité réduite	Augmentation continue de la viscosité réduite
$[\eta](\text{dl/g})$	0,384	0,408		
$b_{ii}(\text{dl/g})^2$	0,024	0,02		

b- Systèmes PSAC/DMF:

Une étude comparable, appliquée sur les systèmes PSAC/DMF, reflète un comportement différent des chaînes polymériques. En effet, on remarque l'apparition de déviations positives dans les courbes viscosimétriques correspondant à ces systèmes, figure 7.

Dans les mêmes conditions de travail et pour des concentrations égales, ces déviations sont plus apparentes au fur et à mesure qu'on augmente le taux d'acide cinnamique, pour présenter un effet purement polyélectrolytique dans le cas du PSAC24. Ceci est traduit par un accroissement de la viscosité réduite en fonction de la dilution.

Les polyélectrolytes constituent une classe de polymères possédant des groupements ionisables dans leurs structures, soit des polyacides et / ou des polybases. La dissolution de ces polymères dans un solvant polaire induit l'apparition de charges de même signe sur les segments polymériques. Ceci entraîne un phénomène de répulsion entre les différentes unités. La chaîne polymérique adopte une conformation étendue et son volume hydrodynamique augmente. Un tel comportement influe sur la variation de plusieurs paramètres, plus particulièrement, la viscosité réduite qui augmente avec la dilution, définissant ainsi le comportement caractéristique des polyélectrolytes en solution.

L'observation de ce phénomène dans les systèmes PSAC/DMF peut être expliqué par la présence d'atome d'azote dans la DMF qui est un solvant fortement polaire, permettant la création de charges sur les unités acides des PSAC. Vu le taux élevé en acide cinnamique dans le PSAC24, ces charges distribuées de façon statistique le long des chaînes polymériques, conduisent à l'apparition de forces répulsives électrostatiques entre les différentes unités répétitives et donc favorisent leur expansion. Ainsi, en plus des interactions PSAC24/DMF, les interactions électrostatiques apparaissent comme facteur, important, influençant la configuration, la taille et la forme des macromolécules en solution.

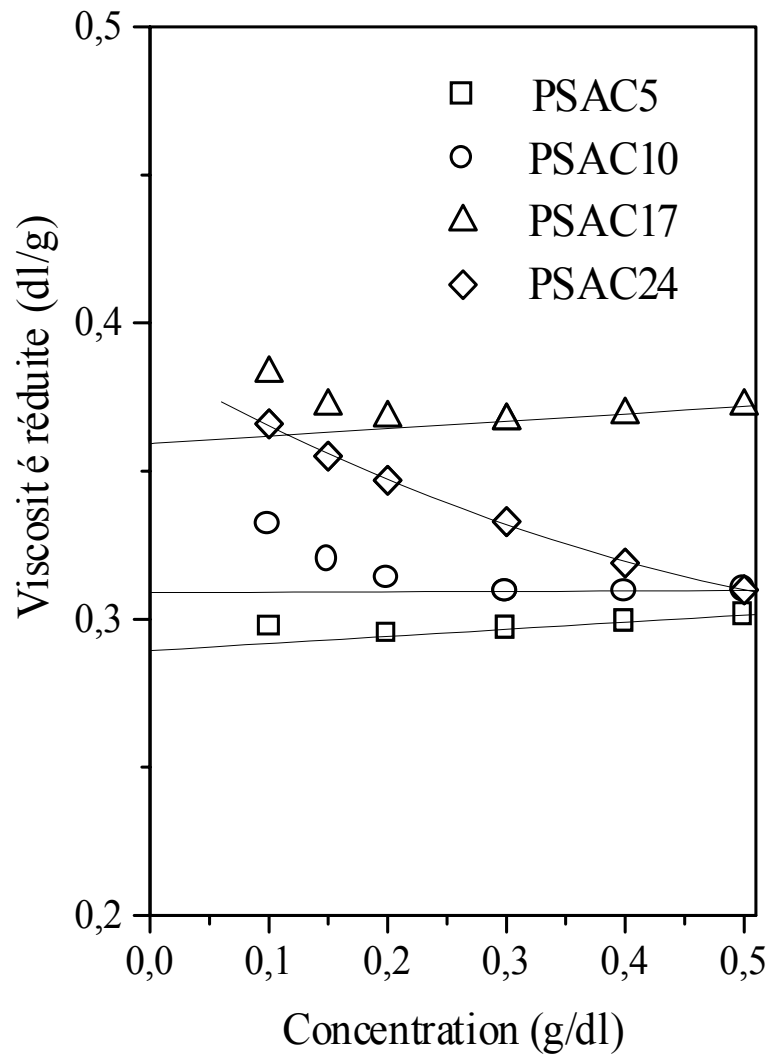


Figure 7 : Tracés viscosimétriques des PSAC/DMF par application de l'approche de Huggins à une température de 25°C.

L'augmentation continue de la viscosité réduite en fonction de la concentration a conduit à l'apparition de plusieurs théories permettant le calcul de leurs viscosités intrinsèques, étant donné que l'étude théorique des propriétés physico-chimiques correspondantes est assez complexe et l'extrapolation directe de la courbe obtenue à concentration nulle, dans de tels cas, est impossible. Dans cette étude, on s'est limité à l'application de deux théories, celle de Fedors^[74] et celle proposée par Fuoss^[26].

L'approche de Fedors :

Cette approche a été initialement développée dans le but de décrire le comportement de certains polymères non chargés en solution. Ghimici^[27] fut le premier à l'avoir appliqué sur des polyélectrolytes cationiques, et ceci en se basant, comme proposé par Fedors, sur l'équation suivante :

$$\frac{1}{[2(\eta_{\text{rel}}^{1/2} - 1)]} = \frac{1}{[\eta].C} - \frac{1}{[\eta].C_m} \quad (10)$$

Où: η_{rel} est la viscosité relative.

C_m est le paramètre de concentration polymérique.

La figure 8(a) illustre le résultat obtenu par considération de cette théorie dans l'étude des systèmes PSAC/DMF. A partir de cette figure, il est clair que le premier terme de l'équation (10) présente une variation linéaire en fonction de $1/C$. La détermination de la pente correspondante nous renseigne sur la valeur de la viscosité intrinsèque du système considéré. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau VI.

L'approche de Fuoss :

Dans le but de déterminer les propriétés des polymères ionisés, Fuoss a établi la relation empirique suivante :

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \eta_{\text{red}} = \frac{A}{1 + Bc^{1/2}} \quad (11)$$

Où A et B sont des paramètres ajustables, et $1/A$ est considéré comme valeur approximative de $[\eta]$.

Les tracés obtenus par application de cette approche sur les systèmes PSAC/DMF sont présentés sur la figure 8(b).

Le tableau VI résume les valeurs des viscosités intrinsèques trouvées par cette approche. Dans ce même tableau, on trouve les valeurs des viscosités intrinsèques déterminées par application de l'approche de Huggins dans le domaine dilué sur les systèmes PSAC5/DMF ; PSAC10/DMF et PSAC17/DMF.

Tableau VI. Valeurs des viscosités intrinsèques déterminées par les approches de Huggins, Fedors et Fuoss sur les systèmes PSAC/DMF

Système	$[\eta]_{\text{Huggin}}$ (dl/g)	$[\eta]_{\text{Fedors}}$ (dl/g)	$[\eta]_{\text{Fuoss}}$ (dl/g)
PSAC5/DMF	0,290	0,296	0,284
PSAC10/DMF	0,307	0,338	0,329
PSAC17/DMF	0,359	0,385	0,368
PSAC24/DMF	---	0,383	0,433

--- Viscosité intrinsèque non déterminée, variation non linéaire.

A partir de la figure 8 et des valeurs regroupées dans le tableau VI, nous constatons que :

- L'équation de Fedors peut s'appliquer sur tous les systèmes élaborés dans la DMF, puisque les valeurs des coefficients de corrélation calculées dans les différentes courbes tendent vers 1.
- La considération de l'approche de Huggins dans la région diluée donne des résultats assez proches à ceux trouvés par application de l'approche de Fedors.
- L'équation de Fuoss peut être appliquée particulièrement au système PSAC24/DMF, qui présente une augmentation continue de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

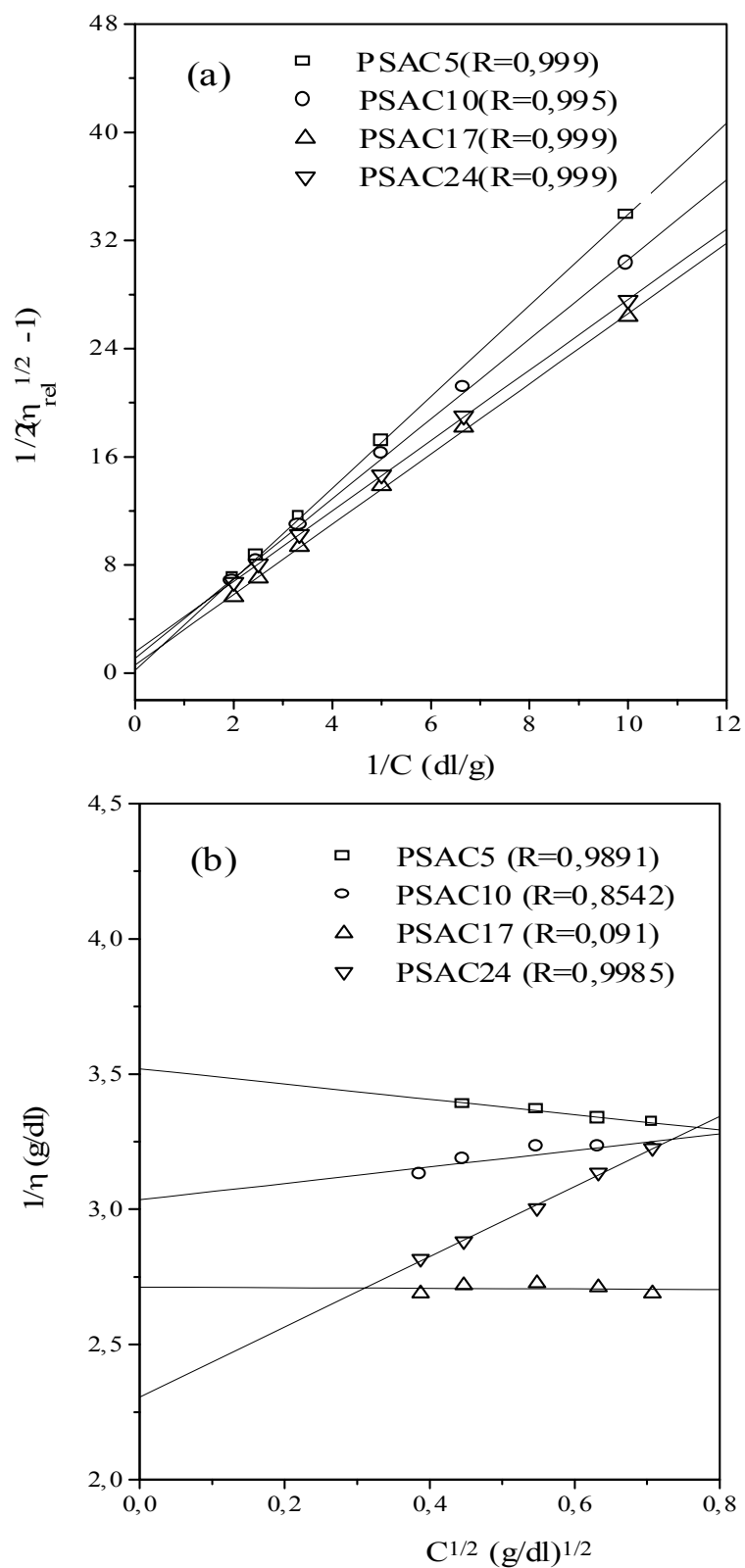


Figure 8: Application des équations de (a) Fedors et (b) Fuoss sur les systèmes PSAC/DMF

c- Systèmes PSAC/dioxane:

L'étude viscosimétrique des copolymères PSAC dans le dioxane révèle un comportement tout à fait différent, figure 9. Des déviations positives importantes sont observées dans la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PSAC5 et celle du PSAC10. De plus, l'existence d'une concentration critique est bien nette et apparaît à une valeur supérieure à celle observée dans la DMF.

Dans le but d'évaluer les paramètres d'interactions PSAC/dioxane dans le cas de ces deux copolymères, l'approche de Huggins a été appliquée et ce par extrapolation des droites obtenues dans le domaine dilué. Les valeurs trouvées sont présentées dans le tableau V.

D'autre part, les deux copolymères PSAC17, PSAC24 présentent une augmentation continue de la viscosité réduite sur toute la gamme de concentration étudiée. Un tel comportement peut être expliqué par la bonne solvation des chaînes polymériques. Ceci favorise la dissociation des interactions intra-chaînes susceptibles d'exister entre les différents segments, et par conséquent leur volume hydrodynamique augmente.

La comparaison entre les différents résultats, obtenus dans les trois solvants choisis, nous permet de déduire que le dioxane développe des interactions plus importantes que celles caractérisées dans les deux solvants précédents, et leur action augmente avec le taux d'acide cinnamique dans les copolymères.

Pareillement aux systèmes PSAC/DMF, les deux approches de Fedors et Fuoss ont été appliquées sur les systèmes binaires PSAC/dioxane. La comparaison entre les valeurs des coefficients de corrélation trouvées pour chaque système après application de ces deux approches, mentionnés sur les figures 10(a) et 10(b), nous permet de déduire que la théorie la plus appropriée pour la détermination des valeurs des viscosités intrinsèques correspondantes à ces systèmes est celle de Fedors qui permet la linéarisation des données viscosimétriques en fonction de la concentration.

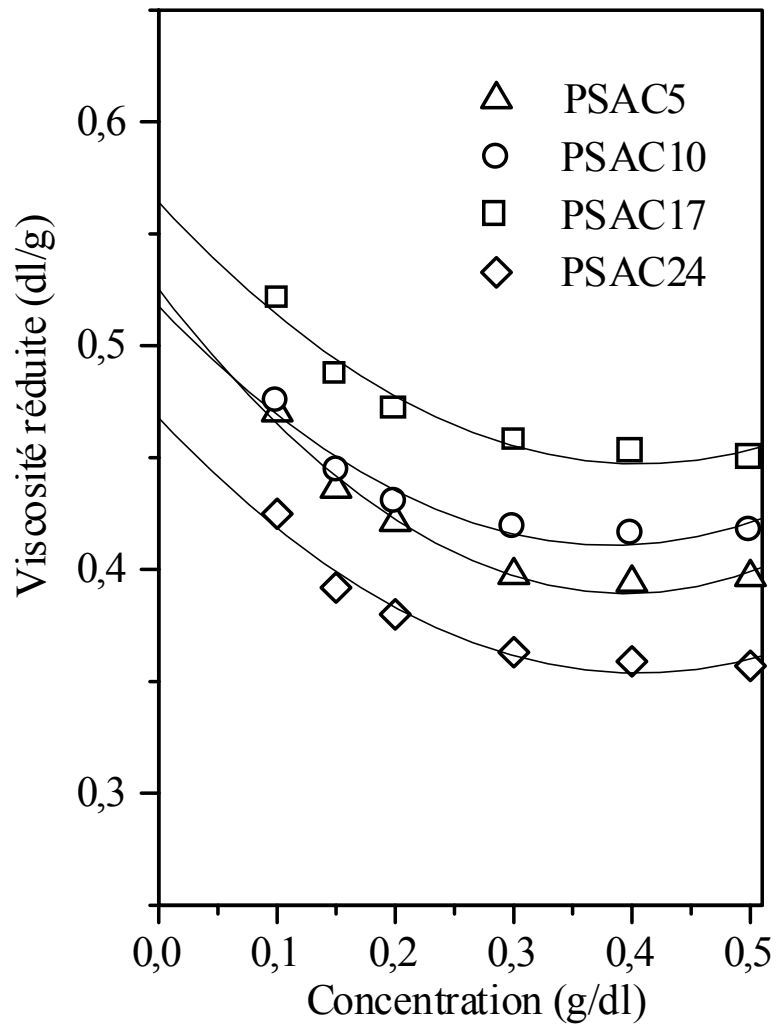


Figure 9 : Tracés viscosimétriques des PSAC/Dioxane par application de l'approche de Huggins à une température de 25°C.

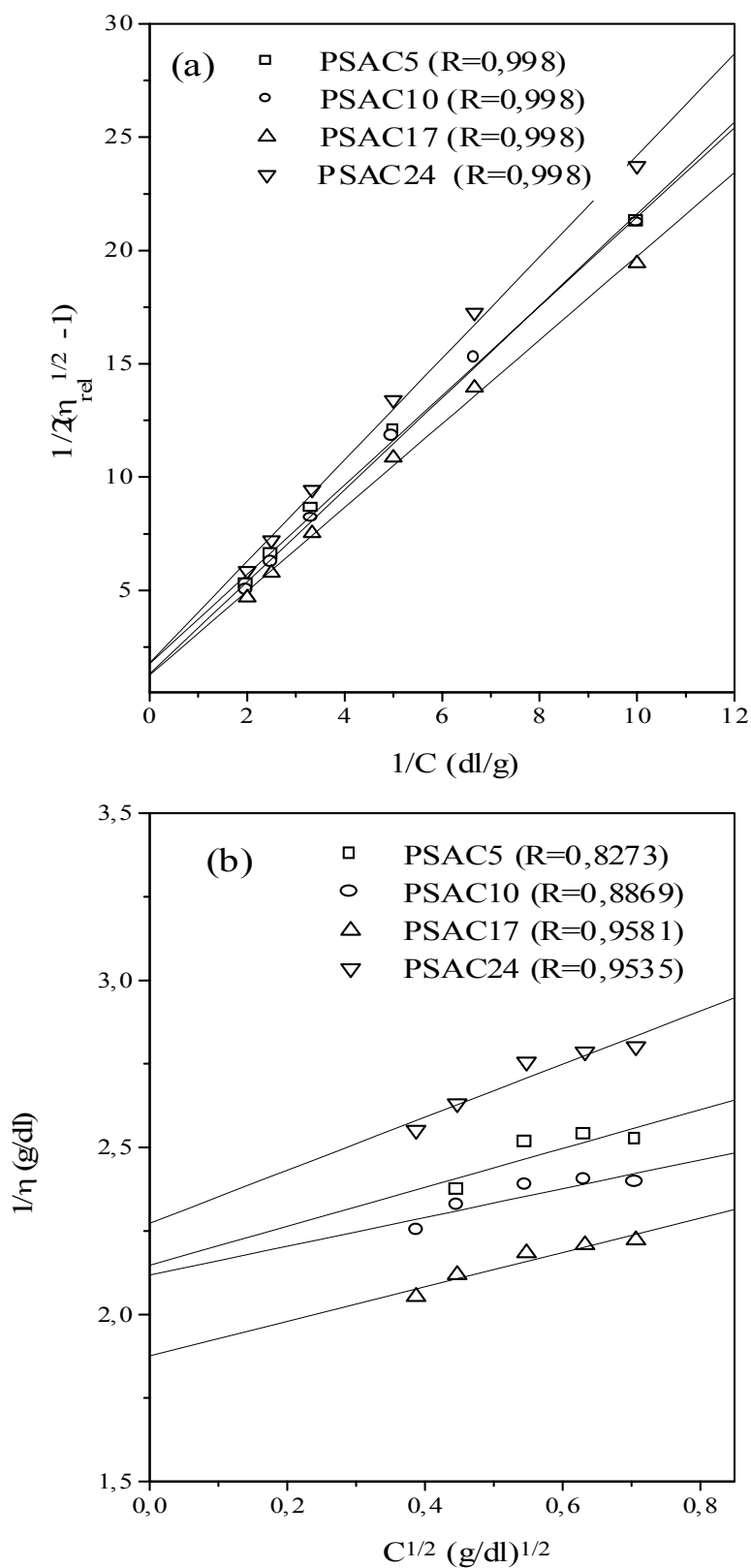


Figure 10: Application des équations de (a) Fedors et (b) Fuoss sur les systèmes PSAC/dioxane

Il est à remarquer, lors du passage du PSAC17 au PSAC24, que la viscosité intrinsèque diminue. Un tel comportement peut être expliqué par le fait que les interactions (polymère - polymère) seront importantes à un taux bien élevé en acide cinnamique (24%). Ceci influe sur la solvation des chaînes polymériques et donc sur le volume hydrodynamique correspondant.

I.3. Détermination des concentrations critiques :

Dans une tentative de déterminer les valeurs de concentrations critiques, correspondant aux différents copolymères synthétisés, un calcul mathématique a été effectué. Cette concentration critique correspond au point d'intersection des deux droites présentes à chaque fois, dans les courbes représentatives de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Sa détermination est possible par résolution d'un système de deux équations à deux inconnues. Les valeurs calculées sont regroupées dans le tableau VII.

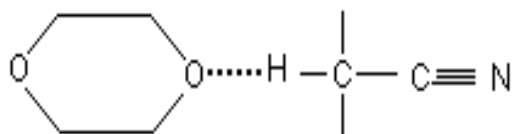
Tableau VII. Concentrations critiques des copolymères synthétisés

Polymère	c ^{**} dans la butanone (g/dl)	c ^{**} dans la DMF (g/dl)	c ^{**} dans le dioxane (g/dl)
PSAN8	---	---	---
PSAN26	---	---	---
PSAN15	---	---	---
PSAC5	---	0,200 ($\eta = 0,295$)	0,302 ($\eta = 0,391$)
PSAC10	---	0,302 ($\eta = 0,308$)	0,308 ($\eta = 0,414$)
PSAC17	0,173 ($\eta = 0,267$)	0,214 ($\eta = 0,364$)	Comportement polyélectrolytique
PSAC24	0,163 ($\eta = 0,218$)	Comportement polyélectrolytique	Comportement polyélectrolytique

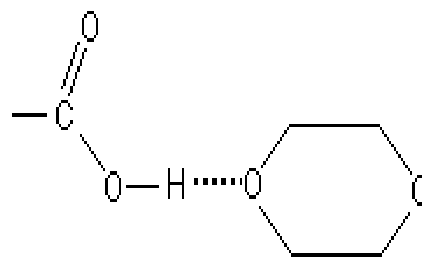
--- Variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration sur tout le domaine de concentration considéré.

A partir de cette étude appliquée sur les systèmes binaires élaborés, nous concluons que les formes adoptées par les macromolécules en solution dépendent dans la majorité des cas, de la solvation plus ou moins imposée par le solvant utilisé. Le diagramme (1) illustre les différentes possibilités d'interactions susceptibles d'avoir lieu dans ces systèmes binaires. De telles associations influent sur les interactions (polymère – polymère) possibles d'exister dans les systèmes ternaires (solvant/polymère₂/polymère₃). Dans le but de le confirmer, nous avons considéré les systèmes (solvant/ PSANX/PSAC5), et ceci en travaillant dans les mêmes conditions de température et de solvation.

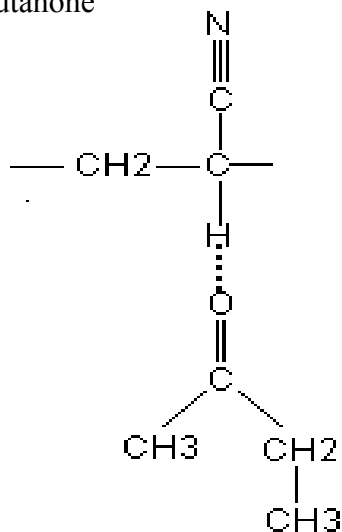
PSAN/dioxane



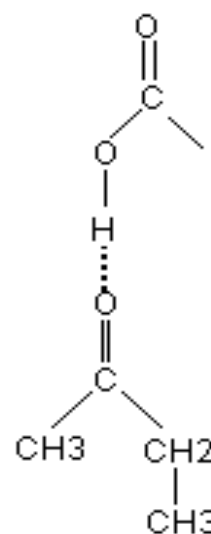
PSAC / Dioxane



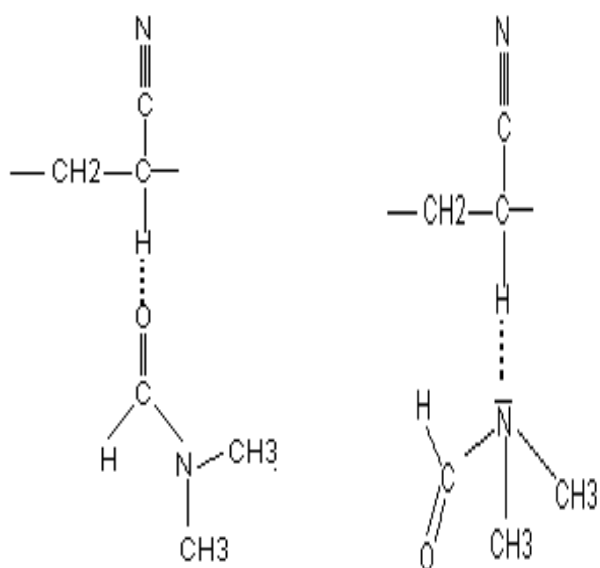
PSAN / Butanone



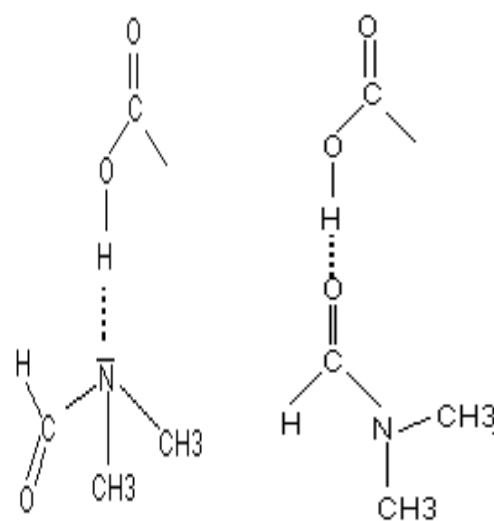
PSAC/ Butanone



PSAN/ DMF



PSAC/ DMF



II Etude des systèmes ternaires (Solvant /Polymère 2/ Polymère 3)

Au cours des différentes années, une attention considérable a été consacrée à l'étude de la compatibilité des polymères en solution par viscosimétrie, et ceci par application de certaines approches théoriques, dérivant de celle proposée par Krigbaum - Wall^[55], basée sur l'expression suivante :

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = [\eta]_m + b_m C_m \quad (12)$$

$$\text{Avec :} \quad b_m = b_{22} W_2^2 + b_{33} W_3^2 + 2b_{23} W_2 W_3 \quad (13)$$

Où:

$[\eta]_m$: Viscosité intrinsèque du mélange estimée en (dl/g).

C_m : représente la concentration du mélange en (g/dl).

b_m : Paramètre d'interaction global entre les deux polymères.

b_{23} : Paramètre d'interactions entre les deux polymères.

W_i : Fraction en poids du polymère i dans le mélange.

b_{ii} : Paramètre d'interaction viscosimétrique polymère - solvant.

Les figures 11-20 présentent les tracés de la variation des viscosités réduites en fonction de la concentration pour les mélanges PSANX/PSAC5, de différentes proportions en poids 2/1, 1/1 et 1/2, dans les trois solvants choisis.

II.1 Aspect qualitatif

II.1.1 Etude dans la butanone

a- PSAN8/PSAC5/butanone:

A partir de la figure 11 qui représente la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSAN8/PSAC5/butanone, nous remarquons que : les mélanges PSAN8/PSAC5 (1/2) et (2/1) présentent deux droites linéaires de pentes positives. Les valeurs de viscosités intrinsèques correspondantes, déterminées par simple extrapolation des droites obtenues à dilution infinie, sont plus faibles que celles des deux constituants purs.

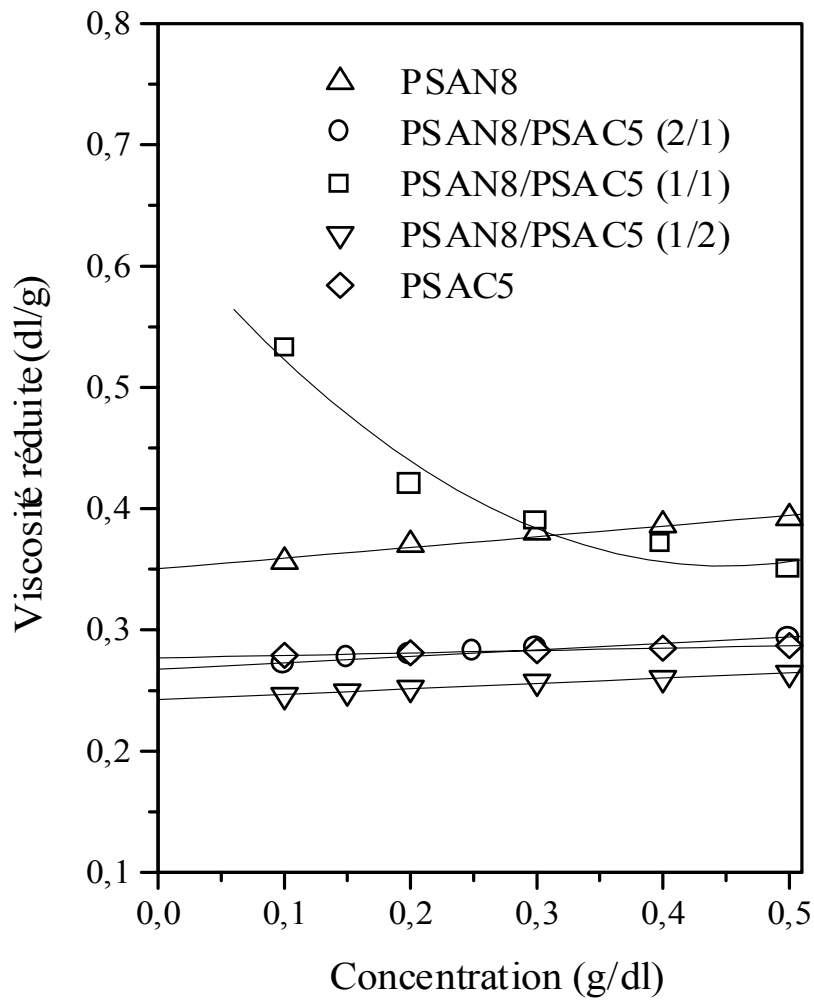


Figure 11: Tracés viscosimétriques des systèmes PSAN8/PSAC5 dans la butanone à 25°C.

En revanche, le mélange PSAN8/PSAC5 (1/1) présente un comportement différent, où une augmentation continue de la viscosité réduite en fonction de la dilution a été observée. Ceci rend la détermination des paramètres interactionnels viscosimétriques assez complexe.

Une comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques, correspondant à ce système, a été établie, et ceci en se basant sur l'expression suivante :

$$\eta_{\text{the}} = (W_2[\eta]_2 + W_3[\eta]_3) + (W_2^2 b_{22} + W_3^2 b_{33} + 2W_2 W_3 \sqrt{b_{22} b_{33}}) C_m \quad (14)$$

Les valeurs théoriques trouvées sont présentées dans la figure 12.

b- PSAN15/PSAC5/butanone :

Comme montré sur la figure 13, les viscosités réduites, correspondant aux mélanges PSAN15/PSAC5, sont comprises entre celles des deux constituants purs. Les deux rapports (1/2) et (2/1) présentent une légère déviation positive aux faibles concentrations.

c- PSAN26/PSAC5/butanone :

Pareillement, le système PSAN26/PSAC5 (1/1) présente une légère déviation positive aux faibles concentrations. Les deux autres rapports présentent deux droites linéaires sur tout le domaine, de concentrations, considéré. Ceci est présenté sur la figure 14.

II.1.2 Etude dans la DMF

A partir des figures 15, 16 et 17, nous remarquons que les mélanges ternaires élaborés, dans la DMF, présentent des droites linéaires comprises entre celles des deux constituants purs, avec de légères déviations aux fortes dilutions.

II.1.3 Etude dans le dioxane

Les mélanges PSAN/PSAC5 dans le dioxane présentent des déviations positives aux faibles concentrations dans les courbes $\eta = f(c)$, figures 18, 19 et 20.

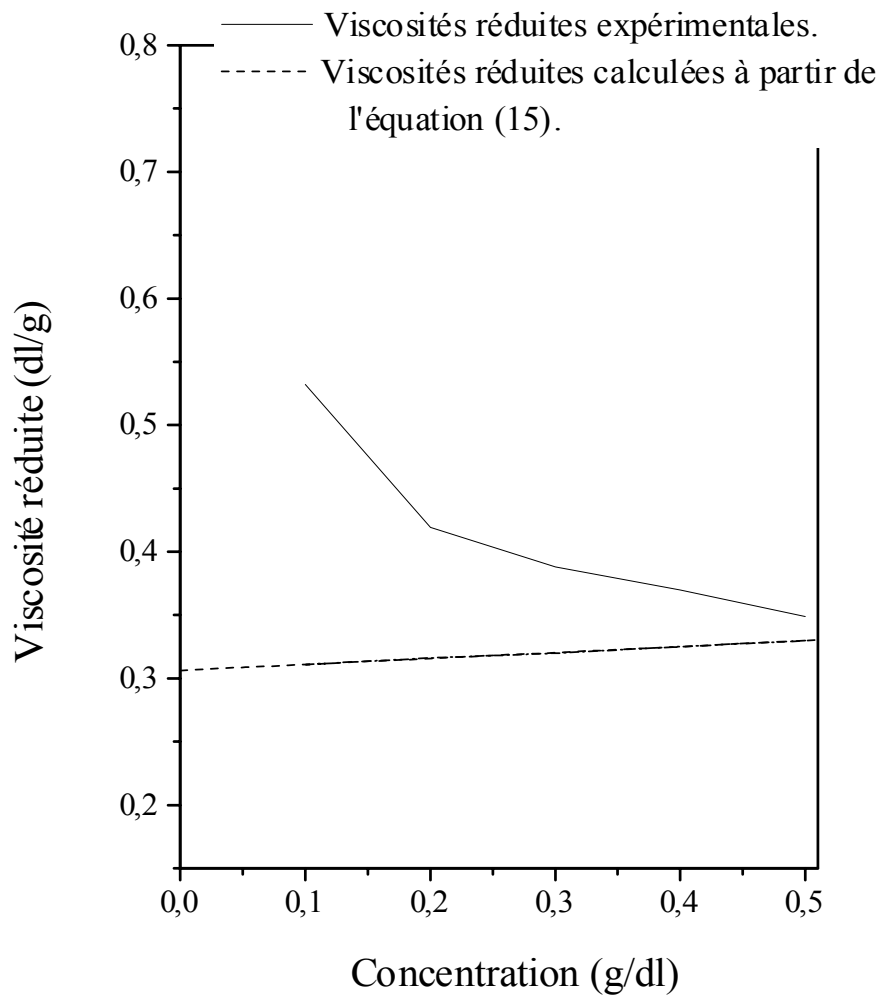


Figure 12: Comparaison entre les valeurs de viscosités réduites expérimentales et théoriques du mélange PSAN8/PSAC5 (1/1)

$$\eta_{\text{théorique}} = 0,306 \text{ (approche de Huggins)}$$

$$\eta_{\text{Expérimentale}} = 0,310 \text{ (approche de Fedors)}$$

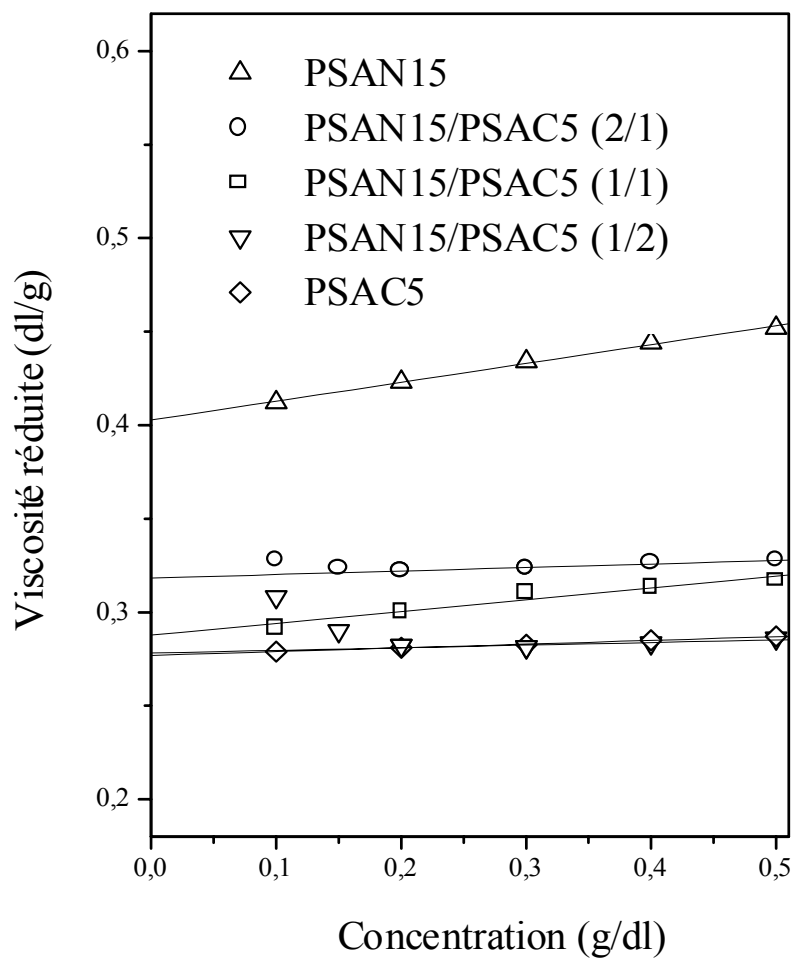


Figure 13 : Tracés viscosimétriques du système PSAN15/PSAC5 dans la butanone à 25°C.

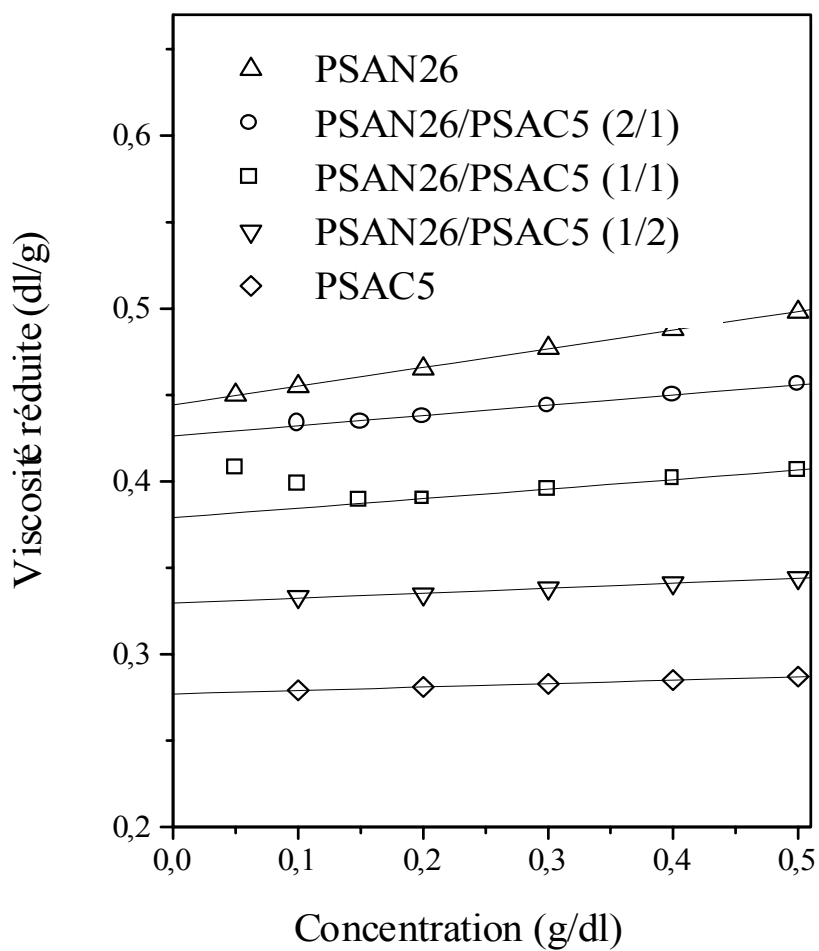


Figure 14 : Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans la butanone à 25°C.

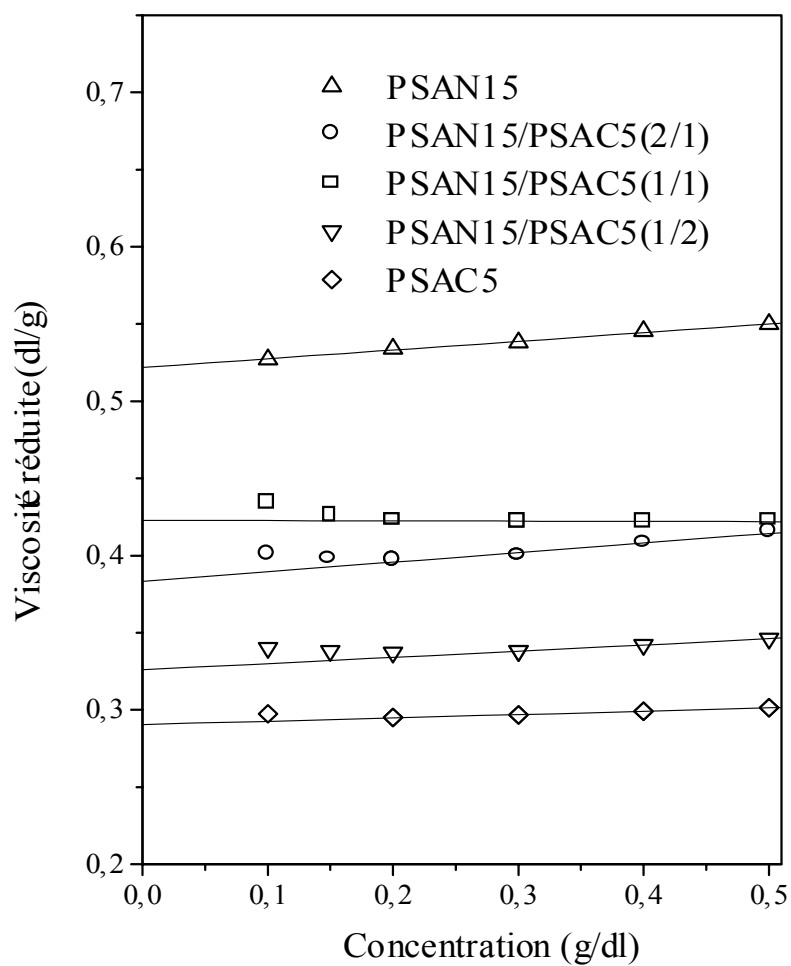


Figure 15 : Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans la DMF à 25°C.

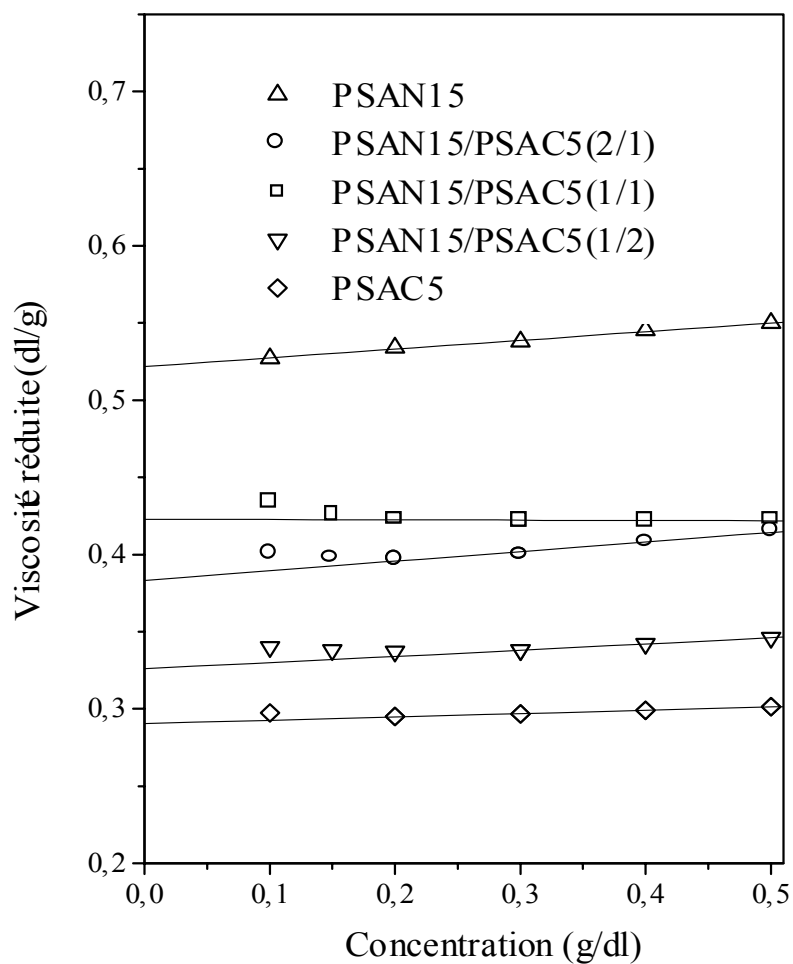


Figure 16 : Tracés viscosimétriques du système PSAN15/PSAC5 dans la DMF à 25°C.

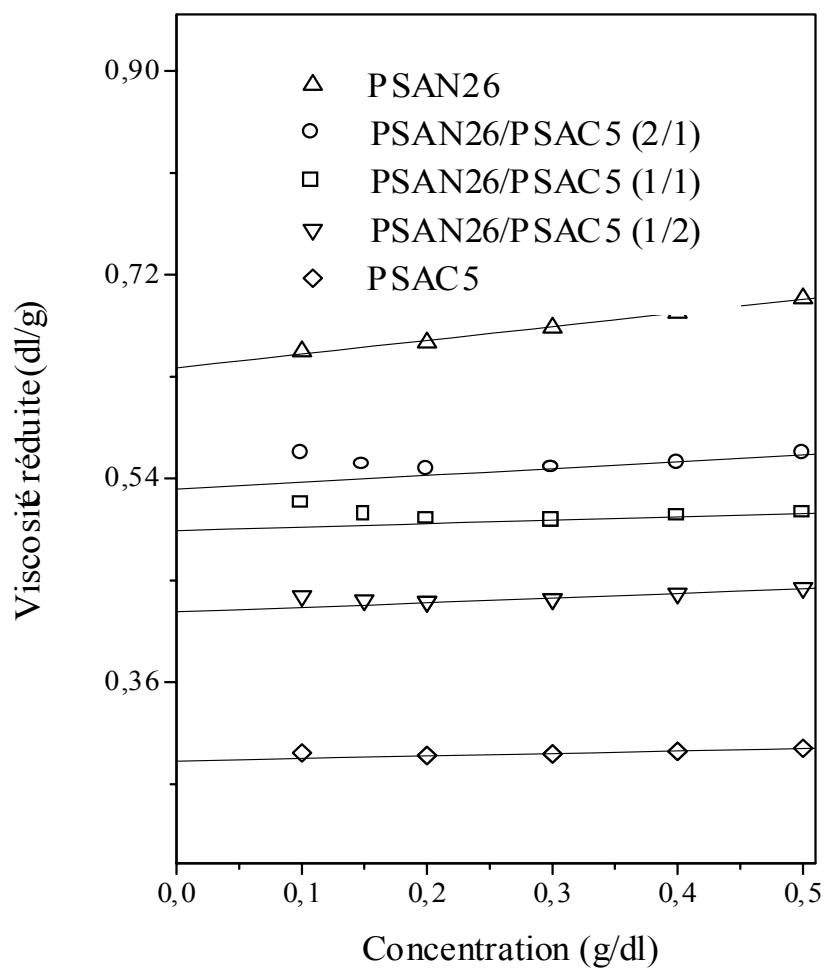


Figure 17 : Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans la DMF à 25°C.

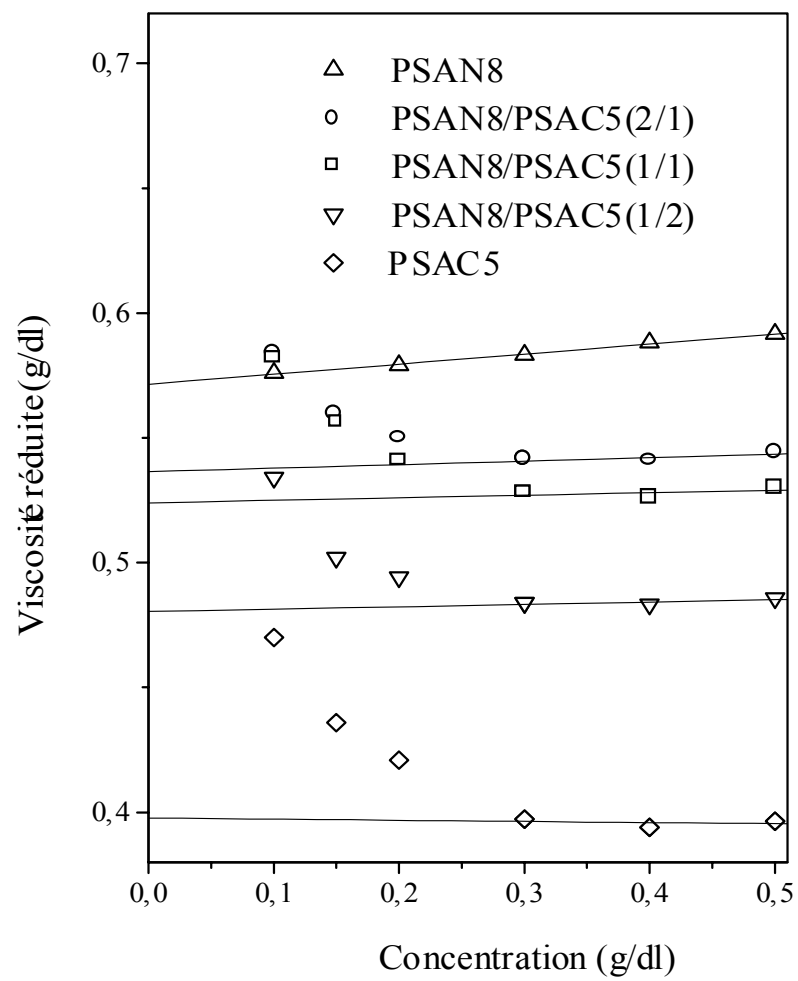


Figure 18 : Tracés viscosimétriques du système PSAN8/PSAC5 dans le dioxane à 25°C.

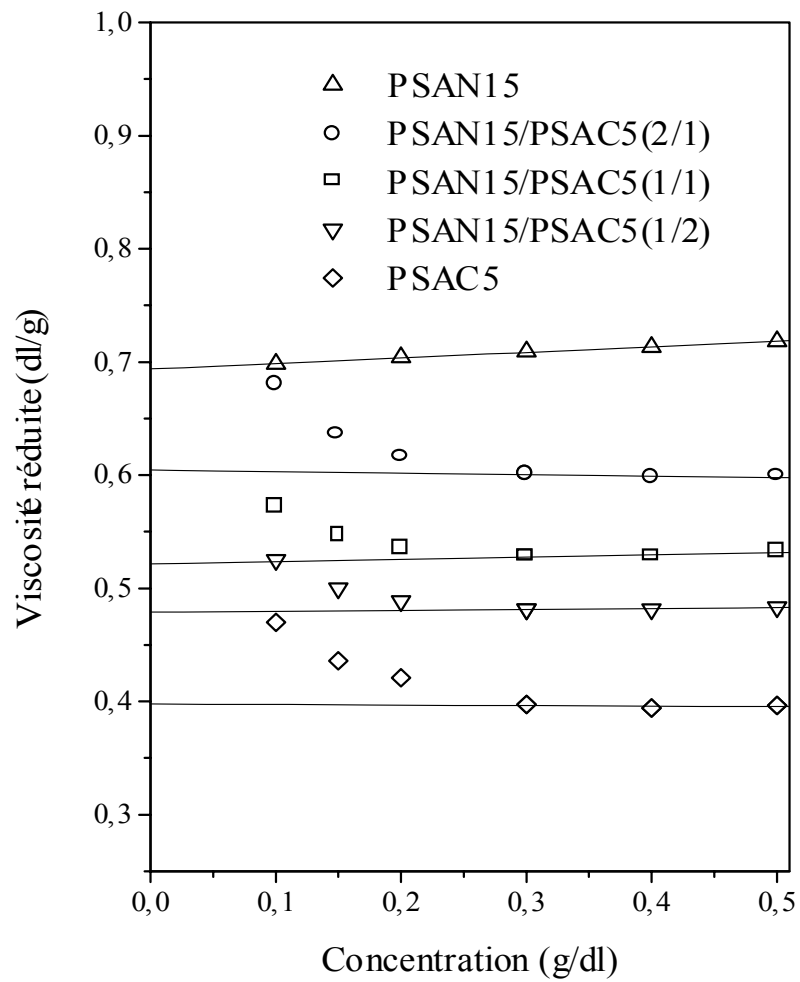


Figure 19 : Tracés viscosimétriques du système PSAN15/PSAC5 dans le Dioxane à 25°C.

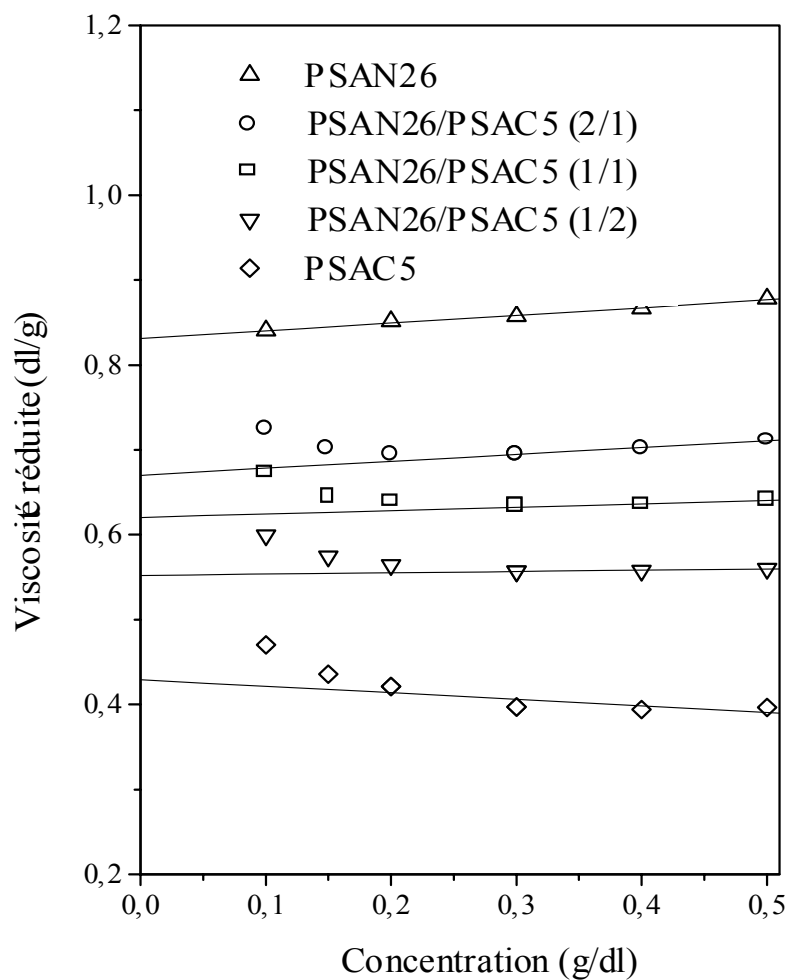


Figure 20 : Tracés viscosimétriques du système PSAN26/PSAC5 dans le Dioxane à 25°C.

II.2 Aspect quantitatif

Le tableau VIII englobe les paramètres viscosimétriques caractéristiques des systèmes ternaires dans les trois solvants utilisés à 25°C.

Ces valeurs ont été déterminées par considération des droites obtenues dans le domaine des solutions diluées. En se basant sur l'équation (12), l'extrapolation de ces droites à dilution infinie donne les valeurs de viscosités de mélange correspondantes. Les valeurs de concentrations critiques observées dans ces courbes sont regroupées dans le tableau IX.

Approche de Krigbaum - Wall ^[55]:

L'approche de Krigbaum - Wall, basée sur l'équation (12), est la base de toute autre théorie développée dans le but d'étudier l'homogénéité d'un système considéré :

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = [\eta]_m + b_m C_m \quad (12)$$

Le paramètre b_m déterminé expérimentalement traduit les interactions globales présentes entre les deux polymères mélangés, exprimé par :

$$b_m^{\text{exp}} = W_2^2 b_{22} + W_3^2 b_{33} + 2W_2 W_3 b_{23}^{\text{exp}} \quad (15)$$

b_{23}^{exp} : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux polymères considérés

W_i : Fraction en poids du polymère i dans le mélange

b_{ii} : Paramètre d'interaction viscosimétrique polymère-solvant

Par considération, uniquement, des interactions de type polymère - polymère susceptibles de se développer, le paramètre d'interaction viscosimétrique théorique est donné comme suit :

$$b_{23}^{\text{théo}} = (b_{22} \cdot b_{33})^{1/2} \quad (16)$$

Tableau VIII. Caractéristiques viscosimétriques des systèmes PSAN/PSAC5 dans les différents solvants.

Système	$[\eta]$ (dl/g)	b_m (dl/g) ²	K_m
Dans la butanone			
PSAN8/PSAC5(2/1)	0,267	0,053	0,743
PSAN8/PSAC5(1/2)	0,242	0,044	0,751
PSAN15/PSAC5(2/1)	0,318	0,019	0,188
PSAN15/PSAC5(1/1)	0,287	0,063	0,765
PSAN15/PSAC5(1/2)	0,274	0,023	0,306
PSAN26/PSAC5(2/1)	0,426	0,059	0,325
PSAN26/PSAC5(1/1)	0,380	0,052	0,360
PSAN26/PSAC5(1/2)	0,329	0,029	0,268
Dans la DMF			
PSAN8/PSAC5(2/1)	0,352	0,022	0,178
PSAN8/PSAC5(1/1)	0,360	0,014	0,108
PSAN8/PSAC5(1/2)	0,336	0,006	0,053
PSAN15/PSAC5(2/1)	0,383	0,062	0,423
PSAN15/PSAC5(1/1)	0,421	0,003	0,017
PSAN15/PSAC5(1/2)	0,326	0,040	0,376
PSAN26/PSAC5(2/1)	0,531	0,06	0,213
PSAN26/PSAC5(1/1)	0,494	0,03	0,123
PSAN26/PSAC5(1/2)	0,418	0,05	0,286
Dans le dioxane			
PSAN8/PSAC5(2/1)	0,529	0,03	0,107
PSAN8/PSAC5(1/1)	0,510	0,04	0,154
PSAN8/PSAC5(1/2)	0,473	0,02	0,089
PSAN15/PSAC5(2/1)	0,589	0,02	0,058
PSAN15/PSAC5(1/1)	0,521	0,02	0,074
PSAN15/PSAC5(1/2)	0,479	0,008	0,035
PSAN26/PSAC5(2/1)	0,670	0,08	0,178
PSAN26/PSAC5(1/1)	0,620	0,04	0,104
PSAN26/PSAC5(1/2)	0,552	0,02	0,066

Tableau IX. Concentrations critiques (C^{**}) des systèmes PSAN/PSAC5 présentant des déviations positives aux faibles concentrations.

Mélange	Butanone	DMF	Dioxane
SAN8/PSAC5(2/1)	---	0,15 ($\eta_{red}=0,356$)	0,29 ($\eta_{red}=0,537$)
SAN8/PSAC5(1/1)	---	0,214 ($\eta_{red}=0,363$)	0,303 ($\eta_{red}=0,522$)
SAN8/PSAC5(1/2)	---	0,216 ($\eta_{red}=0,337$)	0,289 ($\eta_{red}=0,480$)
SAN15/PSAC5(2/1)	0,172 ($\eta_{red}=0,322$)	0,23 ($\eta_{red}=0,395$)	0,29 ($\eta_{red}=0,594$)
SAN15/PSAC5(1/1)	---	0,208 ($\eta_{red}=0,421$)	0,217 ($\eta_{red}=0,526$)
SAN15/PSAC5(1/2)	0,20475 ($\eta_{red}=0,279$)	0,240 ($\eta_{red}=0,336$)	0,216 ($\eta_{red}=0,480$)
SAN26/PSAC5(2/1)	---	0,224 ($\eta_{red}=0,544$)	0,217 ($\eta_{red}=0,688$)
SAN26/PSAC5(1/1)	0,15 ($\eta_{red}=0,389$)	0,218 ($\eta_{red}=0,500$)	0,218 ($\eta_{red}=0,629$)
SAN26/PSAC5(1/2)	---	0,225 ($\eta_{red}=0,429$)	0,217 ($\eta_{red}=0,555$)

(---) : droites sur tout le domaine de concentration considéré.

Selon cette approche, proposée par Krigbaum-Wall, le mélange de deux polymères est dit compatible lorsque la différence $\Delta b_{23} = b_{23}^{\text{exp}} - b_{23}^{\text{théo}}$ est positive.

Il est donc incompatible dans le cas contraire.

Les paramètres expérimentaux et théoriques et les valeurs Δb_{23} déterminés par cette approche sont regroupés dans le tableau X. L'effet de la composition des mélanges sur ces paramètres interactionnels, utilisant la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants, est illustré sur la figure 21. Cependant, par application de cette approche, et à partir de la figure 21, nous constatons que les systèmes:

- PSAN8/PSAC5 (1/2), PSAN15/PSAC5 (1/1) dans la butanone.
- PSAN15/PSAC5 (1/2) et (2/1), PSAN26/PSAC5 (1/2) dans la DMF.
- PSAN8/PSAC5 (1/1), PSAN26/PSAC5(2/1) dans le dioxane comme solvant.

sont à la limite de la compatibilité puisqu'ils présentent des valeurs de Δb_{23} positives voisines de zéro. Les autres systèmes, par contre, apparaissent incompatibles par application de cette première approche.

Approche de K.K.Chee^[58]:

Nous nous sommes proposés de vérifier la validité de ces résultats en appliquant une deuxième approche. Celle de K.K.Chee, basée sur l'évaluation de ΔB différence entre les paramètres d'interaction qui se détermine selon l'expression suivante:

$$\Delta B = \frac{b_m - \bar{b}}{2 W_2 W_3} \quad (17)$$

Avec:
$$\bar{b} = W_2 b_{22} + W_3 b_{33} \quad (18)$$

b_m est déterminé, expérimentalement, à partir de la courbe qui représente la variation de $\eta = f(c)$.

Tableau X. Résultats obtenus par application de l'approche de Krigbaum - Wall^[55] à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants.

Théorie	Système considéré	$b_{23}^{\text{exp}} \text{ (dl/g)}^2$	$b_{23}^{\text{the}} \text{ (dl/g)}^2$	$\Delta b_{23} \text{ (dl/g)}^2$	Observation
Dans la butanone	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,0312	0,0407	-0,0096 < 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,0583	0,0407	0,0176 > 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	-0,0674	0,0458	-0,1132 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,0635	0,0458	0,0177 > 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,0055	0,0458	-0,0403 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,0197	0,0465	-0,0268 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,0400	0,0465	-0,0065 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,0183	0,0465	-0,0282 < 0	incompatible
	Dans la DMF	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,0130	0,0261	-0,0131 < 0
PSAN8/PSAC5 (1/1)		0,0015	0,0261	-0,0246 < 0	incompatible
PSAN8/PSAC5 (1/2)		-0,0163	0,0261	-0,0424 < 0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (2/1)		0,0780	0,0351	0,0429 > 0	compatible
PSAN15/PSAC5 (1/1)		-0,0320	0,0351	-0,0671 < 0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (1/2)		0,0540	0,0351	0,0189 > 0	compatible
PSAN26/PSAC5 (2/1)		0,0094	0,0514	-0,0420 < 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/1)		-0,0110	0,0514	-0,0624 < 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/2)		0,0606	0,0514	0,0092 > 0	compatible
Dans le dioxane	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,0218	0,0310	-0,0092 < 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/1)	0,048	0,0310	0,0170 > 0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,011	0,0310	-0,02 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	-0,01	0,0343	-0,0443 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,0035	0,0343	-0,0308 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	-0,0183	0,0343	-0,0526 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,0861	0,0467	0,0394 > 0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,0225	0,0467	-0,0242 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	-0,0017	0,0467	-0,0485 < 0	incompatible

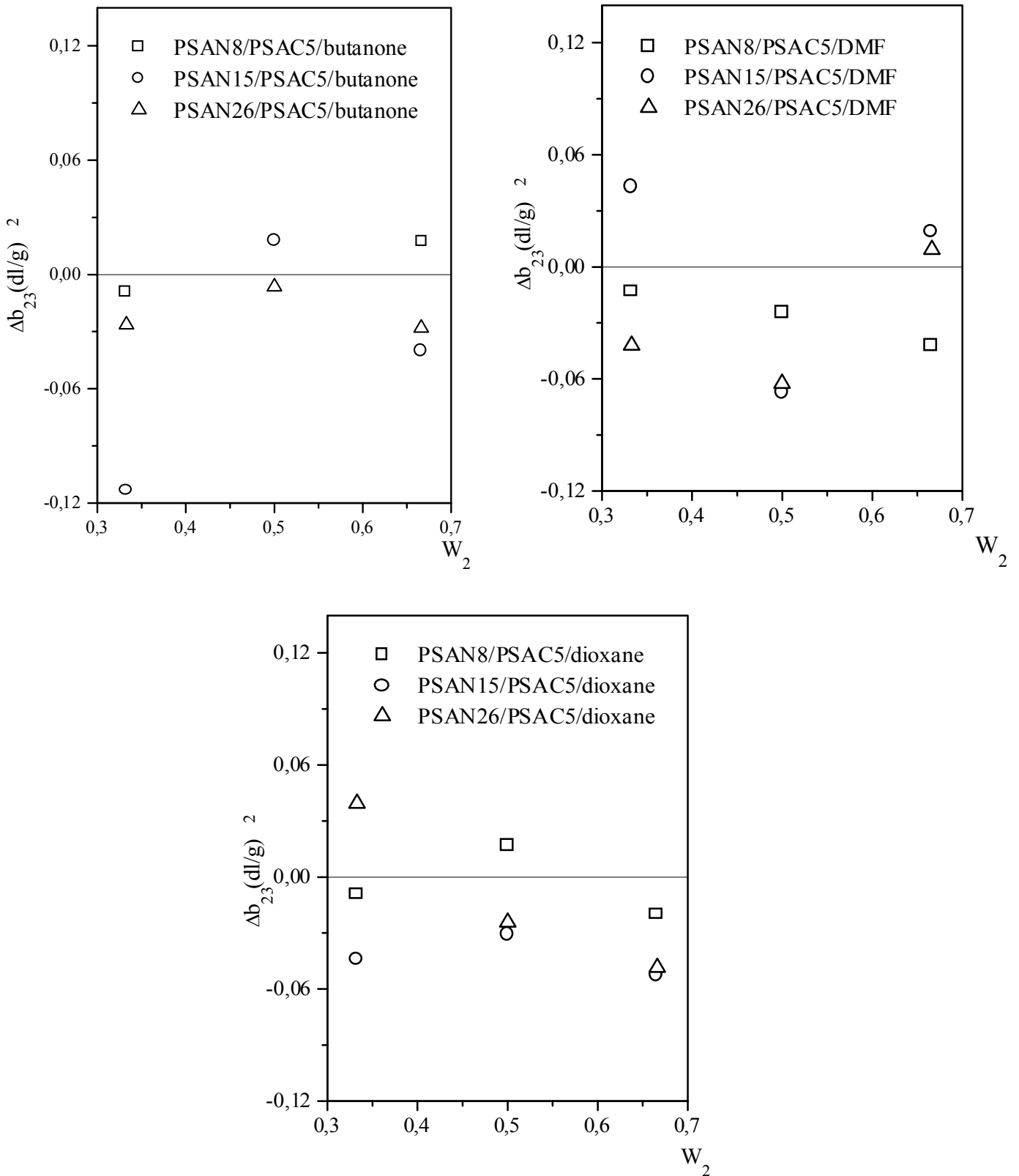


Figure 21: Variation du paramètre Δb_{23} calculé par l'approche de Krigbaum - Wall en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C.

Selon K.K.Chee, un $\Delta B \geq 0$ signifie la compatibilité des deux polymères considérés.

Les prédictions théoriques obtenues par application de cette approche dans les trois solvants choisis sont regroupées dans le tableau XI. La figure 22 résume les résultats obtenus. A partir de cette figure, nous déduisons que les mélanges:

- PSAN8/PSAC5 (1/2), PSAN15/PSAC5 (1/1) dans la butanone.
- PSAN15/PSAC5 (1/2) et (2/1) dans la DMF.
- PSAN8/PSAC5 (1/1) et PSAN26/PSAC5 (2/1) dans le dioxane.

sont compatibles.

Les interactions susceptibles de se développer dans ces mélanges apparaissent très faibles, puisque les valeurs de ΔB sont assez proches de zéro.

Approche de Cragg - Bigelow^[56]:

Selon Cragg - Bigelow, les valeurs des constantes de Huggins peuvent être également une source d'informations sur les interactions possibles de se développer dans les systèmes ternaires. Cette approche proposée par Cragg - Bigelow est basée sur l'équation (19) suivante:

$$\Delta k_m = k_{m,exp} - k_{m,cal} \quad (19)$$

Avec:

$k_{m,exp}$ est la constante de Huggins déterminée, dans le cas d'un mélange de polymères, à partir des valeurs de b_m en se basant sur l'équation 12.

$k_{m,cal}$ est la valeur théorique en absence d'interactions thermodynamiques, donnée par l'équation suivante:

$$k_{m,cal} = (k_1 [\eta]_1^2 w_1^2 + k_2 [\eta]_2^2 w_2^2 + 2\sqrt{k_1 k_2} [\eta]_1 [\eta]_2 w_1 w_2) / ([\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2)^2 \quad (20)$$

Où: (k_1, k_2) , (w_1, w_2) représentent les constantes de Huggins, les fractions pondérales correspondant aux deux polymères 1 et 2 respectivement.

Tableau XI. Résultats obtenus par application de l'approche de K.K.Chee^[58] à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants.

Théorie	Système considéré	b_m (dl/g) ²	\bar{b} (dl/g) ²	ΔB (dl/g) ²	Observation
Dans la butanone	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,053	0,062	-0,02 < 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,044	0,041	0,007 > 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,019	0,077	-0,130 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,063	0,0625	0,001 > 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,023	0,048	-0,057 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,059	0,079	-0,045 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,052	0,064	-0,024 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,029	0,049	-0,046 < 0	incompatible
	Dans la DMF	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,022	0,0282	-0,013 < 0
PSAN8/PSAC5 (1/1)		0,014	0,027	-0,026 < 0	incompatible
PSAN8/PSAC5 (1/2)		0,006	0,025	-0,043 < 0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (2/1)		0,062	0,045	0,038 > 0	compatible
PSAN15/PSAC5 (1/1)		0,004	0,039	-0,072 < 0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (1/2)		0,04	0,033	0,015 > 0	compatible
PSAN26/PSAC5 (2/1)		0,06	0,0873	-0,062 < 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/1)		0,03	0,0709	-0,082 < 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/2)		0,05	0,0546	-0,010 < 0	incompatible
Dans le dioxane	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,030	0,035	-0,011 < 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/1)	0,04	0,032	0,016 > 0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,02	0,029	-0,020 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,02	0,041	-0,047 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,02	0,037	-0,033 < 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,008	0,032	-0,054 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,081	0,069	0,027 > 0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,04	0,058	-0,036 < 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,02	0,046	-0,059 < 0	incompatible

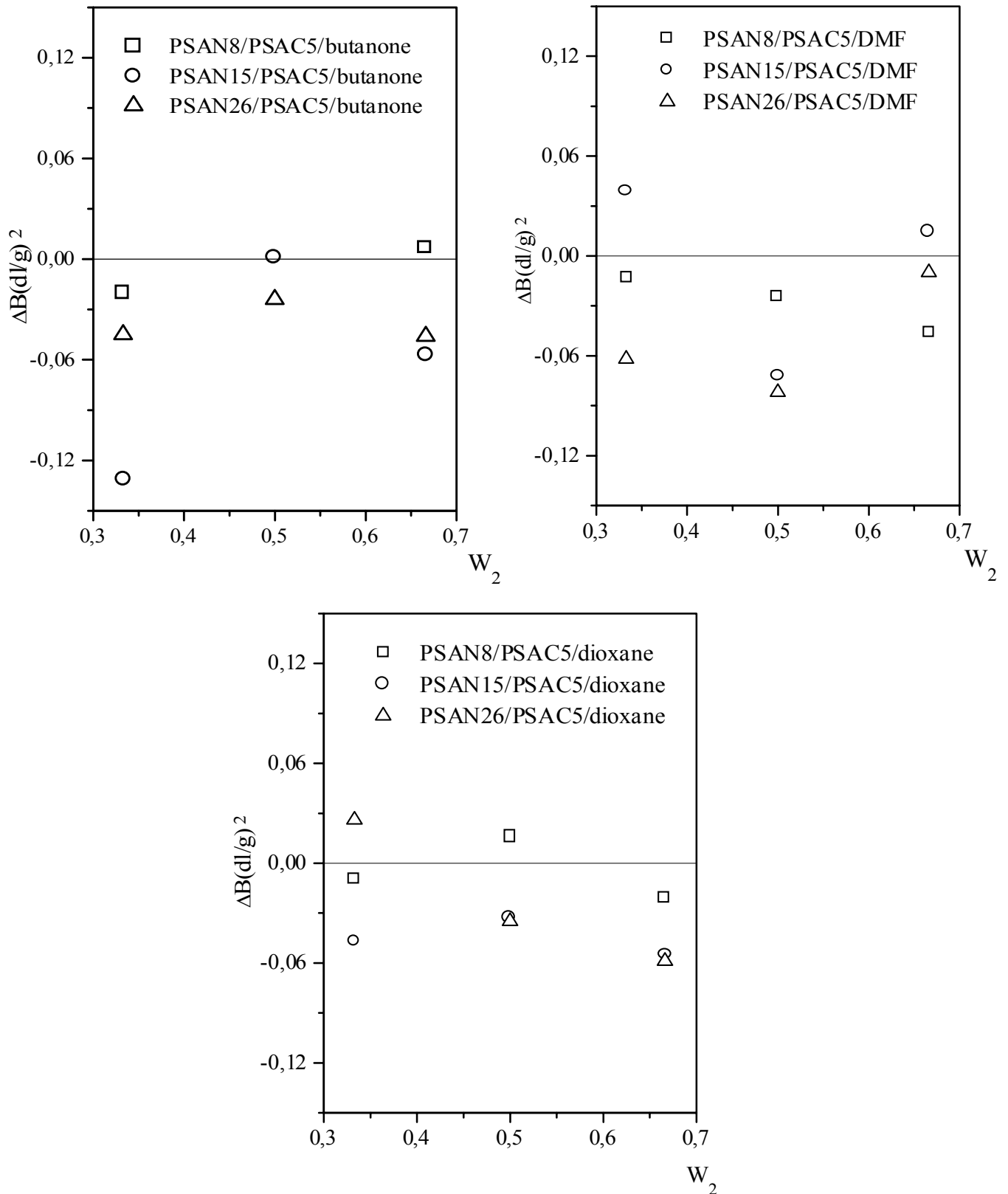


Figure 22: Variation du paramètre ΔB calculé par l'approche de K.K.Chee en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C

Selon Gragg-Bigelow:

- Si $\Delta k_m = 0$, cela implique qu'il n'y a que les interactions hydrodynamiques dans le système considéré.
- Les valeurs de Δk_m non nulles signifient que certaines interactions spécifiques existent dans le système étudié. Pour des valeurs négatives, on déduit l'existence de forces répulsives entre les différents segments, alors que les valeurs positives peuvent être attribuées aux forces attractives entre les deux constituants.

Les valeurs numériques correspondant aux paramètres $k_{m,exp}$ et $K_{m,cal}$ sont regroupées dans le tableau XII. La figure 23 illustre la variation du paramètre Δk_m en fonction de la fraction pondérale du PSAC5 dans les mélanges ternaires élaborés dans les trois solvants utilisés. Cette figure montre clairement que:

- Les mélanges: PSAN8/PSAC5 (1/2) et (2/1); PSAN15/PSAC5 (1/1) dans la butanone sont compatibles. Il en est de même pour les mélanges PSAN15/PSAC5 (2/1) et (1/2) dans la DMF.
- Les systèmes PSAN8/PSAC5 (1/1); PSAN26/PSAC5 (2/1) dans le dioxane et PSAN26/PSAC5 (1/2) dans la DMF sont à la limite de la compatibilité, puisque les paramètres Δk_m correspondant à ces mélanges tendent vers zéro.

Vu le fait que les résultats obtenus, par application de ces trois approches ne soient pas analogues, deux autres théories, préalablement citées, ont été également appliquées.

Approche de Catsiff - Hewett^[57]:

Dans cette approche, Catsiff et Hewett suggèrent une autre expression pour la description d'un comportement idéal de mélange de polymères basée sur les équations suivantes:

$$b_m^{id} = b_{22}w_2^2 + b_{33}w_3^2 + 2 * \frac{b_{22} + b_{33}}{2} * w_2 w_3 \quad (21)$$

Donc par considération des valeurs de b_m déterminées expérimentalement à partir de l'équation (12), le mélange considéré sera dit compatible si: $\Delta b_m = b_m^{exp} - b_m^{id} > 0$. Dans le cas contraire, le mélange est incompatible.

Tableau XII. Résultats obtenus par application de l'approche de Cragg - Bigelow^[56] à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants.

Théorie	Système considéré	$K_{m,exp}$	$K_{m,the}$	Δk_m	Observation
Dans la butanone	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,743	0,533	0,210 >0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,751	0,396	0,355 >0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,188	0,536	-0,348 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,765	0,472	0,293 >0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,306	0,404	-0,098 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,325	0,470	-0,145 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,360	0,425	-0,065 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,268	0,376	-0,108 <0	incompatible
	Dans la DMF	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,178	0,187	-0,009 <0
PSAN8/PSAC5 (1/1)		0,108	0,201	-0,093 <0	incompatible
PSAN8/PSAC5 (1/2)		0,053	0,2178	-0,165 <0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (2/1)		0,423	0,2176	0,205 >0	compatible
PSAN15/PSAC5 (1/1)		0,017	0,225	-0,208 <0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (1/2)		0,376	0,234	0,142 >0	compatible
PSAN26/PSAC5 (2/1)		0,213	0,288	-0,076 <0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/1)		0,123	0,284	-0,161 <0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/2)		0,286	0,279	0,007 >0	compatible
Dans le dioxane	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,107	0,132	-0,026 <0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/1)	0,154	0,138	0,016 >0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,089	0,145	-0,056 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,058	0,114	-0,056 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,074	0,122	-0,048 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,035	0,132	-0,097 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,178	0,137	0,040 >0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,104	0,141	-0,037 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,066	0,146	-0,080 <0	incompatible

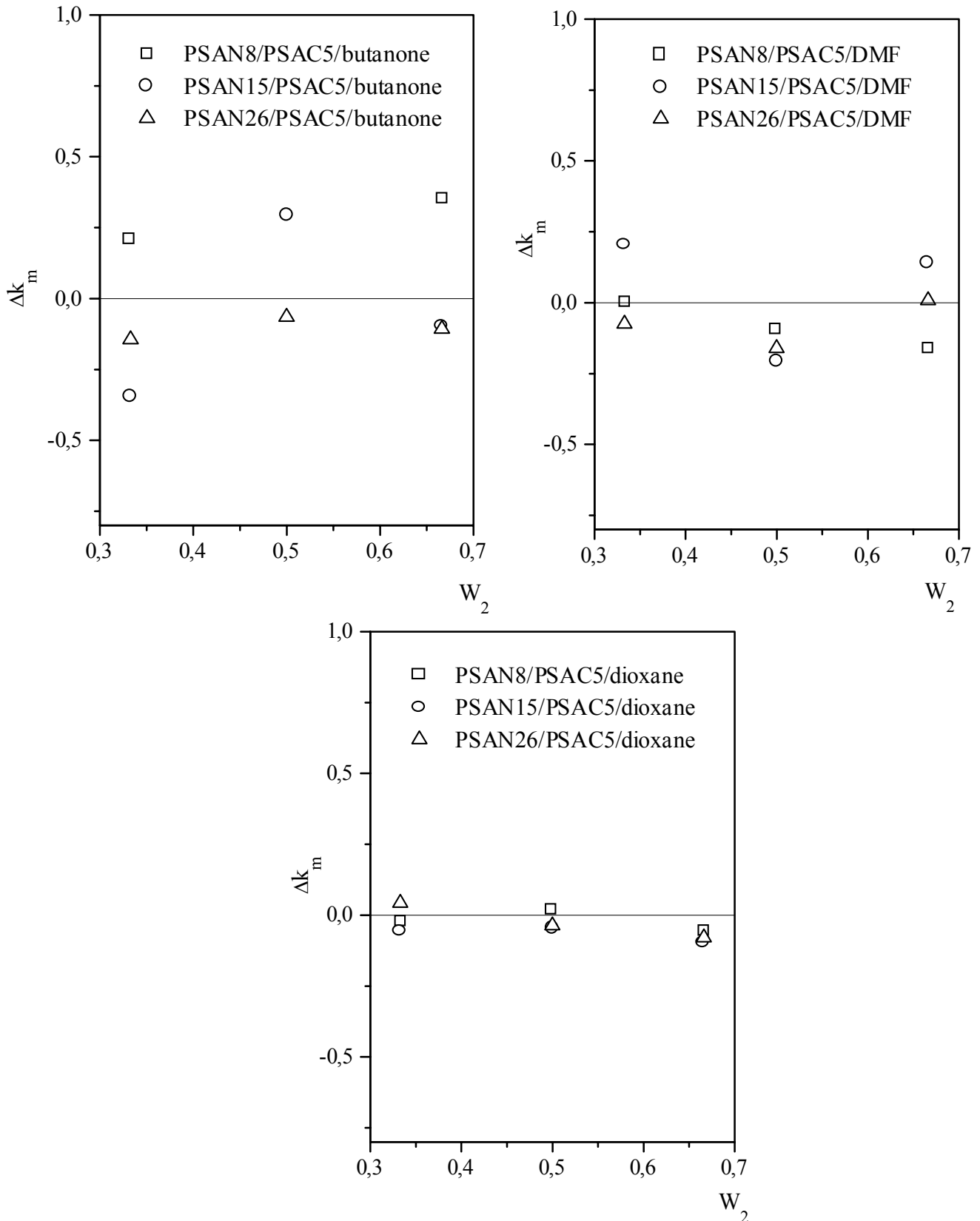


Figure 23: Variation du paramètre ΔK_m calculé par l'approche de Cragg - Bigelow en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C

Le tableau XIII englobe les différents paramètres déterminés par application de l'approche de Catsiff - Hewett. La figure 24 résume les différentes constatations par application de cette approche dans les trois solvants choisis. A partir de cette figure, nous déduisons que les systèmes :

➤ PSAN8/PSAC5 (1/2) et PSAN15/PSAC5 (1/1), dans la butanone, sont à la limite de la compatibilité. Cette même conclusion reste valable pour les systèmes : PSAN15/PSAC5 (1/2) et (2/1) dans la DMF, PSAN26/PSAC5(2/1) et PSAN8/PSAC5(1/1) dans le dioxane.

Les interactions présentes dans ces différents systèmes sont assez faibles. Ceci peut être lié à l'effet du solvant sur les interactions polymère - polymère susceptibles de se développer.

Approche de Compos^[59] :

Deux critères sont proposés par campos, dans le but de prédire la compatibilité de mélange de polymères en solution.

Le premier critère proposé est basé sur le calcul d'un paramètre d'interaction idéal donné par l'expression suivante :

$$b_m^{(id)} = b_{22} w_2^2 + b_{33} w_3^2 \quad (22)$$

Le système est compatible si $\Delta b'_m = b_m^{exp} - b_m^{(id)} > 0$. Avec b_m^{exp} est le paramètre d'interaction global déterminé à partir de la courbe qui représente de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, en se basant sur l'équation 12.

Le deuxième critère est basé sur la comparaison entre les valeurs de viscosité intrinsèque théorique et expérimentale, tel que :

$$[\eta]_m^{id} = [\eta]_2 w_2 + [\eta]_3 w_3 \quad (23)$$

Pour des valeurs de $\Delta[\eta]$ négatives, le système considéré est compatible. Avec : $\Delta[\eta] = [\eta]_{exp} - [\eta]_{id}$.

Le tableau XIV englobe les différents paramètres calculés par cette théorie. A partir de ce tableau, il est clair que ces deux principes présentent dans certains cas des contradictions dans l'établissement de la compatibilité ou de l'incompatibilité du système considéré.

Tableau XIII. Résultats obtenus par application de l'approche de Catsiff - Hewett^[57] à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants.

Théorie	Système considéré	b_m (dl/g) ²	b_m^{id} (dl/g) ²	Δb_m (dl/g) ²	Observation
Dans la butanone	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,053	0,062	-0,009 <0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,044	0,041	0,003 >0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,019	0,077	-0,058 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,063	0,0625	0,0005 >0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,023	0,048	-0,025 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,059	0,079	-0,02 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,052	0,064	-0,012 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,029	0,049	-0,02 <0	incompatible
	Dans la DMF	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,022	0,0282	-0,006 <0
PSAN8/PSAC5 (1/1)		0,014	0,0266	-0,013 <0	incompatible
PSAN8/PSAC5 (1/2)		0,006	0,025	-0,018 <0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (2/1)		0,062	0,0449	0,017 >0	compatible
PSAN15/PSAC5 (1/1)		0,004	0,0391	-0,036 <0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (1/2)		0,04	0,0334	0,007 >0	compatible
PSAN26/PSAC5 (2/1)		0,06	0,0873	-0,027 <0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/1)		0,03	0,071	-0,041 <0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/2)		0,05	0,0546	-0,005 <0	incompatible
Dans le dioxane	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,03	0,034	-0,004 <0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/1)	0,04	0,032	0,008 >0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,02	0,029	-0,009 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	0,02	0,04	-0,02 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,02	0,037	-0,017 <0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,008	0,032	-0,024 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,081	0,068	0,012 >0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,04	0,058	-0,018 <0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,02	0,046	-0,026 <0	incompatible

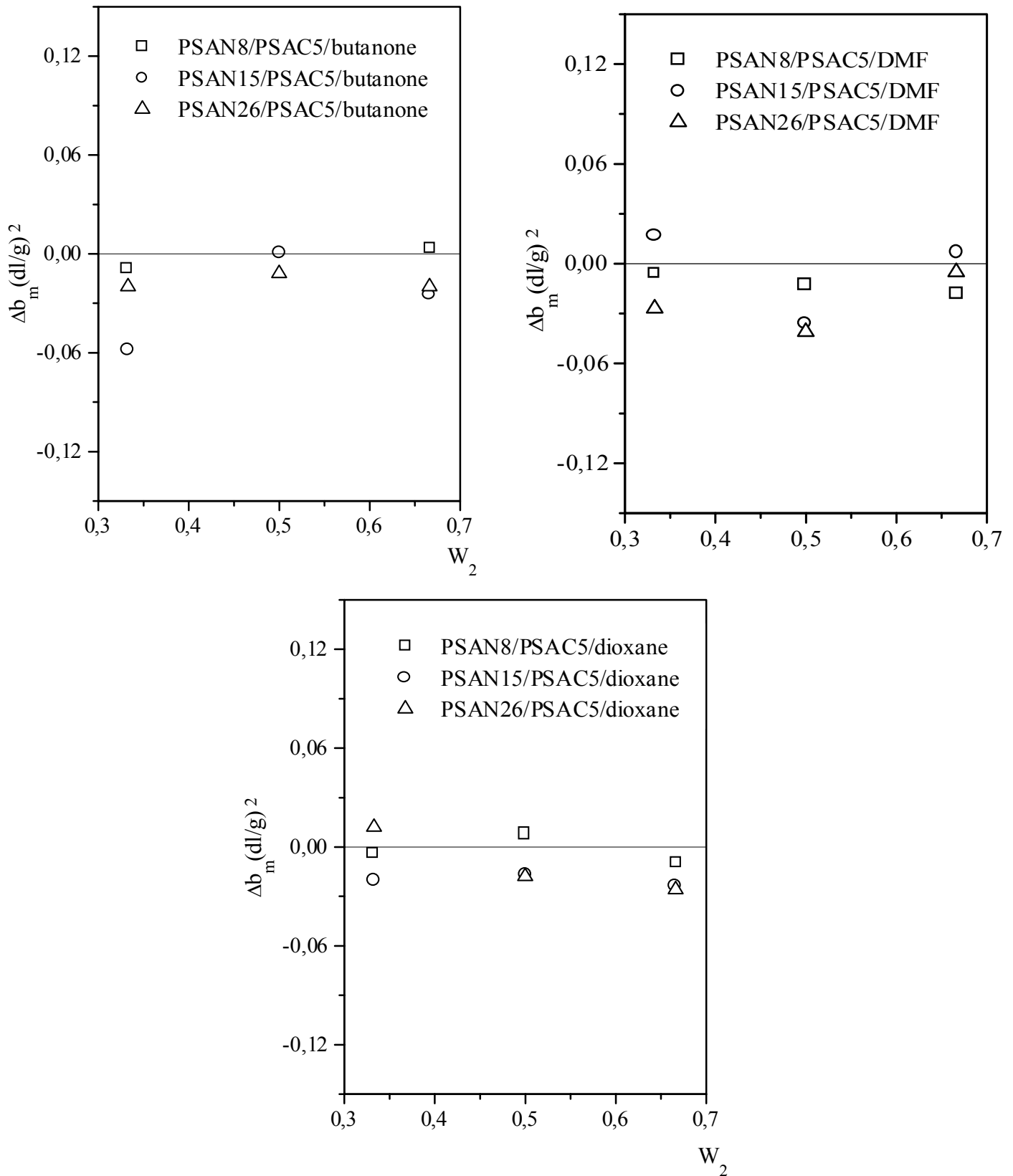


Figure 24: Variation du paramètre Δb_m calculé par l'approche de Catsiff - Hewett en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5 à 25°C

Tableau XIV. Résultats obtenus par application de l'approche de Compos^[59] et collaborateurs à 25°C, dans la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants.

Théorie	Système considéré	Δb_m	Observation	$\Delta[\eta]_m$	observation
Dans la butanone	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,014 > 0	compatible	-0,061 < 0	compatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,026 > 0	compatible	-0,06 < 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	-0,03 < 0	incompatible	-0,042 < 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,032 > 0	compatible	-0,052 < 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	0,0025 > 0	compatible	-0,044 < 0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,009 > 0	compatible	0,038 > 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,02 > 0	compatible	0,020 > 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	0,008 > 0	compatible	-0,004 < 0	compatible
	dans la DMF	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,0058 > 0	compatible	-0,0334 < 0
PSAN8/PSAC5 (1/1)		0,0008 > 0	compatible	-0,0015 < 0	compatible
PSAN8/PSAC5 (1/2)		-0,0072 < 0	incompatible	-0,0016 < 0	compatible
PSAN15/PSAC5 (2/1)		0,0346 > 0	compatible	-0,0617 < 0	compatible
PSAN15/PSAC5 (1/1)		-0,0165 < 0	incompatible	0,0150 > 0	incompatible
PSAN15/PSAC5 (1/2)		0,0240 > 0	compatible	-0,0413 < 0	compatible
PSAN26/PSAC5 (2/1)		0,0042 > 0	compatible	0,0089 > 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/1)		-0,0055 < 0	incompatible	0,030 > 0	incompatible
PSAN26/PSAC5 (1/2)		0,0269 > 0	compatible	0,0121 > 0	incompatible
Dans le dioxane	PSAN8/PSAC5 (2/1)	0,0095 > 0	compatible	0,0203 > 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/1)	0,0240 > 0	compatible	0,0325 > 0	incompatible
	PSAN8/PSAC5 (1/2)	0,0049 > 0	compatible	0,0267 > 0	incompatible
	PSAN15/PSAC5 (2/1)	-0,0045 < 0	incompatible	-0,0011 < 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/1)	0,018 > 0	compatible	-0,0175 < 0	compatible
	PSAN15/PSAC5 (1/2)	-0,0081 < 0	incompatible	-0,0079 < 0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (2/1)	0,0369 > 0	compatible	-0,0121 < 0	compatible
	PSAN26/PSAC5 (1/1)	0,0113 > 0	compatible	0,0125 > 0	incompatible
	PSAN26/PSAC5 (1/2)	-0,0008 < 0	incompatible	0,0191 > 0	incompatible

II.3. Discussion des résultats

Toutes ces théories appliquées présentent certains critères pour étudier la compatibilité de deux polymères en solution. Elles supposent une variation linéaire des viscosités réduites correspondant à ces mélanges en fonction des concentrations et vérifient ainsi l'équation (12).

Mais, comme il a été clairement démontré, le passage d'une approche théorique en une autre ne donne pas toujours la même conclusion sur la compatibilité ou la non-compatibilité des systèmes polymériques considérés. Donc ces prédictions théoriques ne sont pas, forcément, satisfaisantes en les comparant aux résultats expérimentaux et ne doivent pas être prises comme l'unique base pour estimer la nature du système polymérique considéré. Cela a été confirmé à travers plusieurs études par application de la viscosimétrie dans le domaine macromoléculaire.

Cependant, il s'est avéré que plusieurs effets délimitent l'efficacité des différents critères constituant les principes de ces théories, car :

Les interactions au sein des chaînes polymériques dans un système ternaire impliquent des changements dans les volumes hydrodynamiques effectifs des segments polymériques. Ceci influe sur la valeur de b_{ij} et justifie la raison pour laquelle b_{11} et b_{22} correspondant aux systèmes binaires ne doivent pas être utilisés pour déterminer b_{ij} des systèmes ternaires. Ces paramètres b_{ij} proviennent des interactions polymère - polymère à concentrations finies, incluent, donc, les effets hydrodynamiques et les effets thermodynamiques qui comprennent les attractions intermoléculaires et/ou les répulsions. Ceci a été négligé dans les approches de Krigbaum - Wall, Catsiff - Hewett et K.K.Chee.

Ces mêmes insuffisances ont été relevées dans d'autres approches comme celle de Zhu^[75] et celle de Sun^[76]. D'ailleurs, nombreux sont les systèmes pour lesquels les résultats expérimentaux diffèrent des prédictions théoriques par application de ces deux approches. A titre d'exemple, citons le cas du système à base du polychlorure de vinyle et du poly(méthacrylate de méthyle) (PVC/PMMA) qui présente un $\Delta B < 0$ selon l'approche proposée par Zhu ce qui contredit sa nature compatible.

D'autre part, l'application des critères de Compos conduit à des contradictions au sein d'un même système, comme le montre clairement le tableau

XIV. Donc on ne peut pas se baser sur cette approche pour trancher entre la compatibilité ou la non - compatibilité des différents mélanges élaborés.

D'autant plus, ces approches théoriques ne prennent pas en considération les déviations susceptibles d'avoir lieu lors de l'étude de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration d'un mélange de polymères.

Par ailleurs, il a été montré^[71,72] que lorsque les constituants de deux polymères atteignent le point pour lequel la distance entre les molécules dispersées dans une solution diluée est de l'ordre de leurs diamètres, les chaînes polymériques vont subir de fortes attractions mutuelles, ou répulsions, selon la compatibilité des deux polymères:

- Dans le cas de polymères compatibles, les attractions mutuelles vont conduire à une augmentation de leur volume hydrodynamique effectif, et donc une déviation positive sera observée dans la présentation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.
- En revanche, les interactions répulsives vont diminuer les dimensions moyennes des chaînes polymériques induisant, ainsi, des déviations négatives dans les courbes viscosimétriques, ce qui est un signe d'incompatibilité.

Dans le cas des systèmes ternaires, ce changement de pente observé par Dondos a été utilisé comme critère pour l'étude qualitative de la compatibilité des paires polymériques élaborées:

Pour un mélange de polymères incompatibles, les chaînes macromoléculaires en solution préfèrent se replier sur elles-mêmes conduisant à une diminution de la pente au voisinage de la concentration critique C^{**} . Un résultat similaire a été confirmé par Zhu^[75] lors de l'étude du système PS/PMMA dans le benzène.

En contre partie, la présence d'attractions mutuelles dans les polymères compatibles conduit à une augmentation de la pente au voisinage du même point critique C^{**} . Zhu^[75] avait utilisé ce résultat lors de l'étude du système (polychlorure de vinyle/polycaprolactone) (PVC/PCL) connu par sa nature compatible, vu la possibilité de développement d'interactions entre les groupements carbonyles du PCL avec l'Hydrogène en position α des groupements Cl existants dans le PVC. En effet, l'étude viscosimétrique de ce système a révélé l'existence de déviation

positive aux faibles concentrations. Ceci confirme la possibilité d'utilisation du critère, proposé par Dondos, dans la prédiction de la miscibilité de polymères.

En ce qui concerne notre étude, un tel comportement a été observé dans le cas des mélanges PSAN15/PSAC5(2/1), PSAN15/PSAC5(1/2), PSAN26/PSAC5(1/1) en utilisant la butanone, et avec tous les systèmes ternaires élaborés dans la DMF et le dioxane comme solvants.

Le système PSAN8/PSAC5 (1/1), utilisant la butanone comme solvant, présente une augmentation continue de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Un tel comportement peut être expliqué par la prédominance des contacts hétérogènes (segments du polymère i - segment du polymère j) sur les contacts homogènes (segments polymériques de même type). Donc les chaînes polymériques en solution tendront à se dilater pour augmenter la surface disponible aux contacts hétérogènes, expliquant ainsi la déviation positive obtenue. Mais aucun complexe, traduisant la force de ces interactions dans ce mélange, n'a été observé au cours de la dilution. Ceci peut être lié aux interactions (polymère - butanone) susceptibles d'exister dans les systèmes binaires. A titre d'exemple, il a été reporté^[77] que le copolymère (styrène -co- acide itaconique) mélangé avec du poly (styrène-co-4-vinylpyridine) forme une solution transparente dans le THF, alors qu'il s'agit d'un gel dans le chloroforme. Cela a été expliqué par le fait que le THF détruit les interactions (polymère - polymère) au profit de développement d'interactions (polymère - solvant).

Conclusion

A travers cette étude viscosimétrique, nous déduisons que le comportement des chaînes polymériques en solution est affecté par la composition molaire du copolymère considéré et par la nature du solvant utilisé.

De plus, l'homogénéité d'un mélange donné dépend, considérablement, des interactions susceptibles de se développer entre les polymères considérés et le solvant choisi. Cependant, parmi les trois solvants utilisés, le meilleur sera de considérer les résultats obtenus dans la butanone, puisqu'il est le solvant qui

présente le moins d'interactions avec les deux copolymères à l'état pur. Ceci ne signifie pas que tous les résultats trouvés reflètent la réalité homogène ou hétérogène du matériau élaboré. Puisque l'idéal est de réaliser une telle étude dans un solvant qui ne présente pas de fortes interactions avec les deux polymères mélangés.

On ne peut pas se baser, dans l'examen de la nature des systèmes polymériques élaborés, uniquement, sur les approches théoriques quantitatives préalablement citées, vu leur insuffisance devant certains systèmes polymériques. L'approche de Dondos, ne peut être considérée qu'en présence de déviations, positive ou négative, dans les courbes réalisées, mais reste inapplicable dans le cas d'une variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

Ainsi en considérant ces différents points, et en se basant sur:

- La théorie de Cragg - Bigelow, puisqu'elle est la seule approche, parmi celles appliquées, qui prend en considération les interactions hydrodynamiques et thermodynamiques possibles de se développer dans les systèmes ternaires.
- L'approche de Dondos, en présence de déviations dans les courbes représentatives de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

On peut juger que :

- Les mélanges PSAN26/PSAC5 (1/2) et (2/1) sont incompatibles.
- Les mélanges PSAN8/PSAC5 dans les trois rapports, PSAN15/PSAC5 en toute proportion considérée et PSAN26/PSAC5 (1/1) sont compatibles.

La viscosimétrie nous a permis d'avoir un aperçu sur la compatibilité ou la non compatibilité des mélanges élaborés mais ne nous a pas permis de trancher catégoriquement sur la nature des mélanges obtenus au cours de cette étude. Les interactions spécifiques susceptibles de se développer dans ces mélanges PSAN/PSAC5 seront analysées par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

L'élucidation progressive de l'effet des interactions spécifiques sur la miscibilité de mélanges de polymères a été l'un des facteurs les plus favorables au développement des applications de systèmes binaires de polymères au cours des dernières années.

Ces interactions peuvent être classées en deux catégories :

- Celles liées aux effets répulsifs, engendrées par interactions intra- chaînes entre les unités comonomériques appartenant à une même chaîne copolymérique.
- Celles qui concernent les interactions intermoléculaires, résultant d'un transfert de protons ou de liaisons hydrogène entre les groupements antagonistes existants dans les chaînes polymériques.

Le développement de telles interactions peut être mis en évidence par plusieurs techniques, particulièrement, la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) ^[78-86].

Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats obtenus par application de cette technique sur les constituants copolymères isolés et dans les systèmes binaires (PSAN/PSAC) élaborés.

La miscibilité de mélanges de polymères sera traduite qualitativement par l'apparition de nouvelles bandes et/ou le déplacement, l'élargissement ou le rétrécissement des bandes initialement présentes dans les spectres correspondant aux deux constituants purs. D'autre part, la technique de déconvolution des bandes, utilisant le logiciel GRAMS 386, sera considérée comme guide pratique pour confirmer quantitativement la présence de telles interactions, notamment de type liaison hydrogène, possibles de se développer dans les mélanges élaborés.

I. Caractérisation des polymères

Les bandes caractéristiques communes entre les copolymères synthétisés peuvent être également détectées dans le polystyrène^[87]. Celles-ci apparaissent dans les régions suivantes :

- (3080-3020) cm^{-1} : Une forte vibration d'élongation ν_e (=CH) aromatiques.
- (2940 -2840) cm^{-1} : Bandes relatives aux élongations des (C-H) symétriques et asymétriques des méthylènes -CH₂- et des groupements méthynes.
- (1600-1450) cm^{-1} : Bandes liées aux vibrations des groupements C=C.
- 700 et 760 cm^{-1} : Deux bandes caractéristiques de la déformation hors du plan des groupements (=CH) aromatiques mono-substitués .

I.A. Caractérisation des PSAN

La comparaison entre le spectre du polystyrène et ceux des trois PSAN synthétisés met en évidence une bande à 2236 cm^{-1} . Cette bande, caractéristique, est attribuée aux élongations des liaisons -CN des groupements Acrylonitrile. Comme exemple, la figure 25 illustre la différence entre le spectre du polystyrène et celui du PSAN26. La figure 26 montre, clairement, que son intensité augmente régulièrement avec le taux d'acrylonitrile dans les copolymères basiques.

Les spectres correspondant aux PSAN synthétisés ont été normalisés par rapport au pic à 698 cm^{-1} , attribué aux cycles styréniques, comme référence. L'absorbance de ce pic est, donc, inversement proportionnelle à la quantité du taux d'acrylonitrile dans les copolymères basiques, vue que la composition en comonomère styrène diminue.

I.B. Caractérisation des PSAC

Comme plusieurs autres polyacides, les PSAC synthétisés s'auto-associent fortement à travers la formation d'acides carboxyliques dimériques. En plus des bandes observées dans le spectre du polystyrène, deux régions doivent être particulièrement prises en considération dans le cas de ces copolymères :

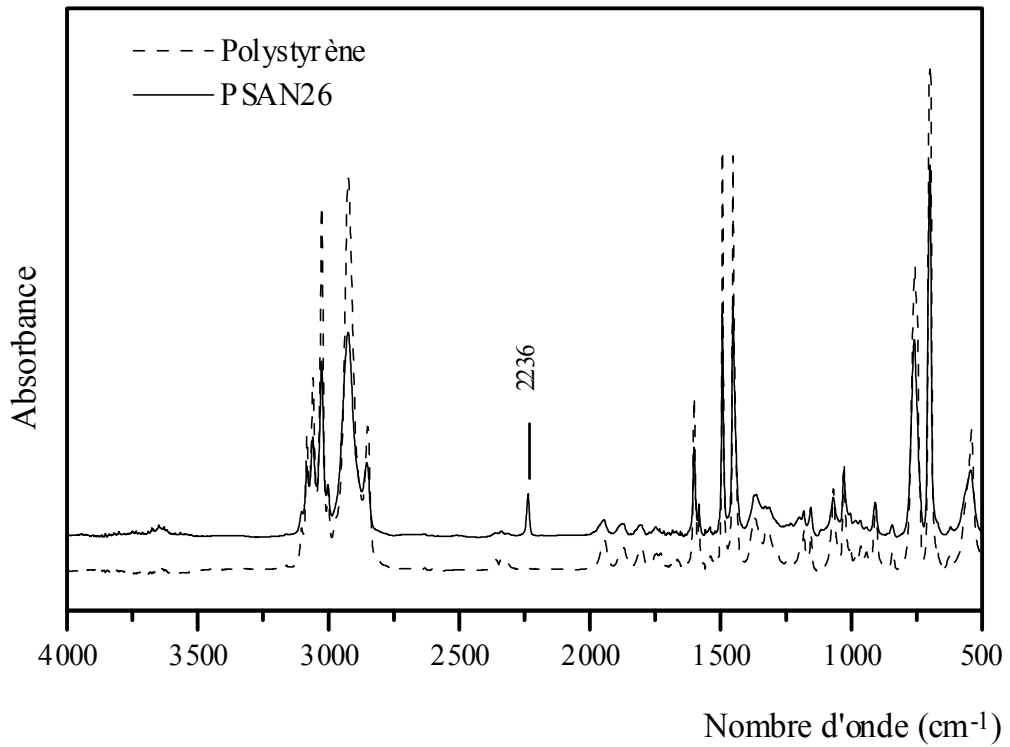


Figure 25: Comparaison entre le spectre du Polystyrène et celui du PSAN26

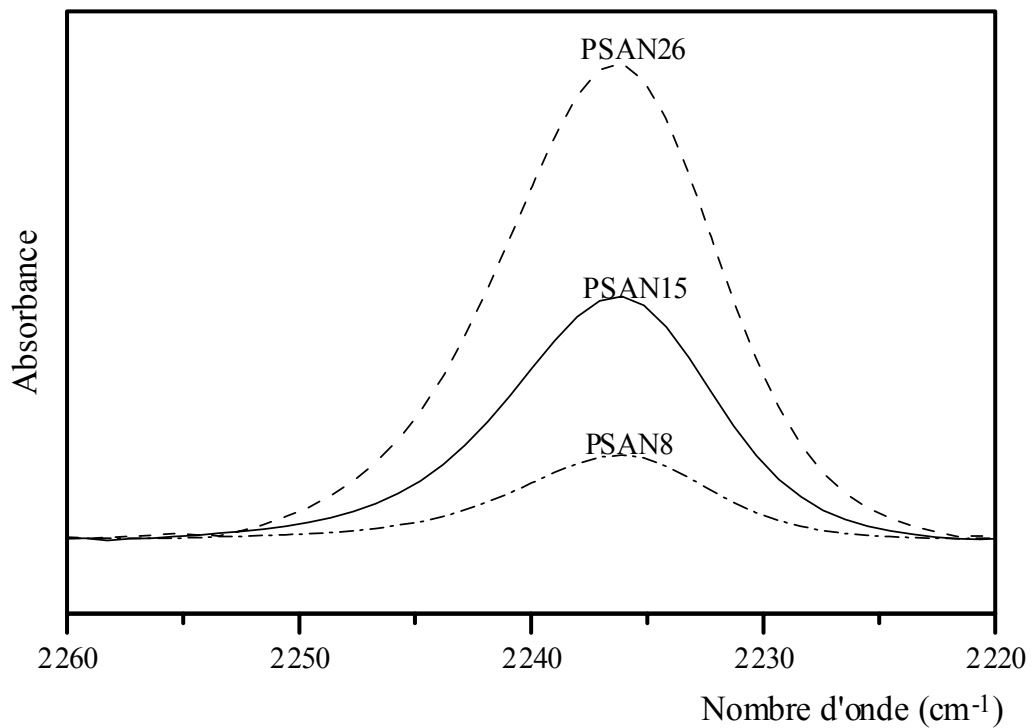


Figure 26: Spectres FTIR des copolymères PSAN dans la région (2260-2220) cm^{-1}

a) Vibrations d'élongation ν_e (O-H)

Illustrée, sur la figure 27, sous forme d'une bande large étalée sur le domaine 3600-2400 cm^{-1} . Son maximum, caractéristique des interactions (acide - acide), est centré autour de 3000 cm^{-1} . Cette bande se trouve superposée aux fortes vibrations d'élongations ν_e (CH).

De plus, une bande satellite due aux harmoniques intensifiées par résonance de Fermi, centrée autour de 2675 cm^{-1} , est observée. (figure 28).

Il est à noter que la bande caractéristique des groupements carboxyliques libres dans cette région, devait apparaître autour de 3530 cm^{-1} [79], est difficile à détecter vu les conditions opératoires adoptés, entre autres citons la manipulation à température ambiante. Cette même bande a été observée dans le cas des polyalcools à 3520 cm^{-1} [88] et a été attribuée aux hydroxyles libres.

Par introduction des unités cinnamiques au sein des chaînes styréniques, des liaisons hydrogène se sont développées entre les unités acides et le nuage électronique du cycle aromatique styrénique, caractérisées par des bandes aux environ de 3430-3440 cm^{-1} [89]. Comme montré sur la figure 29, son intensité augmente régulièrement avec le taux d'acide cinnamique dans les différents copolymères acides.

b) Vibrations d'élongation ν_e (C=O)

Comme il a été déjà établi [90], les vibrations d'élongation de la liaison ν_e (C=O), dans les différents PSAC, sont caractérisées dans le domaine de vibration (1780-1645) cm^{-1} où plusieurs bandes peuvent être facilement identifiées. Le diagramme (2) illustre les différentes associations possibles.

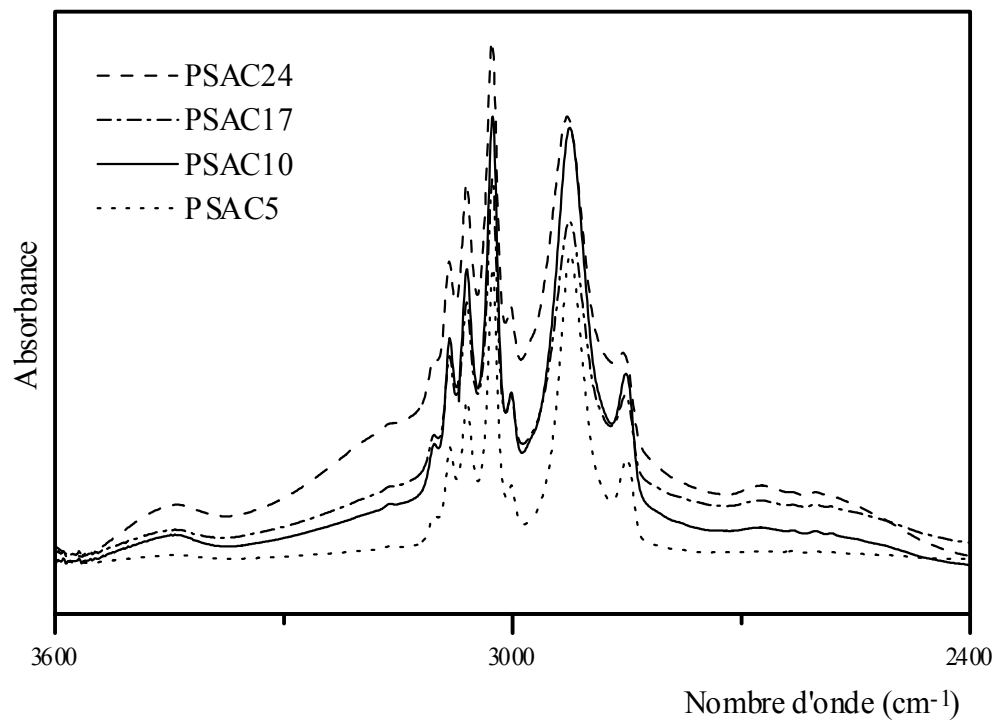


Figure 27: Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (3600-2400) cm⁻¹

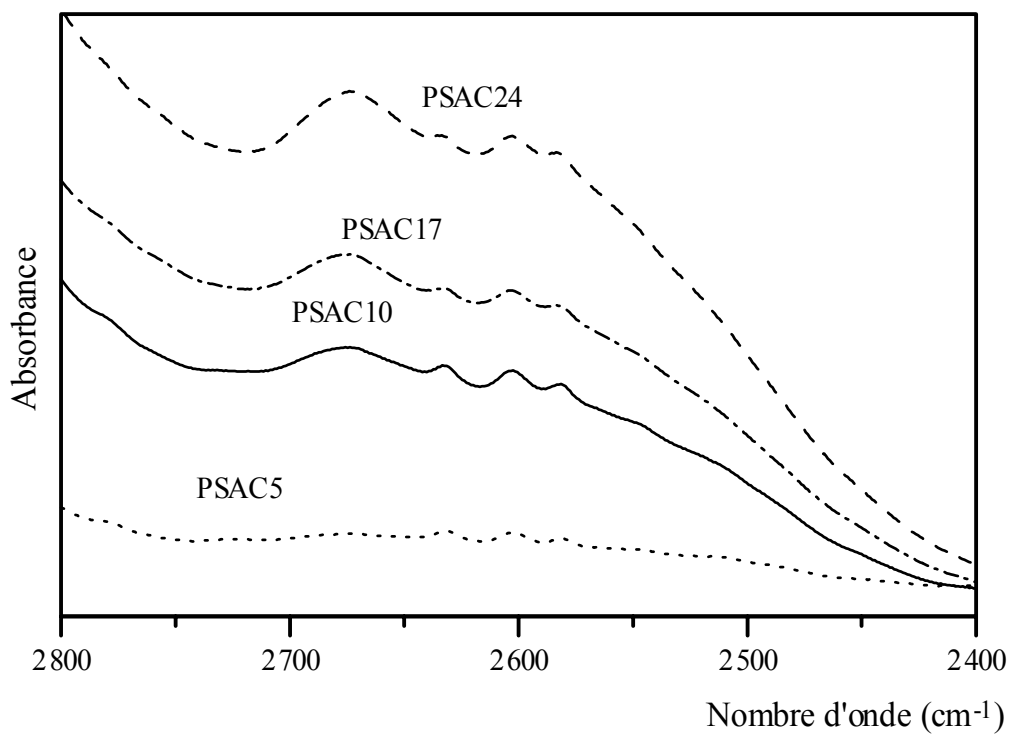


Figure 28: Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (2800-2400)cm⁻¹.

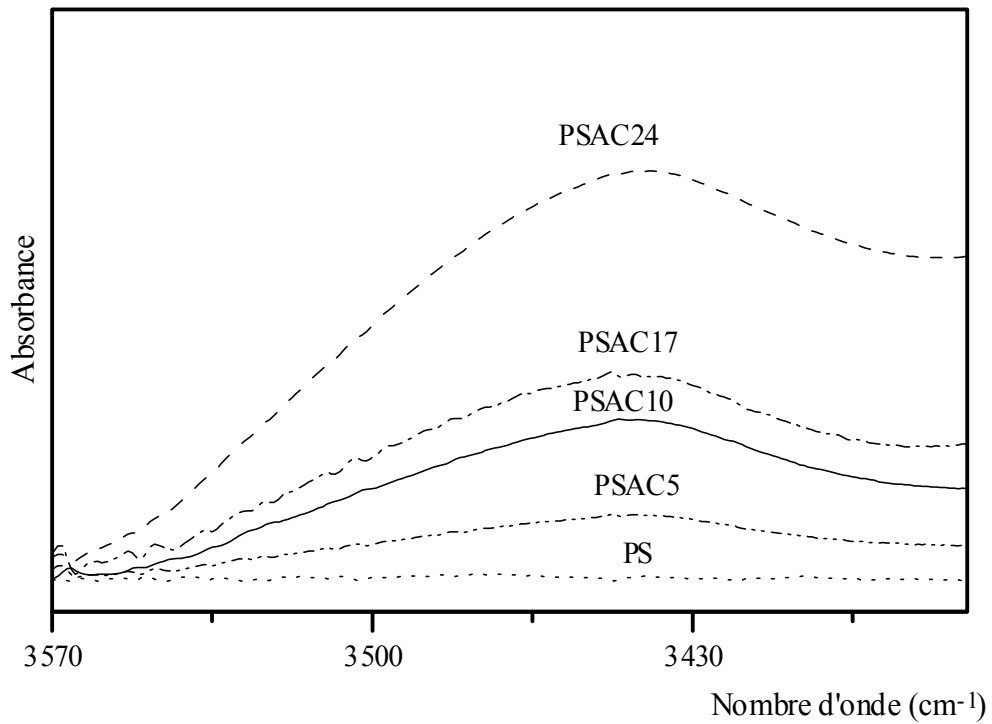


Figure 29: Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (3570-3370)cm⁻¹.

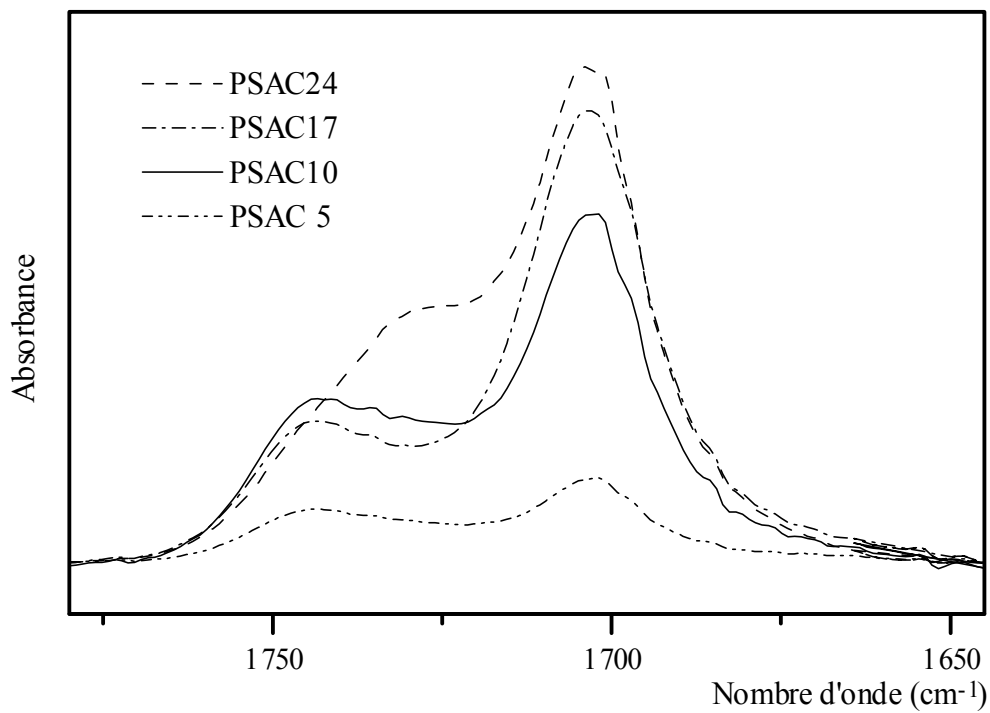


Figure 30: Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (1780-1645)cm⁻¹.

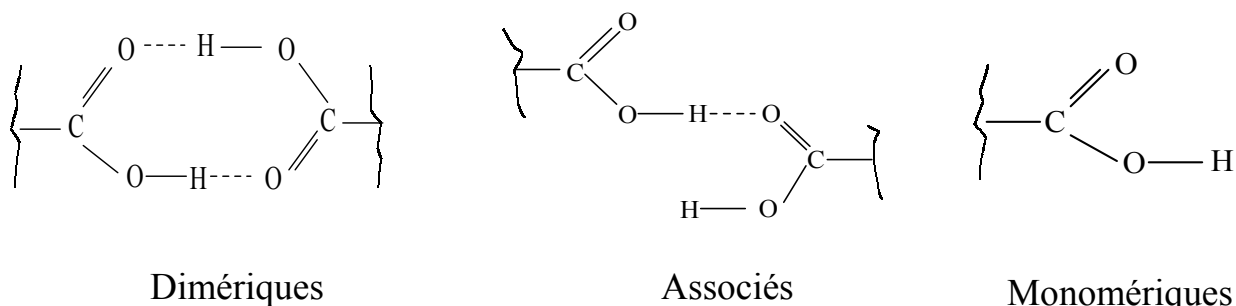


Diagramme II. Types d'associations dans les copolymères PSAC dans la région 1780-1645 cm^{-1} .

Comme montrées sur la figure 30, il existe donc :

- Une bande à 1703 cm^{-1} , caractéristique des groupements carboxyliques dimériques ; souvent favorisée à de hauts pourcentages en acide cinnamique.
- Une deuxième bande bien évidente aux environ de 1750 cm^{-1} , attribuée aux groupements carboxyliques libres. Elle apparaît aux faibles taux en comotifs acides.
- Une bande intermédiaire aux deux premières, non observée qualitativement, facilement identifiée par déconvolution aux alentours de 1727 cm^{-1} , relative aux groupements carboxyliques associés.

La largeur, la surface et la hauteur de ces différentes bandes peuvent être facilement déterminées par la déconvolution de cette région. Ces paramètres dépendent, considérablement, du nombre d'unités acides existant dans les chaînes polymériques. Le tableau XV regroupe les valeurs trouvées. Cependant, il est à remarquer que :

- La surface des dimériques augmente régulièrement avec le taux d'acide cinnamique existant dans les PSAC.
- La bande des monomériques se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde dans le cas du PSAC24. Cet état de fait s'explique^[89] par le développement d'associations entre le nuage électronique des cycles phényles et les groupements carboxyliques existants dans les chaînes polymériques du PSAC24.

L'orientation des liaisons hydrogène susceptibles de se développer entre les différentes unités est affectée par plusieurs paramètres, entre autre citons : la longueur des différents segments et la répartition des groupements acides le long des chaînes polymériques. Ce qui explique les déplacements des bandes observées et les valeurs des surfaces relatives calculées en passant d'un PSAC à un au autre. Bien qu'ils ne soient pas totalement dans un environnement identique, ces surfaces reflètent le nombre de groupements carboxyliques impliqués dans chaque type d'association. Le PSAC17 présente un pourcentage assez faible en associés par rapport aux autres PSAC.

La rupture des associations intra- chaînes entre les unités acides, plus particulièrement les dimériques, sera possible en présence de sites spécifiques susceptibles de former potentiellement des interactions intermoléculaires avec ces groupements carboxyliques. De tels résultats ont été prouvés par Coleman et collaborateurs^[10, 91-93] lors de l'étude de certains mélanges de polymères, puis confirmés dans de nombreux systèmes^[77,94]. Nous allons tenter de les vérifier dans les mélanges PSAN/PSAC.

Tableau XV. Résultats de la déconvolution des copolymères PSAC dans la région 1780-1645 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSAC5	1744,1	20,14	3,08	32,73
	1726,2	16,94	1,50	15,94
	1703,3	20,72	4,83	51,33
PSAC10	1743,1	21,38	10,39	28,21
	1726,3	14,86	4,19	11,38
	1703,5	22,15	22,25	60,41
PSAC17	1743,4	21,258	8,68	21,07
	1727,0	13,256	2,44	5,92
	1703,5	23,085	30,08	73,01
PSAC24	1739,1	22,58	11,83	22,85
	1725,9	16,13	7,317	14,13
	1704,0	24,45	32,62	63,01

II- Interactions possibles dans les systèmes PSAN/PSAC

Des études préalables, menées au sein de notre laboratoire^[90, 95-98], nous ont permis d'avoir un aperçu sur le comportement de plusieurs PSAC à différentes compositions en acide cinnamique. A titre d'exemple^[90], il a été constaté que le mélange du polyméthacrylate d'éthyle (PME) avec le PSAC8 présente un déplacement de la bande initialement centrée autour de 3000cm^{-1} vers les plus grands nombres d'ondes. Cela reflète les dissociations des acides dimériques en faveur d'interactions (acide- ester). Cette observation a été confirmée par l'atténuation de la bande des carbonyles correspondant aux acides dimériques.

L'introduction des unités du méthacrylate du 2-[N, N-diméthylamino]éthyle (MAD), sur ce même polymère (PME), induit le développement d'interactions avec les groupements carbonyles et / ou le doublet libre de l'azote existant dans ces unités. Ces interactions ont été déduites par le déplacement de la bande satellite des PSAC, initialement située à 2675 cm^{-1} , vers les nombres d'ondes les plus faibles. Cela reflète la force des interactions (acide - base) par rapport aux interactions (acide - acide).

Cette même constatation reste valable par introduction des unités de la 4-vinylpyridine sur PME. Ces interactions sont plus intenses avec le PSAC8 qu'avec le PSAC5. Cela semble logique, vu le taux élevé en unités d'acides disponibles aux interactions.

Dans le même axe de travail^[96], la miscibilité des mélanges PSAC avec du poly(méthacrylate d'isobutyl-co-4-vinylpyridine) (IBM4VP) a été établie par développement d'interactions : (acide carboxylique - pyridine), (acide carboxylique - carbonyle de l'ester) plus fortes que les interactions (acide - acide). De même pour les interactions (acide - doublet libre de l'azote) dans les systèmes comportant des PSAC et du poly(méthacrylate d'isobutyl-co-méthacrylate du 2-[N, N-diméthylamino]éthyle) (IBMMAD).

Ces différentes études montrent que le développement d'interactions spécifiques, particulièrement les liaisons hydrogène, peut être aisément démontré dans les mélanges comportant les PSAC comme constituants. En effet, cela est possible par l'examen de :

- L'atténuation de la bande correspondant aux dimériques expliquée par développement d'interactions acide - base plus intenses que les interactions acide - acide.
- Le déplacement de la bande satellite correspondant à ces associations par effet hypsochrome i, e vers les plus faibles nombres d'ondes.

D'un autre coté, plusieurs études de miscibilité des copolymères (styrène -co- acrylonitrile) (PSAN) avec différents homopolymères et copolymères ont été menées au cours des différentes années ^[99-101]. Ainsi, Coleman a reporté ^[10,99] que le polychlorure de vinyle (PVC) n'est miscible ni avec le polystyrène ni avec le polyacrylonitrile, mais forme des systèmes homogènes avec les copolymères poly(styrène -co- acrylonitrile) contenant 11,5 à 26% en unités d'acrylonitrile. Cette miscibilité a été attribuée à deux effets possibles :

- Répulsions intramoléculaires entre les unités comonomériques de types différents dans les chaînes des copolymères PSAN.
- Possibilité de développement d'interactions intermoléculaires entre les constituants chlorés et les cycles aromatiques du styrène.

Comme autre mélange, considérons le cas du système PSAN/polycaprolactone (PCL), où il a été, également, reporté que les groupements C=O du PCL se déplacent vers les plus faibles fréquences lors de ses mélanges avec les PSAN. Cela reflète la possibilité de leurs interactions avec les hydrogènes en position α de l'unité acrylonitrile^[100].

Un autre cas n'est pas à éloigner, concerne les mélanges de type PSAN/polyacide, où on peut envisager la possibilité de développement d'interactions entre les unités acides et l'atome d'azote existant dans les groupements -CN.

Ainsi certaines questions s'imposent dans le but de savoir quels types d'interactions sont en place dans les systèmes PSAN/PSAC ? Est-ce uniquement des forces répulsives entre les unités comonomériques des PSAN ? Ou existe-t-il des associations intermoléculaires entre les différents systèmes ?

Afin de tenter de répondre à ces questions, nous nous sommes particulièrement intéressés aux changements observés dans la région $1780-1645 \text{ cm}^{-1}$. De plus, les domaines $2800-2500 \text{ cm}^{-1}$ et $2260-2220 \text{ cm}^{-1}$ ont été considérés.

II. Caractérisation des mélanges PSAN/PSAC

III.A. Vibration des carbonyles 1780-1645 cm⁻¹

L'examen des spectres FTIR, correspondant aux mélanges polymériques PSAN/PSAC, présente des changements importants dans la région 1780-1645 cm⁻¹. De tels résultats suggèrent une redistribution des modes d'interactions au niveau des groupements carbonyles. Ce comportement peut être directement lié aux compétitions entre les équilibres susceptibles d'exister en présence des groupements antagonistes dans les deux copolymères mélangés et les autoassociations, préalablement présentes, au niveau des groupements acides. Nous allons tenter d'étudier l'effet du taux d'acrylonitrile, ainsi que, le pourcentage en acide cinnamique sur les différentes interactions possibles de se développer dans les mélanges élaborés.

III.A.1. Systèmes PSANX/PSAC5 :

➤ Effet de la composition des mélanges :

Comme illustré sur les figures 31, 32 et 33, le PSAC5 présente une diminution des dimériques et une augmentation de la bande des associés dans les mélanges PSAN/PSAC5. De telles modifications reflètent le développement d'interactions entre les groupements carboxyliques et le doublet libre de l'azote existant dans les groupements -CN.

Dans le but de quantifier ces observations qualitatives, une déconvolution a été appliquée sur cette région en considérant les trois bandes initialement présentes dans le PSAC5 à l'état pur. La forme gaussienne a été choisie comme géométrie pour toutes ces bandes considérées.

Le tableau XVI regroupe les valeurs des hauteurs, largeurs et surfaces trouvées dans le cas de ces systèmes.

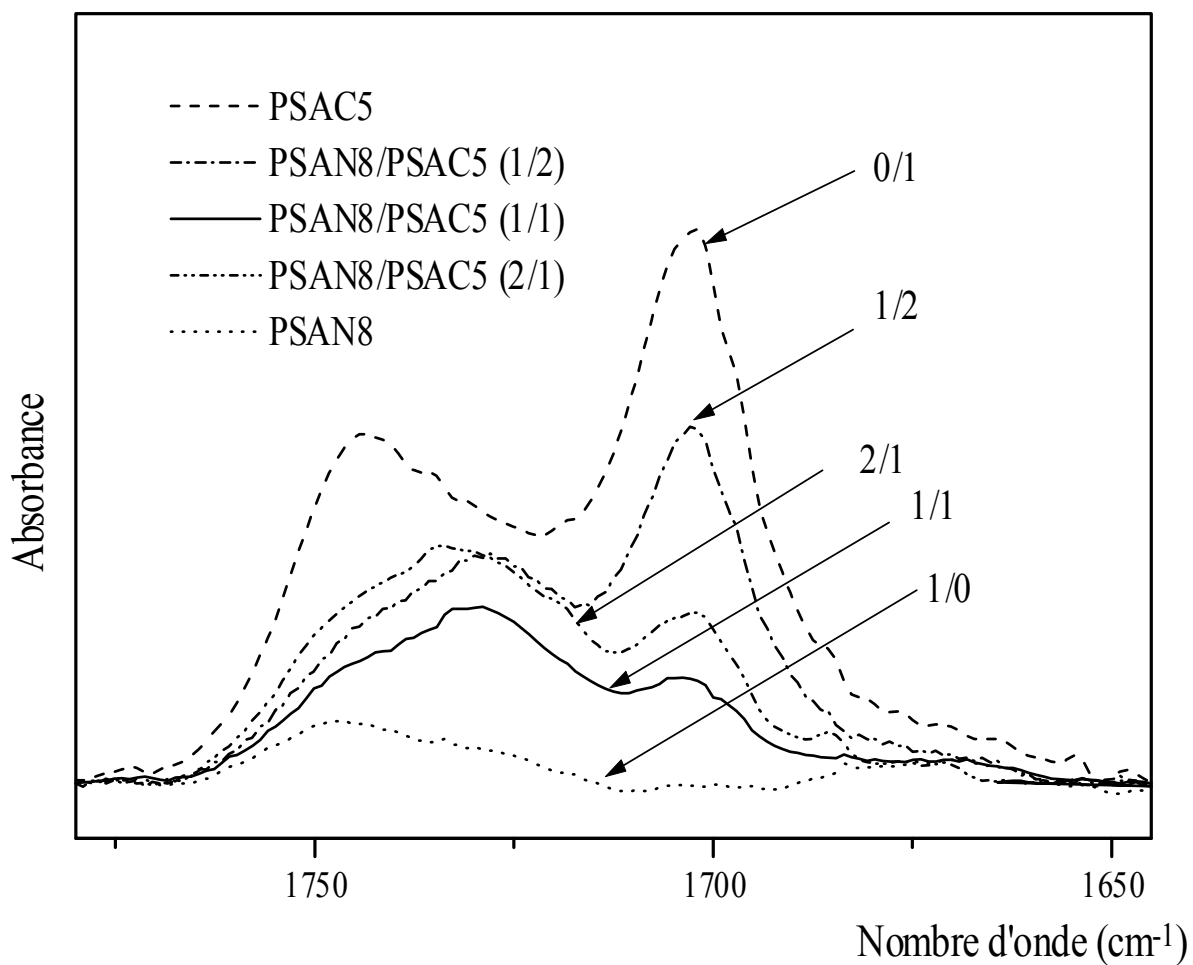


Figure 31: Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

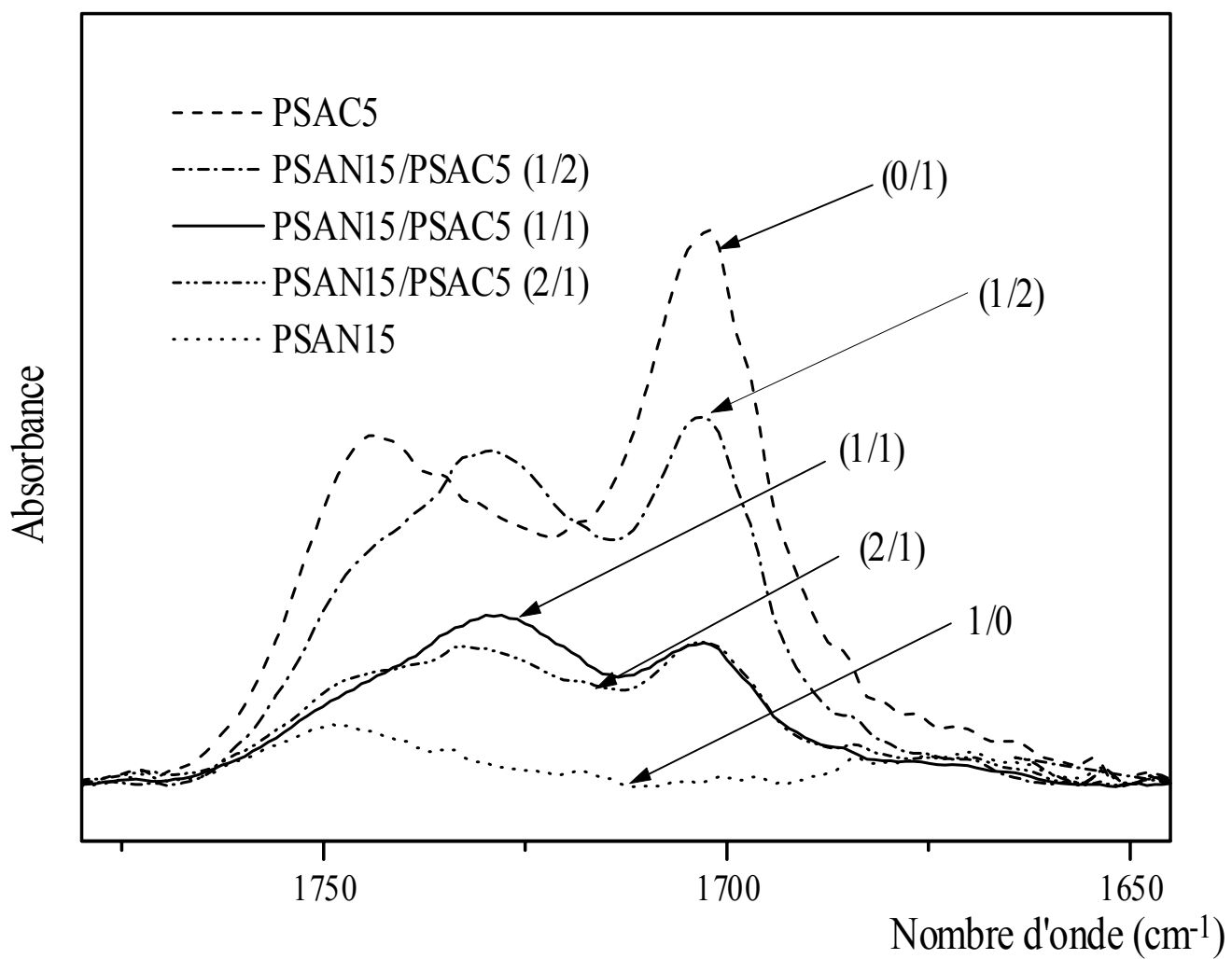


Figure 32: Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

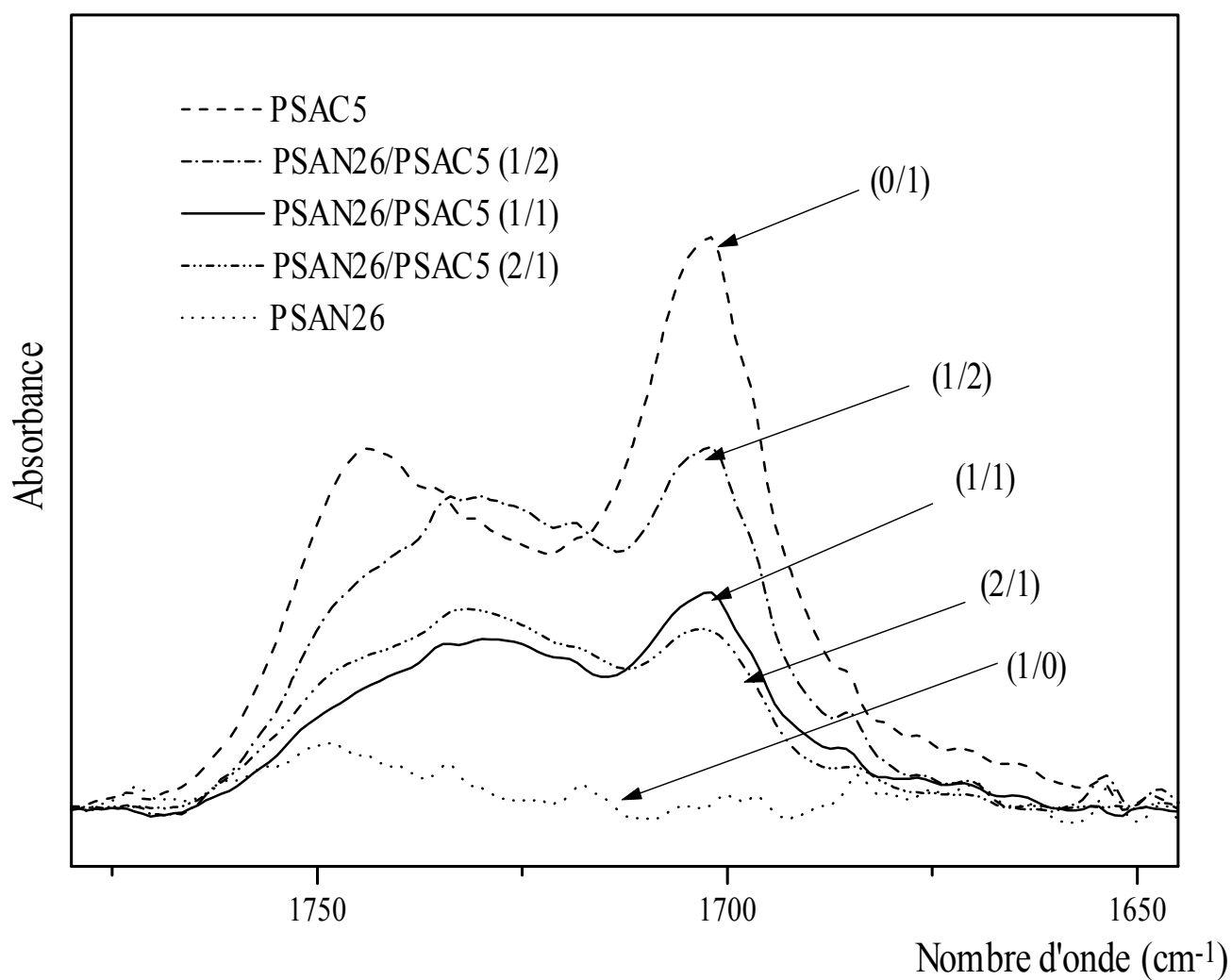


Figure 33: Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm^{-1}

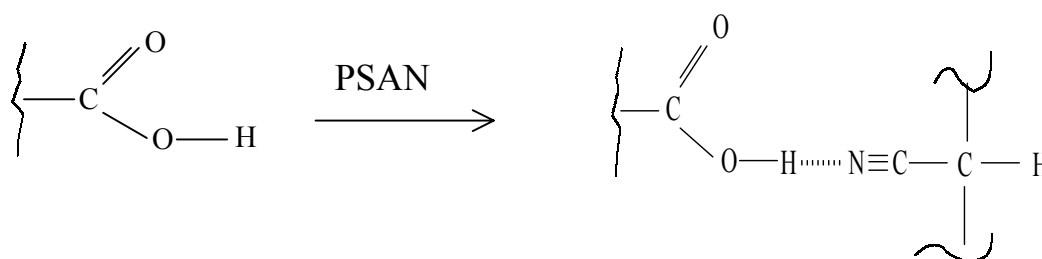
La figure 34 présente la variation des surfaces relatives correspondant aux (a) monomériques, (b) associés et (c) dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSANX/PSAC5.

L'examen du tableau XVI et de la figure 34 permet de constater que pour chacun des binaires étudié et dans les trois fractions en poids:

- La bande située dans la région des monomériques autour de 1742 cm^{-1} est moins intense que dans le cas du polymère acide seul.
- La bande des associés est supérieure à celle du PSAC.
- La vibration des dimériques dans les mélanges est moins intense que celle du PSAC isolé.

De tels résultats peuvent être expliqués par deux voies possibles :

A Première possibilité



B Deuxième possibilité

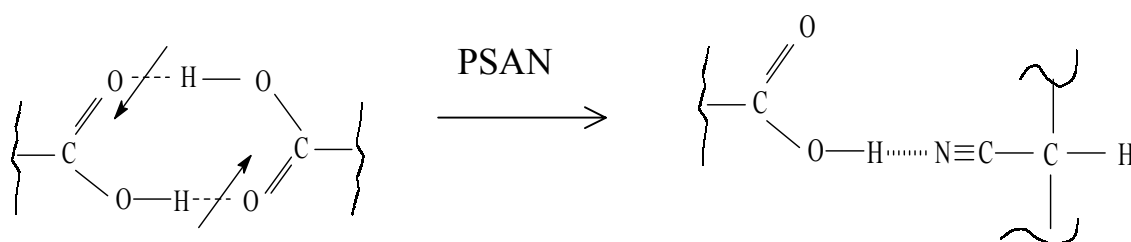


Diagramme 3. Associations possibles dans les mélanges PSAN/PSAC5

Tableau XVI. Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC5 dans la région 1780-1645 cm^{-1}

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSAC5	1744,1	20,14	3,08	32,73
	1726,2	16,94	1,50	15,94
	1703,3	20,72	4,83	51,33
PSAN8/PSAC5(1/2)	1742,0	22,67	1,60	27,26
	1725,8	17,07	1,34	22,83
	1703,0	19,28	2,93	49,91
PSAN8/PSAC5(1/1)	1746,8	17,78	0,69	22,13
	1728,6	21,45	1,63	51,93
	1703,9	20,05	0,81	25,93
PSAN8/PSAC5(2/1)	1748,2	18,22	0,92	18,55
	1729,7	25,68	2,71	54,64
	1702,6	20,00	1,33	26,81
PSAN15/PSAC5(1/2)	1745,2	19,29	1,71	21,95
	1727,5	20,02	2,87	36,84
	1703,3	20,22	3,21	41,21
PSAN15/PSAC5(1/1)	1743,3	23,50	0,99	28,77
	1727,0	18,21	1,14	33,14
	1704,0	22,48	1,31	38,08
PSAN15/PSAC5(2/1)	1748,3	17,00	0,49	16,78
	1729,6	24,73	1,40	47,94
	1702,7	18,64	1,03	35,27
PSAN26/PSAC5(1/2)	1747,7	17,09	1,04	13,81
	1728,8	25,77	3,55	47,14
	1702,7	20,65	2,94	39,04
PSAN26/PSAC5(1/1)	1742,6	23,26	1,26	29,64
	1726,3	17,52	1,04	24,47
	1703,4	22,00	1,95	45,88
PSAN26/PSAC5(2/1)	1749,1	16,57	0,58	13,30
	1729,4	27,84	2,44	55,96
	1702,4	19,49	1,34	30,73

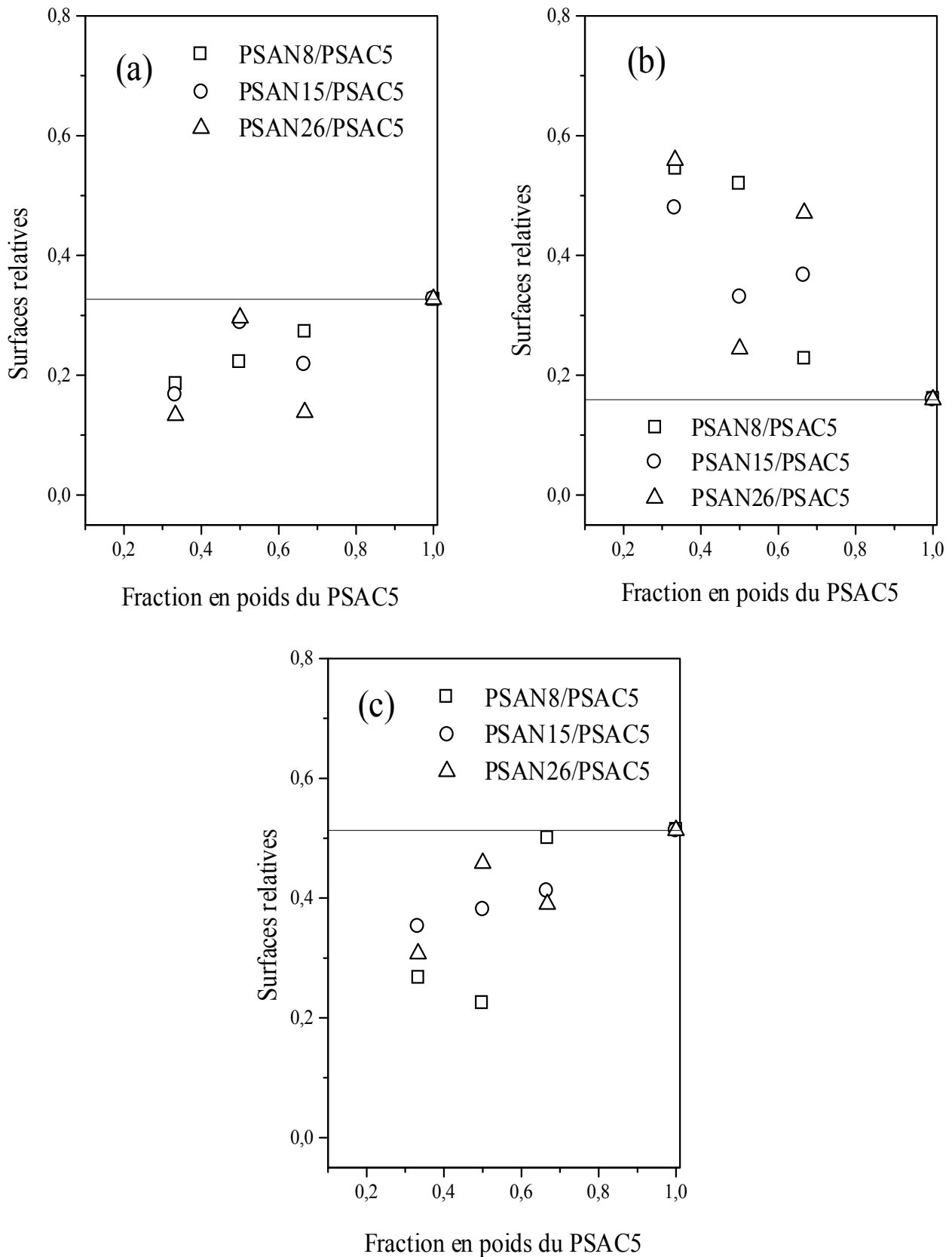


Figure 34: Variation des surfaces relatives des (a) monomériques, (b) associés et (c) dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC5 dans les mélanges PSAN/PSAC5.

Dans tous les mélanges élaborés avec le PSAC5, le rapport 2/1 présente plus d'interactions que le rapport 1/2. Un tel résultat peut être prévisible puisque l'excès en copolymère acide favorise l'auto - association au sein des chaînes copolymériques comportant des groupements acides et donc défavorise les interactions entre les constituants des mélanges considérés.

➤ **Effet du taux d'acrylonitrile :**

La figure 35 illustre, clairement, l'effet du taux d'acrylonitrile sur les différentes interactions possibles d'exister dans les mélanges PSAN/PSAC5. La considération de cette figure et des valeurs caractéristiques regroupées dans le tableau XVI nous permet de déduire que :

Le PSAC5 présente plus d'interactions spécifiques avec le PSAN8, dans les deux rapports (1/1) et (2/1), qu'avec les deux autres PSAN.

Un excès en groupements acide, par contre, nécessite un nombre d'unités plus important en acrylonitrile. Cela pour détruire les associations (acide - acide). C'est ce qui explique l'apparition d'une surface de la bande d'associés plus élevée avec le PSAN26 que le PSAN15 ou le PSAN8 lorsque le mélange est en excès de proportion acide (1/2).

Comme première conclusion, on peut dire que la considération de taux en groupements acides et basiques assez proches l'un de l'autre favorise l'apparition de très fortes interactions. Cela a été prouvé par comparaison des différents systèmes étudiés et le mélange PSAN8/PSAC5 (1/1) qui présente de très fortes interactions. Un résultat similaire a été reporté lors de l'étude du système poly(styrène -co- anhydride maléique)/poly(styrène -co- acrylonitrile), où il a été montré que ce système est miscible lorsque les deux constituants possèdent un pourcentage pondéral en styrène assez proche l'un de l'autre dans le rapport (1/1)^[101].

La présence d'interactions spécifiques dans les mélanges PSAN26/PSAC5 de rapports (1/2) et (2/1), trouvés à la limite de la compatibilité par viscosimétrie, est assez claire. Une telle contradiction peut être expliquée par l'atténuation des interactions (polymère - polymère) sous l'effet des interactions polymère/solvant possibles de se développer dans les systèmes ternaires en solution.

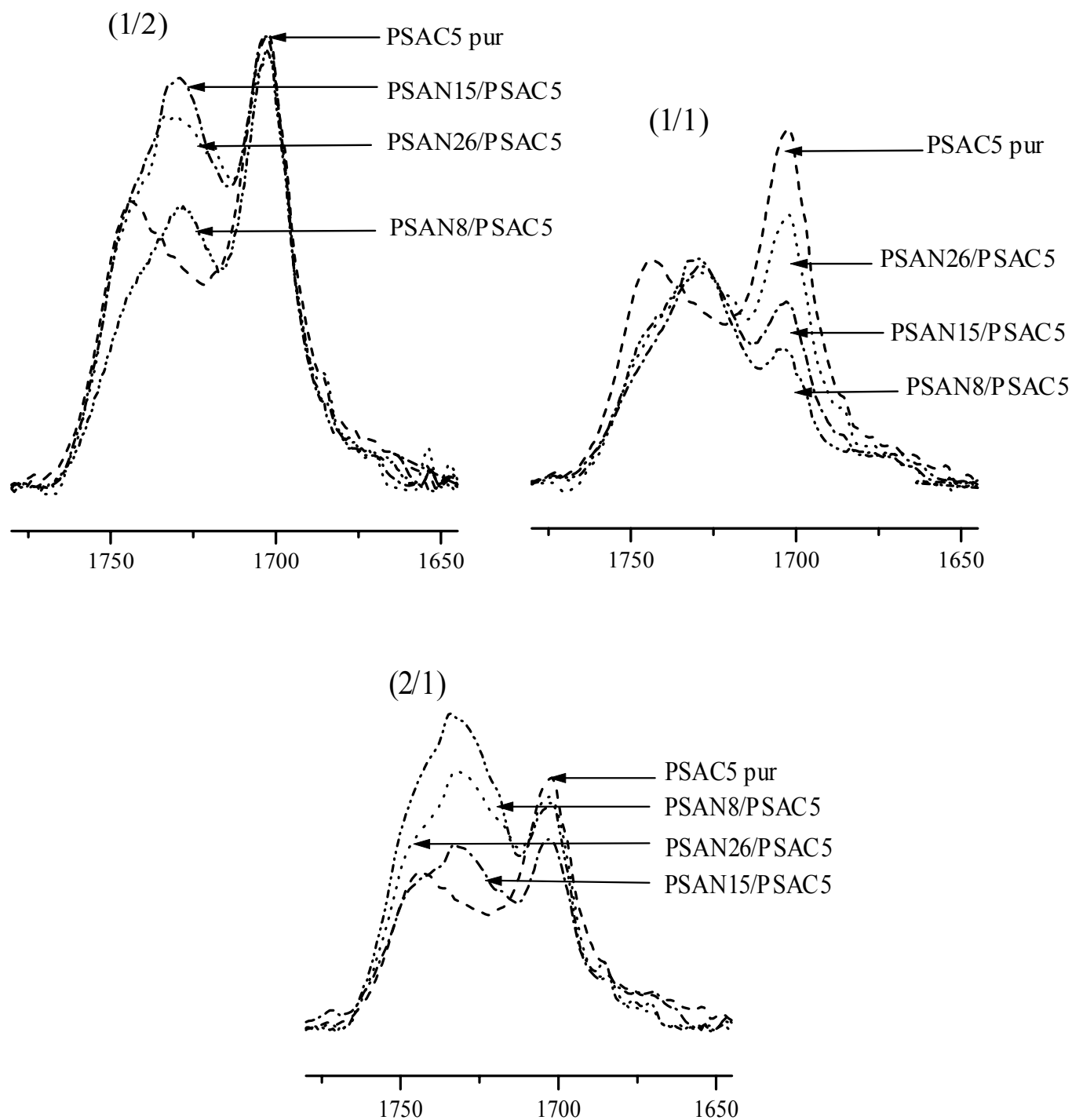


Figure 35: Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC5

III.A.2. Systèmes PSANX/PSAC10 :

Pareillement aux mélanges élaborés avec le PSAC5, les systèmes PSANX/PSAC10 présente certains changements dans la région des carbonylés par rapport au PSAC10 à l'état pur.

Les figures 36, 37 et 38 représentent les spectres FTIR correspondant aux mélanges PSAN/PSAC10 dans différentes proportions pondérales : 1/2, 1/1 et 2/1. Le tableau XVII regroupe les résultats de la déconvolution de cette région.

➤ Effet de la composition du mélange :

La figure 39 illustre la variation des surfaces relatives des groupements carboxyliques isolés, associés et dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC10 dans les mélanges PSAN/PSAC10. A partir de cette figure, nous remarquons que :

Les mélanges PSAN8/PSAC10 présentent une diminution de monomériques et/ou des dimériques compensée par une augmentation d'associés. Ces changements sont plus observés dans le rapport (1/1), et restent vérifiés dans les mélanges PSAN15/PSAC10 (1/1) et PSAN26/PSAC10 (1/1). De telles modifications nous mènent à déduire que ces systèmes cités présentent les mêmes modes d'associations que ceux suggérés dans les mélanges avec le PSAC5, comme montré dans le diagramme 3.

La considération des deux rapports 1/2 et 2/1 à un taux élevé en acrylonitrile induit, par contre, une diminution des monomériques, une légère diminution d'associés et une augmentation de la surface relative correspondant aux dimériques.

L'utilisation d'un pourcentage élevé en acrylonitrile va favoriser le développement d'interactions entre les groupements carboxyliques et les doublets libre de l'azote existant dans les groupements -CN d'une part, et d'autre part avec les hydrogènes en position α du groupement -CN. Ces différentes interactions seront plus favorisées avec les groupements monomériques initialement libres, expliquant ainsi la diminution des monomériques.

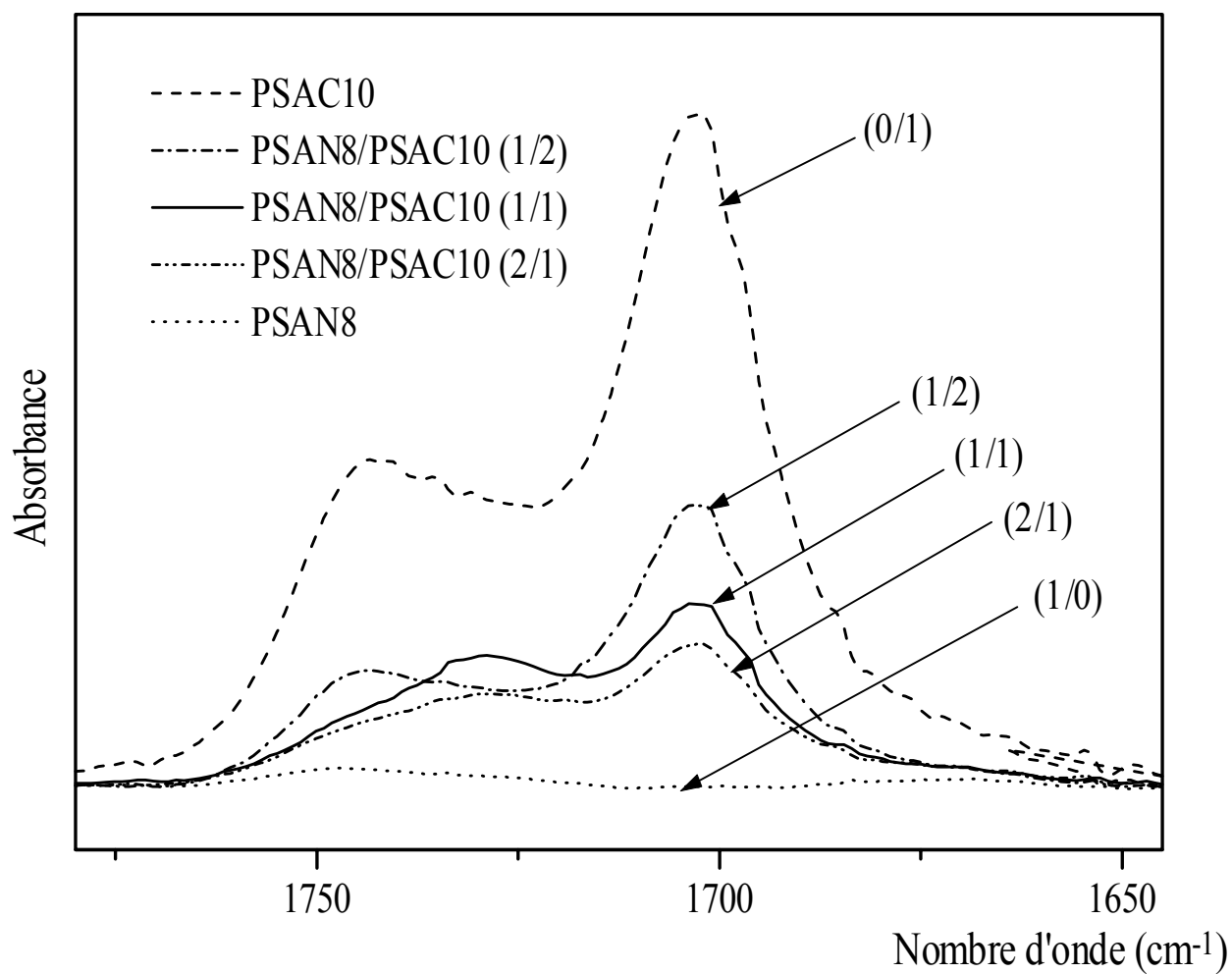


Figure 36: Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

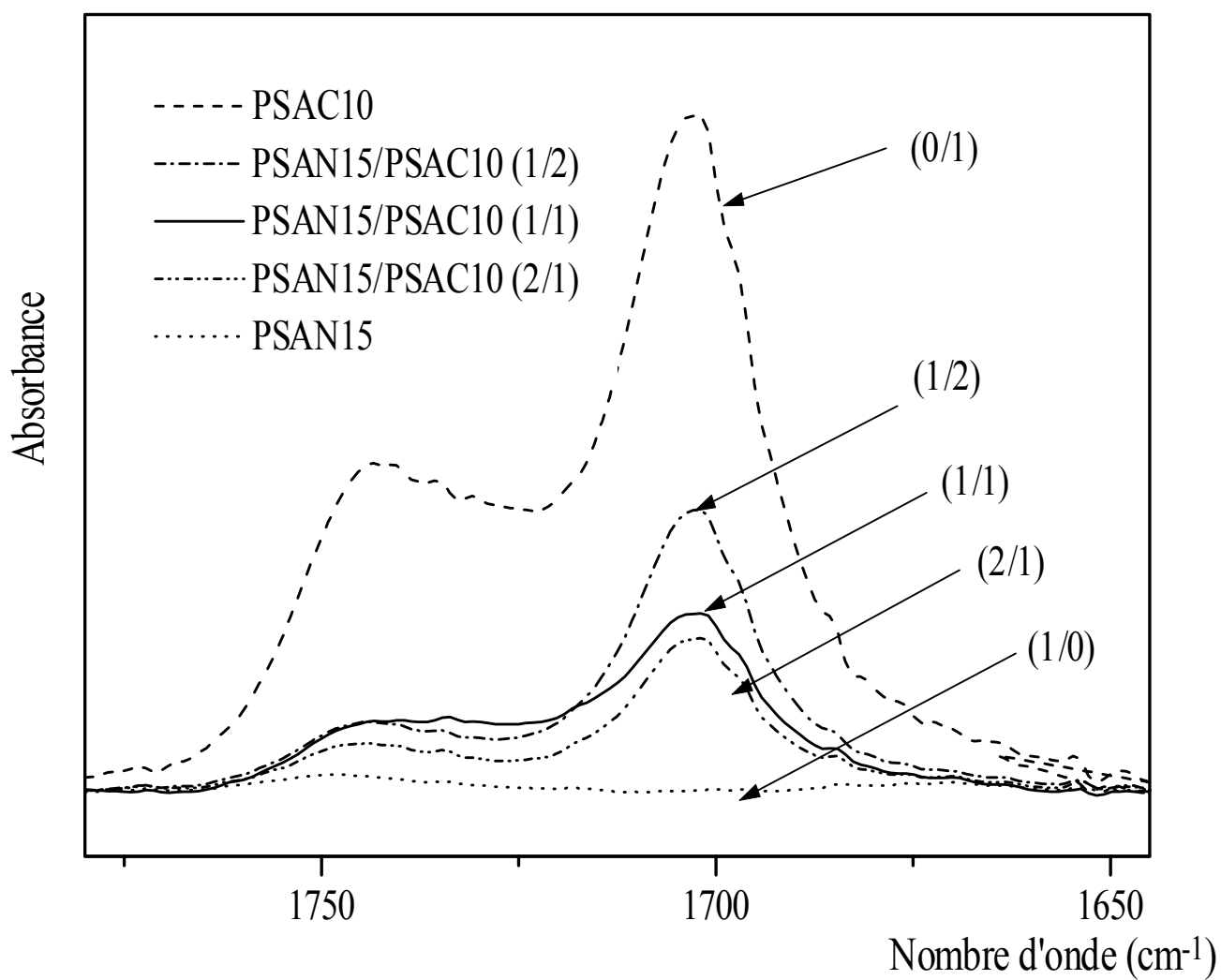


Figure 37: Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

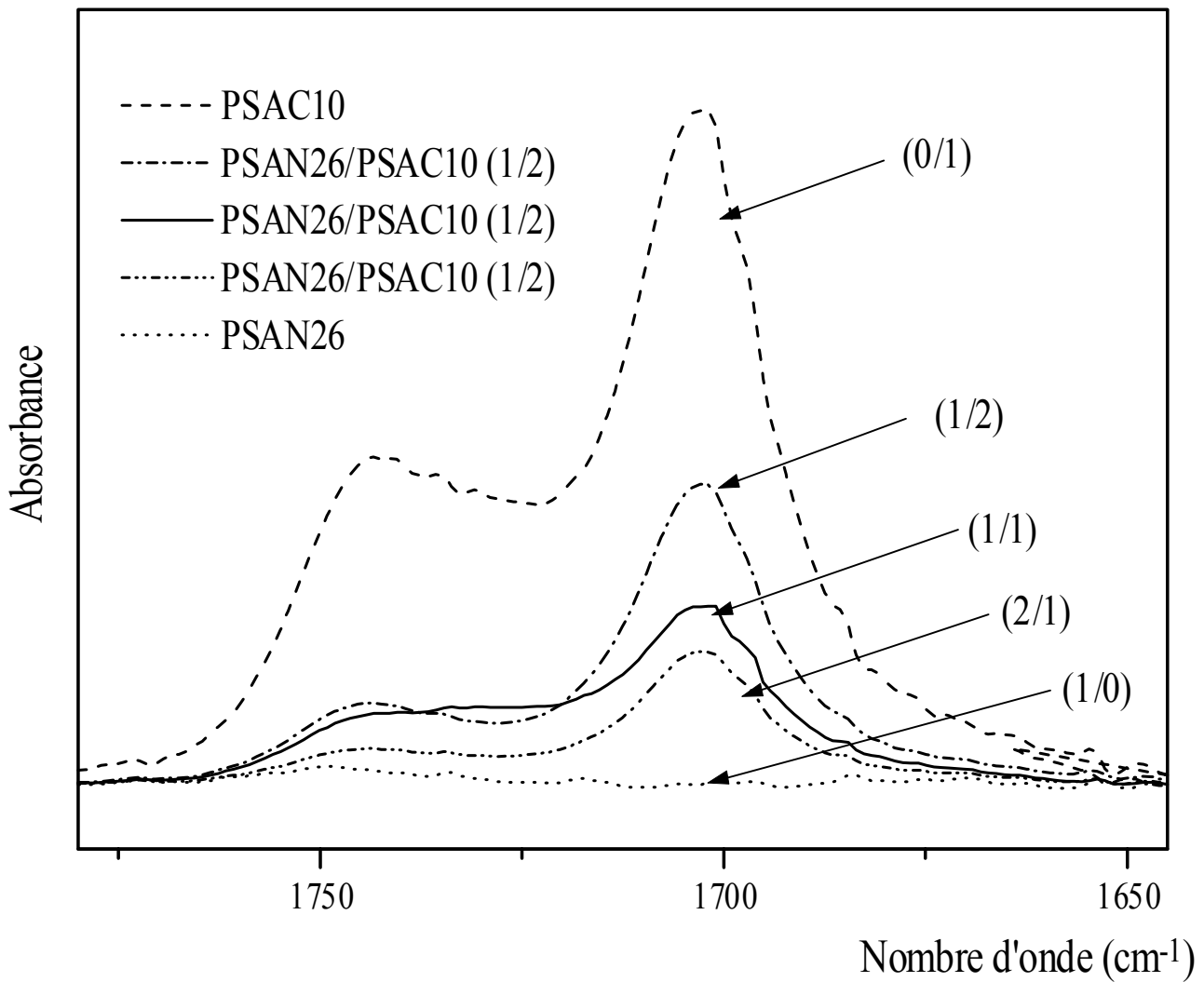


Figure 38: Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

Tableau XVII. Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC10 dans la région 1780-1645 cm^{-1}

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSAC10	1743,1	21,38	10,39	28,21
	1726,3	14,86	4,19	11,38
	1703,5	22,15	22,25	60,41
PSAN8/PSAC10 (1/2)	1744,4	19,107	3,360	23,28
	1726,6	17,825	2,228	15,43
	1703,2	20,510	8,845	61,28
PSAN8/PSAC10 (1/1)	1744,5	19,669	1,762	16,20
	1727,5	19,648	3,679	33,82
	1703,1	20,271	5,437	49,98
PSAN8/PSAC10 (2/1)	1748,2	18,22	2,362	26,66
	1729,7	25,68	1,624	18,32
	1702,6	20,00	4,875	55,01
PSAN15/PSAC10 (1/2)	1743,7	20,059	2,022	18,20
	1725,1	15,833	0,86	7,74
	1702,8	19,447	8,223	74,05
PSAN15/PSAC10 (1/1)	1744,8	18,728	1,841	19,25
	1727,9	19,291	1,756	18,36
	1703,2	22,054	5,966	62,38
PSAN15/PSAC10 (2/1)	1744,9	19,097	1,297	20,22
	1727,1	18,202	0,629	9,80
	1702,9	19,746	4,490	69,98
PSAN26/PSAC10 (1/2)	1743,5	20,627	2,440	19,57
	1725,5	14,677	0,859	6,89
	1703,0	20,388	9,170	73,54
PSAN26/PSAC10 (1/1)	1743,2	21,457	1,26	29,64
	1727,4	16,617	1,04	24,47
	1704,4	21,813	1,95	45,88
PSAN26/PSAC10 (2/1)	1743,9	20,743	1,065	19,61
	1725,1	16,184	0,491	9,04
	1702,9	19,427	3,873	71,34

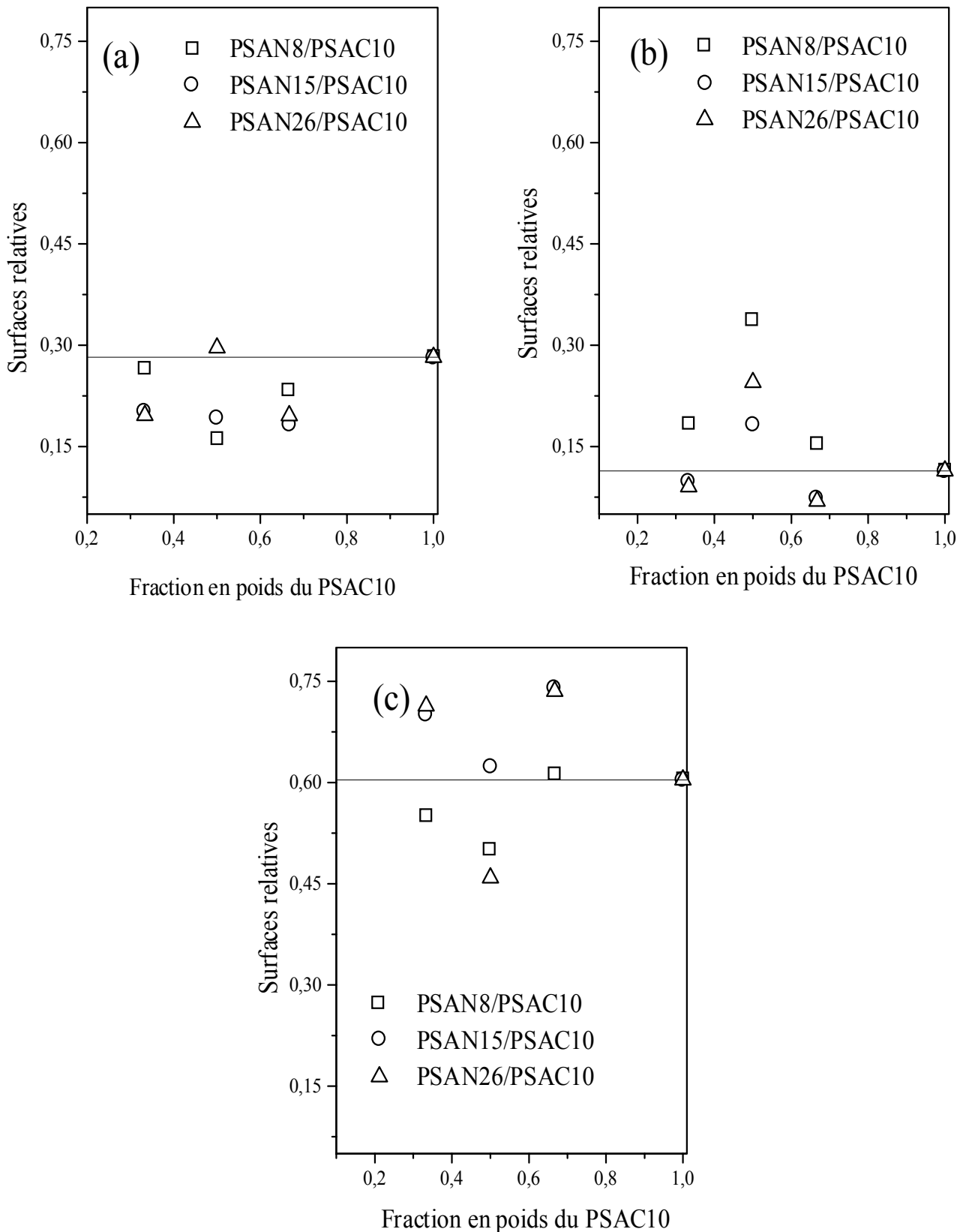


Figure 39: Variation des surfaces relatives des (a) monomériques, (b) associés et (c) dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC10 dans les mélanges PSAN/PSAC10.

Les bandes caractéristiques de ces interactions hétérogènes apparaissent dans le même domaine que celles des acides dimériques induisant donc une augmentation de la surface relative correspondante. Le diagramme (4) illustre ces différentes associations.

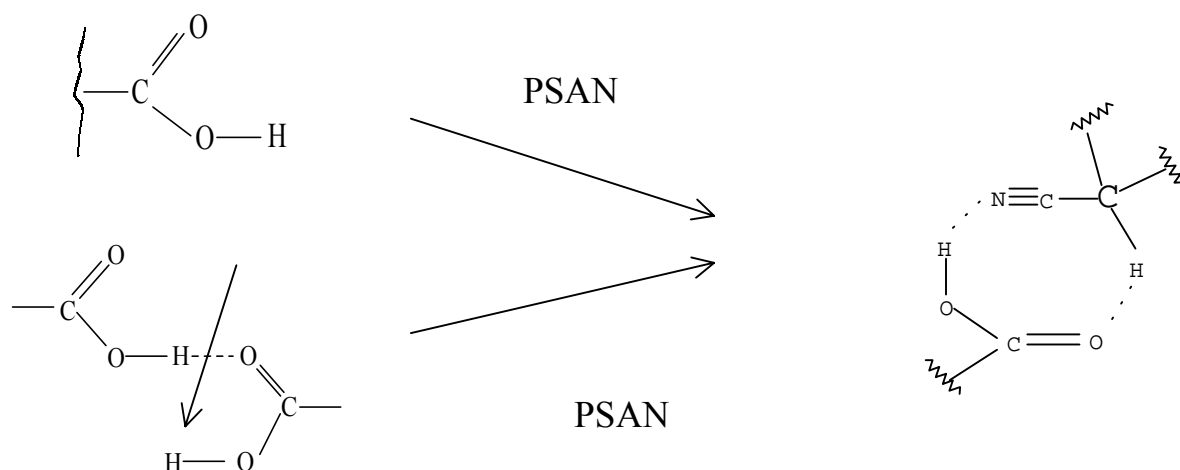


Diagramme 4 : Types d'associations dans les mélanges PSAN15/PSAC10 et PSAN26/PSAC10

➤ Effet du taux d'acrylonitrile :

La figure 40 illustre l'effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC10. Cependant, il est clair à partir de cette figure que le PSAC10 présente plus d'interactions avec le PSAN8 dans le rapport 1/1 qu'avec les deux autres PSAN. Ce rapport est dominé par le type d'interactions présenté dans le diagramme (3) qui induit l'augmentation d'associés.

Cette figure, par contre, ne nous permet pas de trancher de façon précise le PSAN avec lequel le PSAC10 présente plus d'interactions dans les deux autres rapports, puisque les modes d'associations diffèrent en passant d'un PSAN à un autre. L'utilisation d'un excès d'acrylonitrile favorise beaucoup plus les types d'interactions présentés dans le diagramme (4), vu l'accessibilité des doublets libres de l'azote et des hydrogènes en position α pour développer des interactions avec les groupements carboxyliques.

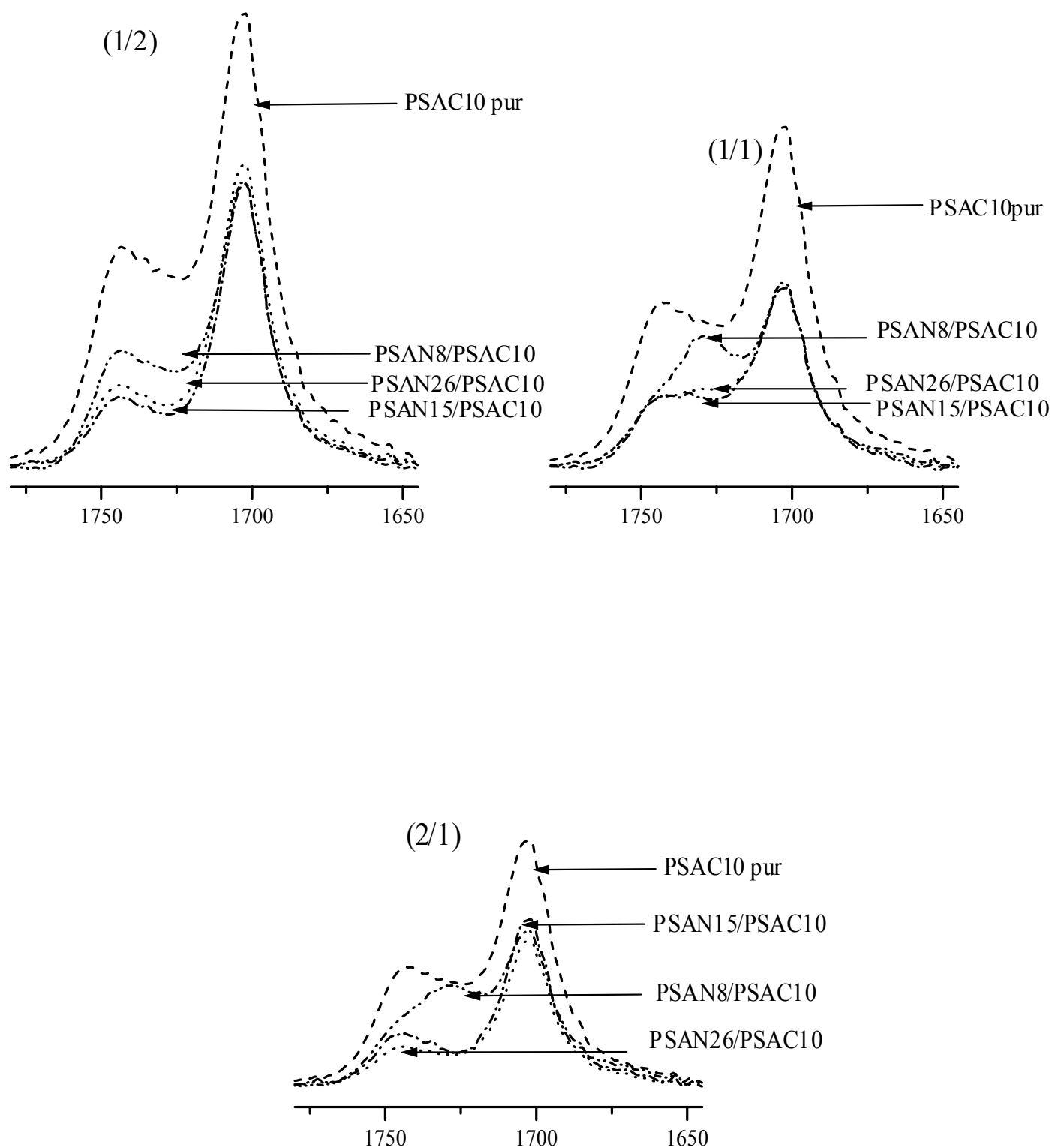


Figure 40: Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC10

III.A.1. Systèmes PSANX/PSAC17 :

➤ Effet de la composition des mélanges :

Comme montrés sur les figures 41, 42 et 43, les systèmes PSAN/PSAC17 présentent des changements importants dans la région des carbonylés. Le tableau XVIII englobe les résultats obtenus par déconvolution de cette région dans ces différents mélanges. La figure 44 résume la variation des surfaces relatives calculées en fonction de la fraction en poids du PSAC17.

A partir de cette figure, nous déduisons que :

Tous les systèmes PSANX/PSAC17 présentent une diminution dans les surfaces relatives des dimères.

A l'exception du mélange PSAN26/PSAC17 (2/1), cette diminution est accompagnée d'une augmentation simultanée des surfaces relatives correspondant aux monomériques.

Ces changements peuvent être expliqués par la destruction des dimères au profit de développement d'interactions entre les groupements carboxyliques et les doublets libres de l'azote d'une part, et d'autre part au profit de libération de groupements carboxyliques, dont la bande caractéristique apparaît à 1743 cm^{-1} . Ceci est résumé dans le diagramme suivant :

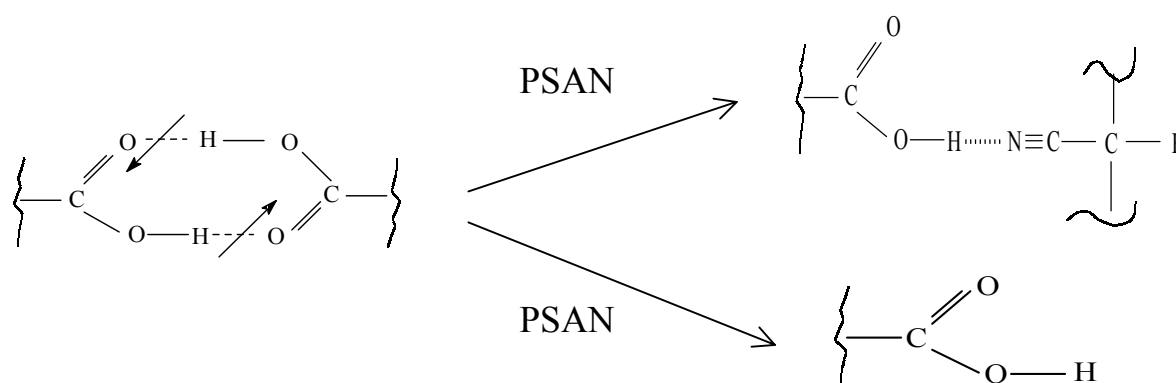


Diagramme 5 : Types d'associations dans les mélanges PSAN/PSAC17

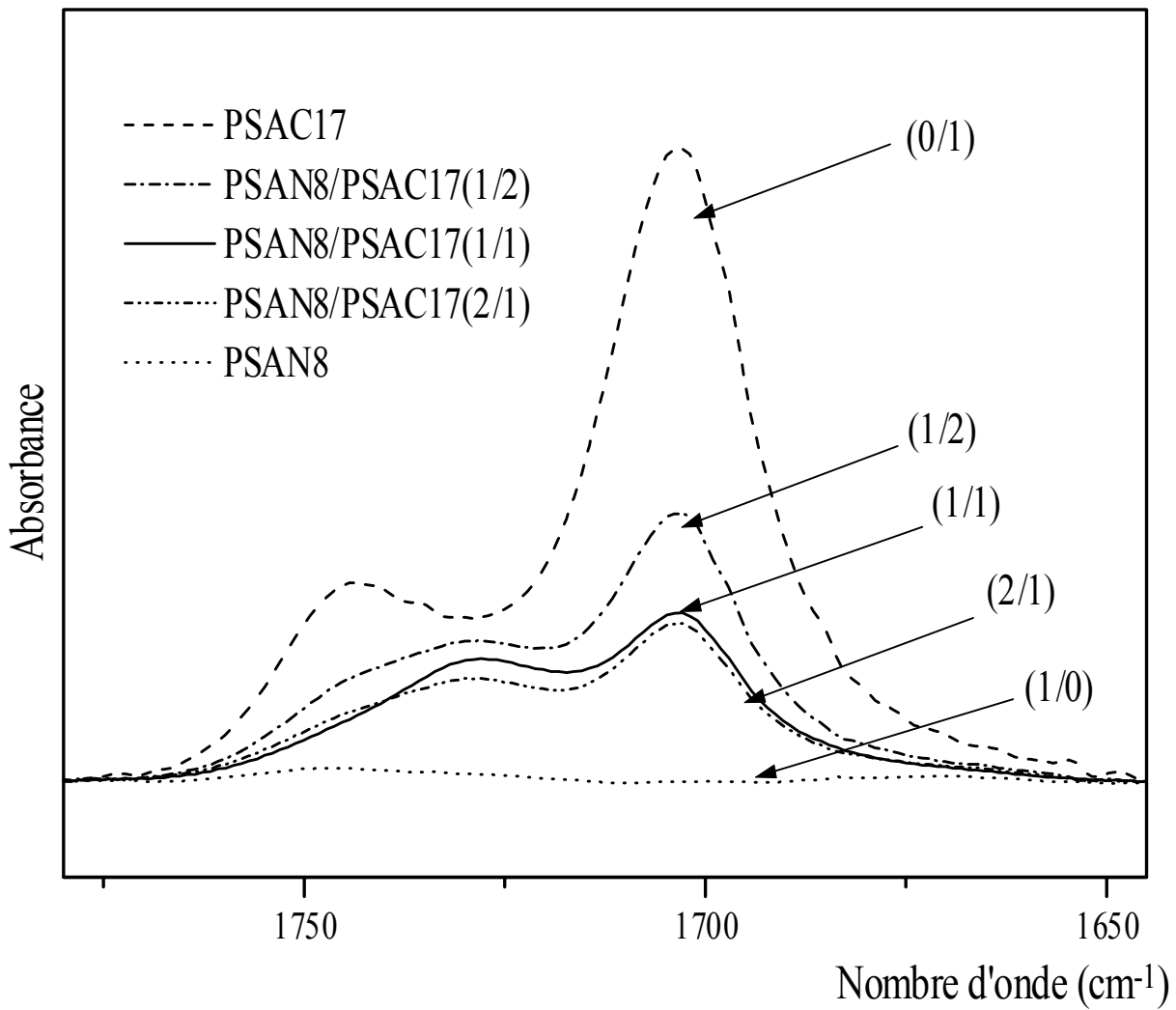


Figure 41: Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

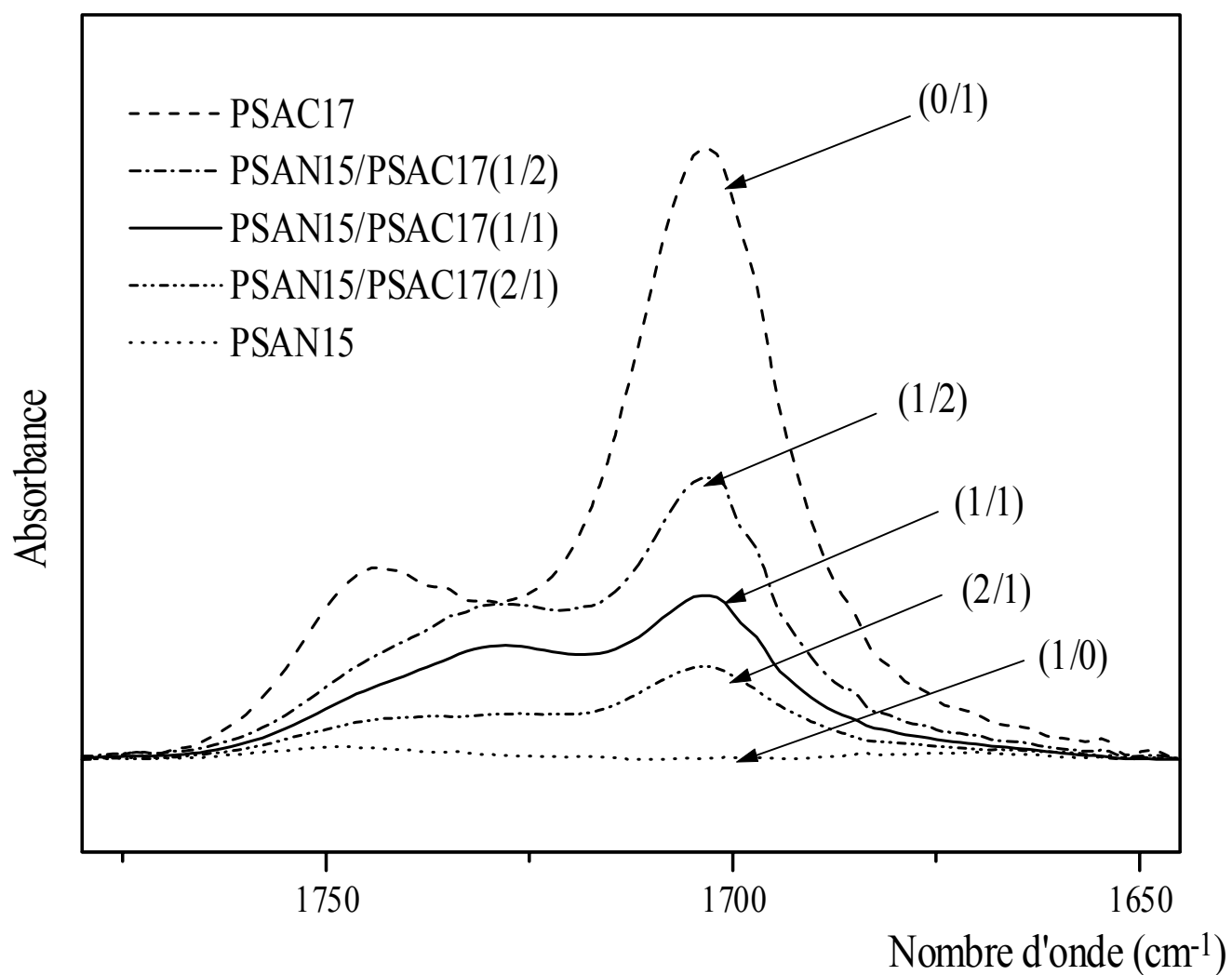


Figure 42: Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

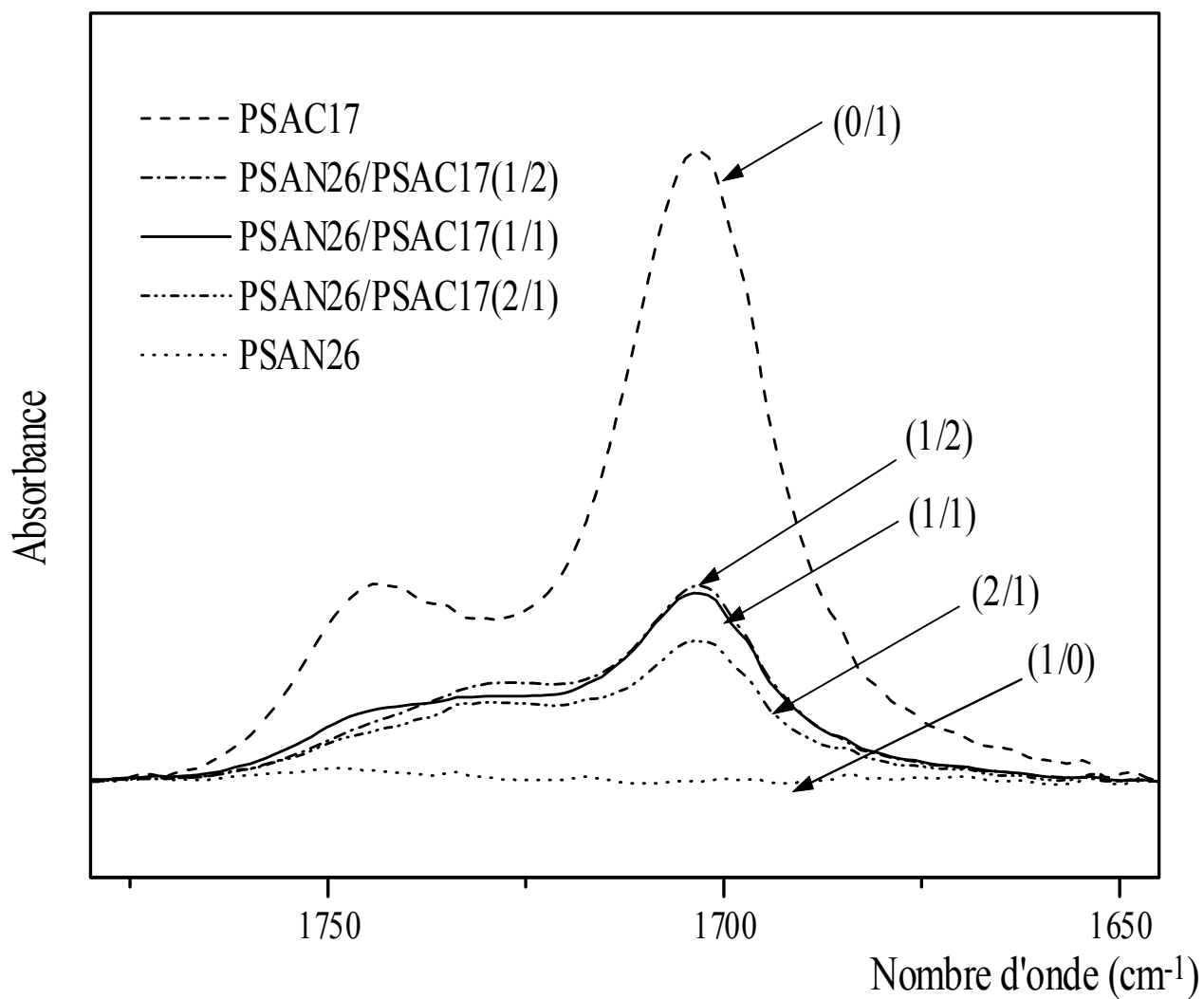


Figure 43: Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

Tableau XVIII. Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC17 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSAC17	1743,4	21,258	8,68	21,07
	1727,0	13,256	2,44	5,92
	1703,5	23,085	30,08	73,01
PSAN8/PSAC17(1/2)	1740,4	24,098	5,472	27,25
	1726,0	15,126	2,734	13,61
	1703,8	21,867	11,873	59,13
PSAN8/PSAC17(1/1)	1739,4	24,493	3,316	23,58
	1726,6	16,875	2,947	20,95
	1703,9	23,114	7,800	55,46
PSAN8/PSAC17(2/1)	1740,8	23,963	3,506	27,38
	1726,5	16,016	2,252	17,58
	1704	22,435	7,048	55,03
PSAN15/PSAC17(1/2)	1740,1	23,915	5,431	24,85
	1726,1	15,926	3,377	15,46
	1703,7	22,288	13,040	59,68
PSAN15/PSAC17(1/1)	1740,7	23,760	3,735	25,77
	1726,8	15,991	2,539	17,52
	1704,2	24,204	8,219	56,71
PSAN15/PSAC17(2/1)	1741,3	24,828	2,171	29,53
	1726,1	13,002	0,643	8,74
	1703,8	23,735	4,538	61,72
PSAN26/PSAC17(1/2)	1739,5	24,307	3,200	22,79
	1725,8	16,014	2,134	15,20
	1703,5	21,939	8,705	62,00
PSAN26/PSAC17(1/1)	1742,5	22,143	3,204	23,22
	1726,6	15,983	1,938	14,04
	1703,8	22,673	8,656	62,73
PSAN26/PSAC17(2/1)	1743,5	21,403	1,902	17,90
	1727,2	18,494	2,563	24,13
	1703,6	21,875	6,156	57,96

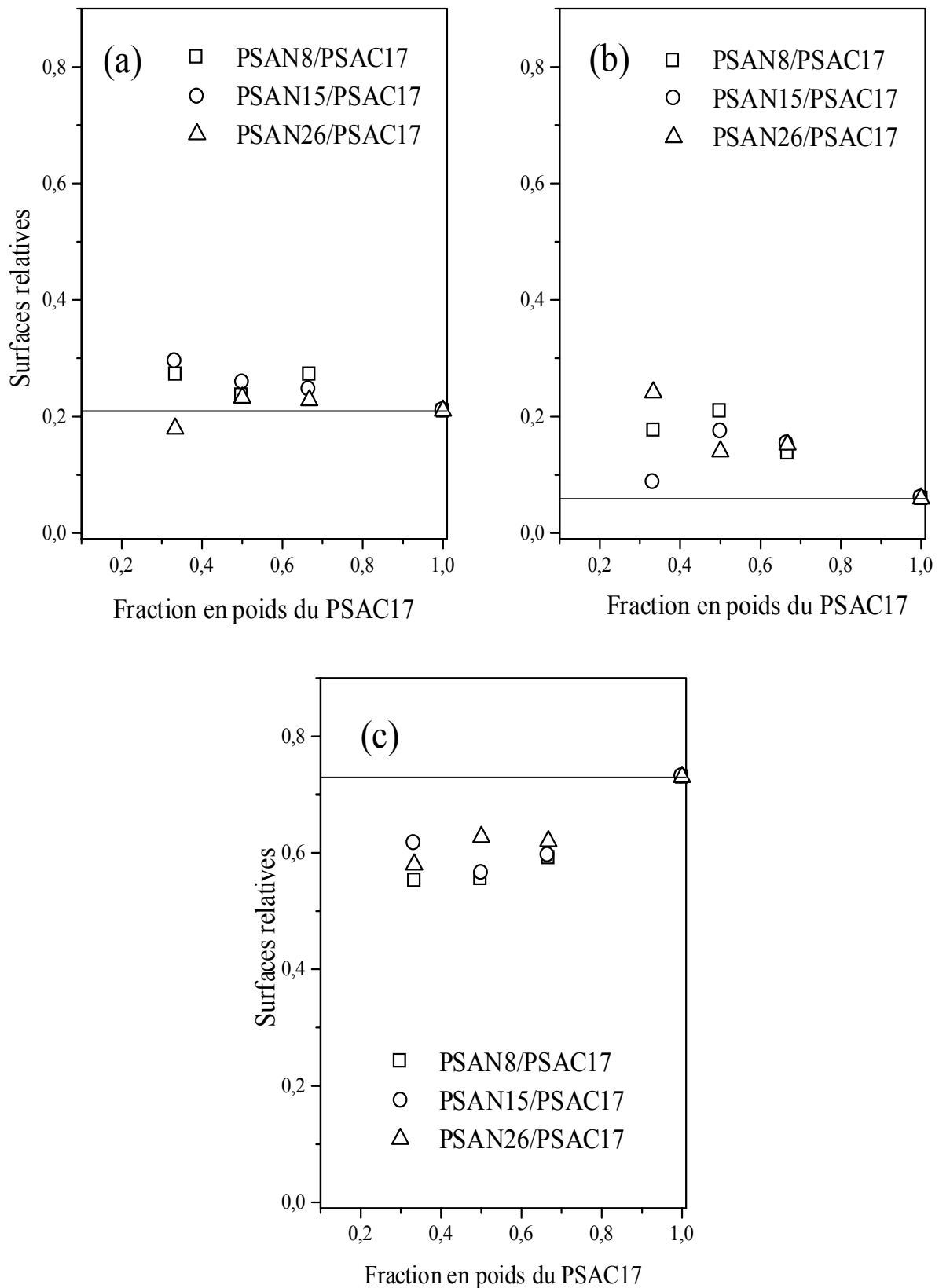


Figure 44: Variation des surfaces relatives des (a) monomériques, (b) associés et (c) dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC17 dans les mélanges PSAN/PSAC17.

Dans le mélange PSAN26/PSAC17(2/1), cette conversion se fait totalement en groupements associés. De plus, une partie de monomères participe dans ces interactions, exactement comme présenté sur la première voie du diagramme (3). Ceci peut être lié au pourcentage élevé en acrylonitrile qui ne peut être compensé que par un nombre élevé en groupements carboxyliques.

➤ Effet du taux d'acrylonitrile :

L'observation de la figure 45, représentative de l'effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSANX/PSAC17, ne nous permet pas de déduire, qualitativement, le PSAN avec lequel le PSAC17 présente plus d'interactions, puisque la diminution de l'intensité des dimériques est accompagnée d'une augmentation d'associés et/ou un élargissement de monomériques. La considération des valeurs de surfaces relatives, par contre, nous permet de conclure que :

Dans un rapport (1/2), le PSAC17 présente une augmentation en associés plus marquée avec le PSAN15.

Pour les mélanges PSAN/PSAC17(1/1), ce rapport est plus élevé avec le PSAN8. En excès de PSAN, par contre, c'est le PSAN26 qui l'emporte sur les deux autres PSAN.

III.A.1. Systèmes PSANX/PSAC24 :

Les figures 46, 47 et 48 présentent les spectres FTIR correspondant aux mélanges PSAN/PSAC24 dans la région des carbonyles. Le tableau XIX regroupe les résultats de la déconvolution de cette région en considérant, toujours, un nombre de bande égal à trois.

La figure 49 illustre la variation des surfaces relatives des groupements carboxyliques libres, associés et monomériques en fonction de la fraction pondérale du PSAC24 dans le mélange.

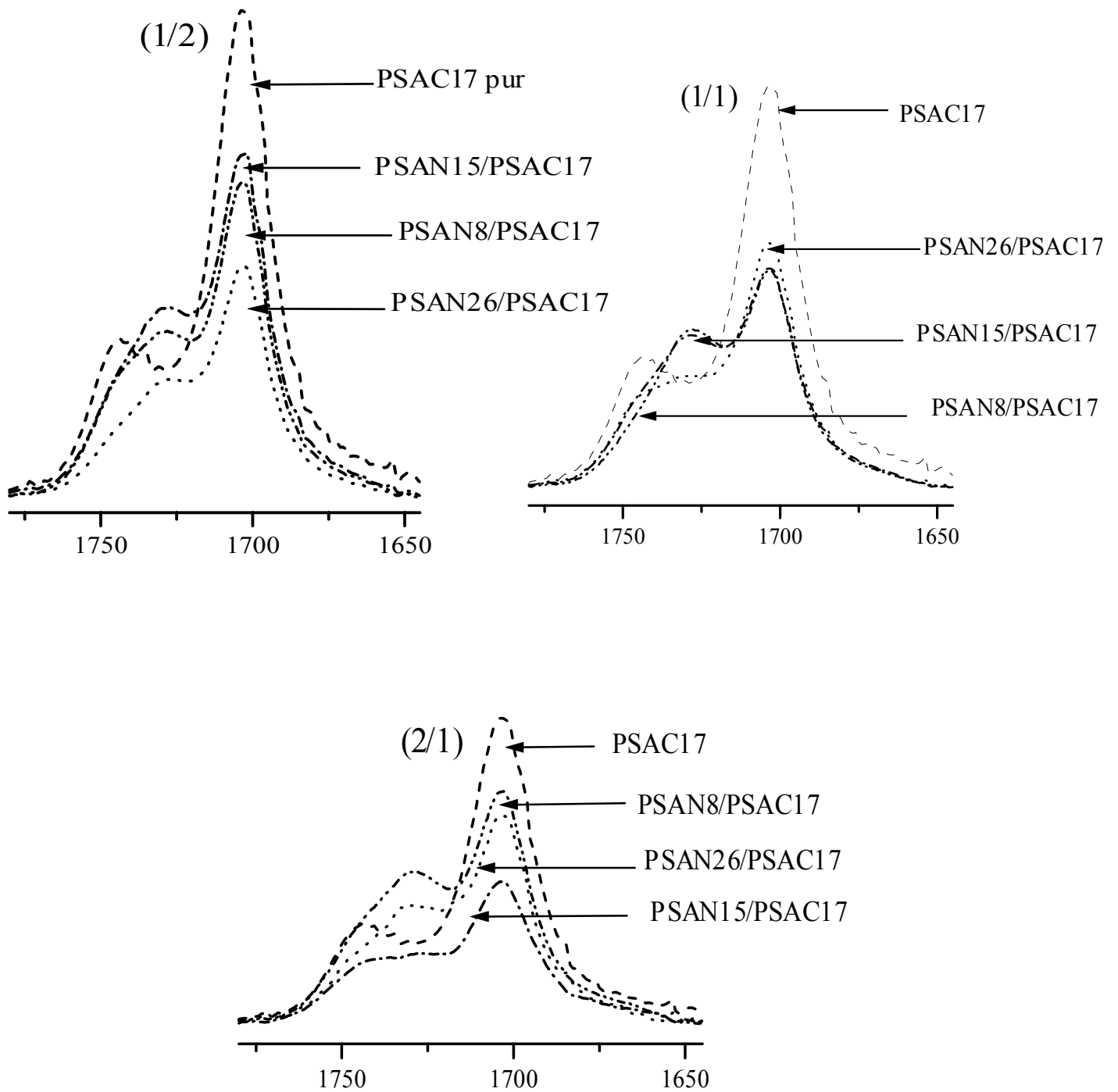


Figure 45: Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC17

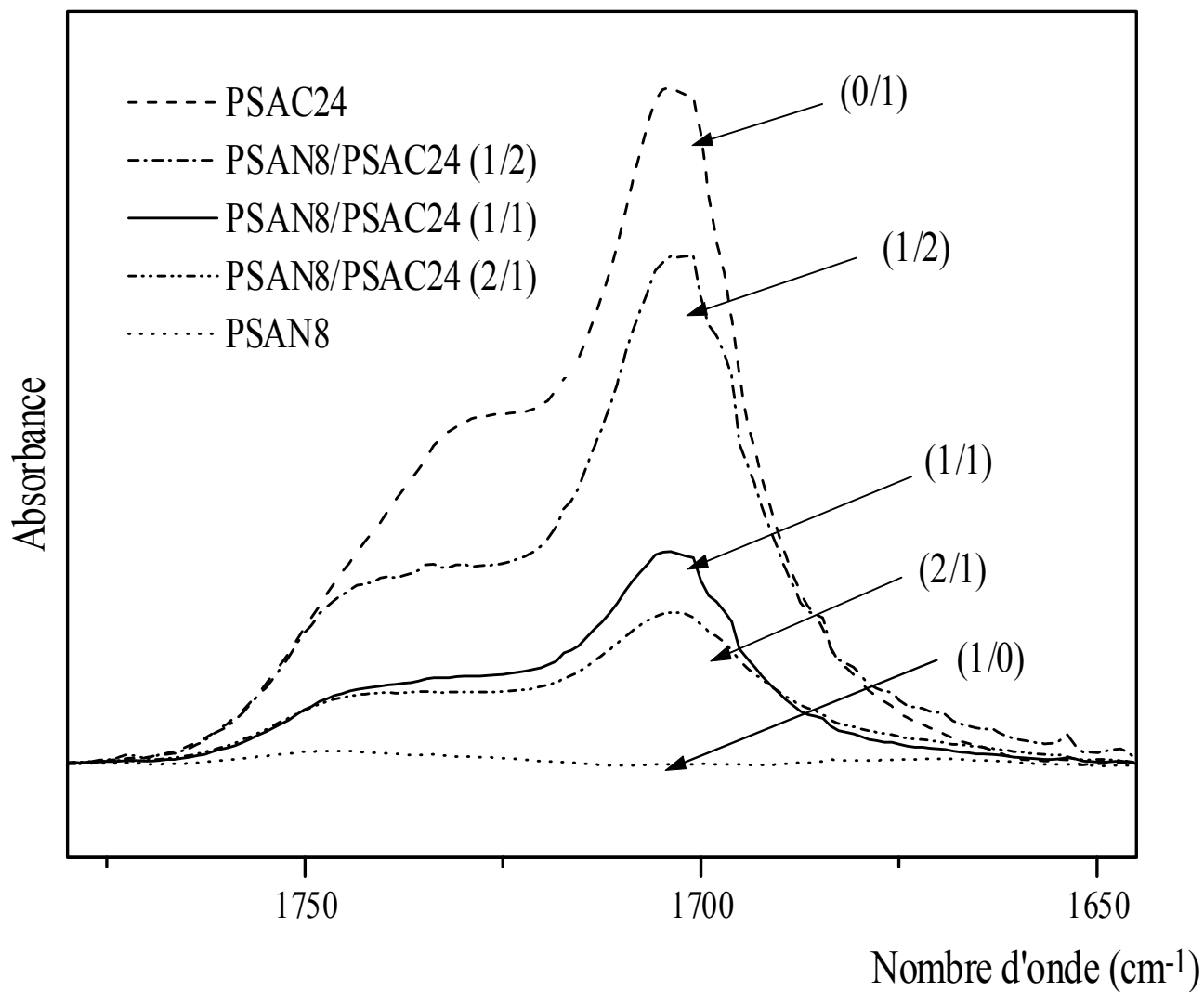


Figure 46: Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1}

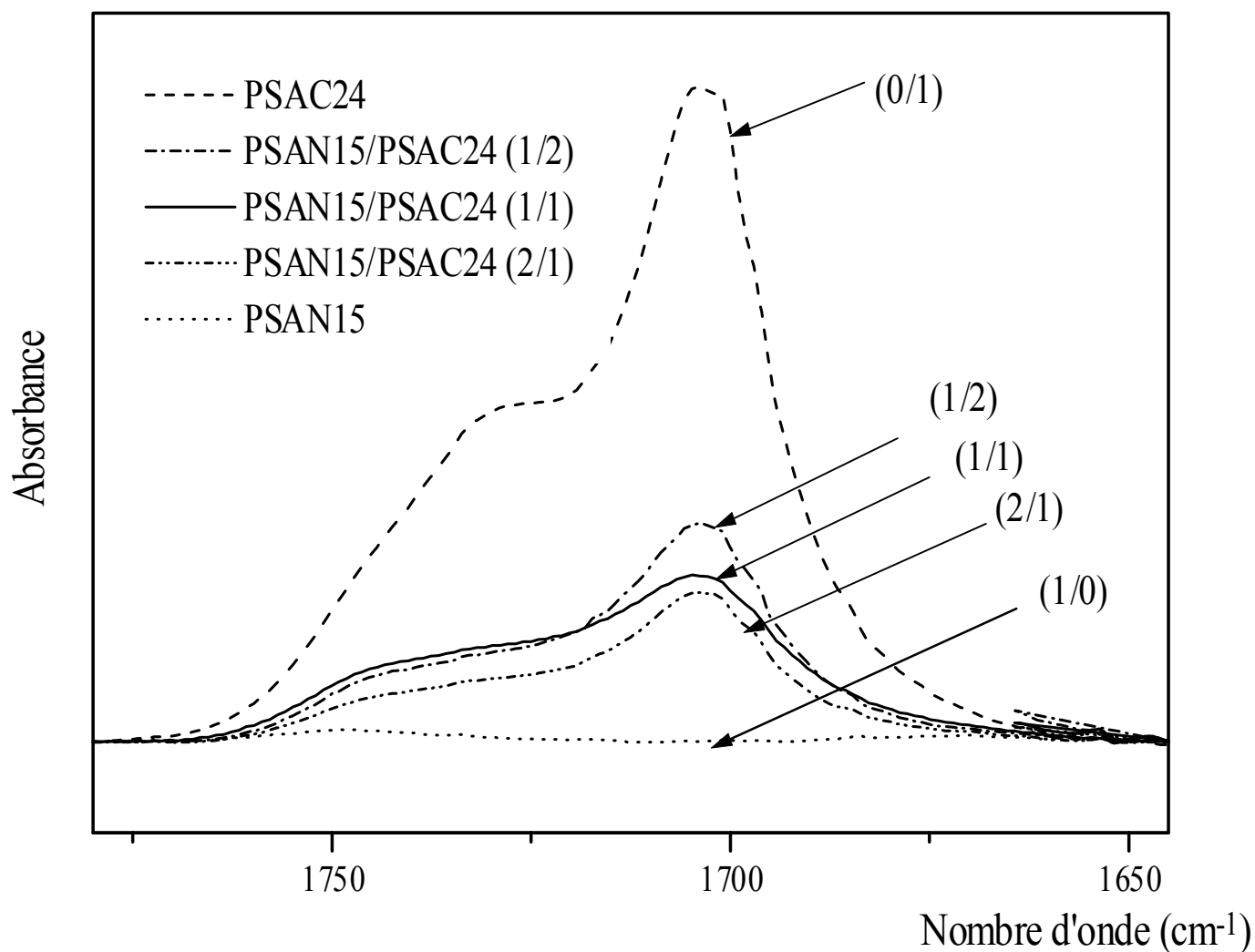


Figure 47 : Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

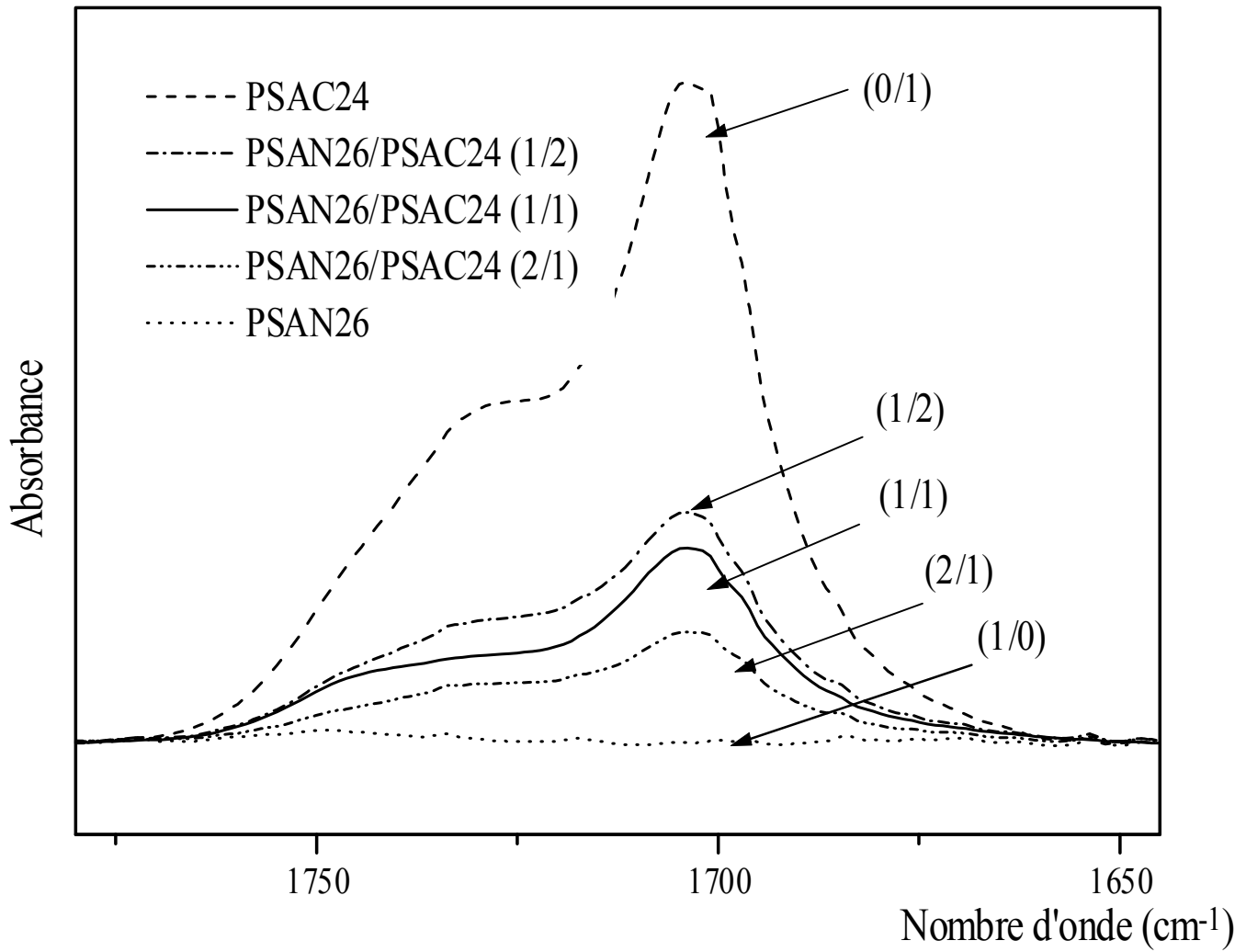


Figure 48: Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm⁻¹

Tableau XIX. Résultats de la déconvolution des mélanges PSAN/PSAC24 dans la région 1780-1645 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSAC24	1739,1	22,58	11,83	22,85
	1725,9	16,13	7,317	14,13
	1704,0	24,45	32,62	63,01
PSAN8/PSAC24 (1/2)	1742,6	21,742	7,764	21,07
	1727,4	15,546	3,935	10,67
	1703,6	24,238	25,153	68,25
PSAN8/PSAC24 (1/1)	1742,3	21,695	3,33	21,81
	1726,4	16,120	2,07	13,55
	1704,2	22,244	9,88	64,64
PSAN8/PSAC24 (2/1)	1743,1	22,287	3,137	24,76
	1728,5	13,763	0,961	7,59
	1704	28,192	8,569	67,65
PSAN15/PSAC24 (1/2)	1741,8	21,499	3,269	19,55
	1726,3	15,869	2,175	13,01
	1704,3	23,606	11,282	67,44
PSAN15/PSAC24 (1/1)	1742,9	22,22	3,628	22,67
	1728,3	15,39	1,588	9,92
	1705,4	29,61	10,789	67,41
PSAN15/PSAC24 (2/1)	1742,2	21,394	2,201	19,16
	1726,6	16,226	1,639	14,28
	1704,4	23,418	7,645	66,56
PSAN26/PSAC24 (1/2)	1742,0	22,087	3,60	19,09
	1726,6	16,606	2,97	15,74
	1704,6	25,121	12,29	65,16
PSAN26/PSAC24 (1/1)	1741,6	23,190	3,59	23,40
	1726,8	14,785	1,60	10,43
	1704,2	24,325	10,15	66,16
PSAN26/PSAC24 (2/1)	1741,6	23,328	1,76	19,68
	1727,5	16,818	1,40	15,66
	1704,3	24,991	5,78	64,65

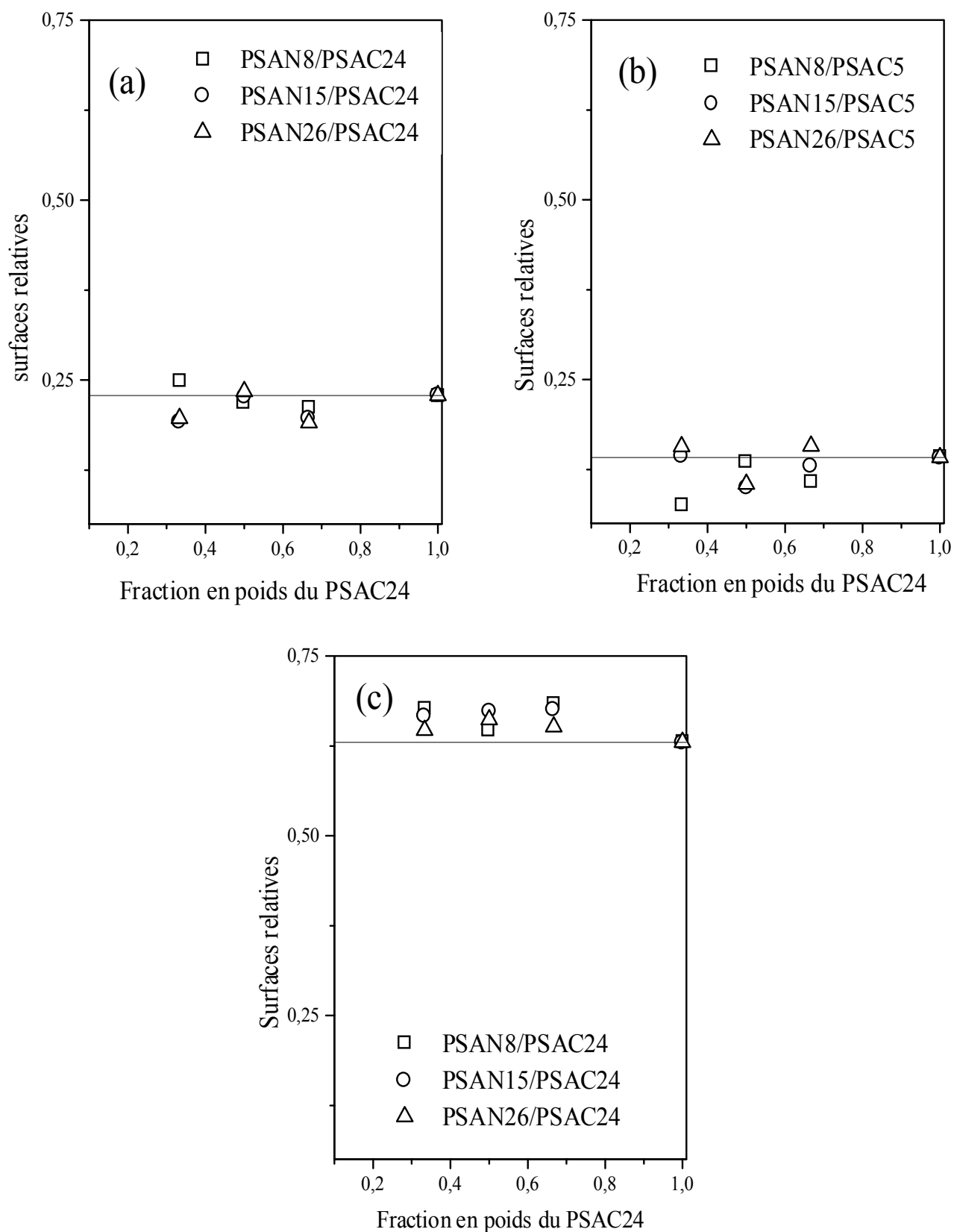


Figure 49: Variation des surfaces relatives des (a) monomériques, (b) associés et (c) dimériques en fonction de la fraction en poids du PSAC24 dans les mélanges PSAN/PSAC24.

➤ **Effet de la composition des mélanges :**

A partir de la figure 49, on peut déduire qu'à l'exception des mélanges PSAN26/PSAC24(1/1), PSAN8/PSAC24(2/1), tous les autres mélanges présentent une diminution des surfaces correspondantes aux monomériques.

Les mélanges PSAN15/PSAC24 (2/1) ; PSAN26/PSAC24 de rapports (1/2) et (2/1) présentent un accroissement dans la surface relative de la bande centrée autour de 1727 cm^{-1} .

Tous les systèmes PSAN/PSAC24 présentent une augmentation de la surface des dimériques.

Ces différentes observations reflètent le développement d'interactions de même type que celles présentées dans le diagramme (4) et /ou le diagramme 3 (A).

➤ **Effet du taux d'acrylonitrile :**

La figure 50 illustre les différents changements observés dans la région des carbonyles en passant d'un PSAN en un autre dans les systèmes PSAN/PSAC24. Pareillement au PSAC17, la considération de cette figure ne nous permet pas de préciser le PSAN qui présente le plus d'interactions avec le PSAC24 car la diminution des monomères peut être compensée soit par une augmentation de la surface des dimères, soit celle d'associés, ce qui induit plusieurs changements dans la région des carbonyles simultanément.

III. B Le domaine $2800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$

La bande satellite initialement centrée autour de 2675 cm^{-1} dans les acides purs se trouve généralement déplacée vers les plus faibles nombres d'onde dans les systèmes acide / base liée à la destruction des dimériques au profit de développement d'interactions plus fortes de type acide - base ^[77,90,102].

Dans les mélanges PSAN/PSAC, le domaine $2800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ne présente pas des perturbations déterminantes au niveau de la bande satellite.

A titre d'exemple, la figure 51 présente les spectres FTIR des systèmes PSAN/PSACX(1/1) dans le domaine de vibration $2800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

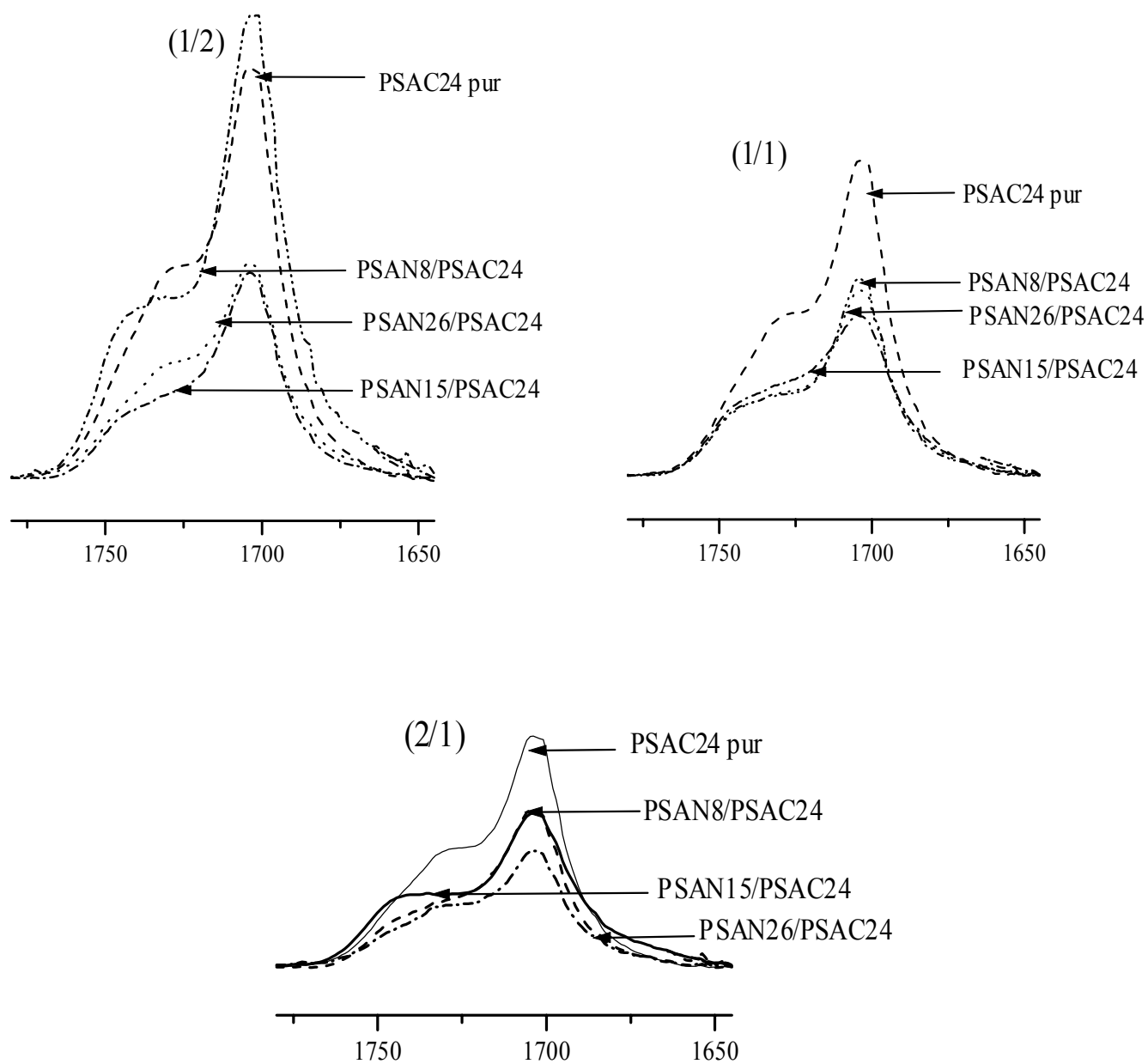


Figure 50: Effet du taux d'acrylonitrile sur les mélanges PSAN/PSAC24

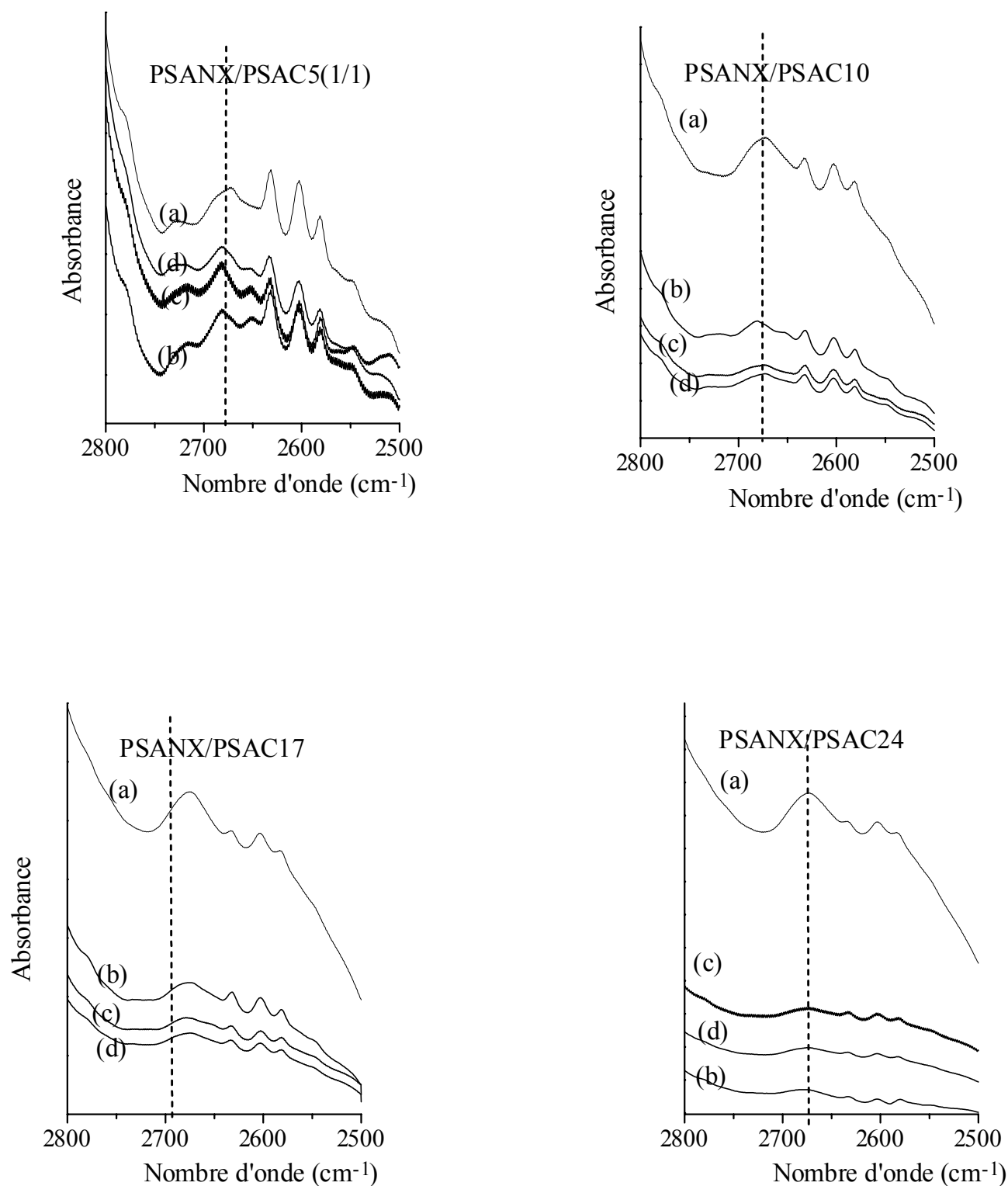


Figure 51: Spectres FTIR des systèmes PSAN/PSAC (1/1) dans la région (2800-2500) cm⁻¹. (a) PSAC pur, (b) PSAN8, (c) PSAN15 et (d) PSAN26.

Le comportement observé au niveau de la bande satellite peut être expliqué par le fait que les interactions dans les mélanges élaborés sont beaucoup plus liés au développement d'associations entre les sites existants dans les PSAN et les groupements carboxyliques libres et / ou associés initialement présents dans les copolymères PSAC.

Ces constatations corroborent avec celles trouvées dans le domaine des carbonyles où il a été déduit que certaines interactions se développent entre les groupements fonctionnels existant dans les chaînes basiques et les groupements acides libres initialement présents dans les PSAC purs.

III. C La région 2260-2220 cm^{-1}

Les spectres des différents PSAN, dans cette région, sont dominés par une seule bande dont l'intensité diminue avec la réduction du taux d'acrylonitrile dans les copolymères PSAN.

L'examen qualitatif et quantitatif de cette région ne révèle aucun déplacement notable de la bande caractéristique, centrée autour de 2236 cm^{-1} , sous l'effet de l'introduction du constituant acide. Par contre une faible diminution en son intensité est observée dans les différents mélanges PSAN/PSAC.

Comme montré sur les figures 52-54, cette diminution ne suit pas un ordre régulier en passant d'un rapport pondéral à un autre. Ceci peut être expliqué par la force d'interactions spécifiques plus ou moins marquée dans un système considéré, qui est assez dépendante du nombre de groupements antagonistes introduits au sein des chaînes polymériques, ainsi que, de la composition pondérale du mélange considéré. Les tableaux XX - XXII présentent les résultats de la déconvolution de cette bande caractéristique.

A partir de ces tableaux, et en s'intéressant à la largeur de cette bande à la mi-hauteur, nous remarquons de faibles élargissements dans les mélanges élaborés avec le PSAC5, beaucoup plus observés dans le système PSAN8/PSAC5. Cette modification peut être attribuée à la diversité d'espèces, liée au développement d'interactions entre les doublets libres des atomes d'azote existant dans les groupements nitriles et les groupements carboxyliques des PSAC, confirmant donc la présence d'interactions spécifiques dans les mélanges élaborés.

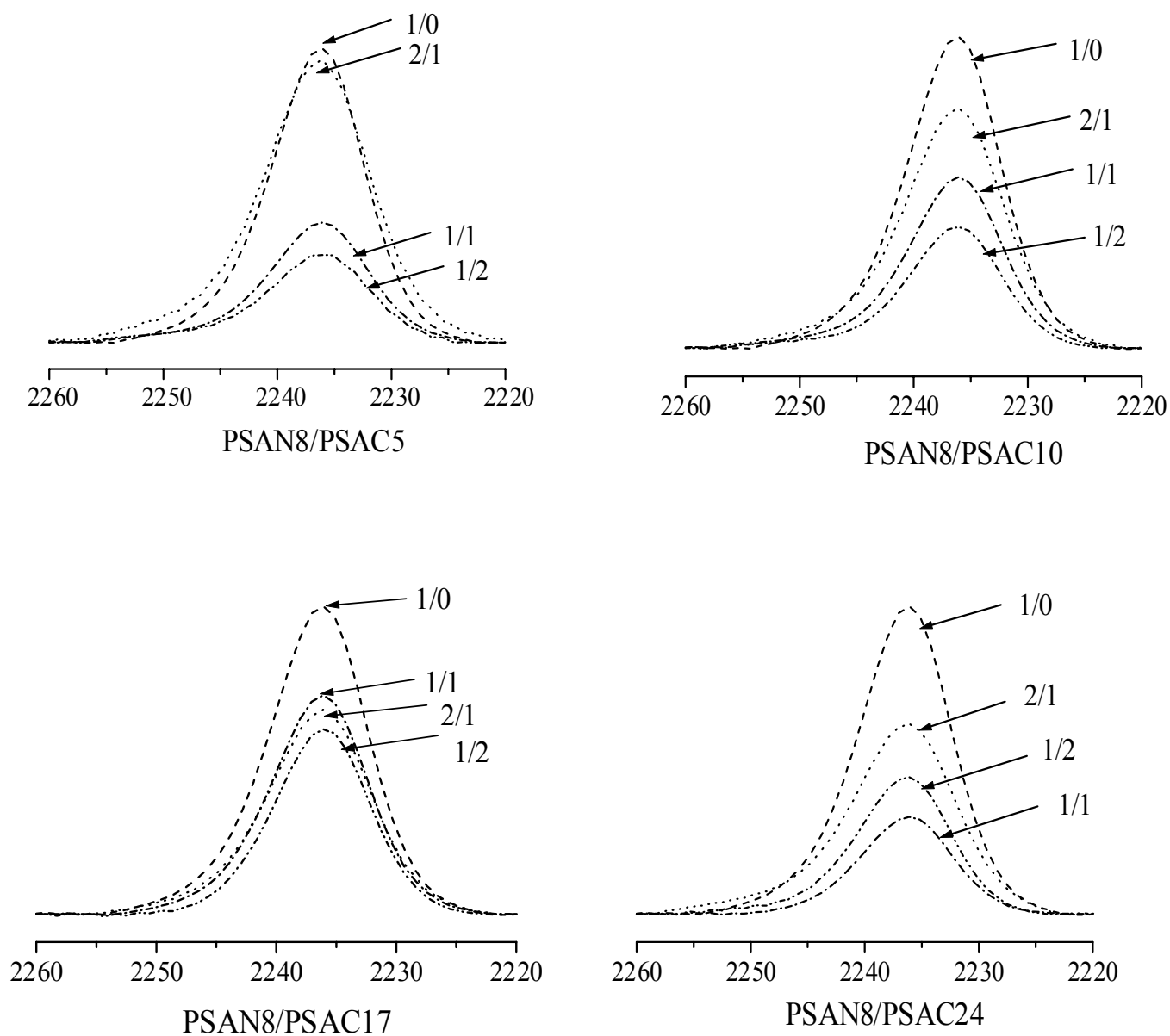


Figure 52: Spectres FTIR des systèmes PSAN8/PSACX dans la région (2260-2220) cm^{-1}

Tableau XX. Résultats du Curve - Fit appliqué sur les mélanges PSAN8/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs	Surfaces
PSAN8	2236,5	9,902	0,281
PSAN8/PSAC5 (2/1)	2236,5	10,798	0,283
PSAN8/PSAC5 (1/1)	2236,3	10,393	0,118
PSAN8/PSAC5 (1/2)	2236,3	10,635	0,089
PSAN8/PSAC10 (2/1)	2236,4	10,515	0,226
PSAN8/PSAC10 (1/1)	2236,3	9,856	0,151
PSAN8/PSAC10 (1/2)	2236,3	9,681	0,106
PSAN8/PSAC17(2/1)	2236,4	10,359	0,193
PSAN8/PSAC17(1/1)	2236,4	9,825	0,198
PSAN8/PSAC17(1/2)	2236,2	9,516	0,165
PSAN8/PSAC24 (2/1)	2236,6	10,891	0,188
PSAN8/PSAC24 (1/1)	2236,3	9,582	0,086
PSAN8/PSAC24 (1/2)	2236,5	9,758	0,124

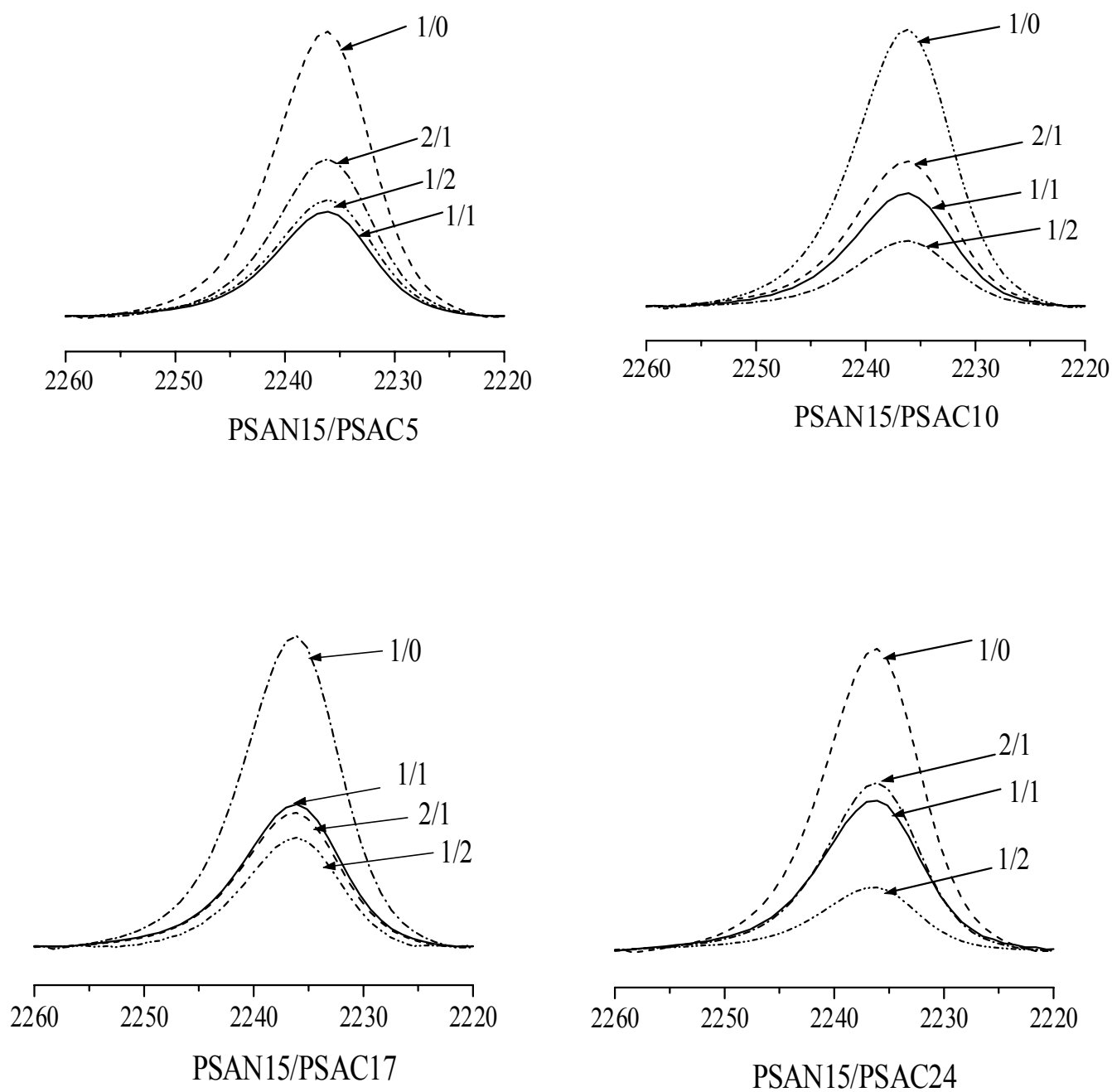


Figure 53: Spectres FTIR des systèmes PSAN15/PSACX dans la région (2260-2220) cm⁻¹

Tableau XXI. Résultats du Curve - Fit appliqué sur les mélanges PSAN15/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs	Surfaces
PSAN15	2236,5	10,576	0,873
PSAN15/PSAC5(2/1)	2236,4	10,622	0,484
PSAN15/PSAC5(1/1)	2236,5	10,593	0,318
PSAN15/PSAC5(1/2)	2236,4	10,786	0,361
PSAN15/PSAC10(2/1)	2236,6	10,771	0,463
PSAN15/PSAC10(1/1)	2236,6	10,845	0,363
PSAN15/PSAC10(1/2)	2236,6	10,744	0,209
PSAN15/PSAC17(2/1)	2236,6	10,810	0,301
PSAN15/PSAC17(1/1)	2236,5	10,764	0,405
PSAN15/PSAC17(1/2)	2236,5	10,238	0,301
PSAN15/PSAC24 (2/1)	2236,5	10,316	0,470
PSAN15/PSAC24 (1/1)	2236,6	10,946	0,443
PSAN15/PSAC24 (1/2)	2236,8	10,501	0,178

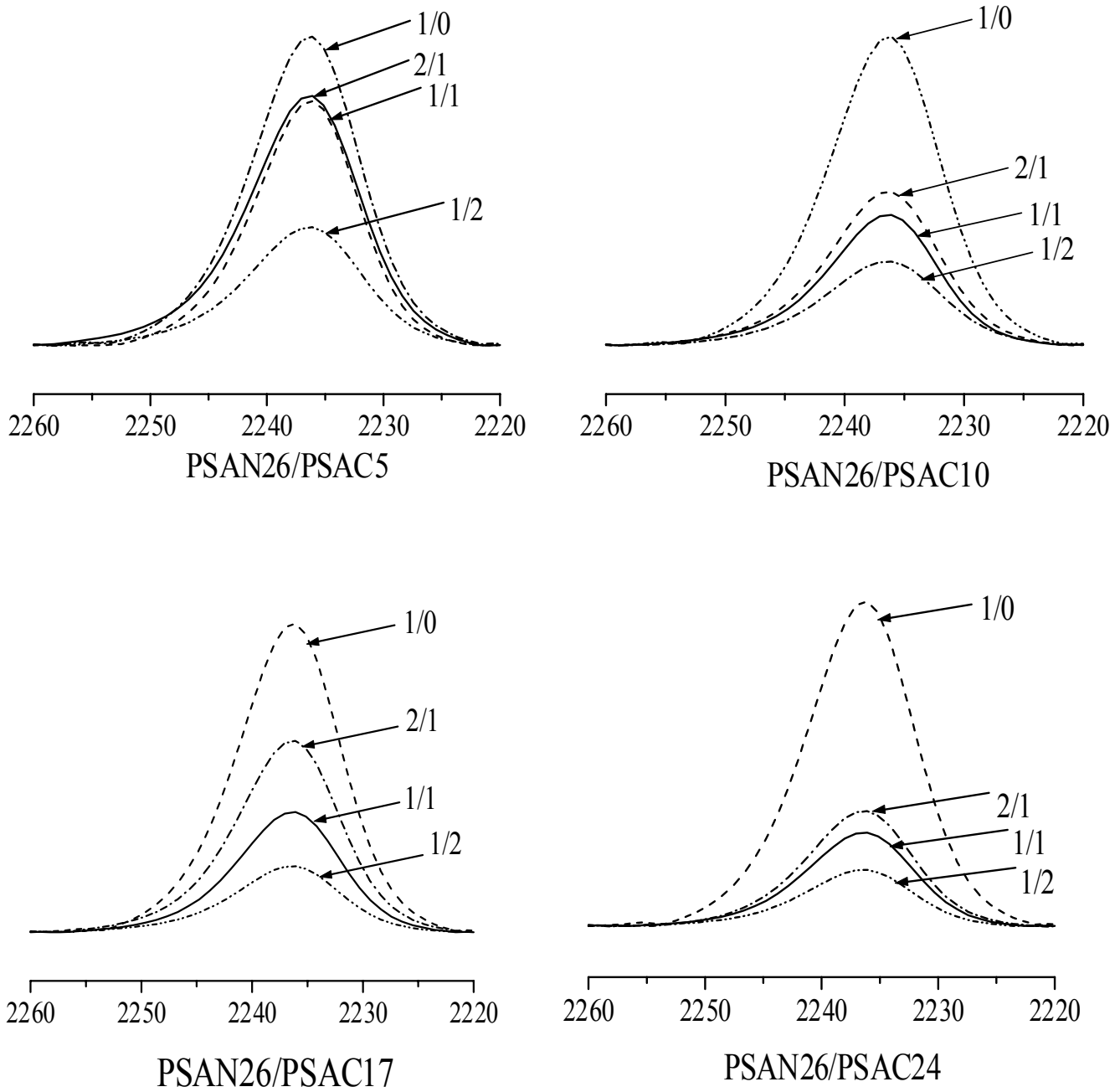


Figure 54: Spectres FTIR des systèmes PSAN26/PSACX dans la région (2260-2220) cm^{-1}

Tableau XXII. Résultats du Curve - Fit appliqué sur les mélanges PSAN26/PSACX dans le domaine 2260-2220 cm^{-1} .

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs	Surfaces
PSAN26	2236,6	11,161	1,823
PSAN26/PSAC5(2/1)	2236,7	11,334	1,486
PSAN26/PSAC5(1/1)	2236,6	10,609	1,380
PSAN26/PSAC5(1/2)	2236,6	11,542	0,881
PSAN26/PSAC10(2/1)	2236,7	11,113	0,897
PSAN26/PSAC10(1/1)	2236,7	10,933	0,748
PSAN26/PSAC10(1/2)	2236,7	11,701	0,516
PSAN26/PSAC17(2/1)	2236,6	11,141	1,120
PSAN26/PSAC17(1/1)	2236,7	11,140	0,707
PSAN26/PSAC17(1/2)	2236,8	11,334	0,391
PSAN26/PSAC24 (2/1)	2236,7	11,041	0,730
PSAN26/PSAC24 (1/1)	2236,7	11,055	0,548
PSAN26/PSAC24 (1/2)	2236,8	11,010	0,440

Discussion des résultats:

A partir de l'étude établie, nous déduisons que les équilibres possibles d'exister dans un système PSAN/PSAC considéré dépendent énormément de l'accessibilité des sites d'interactions présents au sein des chaînes copolymériques.

PSAC5:

Le copolymère PSAC5 présente une bande importante en acides monomériques, vu le faible taux en acide cinnamique répartis le long des chaînes polymériques. L'introduction des unités basiques qui existent dans les copolymères PSAN induit aussi bien la destruction des interactions dimériques que la combinaison avec les monomériques. Ceci justifie la diminution des espèces monomériques et dimériques au profit de l'augmentation d'associés, résultant du développement d'interactions entre les doublets libres de l'azote et les groupements carboxyliques du copolymères acide.

PSAC10:

Par augmentation du taux d'acide cinnamique, le nombre de sites d'interactions augmente dans le PSAC10. A un faible taux en acrylonitrile (8%) et par considération de proportions pondérales relatives avec les deux autres PSAN (15 et 26%) i.e dans un rapport (1/1), le PSAC10 présente le même type d'interactions que le PSAC5.

En excès de groupements acide et/ou basiques, un autre type d'interactions est suggéré, par participation des hydrogènes en position α du groupement -CN, induisant la formation de cycles présentés dans le diagramme 4. Ceci conduit à une augmentation en pourcentage des dimères.

PSAC17:

Le PSAC17 possède, initialement, un pourcentage en associés assez faible en le comparant aux autres PSAC, contrairement aux groupements carboxyliques dimériques. Ceci est certainement lié à l'orientation des différents segments, et la distribution des groupements carboxyliques le long des chaînes polymériques. L'accroissement des surfaces relatives correspondant aux associés dans les mélanges PSAN/PSAC17 est donc lié à la destruction des espèces dimériques en

faveur de développement d'interactions entre les groupements carboxyliques et les doublets libres de l'azote existants dans les groupements -CN.

PSAC24:

L'utilisation d'un taux assez élevé en acide cinnamique favorise les autoassociations au sein des chaînes polymériques acides. Ces interactions intra-chaînes et inter - chaînes sont assez difficiles à détruire et influent, considérablement, sur les interactions (constituant A - constituant B). Par conséquent, la miscibilité des systèmes PSAN/PSAC, à un taux élevé en acide cinnamique, est beaucoup plus liée au développement d'interactions intermoléculaires entre les groupements acides libres et les doublets libres de l'azote et/ou les hydrogènes en position α des groupements -CN existants dans les PSAN.

Pareillement au PSAC10, ces interactions induisent l'augmentation en pourcentage des dimères. Cet accroissement reste assez faible, vu le faible taux en constituants libres initialement présents dans les chaînes polymériques, comparé à celui présenté par le PSAC10 dans les mélanges binaires élaborés. Un résultat similaire a été reporté^[103] lors de l'étude du système poly(styrène -co- acrylonitrile)/Poly(styrène -co- vinyle phénol) (PSAN/PVPH), où il a été montré que les interactions entre les constituants de ce mélange deviennent moins importantes avec l'augmentation du pourcentage en vinylphénol dans les copolymères PVPH.

Conclusion:

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier nous a permis la mise en évidence d'interactions spécifiques au sein des mélanges PSAN/PSAC. Le développement de telles interactions dépend considérablement du nombre de groupements antagonistes existant au sein des copolymères mélangés et de la composition pondérale des mélanges élaborés.

CONCLUSION

Cette étude est une contribution à la détermination de la nature homogène (ou hétérogène) des systèmes binaires de poly(styrène -co- acrylonitrile) / poly(styrène -co- acide cinnamique).

A cet effet, nous avons procédé à la synthèse des copolymères poly(styrène -co- acrylonitrile) et poly (styrène -co- acide cinnamique) à différentes compositions en groupements fonctionnels par voie radicalaire en solution. Les compositions de ces copolymères en Acrylonitrile et en Acide Cinnamique respectivement ont été déterminées par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et Dosage Chimique des groupement carboxyliques.

Dans une première étape, la dissolution de ces deux types de copolymères dans un solvant commun (THF) révèle la formation d'une seule phase. Le remplacement de ce solvant par d'autres, en l'occurrence, DMF, butanone et dioxane de polarité décroissante respectivement n'influe pas sur ce comportement de phase. Cela nous mène à conclure que les deux copolymères sont compatibles.

La viscosimétrie a été appliquée dans le but de caractériser les systèmes binaires polymère/solvant élaborés. Les travaux viscosimétriques effectués ont été réalisés à une température de 25°C utilisant la butanone, la DMF et le dioxane comme solvants. Cette technique nous a permis d'avoir une idée sur le comportement des chaînes polymériques en solution. De plus, plusieurs approches théoriques, dérivant de celle proposée par Krigbaum - Wall ont été appliquées afin d'estimer l'homogénéité des systèmes ternaires PSAN/PSAC5/solvant choisis.

Vu les différents effets qui limitent l'applicabilité des critères constituant la base de ces approches théoriques, les résultats obtenus par application de la théorie de Cragg - Bigelow et / ou celle proposée par Dondos ont été, préférentiellement, retenus.

A partir de cette première technique appliquée, nous avons déduit que :

- Les systèmes PSAN26/PSAC5 (1/2) et (2/1) sont incompatibles.
- Les systèmes PSAN8/PSAC5 en toutes proportions, PSAN26/PSAC5(1/1) et les systèmes PSAN15/PSAC5 dans les trois rapports sont compatibles.

D'un autre coté, la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier a été mise à profit pour révéler les interactions spécifiques susceptibles de se développer entre les constituants des mélanges élaborés. La techniques de déconvolution des spectres a permis d'appuyer les résultats obtenus par viscosimétrie. De plus, l'effet du taux d'acide cinnamique dans les copolymères acides sur le développement de telles interactions a été examiné.

Cette étude aura comme suite l'application d'autres techniques afin de quantifier les résultats obtenus et d'évaluer les propriétés mécaniques des mélanges miscibles élaborés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.J.T. Landry, D.M. Teegarden, *Macromolecules*, 24, 4310 (1991).
- [2] A.K. Sen, G.S. Mukherjee, *Polymer*, 34, 2386 (1993).
- [3] W. Huch, F.E. Karasz, *Macromolecules*, 25, 1057 (1992).
- [4] D.R. Paul, J.W. Barlow, *Polymer*, 25, 487 (1984).
- [5] P.C. Painter, J.F. Graf, M.M. Coleman, *Macromolecules*, 24, 5630 (1991).
- [6] C. Zhikuan and F.E. Karasz, *Macromolecules*, 25, 18 (1992).
- [7] B. Rudolf, T. Ougizawa, K. Shimomai, N. Higashida, T. Inoue, *Macromol.Symp.*, 112, 31 (1996).
- [8] P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [9] M. L Huggins, *Ann.N.Y.Acad.Sci*, 41, 1 (1942).
- [10] M. Coleman, J.F. Graf, P.C. Painter, " Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Lancaster, Pa.1991.
- [11] M. Sankarapandian, K. Kishore, *Macromolecules*, 24, 3090 (1991).
- [12] D. Lath, E. Lathova. *Chem. Papers*, 48, 226 (1994).
- [13] H. Yang, S. Ricci, M. Collins, *Macromolecules*, 24, 5218 (1991).
- [14] M. Song, D.J. Hourston, H.M. Pollock, A. Hammiche, *Polymer*, 40, 4763 (1999).
- [15] S.H. Goh, S.Y. Lee, Y.F. Chong, M.K. Neo, C.L. Leong, *Macromolecules*, 24, 806 (1991).
- [16] S.M. Low, S.Y. Lee, S.H. Goh, *Eur.Polym.J.*, 29, 1543 (1993).
- [17] V.I. Bogillo, A. Volkel, *Chromatography J.*, 715, 127 (1995).
- [18] Z. Benabdelghani, R. Belkhiri, S. Djadoun, *Polym. Bull.*, 35, 329, (1995).
- [19] Z.Y. Al-Saigh, *Polym. Int.*, 40, 25 (1996).
- [20] F.Feraz, A.S. Hadj Hamou, S. Djadoun, *Eur. Polym. J.*, 31, 665 (1995)
- [21] A. M. Farooque, D.D. Deshpande, *Polymer*, 33, 5005 (1992).
- [22] C.T. Chen, Z.Y. Al-Saigh, *Polymer*, 31, 1170 (1990).
- [23] N. Bouslah, F. Amrani, *Polym. Int.*, 50, 1384 (2001).

- [24] F. Cilurso, P. Minghetti, A. Casiraghi, L. Montanari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 1662 (2000).
- [25] A. Lassoued, Thèse de Magister 1983, USTHB.
- [26] R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, 3, 603 (1948).
- [27] L. Ghimici, F. Popescu, *Eur. Polym. J.*, 34, 13 (1997).
- [28] D.F. Varnell, J.P. Runt, M.M. Coleman, *Polymer*, 24, 37 (1983).
- [29] D.F. Varnell, M.M. Coleman, *Polymer*, 22, 1324 (1981).
- [30] J.R. Isasi, L.C. Cesteros, I. Katime, *Macromol. Symp.*, 94, 201 (1995).
- [31] C.J.T. Landry, D. J. Mesan, D.M. Teegarden, M.R. Landry, P.M. Henrichs, R.H. Colby, T.E. Long, *Macromolecules*, 26, 6299 (1993).
- [32] D. Li, J. Brisson, *Polymer*, 39, 793 (1998).
- [33] Y.T. Yeo, S.H. Goh, S.L. Yee, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 34, 597 (1997).
- [34] E.G. Iezcano, D. Ramirez de Arellano, M.G. Prolongo, C.S. Coll, *Polymer*, 39, 1583 (1998).
- [35] M. Vivas de Meftahi, Jean M.J. Fréchet, *Polymer*, 29, 477 (1988).
- [36] E.P. Douglas, K. Sakurai, W.J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 6776 (1991).
- [37] W.H. Jo, H. Kim, D.H. Baik, *Macromolecules*, 24, 2231 (1991).
- [38] D. Lath, E. Lathova, L. Hrcakova, *Chem. Papers*, 51, 60 (1997).
- [39] D. Rana, B.M. Mandal, S.N. Bhattacharyya, *Polymer*, 34, 1454 (1993).
- [40] S.M. Low, S.Y. Lee, S.H. Goh, *Eur. Polym. J.*, 29, 1543 (1993).
- [41] D. Rana, B.M. Mandal, S.N. Bhattacharyya, *Polymer*, 37, 2439 (1996).
- [42] Y. Aoki, *Macromolecules* 21, 1277 (1988).
- [43] W.H. Jo, S.C. Lee, *Macromolecules*, 23, 2261 (1990).
- [44] C.J.T. Landry, D.M. Teegarden, *Macromolecules*, 24, 4310 (1991).
- [45] M. Antonietti, S. Förster, M. Zisenis, *Macromolecules*, 28, 2270 (1995).
- [46] J.A. Moore and P.G. Mehta, *Macromolecules*, 28, 444 (1995).
- [47] N. Baït, Thèse de Magister 2002, USTHB.
- [48] E.G. Cripsim, A.F. Rubira, E.C. Muniz, *Polym. J.*, 40, 5129 (1999).
- [49] H. Yang, P. Zhu, S. Wang, Y. Zeng, Q. Guo, *Eur. Polym. J.*, 34, 1303 (1998).
- [50] L. Boudriche, Thèse de Magister 2002, USTHB.
- [51] A. Korichi, Thèse de Magister 2002, USTHB.

- [52] A. Dondos, *Polymer Communications*, 28, 280 (1987).
- [53] A. Dondos, *Physique. J.*, 1987, 48, 1439.
- [54] D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 439 (1994).
- [55] W. R Krigbaum, F.T. Wall, *J. Polym. Sci.*, 5, 505 (1950).
- [56] L.H. Cragg, C.C. Bigelow, *J. Polym. Sci.*, 16, 177 (1955).
- [57] E.H. Catsiff, W.A. Hewett, *J. App. Polym. Sci.*, 6, 30 (1962).
- [58] K.K.Chee, *Eur. Polym. J.*, 26, 423 (1990).
- [59] R. Garcia, O. Melad, C.M. Gomez, J.E. Figueruelo, A.Compos, *Eur. Polym. J.*, 35, 47 (1999).
- [60] A. Dondos, H. Benoit, *Mackromol. Chem.*, 176, 3441 (1975).
- [61] M. L Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716 (1942).
- [62] E.O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1200 (1938).
- [63] M. Rogosic, H.J. Mencer, *Eur. Polym. J.*, 33, 621 (1997).
- [64] H. Mark, *Der Feste Körper*, Hirzel, Leipzig, 103 (1938).
- [65] R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 157, 15 (1940).
- [66] H.J. Mencer, Z.Grubisic- Gallot, *Liq. Chromatography J.*, 2 , 649 (1979).
- [67] R.L. Clelland, W.H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, 17, 473 (1955).
- [68] I. Dort, *Polymer*, 29, 491 (1988).
- [69] A. Dondos, D. Papanagopoulos, *Polymer*, 36, 365 (1995).
- [70] D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Polymer*, 36, 369 (1995).
- [71] A. Dondos, P. Skondias, E. Pierri, *Mackromol. Chem.*, 184, 2153 (1983).
- [72] H. Yang, P. Zhu, S. Wang, Q. Guo, *Eur. Polym. J.*, 34, 463 (1998).
- [73] K.L. Gosa, V. Uricano, E. Pierri, D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 621 (2000).
- [74] R. Fedors, *Polymer*, 20, 225 (1979).
- [75] P. Zhu, *Eur. Polym. J.*, 33, 411 (1997).
- [76] Z. Sun., W. Wang, Z. Feng, *Eur. Polym. J.*, 28, 1259 (1992).
- [77] M. Benyezger, Thèse de Magister, USTHB, 1999.
- [78] L.C. Cesteros, J.R. Isasi, I. Katime, *Macromolécules*, 26, 7256 (1993).
- [79] I.S. Kochneva, V.P. Roschupkin, *Polym. Sci.*, 33, 2104 (1991).
- [80] M.B. Huglin, J.M. Rego, *Polymer*, 31, 1269 (1990).
- [81] X. Luo, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.L. Tan, *Macromolecules*, 31, 3251 (1996).

- [82] J.R. Isasi, E. Meaurio, C. Cesteros, I. Katime, *Macromol. Chem. Phys.*, 197,641 (1996).
- [83] S.H. Goh, S.Y. Lee, Léonard I.K. Tan, *Polym. Bull.*, 37, 253 (1996).
- [84] D. Luo, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Macromolecules*, 26, 6220 (1993).
- [85] D. Li, J. Brisson, *Polymer*, 39, 801 (1998).
- [86] P. Musto, F.E. Karasz, W.J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 4762 (1991).
- [87] R.M. Silverstein; G.C. Bassler; T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 5th Ed. Wiley. Inc. 1991.
- [88] J.T.C. Landry, D.J. Masen, D.M. Teegarden, M.R. Landry, P. Mark Henrichs, R.H. Colby, T.E. Long, *Macromolecules*, 26, 6299 (1993).
- [89] W.H. Jo, C.A. Cruz, D.R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 27, 1057 (1989).
- [90] N. Bouslah, Thèse de Magister, USTHB, 1997.
- [91] J.Y. Lee, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, 21, 346 (1988).
- [92] J.Y. Lee, P.C. Painter, M.M. Coleman., *Macromolecules*, 21, 954 (1988).
- [93] A.M. Lichkus, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, 21, 2636 (1988).
- [94] S. Ourdani, Thèse de Magister, USTHB, 1997.
- [95] N. Haddadine, Thèse de Magister, USTHB, 1994.
- [96] M. Madani, Thèse de Magister, USTHB, 1998.
- [97] N. Bouslah, R. Hammachin, F. Amarani., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 678 (1999).
- [98] N. Bouslah, N. Haddadine, D. Bendiabdallah, F. Amrani., *Polym. Bull.*, 42, 701 (1999).
- [99] J.H. Kim, J.W. Barlow, D.R. Paul, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 27, 2211 (1989).
- [100] D.F. Varnel, M.S. Thesis, The Pennsylvania state University, 1980.
- [101] J. Kressler, H.W. Kammer, G. Schmidt-Naake, K.Herzog, *Polymer*, 29, 686 (1988).
- [102] F. Metref, S. Djadoun, *Polym. Bull.*, 34, 485 (1995).
- [103] T. Ahn, K. Kim, H. Mok Park, H.Mo Joeng, *Eur.polym.J.*, 33, 781 (1997).