

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



UNIVERSITE DES SCIENCES E DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme

MAGISTER

EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par

Monsieur OURADI ADEL

Thème

**ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES
POLY (STYRENE-CO-ACIDE PARACARBOXYSTYRENE)/
POLYVINYLPHENOL
ET
POLY (STYRENE-CO-ACIDE PARACARBOXYSTYRENE)/
POLY (STYRENE-CO-ACRYLONITRILE)**

Soutenu publiquement le : 09/10/2005, devant les jury composé de :

- | | | |
|----------------------------|-------------------------|--------------------|
| • Mr.M.H.GUERMOUCHE | <i>Professeur USTHB</i> | Président |
| • Feu Mr.F.AMRANI | <i>Professeur USTHB</i> | Directeur de thèse |
| • Mr.S.DJADOUN | <i>Professeur USTHB</i> | Examineur |
| • Mr.A.BENABOURA | <i>Professeur USTHB</i> | Examineur |
| • Mr. A.BAALIOUAMER | <i>Professeur USTHB</i> | Examineur |
| • Mr.B.HAMDI | <i>Professeur USTHB</i> | Examineur |

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents pour leur amour et leur soutien moral.

A mes deux frères Samir et Toufik avec tout le respect que je leur dois.

A ma grande sœur et son mari à qui je dois un grand respect, et à leurs deux adorables enfants Abdelouakil et Abderrahim pour l'ambiance créée par leur présence.

A mes deux très chères petites sœurs Linda et Nassima et mon très cher petit frère Nour-Eddine.

A toute ma famille.

A mon joyeux ami de Fac Billel.

A l'unique ami de laboratoire Rafik Belazzougui.

A mes très chers amis Farid, Youssef, Maamer et Rafik Bouchemal.

A tous ceux qui m'aiment.

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Polymères de la Faculté de Chimie de l'USTHB, sous la direction de Feu Monsieur le Professeur FAROUK AMRANI qui m'a accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire. Puisse Dieu, notre Seigneur le très miséricordieux accueillir le défunt dans son vaste Paradis.

La finalisation de ce travail a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur SAID DJADOUN. Malgré ses différentes et nombreuses occupations, il n'a hésité à aucun moment à poursuivre l'objectif qu'il s'est fixé d'aider les membres du Laboratoire de Chimie des Polymères depuis le départ de Feu le Professeur F.AMRANI. Je le remercie infiniment pour son aide désintéressée.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur M.H.Guermouche qui a accepté de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur A.Benaboura ainsi qu'à Monsieur le Professeur A.Baliouamer et Monsieur B.Hamdi pour avoir accepté de juger ce travail.

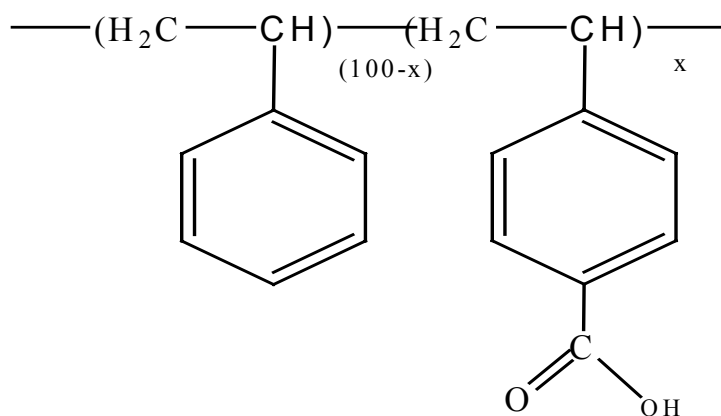
Ce travail n'aurait pu être finalisé sans l'aide de Mesdames N.Rahmoune et F.Bouzouia qui ont effectué les mesures de DSC, ainsi que l'équipe du Laboratoire de Physique des Solides sous la direction de Monsieur le Professeur Aoucher, spécialement M^r K.Moukadem, qui m'a effectué les mesures de FTIR. Je remercie aussi Mesdemoiselles B. Baaziz, N. Abad et Yacine pour leur aide.

Je remercie Mesdames N. Bouslah et H. Ferferra qui m'ont aidé à initier ce travail.

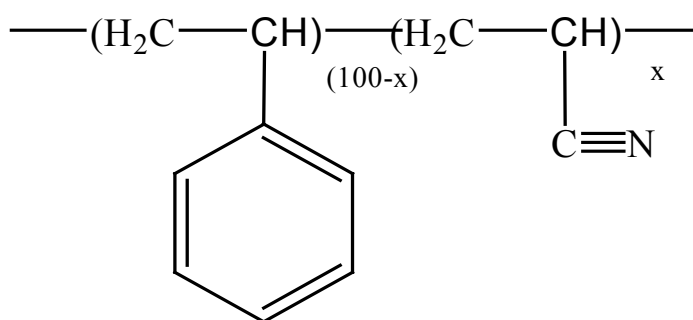
Mes sincères salutations s'adressent à Mesdemoiselles N.Bait, S.Mimoune, S.Ourdani, N.Chérifi et L.Boudriche qui ont supporté mon entêtement pendant la réalisation de ce travail ainsi que pour leur énorme soutien moral et leurs conseils. Je tiens à exprimer tout mon respect à Monsieur A.Chergui, Madame F.Oulad Daoud et Mademoiselle S.Kaddour pour leur soutien, ainsi qu'à Monsieur M.Lamri.

NOTA

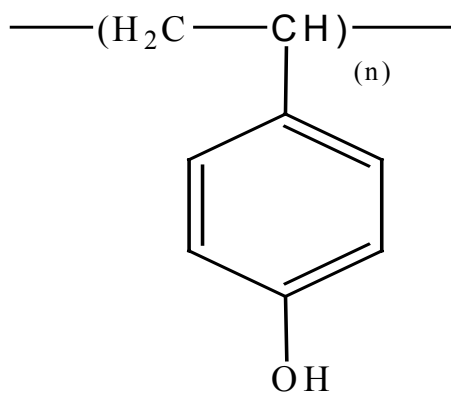
Les polymères utilisés :



Poly (styrène -co- acide paracarboxystyrène)
Avec X= 10 et 16



Poly (styrène -co- acrylonitrile)
Avec X= 15



Poly (vinylphénol)

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

I-1) Etude par viscosimétrie	3
I-2) Etude par FTIR	7
I-3) Etude par DSC	8

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II-1) Produits utilisés	10
II-2) Purification des polymères	10
II-3) Etude par viscosimétrie.	11
a) Préparation des solutions polymériques.....	11
b) Description de l'appareil.....	11
II-4) Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	11
a) Préparation des échantillons.....	11
b) Appareillage.....	11
II-5) Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	12
a) Préparation des échantillons.....	12
b) Appareillage.....	12

CHAPITRE III : ETUDE PAR VISCOSIMETRIE

III-1) Etude des systèmes binaires « polymère /solvant »	13
a) Système PSPCS dans le dioxane.....	13
b) Système PSAN15 dans le dioxane.....	16
c) Système PVPh dans le dioxane.....	16
-Approche de Fedors.....	19

III-2) Etude des systèmes ternaires.....	21
III-2-1) Aspect qualitatif.....	21
a) Etude du système PSPCS /PVPh /Dioxane	21
b) Etude du système PSPCS /PSAN15 /dioxane.....	24
III-2-2) Etude quantitative par application d’approches théoriques.....	27
- Approche de krigbaum-Wall.....	27
- Approche de K.K.CHEE.....	29
- Approche de Compos.....	30
- Approche de Sun.....	31
- Approche de Catsiff – Hewett.....	32
- Conclusion.....	34

CHAPITRE IV : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

IV-1) Caractérisation des polymères.....	36
<i>IV-1-1) Le poly (vinylphénol) PVPh</i>	36
a) Région des hydroxyles.....	36
b) Régions des vibrations aromatiques.....	36
<i>IV-1-2) Le poly (styrène -co- acide paracarboxystyrène) PSPCS.....</i>	39
a) Région des hydroxyles.....	39
b) Région des carbonyles.....	39
c) Région des vibrations aromatiques.....	43
<i>IV-1-3) Le poly (styrène-co-acrylonitrile) PSAN15</i>	43
IV-2) Mise en évidence des interactions spécifiques au sein des mélanges de polymères.....	46
<i>IV-2-1) Analyse des Mélanges PSPCS /PVPh</i>	46
a) Région des hydroxyles.....	46
b) Région des carbonylés.....	46
c) Région des vibrations aromatiques	56

<i>IV-2-2) Analyse des Mélanges PSPCS /PSAN15</i>	59
a) Région des hydroxyles.....	59
b) Région des carbonylés.....	59
c) Région des vibrations aromatiques.....	66
d) Région des vibrations des groupements nitriles.....	66
Conclusion	71

CHAPITRE V :ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

V-1) Etude des constituants purs	73
V-2) Analyse des mélanges binaires PSPCS/PVPh	76
V-3) Analyse des mélanges binaires PSPCS/PSAN	77
a) Aspect qualitatif	77
b) Calcul des compositions de phases.....	77
Conclusion.....	85

Tableau	Liste des tableaux	Pages
<i>I</i>	Produits utilisés pour la purification des polymères	10
<i>II</i>	Valeurs des paramètres viscosimétriques des polymères PSPCS, PSAN15 et PVPh dans le dioxane.	16
<i>III</i>	Valeurs des paramètres viscosimétriques caractéristiques des systèmes PSPCS /PVPh/dioxane à 25°C.	24
<i>IV</i>	Valeurs des paramètres viscosimétriques caractéristiques des systèmes PSPCS /PVPh/dioxane à 25°C.	24
<i>V</i>	Approche de Krigbaum-Wall appliquée aux systèmes PSPCS/PVPh/ dioxane, à 25°C.	28
<i>VI</i>	Approche de Krigbaum-Wall appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15 / dioxane, à 25°C.	28
<i>VII</i>	Approche de K.K.CHEE appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh / dioxane, à 25°C.	29
<i>VIII</i>	Approche de K.K.CHEE appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15 / dioxane, à 25°C.	30
<i>IX</i>	Approche de Campos appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh / dioxane, à 25°C.	30
<i>X</i>	Approche de Compos appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15/ dioxane, à 25°C	31
<i>XI</i>	Approche de Sun, appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh/ dioxane à 25°C.	32
<i>XII</i>	Approche de Sun appliquée au systèmes PSPCS /PSAN15 /dioxane, à 25°C.	32
<i>XIII</i>	Approche de Catsiff – Hewett appliquée au systèmes PSPCS /PVPh/ dioxane à 25°C.	33
<i>XIV</i>	Approche de Catsiff – Hewett appliquée au systèmes PSPCS /PSAN15 /dioxane, à 25°C.	33
<i>XV</i>	Déconvolution des spectres des copolymères PSPCS dans la région des carbonyles.	42

<i>XVI</i>	La déconvolution des bandes des carbonylés dans les mélanges PSPCS /PVPh.	55
<i>XVII</i>	La déconvolution des bandes des carbonylés dans les mélanges PSPCS /PSAN15	64
<i>XVIII</i>	Le lissage linéaire de la bande des nitriles dans les mélanges PSPCS/PSAN15.	66
<i>XIX</i>	Valeurs des températures de transition vitreuses des polymères purs.	73
<i>XX</i>	Valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges	76
<i>XXI</i>	Calcul des compositions des phases pour les mélanges PSPCS / PSAN15 dans le dioxane selon modèle de Fox.	83
<i>XXII</i>	Calcul des compositions des phases pour les mélanges PSPCS / PSAN15 dans le dioxane selon l'équation de Gordon-Taylor	84

:

<i>Figures</i>	Liste des figures	<i>Pages</i>
1	Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSPCS10 dans le dioxane, à 25°C.	<i>14</i>
2	Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSAN15 dans le dioxane, à 25°C.	<i>15</i>
3	Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSPCS16 dans le dioxane, à 25°C.	<i>17</i>
4	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PVPh dans le dioxane, à 25 C°.	<i>18</i>
5	Application de l'équation de Fedor sur le système PVPh/ dioxane.	<i>20</i>
6	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS10/PVPh/dioxane.	<i>22</i>
7	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS16/PVPh/dioxane	<i>23</i>
8	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS10/PSAN15/dioxane	<i>25</i>
9	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS16/PSAN15/dioxane	<i>26</i>
10	Spectre FTIR de PVPh dans la région des hydroxyles.	<i>37</i>
11	Spectres FTIR du PVPh et du PS dans la région de vibration aromatique.	<i>38</i>
12	Spectres FTIR des copolymères PSPCS dans la région des Hydroxyles.	<i>40</i>
13	Spectres FTIR des PSPCS dans la région des carbonylés	<i>41</i>
14	Spectres FTIR des PSPCS et PS dans la région des vibrations aromatiques	<i>44</i>
15	Spectre FTIR du PSAN15 dans la région des vibrations aromatiques.	<i>45</i>
16	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10/PVPh dans la région des hydroxyles.	<i>47</i>

17	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16/PVPh dans la région des hydroxyles.	48
18	Spectres FTIR du système PSPCS10/PVPh dans la région 2800-2400 cm^{-1} .	49
19	Spectres FTIR du système PSPCS16/PVPh dans la région 2800-2400 cm^{-1} .	50
20	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10/PVPh dans la région des carbonylés.	51
21	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PVPh dans la région des carbonylés.	52
22	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 /PVPh dans la région des vibrations aromatiques.	57
23	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PVPh dans la région des vibrations aromatiques.	58
24	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 /SAN15 dans la région des hydroxyles.	60
25	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PSAN15 dans la région des hydroxyles.	61
26	Spectres FTIR du système PSPCS10/PSAN15 dans la région des carbonylés.	62
27	Spectres FTIR du système PSPCS16/PSAN15 dans la région des carbonylés.	63
28	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 /PSAN15 dans la région des vibrations aromatiques.	67
29	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PSAN15 dans la région des vibrations aromatiques.	68
30	Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 / PSAN15 dans la région de vibration des groupements nitriles.	69
31	Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PSAN15 dans la région de vibration des groupements nitriles.	70

32	Thermogramme de DSC du PSPCS10.	74
33	Thermogramme de DSC du PSPCS16.	74
34	Thermogramme de DSC du PSAN15.	75
35	Thermogramme de DSC du PVPh.	75
36	Thermogrammes de DSC des systèmes (a) PSPCS10/PSAN15 (1/2) et (b) PSPCS16/PSAN15 (1/2).	78
37	Thermogrammes de DSC des systèmes (a) PSPCS10/PSAN15 (1/1) et (b) PSPCS16/PSAN15 (1/1).	79
38	Thermogramme de DSC des systèmes (a) PSPCS10/PSAN15 (2/1) et (b) PSPCS16/PSAN15 (2/1).	80

INTRODUCTION

Les polymères de grande consommation remplacent aujourd'hui avantageusement les matériaux traditionnels, comme le bois ou les métaux, utilisés dans les différents domaines de l'industrie. Si les polymères ont pris une si grande importance dans la vie quotidienne, c'est en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur faible prix de revient et de leur légèreté par rapport aux matériaux traditionnels qu'ils remplacent.

La chimie macromoléculaire a, devant elle, deux grands domaines d'applications et de développement :

Le premier est la recherche d'analogues synthétiques de molécules biologiques aux fonctions intéressantes.

Le deuxième est la recherche de nouveaux polymères pouvant avoir plusieurs propriétés intéressantes en même temps. Ceci par modification chimique de polymères déjà formés^[1] ou par élaboration de mélanges de polymères miscibles pour générer des matériaux nouveaux aux propriétés spécifiques^[2-6]. C'est dans ce dernier domaine d'application que s'inscrit notre étude.

Dans notre travail, nous nous intéressons à l'étude du poly(vinylphénol) PVPh qui présente souvent de fortes associations intrachaînes et interchaînes au niveau de ses groupements hydroxyles^[7]. La possibilité de réduire ces interactions, par introduction d'un autre polymère, est l'un de nos objectifs. La littérature rapporte plusieurs travaux mettant en œuvre le PVPh dans des mélanges qui présentent une bonne homogénéité liée au développement de liaisons Hydrogène entre les groupements antagonistes des différentes paires de polymères^[8-11].

Le poly(styrène-co-acrylonitrile) PSAN, mis en œuvre également dans notre étude, est un polymère présent dans plusieurs domaines d'application où on le rencontre mélangé à d'autres polymères et la littérature rapporte plusieurs études de systèmes binaires de polymères mettant en jeu le PSAN^[12.13].

PVPh et PSAN sont mélangés dans le cadre de cette étude au Poly(styrène –co- acide paracarboxy styrène) PSPCS. Les systèmes binaires Poly(styrène –co- acide paracarboxy styrène) /poly(vinylphénol) et Poly(styrène –co- acide paracarboxy styrène) /poly(styrène-co-acrylonitrile) élaborés sont notés respectivement PSPCS / PVPh et PSPCS / PSAN.

Notre choix s'est fixé sur ces polymères pour nous permettre l'étude de la compatibilité et/ou de la miscibilité relative du copolymère PSPCS avec un polymère donneur de protons, le PVPh, et un copolymère accepteur de protons, le PSAN.

Pour cela, la viscosimétrie, technique largement utilisée dans le domaine macromoléculaire ^[14, 15], a été initialement appliquée dans le but d'examiner, d'une part, le comportement viscosimétrique des polymères PSPCS, PSAN et PVPh dans le dioxane à une température de 25°C, et d'autre part la nature des systèmes PSPCS/PVPh/dioxane, PSPCS/PSAN/dioxane considérant plusieurs théories viscosimétriques dérivant de l'approche de Krigbaum-Wall ^[16].

Dans une seconde étape, les interactions susceptibles d'être provoquées par les groupements fonctionnels existants au sein des chaînes polymériques des constituants purs ou des mélanges élaborés ont été mises en évidence par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ^[17-19].

Enfin l'Analyse Enthalpique Différentielle a été appliquée dans le but de confirmer les différents résultats obtenus par examen des valeurs de températures de transition vitreuse des constituants purs et de leurs mélanges.

PARTIE THEORIQUE

Les mélanges de polymères peuvent être homogènes ou hétérogènes. Dans le cas d'un mélange homogène, les propriétés finales du mélange sont souvent une moyenne arithmétique des propriétés des constituants polymériques. Pour un mélange hétérogène, les propriétés finales du mélange sont pratiquement les mêmes que celles des constituants purs. Plusieurs techniques analytiques sont mises à profit par les polyméristes pour étudier l'homogénéité ou l'hétérogénéité des systèmes de polymères. La viscosimétrie en solution et l'Analyse Enthalpique Différentielle à l'état solide sont particulièrement utilisées.

A l'échelle moléculaire, l'homogénéité est induite par l'établissement d'interactions fortes entre les groupements fonctionnels des polymères mélangés. L'une de ces interactions peut être liée à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements fonctionnels des polymères.

Depuis les travaux publiés par Jeffrey [20], au début de 20^{ème} siècle, la liaison hydrogène a été considérée comme un sujet de recherche important par différents chercheurs. Elle est considérée comme un élément essentiel dans la vie et est responsable de la structure et des propriétés de l'eau.

Les techniques IR et RMN sont des techniques les plus utilisées pour la mise en évidence de la liaison hydrogène dans les mélanges polymériques.

ETUDE PAR VISCOSIMETRIE

La viscosimétrie est l'une des plus simples techniques utilisées dans l'étude des mélanges polymériques en solution [21-32]. Elle reflète la résistance à l'écoulement de la chaîne polymérique dans le capillaire, à différentes concentrations.

La détermination de la viscosité intrinsèque renseigne sur les dimensions et la conformation des chaînes polymériques dans les systèmes binaires ainsi que la force des interactions susceptibles de se développer entre les différents segments au sein des systèmes ternaires [33]. Le paramètre d'interaction et la constante de Huggins sont deux autres grandeurs qui peuvent être également déterminées via cette technique et qui peuvent servir dans la détermination des critères de compatibilité dans le cas des systèmes ternaires (polymère A+polymère B)/solvant [21-25].

Sous l'influence de certains facteurs chimiques et/ou physiques tels que la polarité du solvant utilisé [34], la nature des polymères étudiés [35] et la température choisie [36, 37], des interactions répulsives ou attractives peuvent être favorisées entre

les polymères mélangés. Nous citons à titre d'exemple, le comportement viscosimétrique des chaînes polymériques, dans les systèmes binaires poly (styrène - co- acide cinnamique) (PSAC) /solvant, poly (styrène -co- acrylonitrile) (PSAN) /solvant et le système ternaire PSAN /PSAC /solvant, qui présentent une dépendance considérable de la polarité du solvant utilisé ^[38].

De même, l'étude effectuée par Yang ^[34] dans le cas du système polychlorure de vinyle / polyvinyle acétate (PVC/PVAc) a révélé la dépendance du comportement des chaînes polymériques à la nature du solvant utilisé. Il a ainsi montré que l'utilisation du DMF ou du THF induit le développement d'interactions répulsives entre ces deux polymères, ce qui mène à une contraction des chaînes du PVC dans la solution et donc à la diminution de la viscosité intrinsèque correspondante. En revanche, l'utilisation de la butanone induit le développement d'interactions attractives entre ces deux polymères ^[34].

Comme autre facteur, l'effet thermique a été largement considéré ^[36,37], dans l'étude du comportement viscosimétrique des systèmes ternaires. Ainsi, il a été démontré que l'augmentation de la température dans le cas des mélanges : poly (styrène-4-sulfonate) de sodium/ hydroxypropyl cellulose/eau et polyéthylène glycol / hydroxypropyl cellulose/eau, n'agit pas en faveur de l'établissement d'associations attractives entre les constituants de chaque mélange.

a) Aspects théoriques

Les viscosités, réduite, η_{red} , et inhérente, η_{inh} , données par les équations (1) et (2) respectivement, peuvent être aisément calculées pour une concentration donnée, C :

$$\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1) / C \quad (1)$$

$$\eta_{inh} = (\text{Ln } \eta_{rel}) / C \quad (2)$$

avec :

$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$ (η et η_0 étant les viscosités absolues de la solution et du solvant respectivement).

La viscosité intrinsèque d'un polymère peut être déterminée en appliquant principalement, les théories de Huggins et de Kraemer.

- Selon Huggins ^[39], la viscosité intrinsèque d'un polymère peut être déterminée par l'équation :

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

Avec :

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque du polymère.

K_H : Constante de Huggins dépendant de la qualité du solvant utilisé.

$b_{ii} = K_H [\eta]^2$ quantifie les interactions segment-segment de chaîne. Plus sa valeur est faible, plus la solvation des chaînes polymériques sera meilleure.

- Selon Kraemer ^[40] la viscosité intrinsèque d'un polymère est donnée par application de l'équation suivante:

$$\eta_{\text{inh}} = [\eta] - K_K [\eta]^2 C - K'_K [\eta]^3 C^2 - \dots \quad (4)$$

Avec :

K_K : constante de Kraemer, pour un système polymère/solvant/température donné.

La valeur de la constante de Kraemer est liée à celle de la constante de Huggins par la relation :

$$K_H + K_K = 1/2 \quad (5)$$

Le comportement adopté par les chaînes macromoléculaires en solution dépend de leur concentration.

La concentration critique C^* sépare les solutions diluées $C < C^*$ des solutions semi diluées $C > C^*$ ^[41-42]. Elle correspond au seuil de recouvrement des chaînes polymériques.

Dans une étude ^[43] détaillée de quelques échantillons de polystyrène en solution, on a introduit le concept de la concentration doublement critique C^{**} , qui sépare les solutions extrêmement diluées $C < C^{**}$ des solutions diluées $C > C^{**}$. Théoriquement, à partir de ce domaine de concentration, les chaînes macromoléculaires commencent leurs premiers contacts permanents, occupant ainsi le volume entier de la solution.

Le schéma I présente la distribution de chaînes dans les différents domaines de concentration d'une solution polymérique.

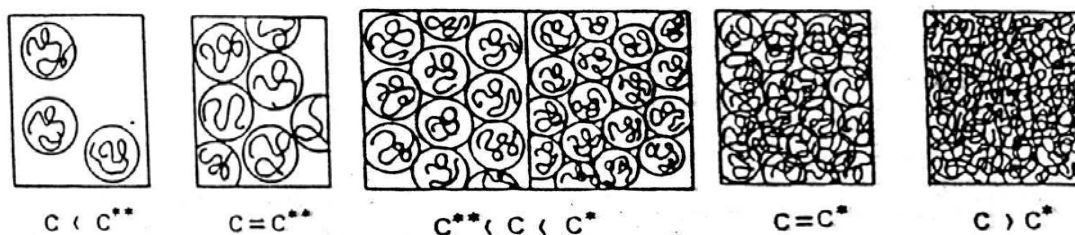


Schéma I

Dans la région des solutions diluées, $C^{**} < C < C^*$, les chaînes macromoléculaires subissent une compression attribuée à leur résistance à l'interpénétration mutuelle pendant l'écoulement ^[43] et à la formation d'agrégats dans le cas des polymères polaires ^[44].

L'existence de cette concentration est traduite graphiquement par une déviation à la linéarité du diagramme $\eta_{\text{red}} = f(C)$ des solutions polymériques aussi bien binaires que ternaires ^[43-44]. Cette déviation est attribuée à la concentration à partir de laquelle les chaînes commencent leurs premiers contacts permanents.

La valeur de C^{**} est dix fois plus faible que la valeur de C^* introduite par DeGennes ^[45] à partir de laquelle l'interpénétration des chaînes apparaît.

Il est à noter que la valeur de celle-ci est influencée par la masse moléculaire ^[46-47], la température ainsi que la vitesse de déformation pour un polymère et un solvant donnés.

Pour Dondos et collaborateurs ^[48], la déviation à la linéarité à partir de C^{**} , ne peut être attribuée aux recouvrements des chaînes, mais plutôt à la présence d'interactions répulsives entre les chaînes. Ces interactions induisent l'abaissement de leurs volumes hydrodynamiques et n'apparaissent que pendant l'écoulement de la solution.

Au cours de l'écoulement de la solution polymérique, une quantité de polymère s'adsorbe sur les parois du capillaire dans tout le domaine de concentration considéré. L'effet du capillaire commence à apparaître aux concentrations extrêmement diluées. La quantité adsorbée par le capillaire est alors importante et le temps d'écoulement diminue. Cet effet est observé dans les tracés de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration par une déviation négative. Ce phénomène a été observé par Pan et ses collaborateurs ^[49] lors d'une étude menée sur le système binaire PMMA/toluène.

Selon Dondos ^[50], l'apparition de la concentration doublement critique C^{**} , est considérée comme étant un critère pour la détermination de la nature compatible ou incompatible d'un mélange ternaire. L'incompatibilité de deux polymères, se traduit par une diminution du volume hydrodynamique des chaînes polymériques, due à la présence d'interactions répulsives entre les deux constituants. Ce phénomène est illustré graphiquement selon l'approche de Dondos par l'apparition de déviations négatives (II) des valeurs de la viscosité réduite dans la région diluée, comparativement aux valeurs de la viscosité obtenues par extrapolation de la droite dans la région extrêmement diluée. Par contre, dans le cas de systèmes compatibles, la présence d'interactions attractives est exprimée par l'apparition de déviations positives (I).

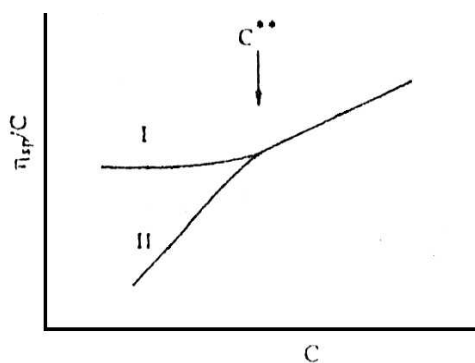


Schéma II :

ETUDE PAR FTIR :

Définition de la liaison hydrogène [51-52].

« Sous certaines conditions un atome d'hydrogène est attiré, sous l'effet d'une force assez forte, par deux atomes au lieu d'un seul, de sorte que l'hydrogène peut être considéré comme étant lié aux deux atomes. Ce type de liaison est appelée liaison hydrogène ».

En générale, la liaison hydrogène est de type :



Avec :

X et Y : Eléments électronégatifs (généralement F, O et N).

Y possède une ou plusieurs paires d'électrons.

L'énergie de la liaison hydrogène est très faible comparativement à l'énergie de la liaison covalente, ou autre liaisons polaires. Par contre, elle est forte par rapport à celle des interactions de type Van Der Waals.

L'IR est la technique la plus sensible pour détecter ce type de liaison, en effet la formation de liaison hydrogène est souvent accompagnée d'un élargissement, d'une augmentation et d'un déplacement vers les nombres d'onde les moins élevées de la bande de vibration relative aux liaisons covalentes X-H .

La force de cette liaison est directement liée aux effets qui affectent l'accessibilité des groupements donneurs et accepteurs. Donc elle est déterminée [53] par :

- L'acidité [54-57] et la basicité [58] des groupements donneurs et accepteurs de proton.
- L'encombrement stérique [59-62].
- La tacticité [63-65]

- La rigidité des chaînes polymériques^[66]
- La température^[67-71]

ETUDE PAR DSC :

L'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène favorise généralement la miscibilité du mélange de polymères caractérisé par une seule température de transition vitreuse Tg, souvent déterminée par l'Analyse Enthalpique Différentielle.

Plusieurs équations ont été proposées afin de déterminer la dépendance de la composition et la Tg dans les polymères miscibles en introduisant les équations de Fox^[72], Gordon-Taylor^[73], Couchman-Karasz^[74-77], Kwei^[78] et Braun-Kovacs^[79]. Les différentes équations sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Equations ^a	Paramètre
Loi de l'additivité	$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$	
Fox	$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$	
Gordon-Taylor	$T_g = (w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2)$	K: paramètre ajustable
Couchman	$\ln T_g = (w_1 \ln T_{g1} + k w_2 \ln T_{g2}) / (w_1 + k w_2)$	K: paramètre ajustable
Kwei	$T_g = ((w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2)) + q w_1 w_2$	K: paramètre ajustable q: terme de paramètre d'interaction.
Braun-Kovacs	$T_g = T_{g1} + (\Phi_2 f_{g2} + g \Phi_1 \Phi_2) / (\Phi_1 \Delta a_1)$	g : terme de paramètre d'interaction.

^a T_{gi}, w_i, Φ_i sont la température de transition vitreuse à l'état pur, la fraction en poids et la fraction en volume du constituant i, respectivement.

Δa : la différence entre les coefficients de volume d'expansion à l'état vitreux et à l'état liquide.

La présence de fortes interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les constituants purs du mélange induit une élévation des valeurs de Tg comparées à celles qui sont prévues par la moyenne arithmétique des Tg des constituants purs. Un même comportement a été observé pour les mélanges : PVPh/PAMP^[80] PVPh/ PMMA^[81-82], PVPh/ P4VP^[83], PVPh/ poly(2-diméthylamino ethyl méthacrylate)^[84] et PVPh/ poly(N-méthyl-3- pipéridine- méthyle méthacrylate)^[85].

Dans le cas où les constituants du mélange forment un complexe, la Tg du système est plus élevée que celles des constituants purs. Ce comportement a été

observé pour les systèmes : poly(N,N- diméthylacrélamide)/phénol-fomaldéhyde résines ^[86], PAA/PEOx ^[87-88], PVP/novolac resin ^[89] et PVPh /poly (éthylèneimine) ^[90].

Une déviation négative, par rapport aux valeurs prévues, est attribuée à une faible interaction spécifique. Ce comportement a été observé pour les systèmes PHB/ poly(acétate de vinyle -co- vinyle alcool de 9% en mol) (P(VA-co-VAL9)) ^[91], PVPh/PEOx ^[92], PEO/PVP^[93-95], PEO/lignine ^[96], PVAL/PDMA^[97].

Un autre cas, plus rarement rencontré, présente alternativement les deux déviations précédentes en fonction de la composition ^[98-100].

PARTIE EXPERIMENTALE

II-1) Produits utilisés

Le poly (vinylphénol) (PVPh) utilisé est un produit Polyscience.inc de masse $M_w = 1500 - 7000$.

Les copolymères poly (styrène -co- acide paracarboxy styrène) de compositions 10 et 16 % en mole d'acide notés PSPCS10 et PSPCS16 respectivement et le Poly (styrène -co- acrylonitrile) de composition 15 % en unités acrylonitrile, noté PSAN15 ont été synthétisés en solution par voie radicalaire, au sein de notre laboratoire ^[121, 38], en présence d'Azo-Bis-Isobutyronitrile (AIBN) (1/1000 du poids des monomères), à 60°C. La composition en unités acides dans les copolymères PSPCS a été déterminée par dosage chimique des groupements carboxyliques ^[121] et la composition en acrylonitrile dans le copolymère PSAN a été déterminée par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton H-RMN ^[38].

Les solvants Dioxane (99.5 %,Fluka), Toluène (99%, Fluka) et les précipitants Heptane (98 %, Prolabo) et Méthanol (99.8 %, Prolabo) ont été utilisés sans purification préalable.

II-2) Purification des polymères

Les copolymères PSPCS10, PSPCS16 et PSAN15 ont été purifiés avant leur utilisation par la méthode de dissolution / précipitation en utilisant les solvants et non solvants adéquats pour chaque polymère (tableau I).

Tableau I : Produits utilisés pour la purification des polymères

	Solvant	Non solvant
PSPCS10	Dioxane	Méthanol
PSPCS16		
PSAN15	Toluène	Méthanol

II-3) Etude par viscosimétrie

a) Préparation des solutions polymériques

Les différentes solutions polymériques ont été initialement préparées à une concentration de 0,5g/dl. Les systèmes considérés sont :

- ❖ PSPCS10, PSPCS16, PSAN15 et PVPh dans le dioxane
- ❖ PVPh/ PSPCS10/ dioxane à trois rapports (1 / 2) (1 / 1) (2 / 1).
- ❖ PVPh/ PSPCS16/ dioxane à trois rapports (1 / 2) (1 / 1) (2 / 1).
- ❖ PSAN15/ PSPCS10/ dioxane à trois rapports (1 / 2) (1 / 1) (2 / 1).
- ❖ PSAN15/ PSPCS16/ dioxane à trois rapports (1 / 2) (1 / 1) (2 / 1).

b) Description de l'appareil

Nos mesures sont réalisées à 25°C en utilisant un viscosimètre automatique de type Schott Geräte constitué de :

- ❖ Un appareil de mesure AVS 360, qui exécute automatiquement des mesures du 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.
- ❖ Un viscosimètre Ubbelohde, doté d'un réservoir, permettant d'établir plusieurs dilutions automatiques.

II-4) Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

a) Préparation des échantillons :

Les différents échantillons à analyser ont été préparés sous forme de films, élaborés à une concentration de 1 % de polymère en solution, dans les rapports 2/1, 1/1 et 1/2, en PSPCS10 / PVPh, PSPCS16 / PVPh, PSPCS10 / PSAN15 et PSPCS16 / PSAN15 à 25°C, en utilisant le dioxane comme solvant.

Les solutions ainsi obtenues ont été étalées sur des pastilles vierges de KBr, puis séchées à température ambiante à l'abri de la poussière. Enfin, un séchage sous vide des pastilles a été effectué afin d'éliminer toute trace de solvant, à 40°C durant plusieurs jours.

b) Appareillage :

La caractérisation qualitative et quantitative des polymères, copolymères et de leurs mélanges a été effectuée à l'aide d'un appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) de marque Perkin Elmer Spectrum one. L'étude a été effectuée avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un nombre de balayage égal à 60.

Le traitement des spectres des polymères et de leurs mélanges a été réalisé à l'aide du logiciel GRAMS 386.

II-5) Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)**a) Préparation des échantillons**

Les différents mélanges étudiés ont été analysés sous forme solide obtenus par précipitation. Les solutions ont été élaborées à une concentration de 10 % de polymère en solution dans le dioxane, aux différents rapports pondéraux :

- 4/1, 2/1, 1/1, 1/2 et 1/4 en PSPCS10 /VPh et PSPCS16 /VPh à 25°C.
- 2/1, 1/1 et 1/2, en PSPCS10 / PSAN15 et PSPCS16 /PSAN15 à 25°C.

La précipitation des échantillons a été effectuée dans l'heptane, précipitant commun aux trois polymères PSPCS, VPh et PSAN.

b) Appareillage

Deux appareils d'Analyse Enthalpique Différentielle ont été utilisés dans cette étude pour déterminer les valeurs des températures de transition vitreuses des systèmes PSPCS10/ VPh , PSPCS16/ VPh, PSPCS10/ PSAN15 et PSPCS16/ PSAN15 de différents rapports. Un appareil de type TA instruments série Q100 et l'autre de type TA instruments série 2010. L'étude a été menée avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min sur un domaine de température s'étendant de 25 à 240 °C, sous courant d'azote.

ETUDE PAR VISCOSIMETRIE

Dans le cadre de notre travail, nous illustrons les différents résultats obtenus par viscosimétrie lors de l'étude des systèmes binaires PVPh, PSPCS10, PSPCS16, PSAN15 dans le dioxane et des systèmes ternaires PSPCS10 /PVPh, PSPCS16 /PVPh, PSPCS10 /PSAN15 et PSPCS16 /PSAN15, dans les rapports pondéraux 1/2, 1/1 et 2/1, utilisant le dioxane comme solvant à 25°C.

I) Etude des systèmes binaires « polymère /solvant »:

a) Système PSPCS dans le dioxane:

Les figures 1 et 2 présentent la variation des viscosités réduite et inhérente des systèmes PSPCS10 /dioxane, PSPCS16 /dioxane à 25°C. La variation de ces deux grandeurs est linéaire sur tout le domaine de concentration considéré. L'extrapolation des droites obtenues à dilution infinie permet la détermination des valeurs des viscosités intrinsèques de ces deux copolymères par application des deux approches de Huggins et de Kraemer. La pente de la droite selon Huggins nous renseigne sur la valeur du paramètre d'interaction.

Les valeurs des paramètres viscosimétriques déterminées, sont regroupées dans le tableau I qui résume aussi la sommation des valeurs K_H et K_K . Notons que les valeurs trouvées sont voisines de 0,5 vérifiant ainsi la relation 5.

Une augmentation de la viscosité intrinsèque est observée à mesure que le taux d'acide augmente. Ceci traduit l'accroissement des interactions thermodynamiques polymères / solvant qui entraîne une dilatation de la chaîne, augmentant par conséquent son volume hydrodynamique, d'où l'accroissement de la viscosité intrinsèque.

De plus, nous avons noté la diminution des valeurs du paramètre d'interaction b_{ii} avec l'augmentation du taux d'acide dans les copolymères acides. Ceci nous permet de déduire que les interactions polymère /solvant sont plus élevées dans le PSPCS16 par rapport au PSPCS10.

La littérature a révélé que la valeur de K_H est généralement inférieure à 0,5 dans le cas de polymères flexibles bien solvatés ^[101]. En effet lors d'une étude menée par Yang ^[102] sur le système PMMA dans un mélange de solvants (butanone /cyclohexane), à différentes compositions en volume, il a été trouvé que la butanone est un meilleur solvant puisque les valeurs de K_H augmentent avec le taux de cyclohexane dans le mélange (butanone /cyclohexane).

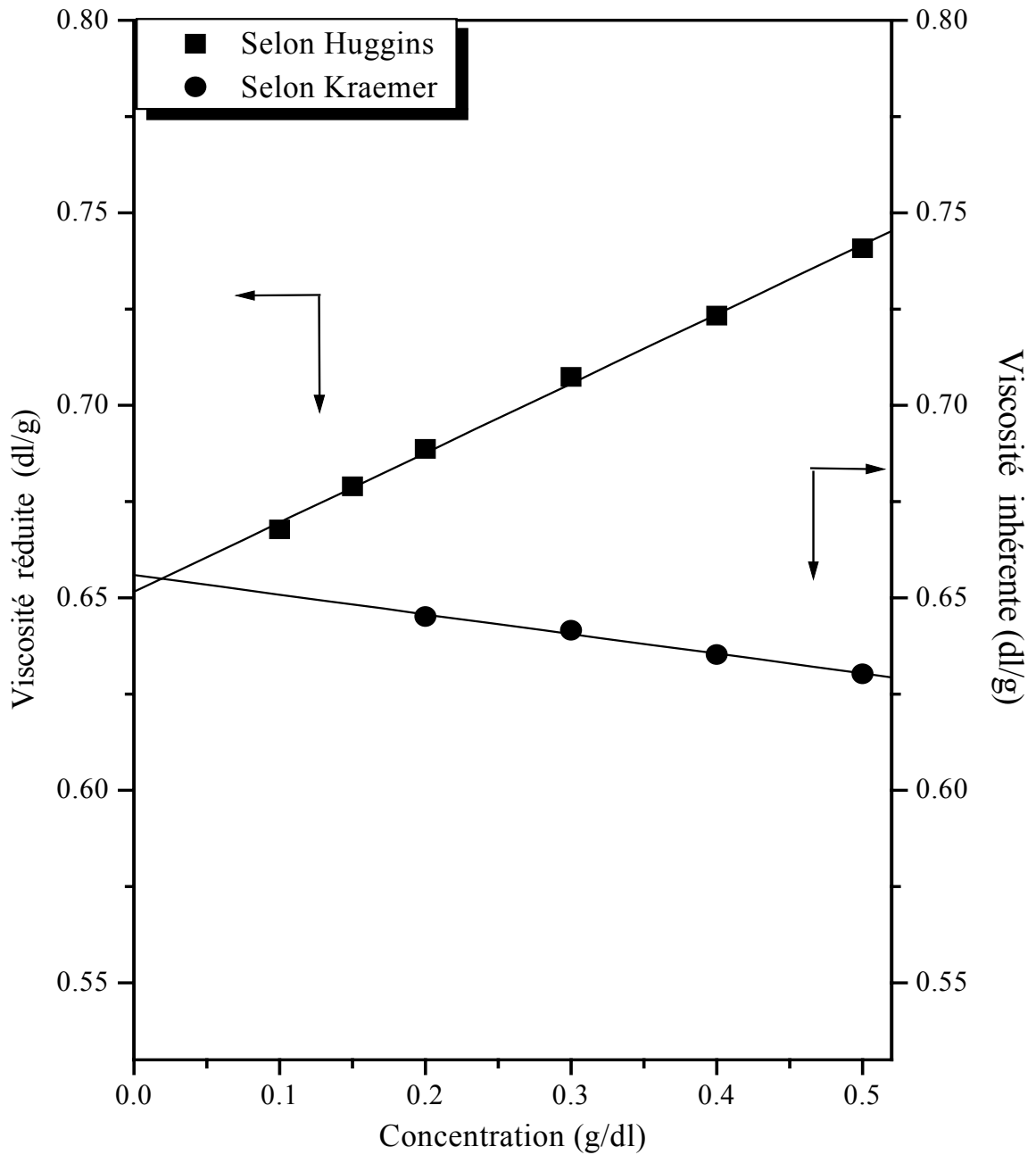


Figure 1: Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSPCS10 dans le dioxane, à 25°C.

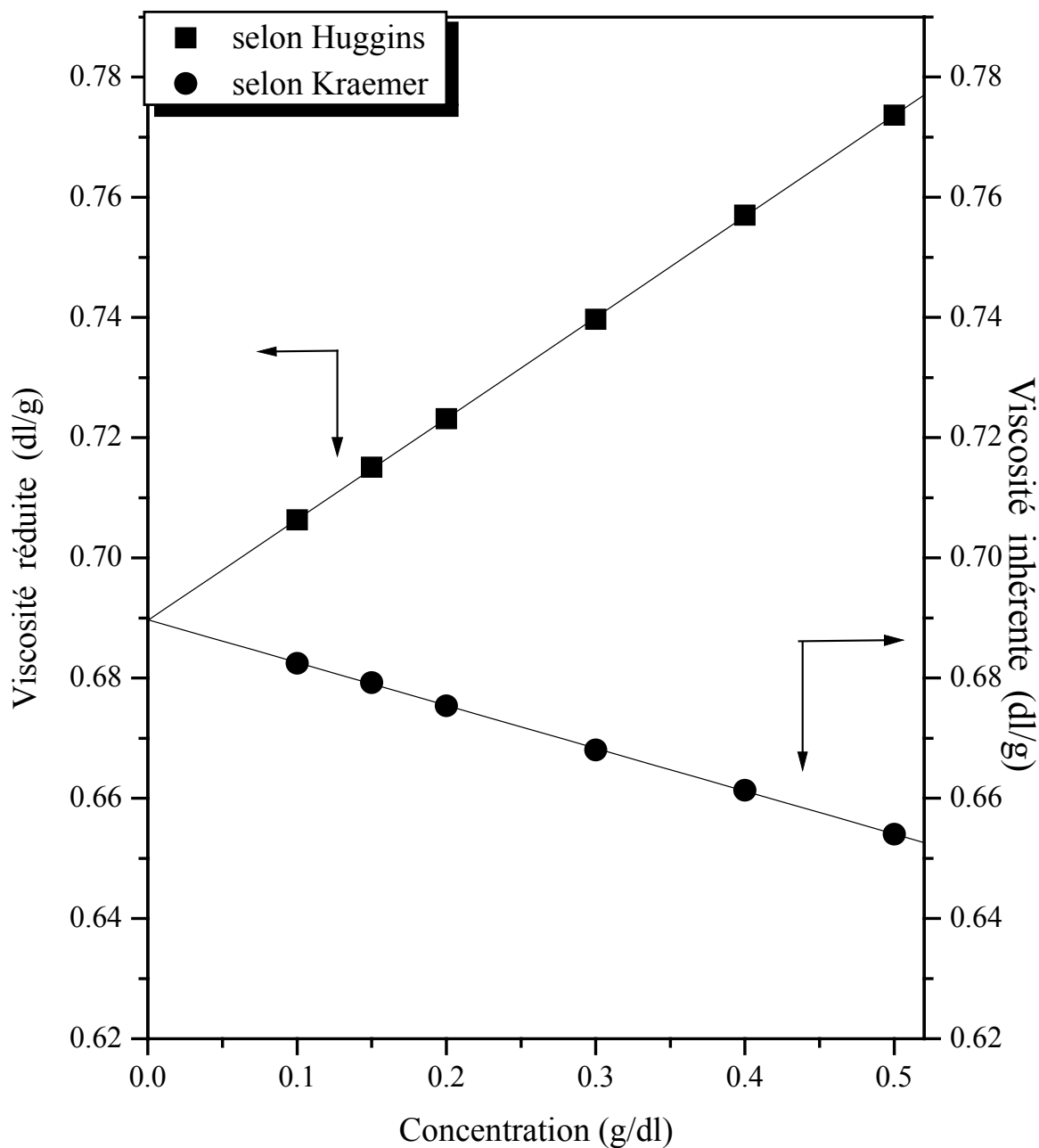


Figure 2: Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSPCS16 dans le dioxane, à 25°C.

Dans notre cas les faibles valeurs de K_H montrent que le dioxane est un bon solvant pour le PSPCS et leur diminution avec l'augmentation du taux d'acide confirme notre précédente constatation quant à la variation du paramètre d'interaction b_{ii} .

c) Système PSAN15 dans le dioxane :

La figure 3 présente la variation des viscosités réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSAN15 dans le dioxane à 25°C.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque, du paramètre d'interaction et des constantes K_H et K_K , obtenues par application des deux approches citées précédemment, sont regroupées dans le tableau I.

La sommation des deux constantes vérifie l'équation 5, en plus la valeur de la constante de Huggins K_H est inférieure à 0.5, ceci nous permet de déduire la bonne solvation des chaînes par le dioxane.

d) Système PVPh dans le dioxane :

La figure 4 donne le tracé de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système binaire polyvinylphénol / dioxane à 25°C. Le tableau I regroupe les valeurs des paramètres viscosimétriques correspondants.

Cette figure montre clairement une déviation négative par rapport à la linéarité, dans la région des concentrations extrêmement diluées, faisant apparaître la concentration dite « *doublement critique* », C^{**} , qui sépare le régime dilué de l'extrêmement dilué.

Tableau I : Valeurs des paramètres viscosimétriques des polymères PSPCS, PSAN15 et PVPh dans le dioxane.

	Huggins			Kraemer			K_H+K_K
	$[\eta]$ (dl/g)	b_{ii} (dl/g) ²	K_H	$[\eta]$ (dl/g)	$K[\eta]^2$	K_K	
PSPCS10	0,651	0,180	0,425	0,652	-0,042	0,100	0,525
PSPCS16	0,689	0,167	0,354	0,689	-0,071	0,150	0,504
PSAN15	0,592	0,139	0,397	0,592	-0,041	0,118	0,515
PVPh	0.065	0.0107	2.526	-	-	-	-

Il est à noter que la valeur de C^{**} est inversement proportionnelle à la masse moléculaire ^[24] ce qui explique une concentration critique relativement élevée pour notre système ($C^{**} = 0.22$ g/dl).

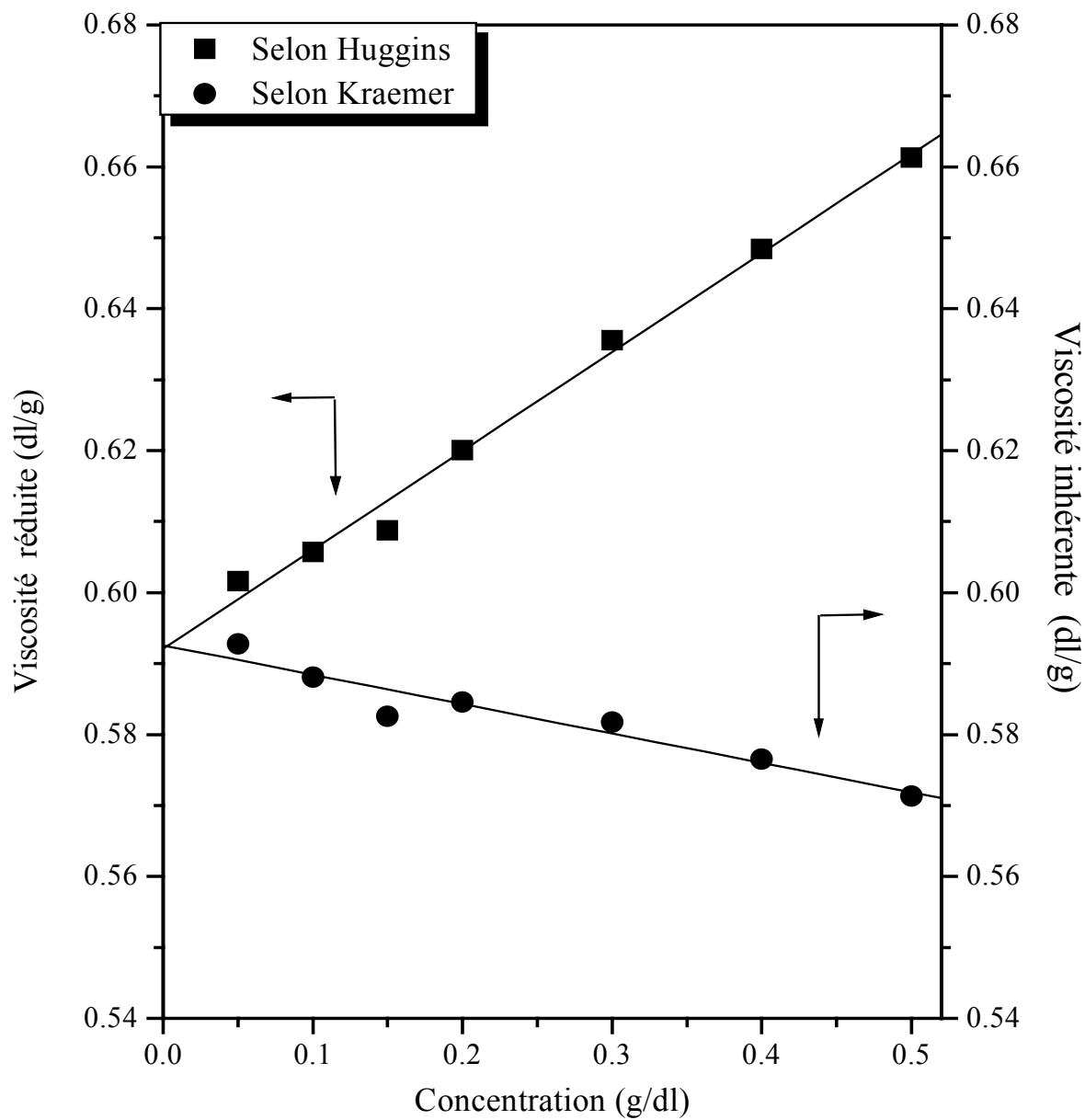


Figure 3 : Variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du PSAN15 dans le dioxane, à 25°C.

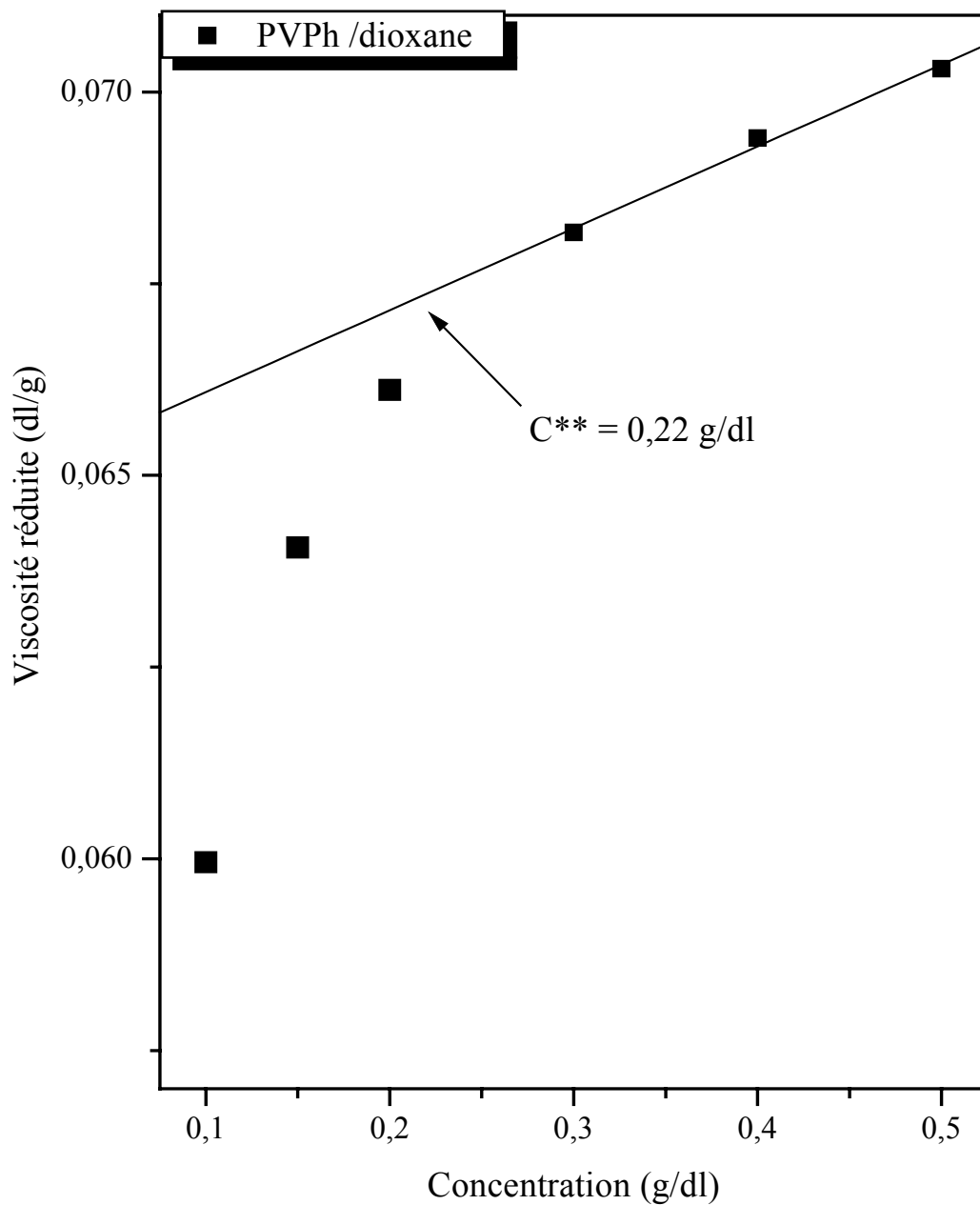


Figure 4: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PVPh dans le dioxane, à 25 C°.

Ce résultat est corroboré pour une étude effectuée antérieurement sur le même polymère mais avec une masse moléculaire plus élevée et une concentration, C^{**} , calculée de l'ordre de 0.2g/dl^[103].

Par ailleurs les valeurs de K_H trouvées supérieures à 2 confirment la formation d'agrégats moléculaires^[104].

En raison de la déviation à la linéarité observée dans le tracé de la courbe de variation de η_{rel} en fonction de la concentration du PVPh, l'application du modèle de Huggins ne permet pas d'estimer la valeur réelle de la viscosité intrinsèque. Afin de linéariser la courbe obtenue et pouvoir accéder à cette valeur, nous avons mis à profit une autre approche théorique, celle de Fedors^[105].

Approche de Fedors :

Cette approche a été initialement proposée pour étudier les polymères neutres en solution, puis appliquée par Ghimici^[106] sur les polyélectrolytes cationiques afin de linéariser les déviations, ceci par application de l'équation suivante:

$$1/[2(\eta_{rel}^{1/2}-1)] = 1/[\eta]C - 1/[\eta]C_m \quad (8)$$

sachant que : η_{rel} : Viscosité relative.

C_m : Paramètre de concentration polymérique.

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque.

L'application de cette approche induit l'obtention d'une droite de coefficient de corrélation 0,999 (figure 5). La pente de cette droite donne la valeur de la viscosité intrinsèque ($[\eta]=0.058$ dl/g) et son extrapolation à l'origine permet de connaître le paramètre C_m .

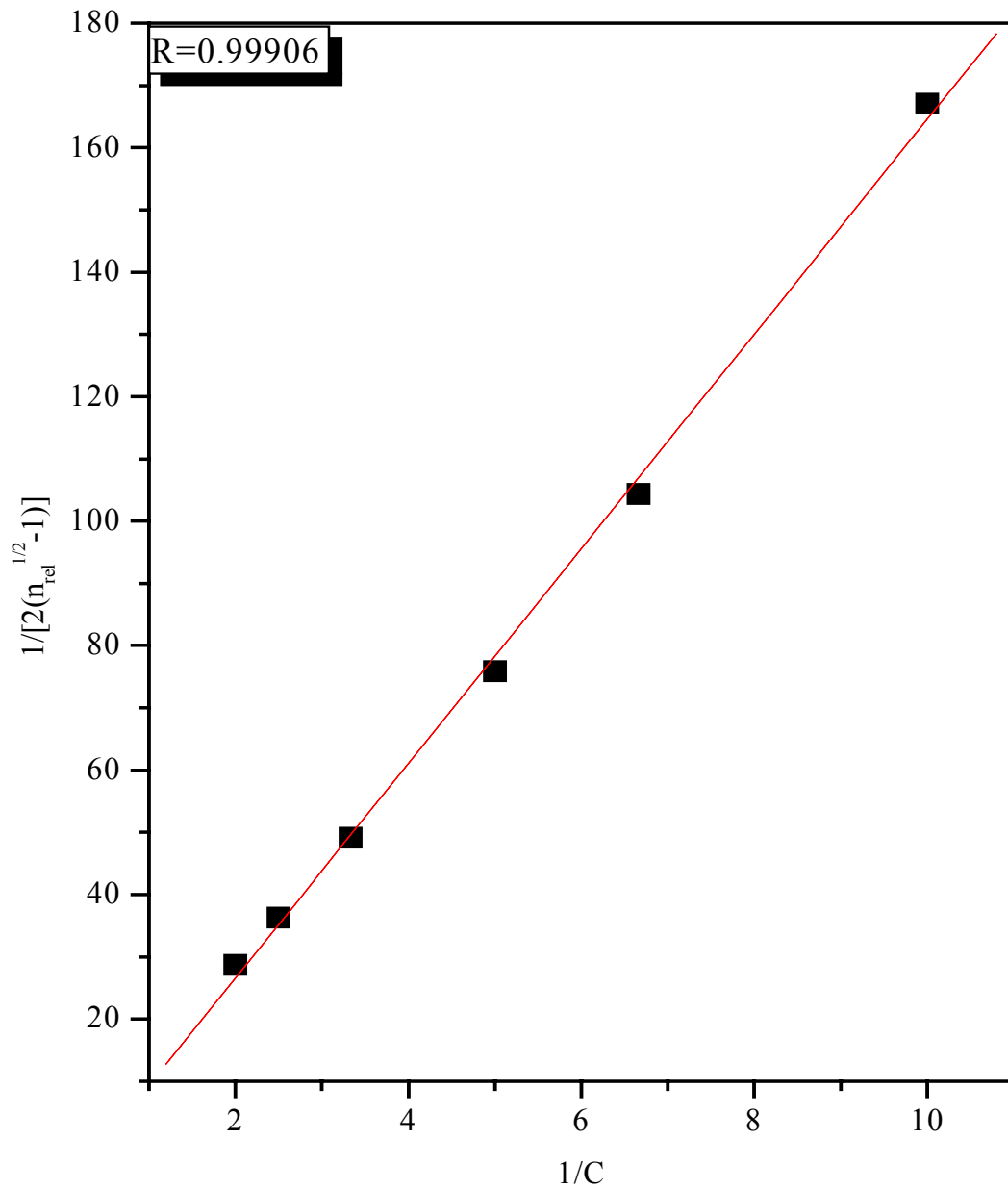


Figure 5: Application de l'équation de Fedor sur le système PVPh/ dioxane.

II) Etude des systèmes ternaires :

La structure chimique du polymère, la composition molaire correspondante, la nature du solvant utilisé, sont tous des facteurs qui affectent la conformation de la chaîne macromoléculaire en solution ainsi que les volumes hydrodynamiques correspondants ^[49]. Ceci est directement lié aux interactions de type polymère/solvant et polymère/polymère susceptibles de se développer dans les systèmes binaires et qui influent considérablement sur l'homogénéité ou l'hétérogénéité des systèmes ternaires (polymère A/polymère B/solvant).

Dans cette partie, nous illustrons les différents résultats obtenus lors de l'étude des systèmes ternaires PSPCS10/PVPh, PSPCS16/PVPh, PSPCS10/PSAN15 et PSPCS16/PSAN15, dans les trois rapports pondéraux 1/2, 1/1 et 2/1, utilisant le dioxane à 25°C.

II-1) Aspect qualitatif

a) Etude du système PSPCS /PVPh /Dioxane :

Les figures 6 et 7 donnent la variation des viscosités réduites des mélanges PSPCS /PVPh /dioxane en fonction de la concentration.

Chacun des mélanges PSPCS10 /PVPh et PSPCS16 /PVPh dans le rapport (1/2) présente une légère déviation négative par rapport à la linéarité dans la région des concentrations extrêmement diluées.

Ces mélanges adoptent le même comportement que le PVPh seul dans le dioxane, à savoir l'apparition de la concentration critique. Ainsi, l'introduction d'un faible pourcentage pondéral en copolymère acide ne suffit pas à rompre les interactions inter et intra-chaînes du PVPh, celui-ci s'auto-associe pour former un agrégat dans les mélanges PSPCS /PVPh de composition (1/2).

Cette déviation, disparaît à mesure que la fraction en PSPCS augmente dans le mélange (rapports 1/1 et 2/1), pour apparaître sous forme d'une déviation positive dans le cas du mélange PSPCS16 /PVPh dans le rapport 2/1.

L'apparition d'une telle déviation positive dans le mélange PSPCS16 /PVPh dans le rapport 2/1 reflète la force des interactions inter chaînes entre les deux polymères qui devient plus importante comparée aux autres mélanges, issues d'une part, de l'augmentation de la composition d'acide dans le mélange polymérique et d'autre part, de l'élévation du taux d'acide dans le copolymère PSPCS.

Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

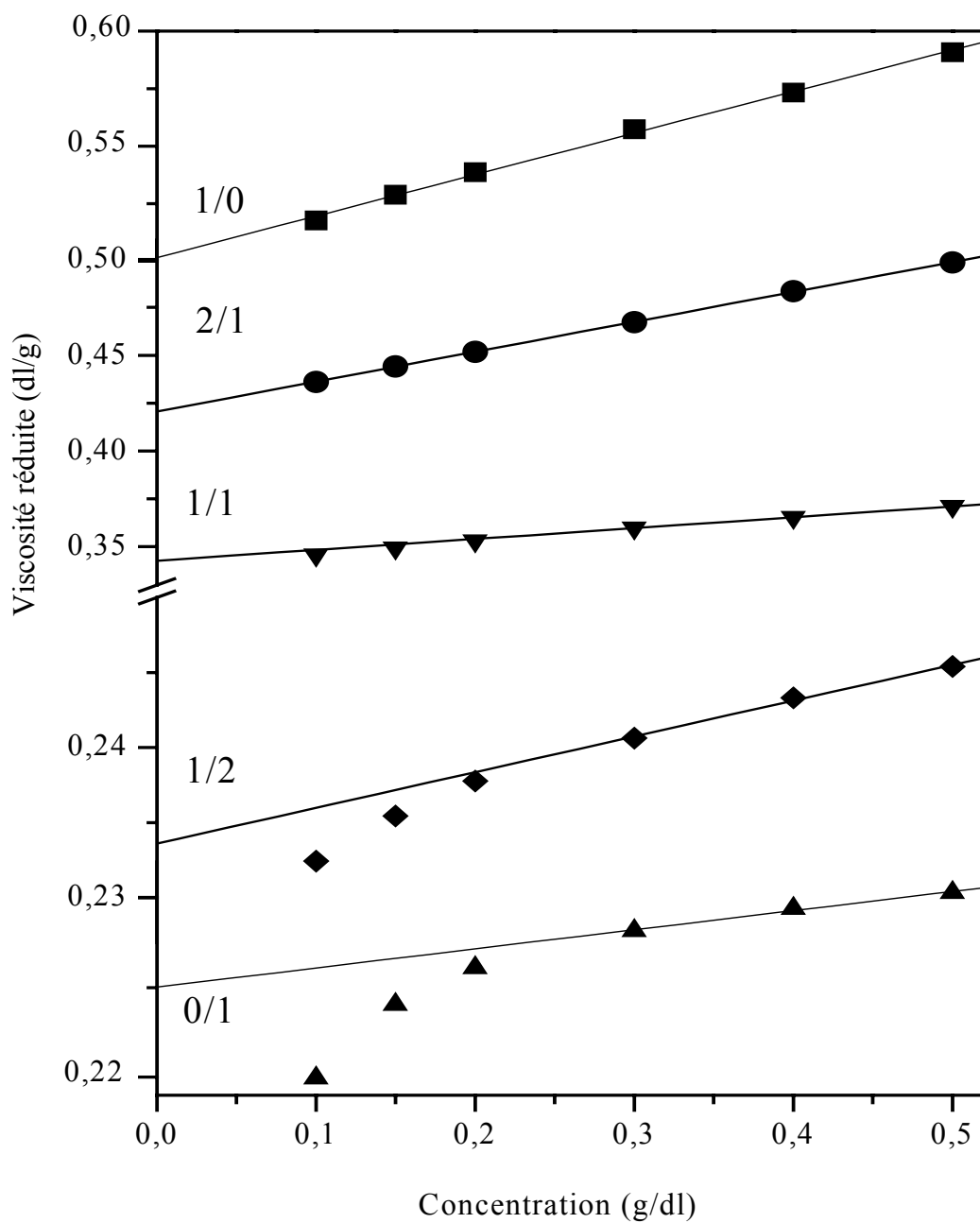


Figure 6: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS10/PVPh/dioxane

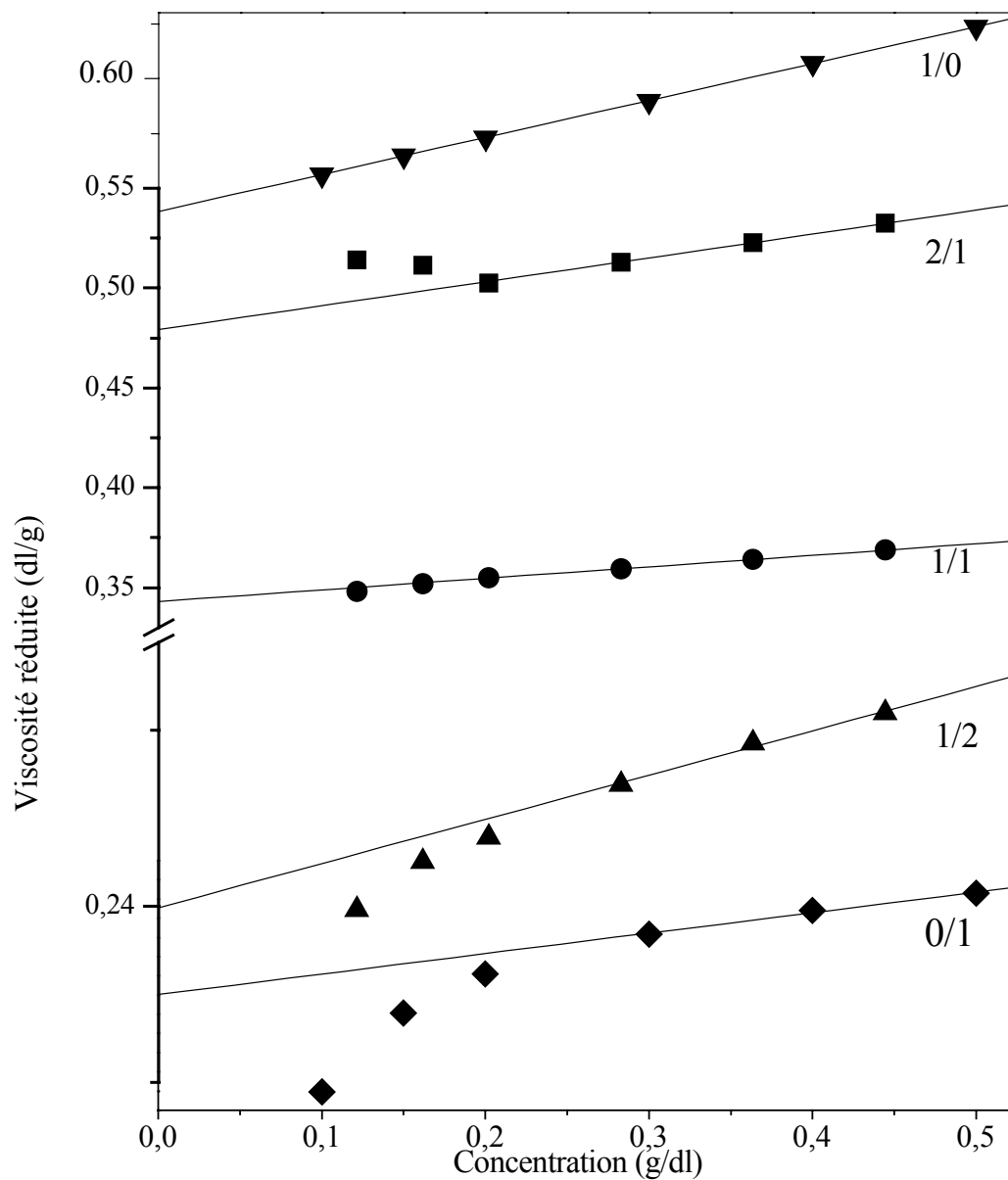


Figure 7: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS16/PVPh/dioxane.

Tableau II : Valeurs des paramètres viscosimétriques caractéristiques des systèmes PSPCS /PVPh/dioxane à 25°C.

	$[\eta]$ (dl/g)	b_m (dl/g) ²	K_m	C^{**} (g/dl)
PSPCS10 /PVPh (1/2)	0.2328	0.0256	0.4721	0.2
PSPCS10 /PVPh (1/1)	0.3400	0.0629	0.5447	-
PSPCS10 /PVPh (2/1)	0.4205	0.1563	0.8840	-
PSPCS16 /PVPh (1/2)	0.2391	0.0245	0.4289	0.15
PSPCS16 /PVPh (1/1)	0.3451	0.0472	0.3967	-
PSPCS16 /PVPh (2/1)	0.4830	0.0989	0.4238	0.2

b) Etude du système PSPCS /PSAN15 /dioxane

Les figures 8, 9 illustrent la variation des valeurs de la viscosité réduite en fonction de la concentration des mélanges PSPCS10 /PSAN15 /dioxane, PSPCS16 /PSAN15 /dioxane à la température 25°C, dans différentes compositions.

Les mélanges PSPCS10 /PSAN15 et PSPCS16 /PSAN15 de rapport 1/2 adoptent un comportement viscosimétrique différent des deux polymères seuls dans le dioxane.

Ainsi, les tracés de la viscosité réduite en fonction de la concentration présentent des déviations négatives. Ceci peut être attribué selon Dondos, à l'incompatibilité des mélanges polymériques PSPCS /PSAN15 de composition 1/1 et 1/2.

L'augmentation de la composition d'acide dans les mélanges ternaires PSPCS /PSAN15 /dioxane de rapport 2/1 annule la déviation négative observée dans le rapport 1/2. Ceci suggère que le mélange est compatible dans ce rapport.

Tableau III : Valeurs des paramètres viscosimétriques caractéristiques des systèmes PSPCS /PVPh/dioxane à 25°C.

	$[\eta]$ (dl/g)	b_m (dl/g) ²	K_m	C^{**} (g/dl)
PSPCS10 /PSAN15 (1/2)	0,6224	0,1267	0,3271	0,25
PSPCS10 /PSAN15 (1/1)	0,6493	0,1574	0,3733	0,20
PSPCS10 /PSAN15 (2/1)	0.6367	0,1615	0,3985	-
PSPCS16 /PSAN15 (1/2)	0,5831	0,0909	0,2673	0,22
PSPCS16 /PSAN15 (1/1)	0,6668	0,1368	0,3078	0,25
PSPCS16 /PSAN15 (2/1)	0.6423	0,1912	0,4635	-

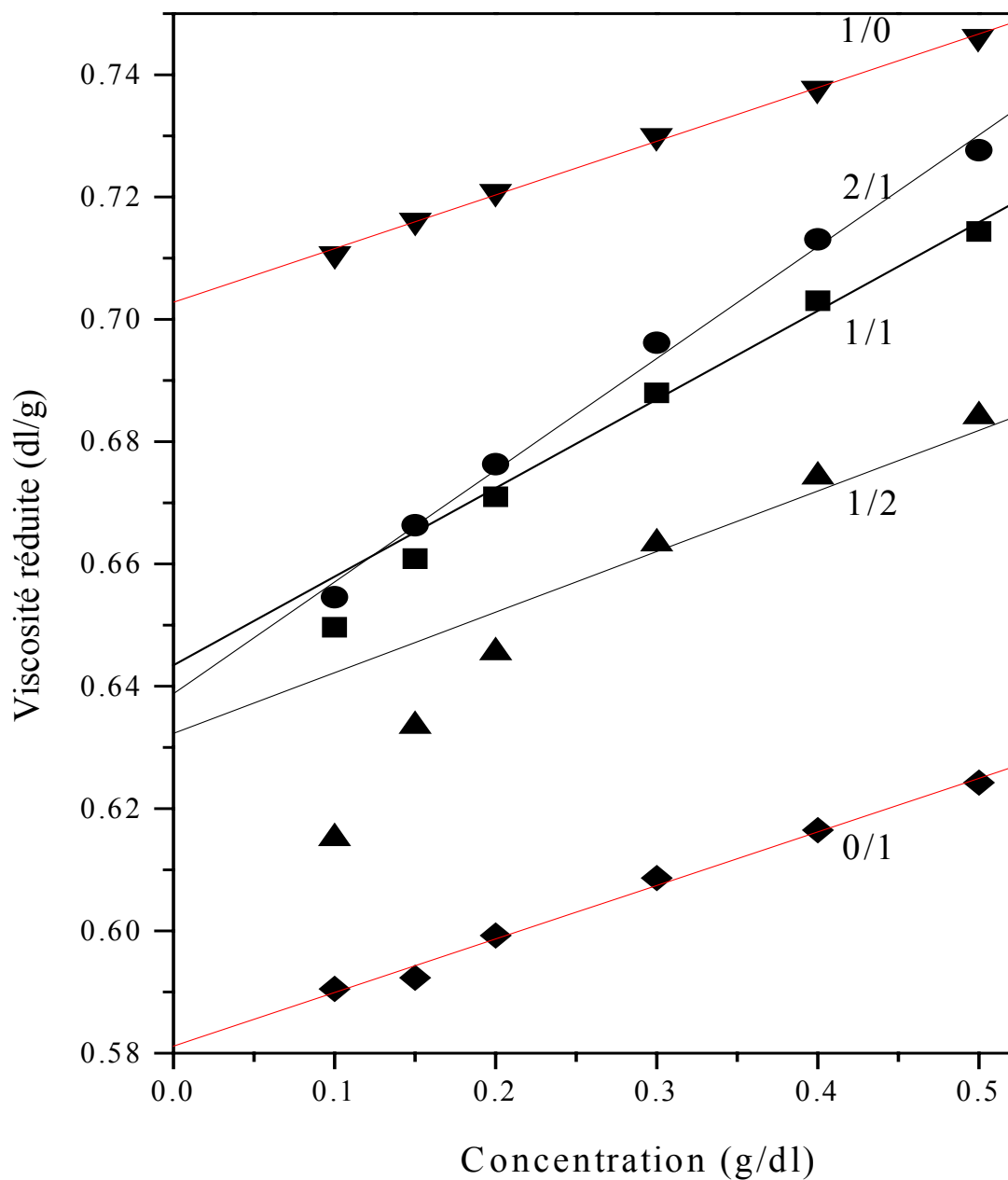


Figure 8: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSCS10/PSAN15/dioxane

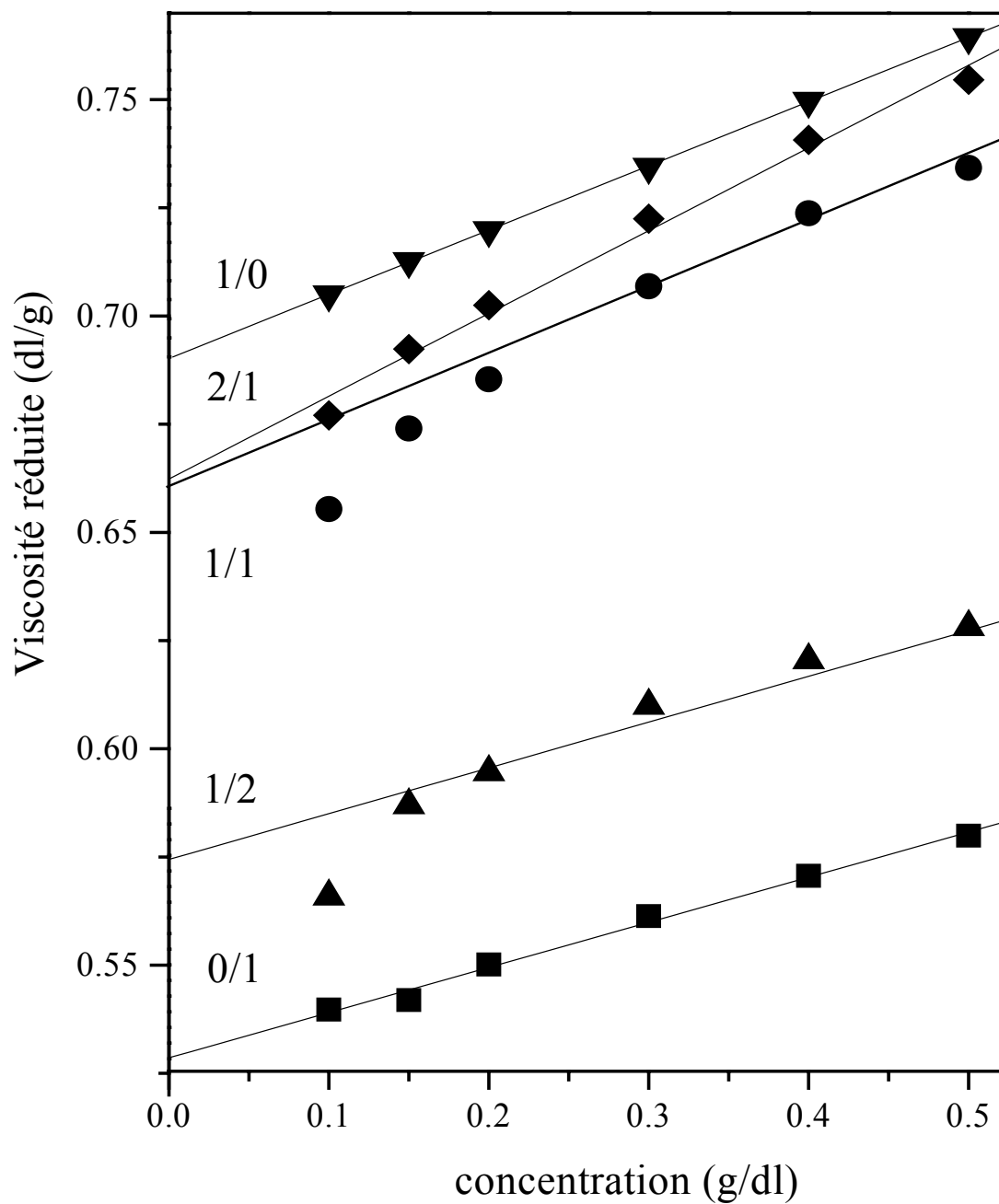


Figure 9: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du système PSPCS16/PSAN15/dioxane

II-2) Etude quantitative par application d'approches théoriques:

L'étude viscosimétrique de systèmes ternaires de type polymère A/ Polymère B/solvant est un sujet continuellement intéressant ^[21, 34, 107-111] vu la simplicité de la technique ainsi que sa rapidité.

Au cours des dernières années, nombreuses sont les approches théoriques développées dans le but de prédire la compatibilité de mélanges polymériques en solution. Celles ci sont basées sur l'approche de Krigbaum-Wall ^[21].

En plus de cette approche, nous avons utilisé, dans le cadre de ce travail, d'autres approches : celles de K.K.Chee ^[23], Campos ^[24], Sun ^[25], Catsiff-Hewett ^[112].

Approche de krigbaum-Wall ^[21]:

Cette approche se base essentiellement sur le calcul de l'écart entre le paramètre d'interaction expérimental, déterminé par l'étude de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration (équations (6) et (8)), et le paramètre théorique calculé à partir de l'équation (9).

$$(\eta_{\text{red}})_m = [\eta]_m + b_m^{\text{exp}} C_m \quad (6)$$

Sachant que :

$$(\eta_{\text{red}})_m = ((\eta_{\text{rel}})_m - 1) / C_m \quad (7)$$

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

b_m^{exp} : Paramètre d'interaction global entre deux polymères (dl/g)².

C_m : Concentration du mélange en (g/dl).

$$b_m^{\text{exp}} = b_{22}W_2^2 + b_{33}W_3^2 + 2b_{23}^{\text{exp}}W_2W_3 \quad (8)$$

$$b_{23}^{\text{th}} = (b_{22} \cdot b_{33})^{1/2} \quad (9)$$

où :

b_{23} : Paramètre d'interaction viscosimétrique entre deux polymères.

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

La valeur donnée par l'écart $\Delta b_{23} = b_{23}^{\text{exp}} - b_{23}^{\text{th}}$ permet d'évaluer la force des interactions susceptibles de se développer dans les mélanges étudiés. A savoir :

$\Delta b_{23} > 0$: Système compatible

$\Delta b_{23} < 0$: Système incompatible

$\Delta b_{23} = 0$: cas idéal où les chaînes polymériques ne subissent pas de perturbation.

Les différents résultats obtenus par application de cette approche sur les systèmes PSPCS /PVPh /dioxane et PSPCS /PSAN/dioxane sont résumés dans les tableaux IV et V.

Tableau IV: Approche de Krigbaum-Wall appliquée aux systèmes PSPCS/PVPh/dioxane, à 25°C.

	b_{23}^{exp}	b_{23}^{th}	Δb_{23}	Nature du mélange
PSPCS10 /PVPh (1/2)	0.0019	0.0439	-0.042	Incompatible
PSPCS10 /PVPh (1/1)	0.0303	0.0439	-0.0136	Incompatible
PSPCS10 /PVPh (2/1)	0.1693	0.0439	0.1254	Compatible
PSPCS16 /PVPh (1/2)	0.0025	0.0424	-0.0399	Incompatible
PSPCS16 /PVPh (1/1)	0.0049	0.0424	-0.0375	Incompatible
PSPCS16 /PVPh (2/1)	0.0521	0.0424	0.0097	Compatible

Les valeurs de Δb_{23} calculées pour les systèmes PSPCS /PVPh /dioxane sont de signe négatif mais restent assez proches de zéro, sauf dans le cas des compositions les plus riches en acide représentées par le rapport pondéral (2/1), qui sont affectées d'un signe positive.

Tableau V: Approche de Krigbaum-Wall appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15 /dioxane, à 25°C.

	b_{23}^{exp}	b_{23}^{th}	Δb_{23}	Nature du mélange
PSPCS10 /PSAN (1/2)	0.1268	0.1586	-0.0318	Incompatible
PSPCS10 /PSAN (1/1)	0.1549	0.1586	-0.0037	Incompatible
PSPCS10 /PSAN (2/1)	0.1616	0.1586	0.003	Compatible
PSPCS16 /PSAN (1/2)	0.0909	0.1531	-0.0622	Incompatible
PSPCS16 /PSAN (1/1)	0,1368	0,1531	-0,0163	Incompatible
PSPCS16 /PSAN (2/1)	0.1913	0.1531	0.0382	Compatible

A partir de ce tableau, nous constatons que les valeurs des Δb_{23} sont négatives à l'exception des mélanges PSPCS10/PSAN15 et PSPCS16/PSAN15 dans les rapports 2/1, mais restent voisines de zéro.

Approche de K.K.CHEE ^[23] :

Cette approche est basée sur le calcul du paramètre ΔB donné par :

$$\Delta B = \frac{b_m - \bar{b}}{2W_A W_B} \quad \text{Avec : } \bar{b} = W_A b_{AA} + W_B b_{BB} \quad (10)$$

b_m : Paramètre d'interaction viscosimétrique global.

\bar{b} : Paramètre d'interaction moyen.

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

Pour des valeurs de $\Delta B > 0$, le système est dit compatible, pour des valeurs de $\Delta B < 0$, le système est considéré incompatible.

Les résultats obtenus par application de cette approche sur les systèmes PSPCS10 /PVPh /Dioxane et PSPCS16 /PVPh /Dioxane, sont rassemblés dans les tableaux VI et VII.

Tableau VI : Approche de K.K.CHEE appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh / dioxane, à 25°C.

	b_m^{exp}	ΔB	Nature du mélange
PSPCS10/PVPh (1/2)	0.0256	-0.0937	Incompatible
PSPCS10/PVPh (1/1)	0.0629	-0.0652	Incompatible
PSPCS10/PVPh (2/1)	0.1563	0.0735	Compatible
PSPCS16/PVPh (1/2)	0.0245	-0.0870	Incompatible
PSPCS16/PVPh (1/1)	0.0472	-0.0844	Incompatible
PSPCS16/PVPh (2/1)	0.0989	-0.0375	Incompatible

Tableau VII : approche de K.K.CHEE appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15 / dioxane, à 25°C.

	b_m^{exp}	ΔB	Nature du mélange
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	0,1268	-0,0590	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	0,1574	-0,0050	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	0,1616	-0,0112	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	0,0909	-0,1307	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	0,1368	-0,0338	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	0,1913	0,0740	Compatible

Approche de Compos ^[24] :

Compos a défini le paramètre d'interaction viscosimétrique théorique par l'équation :

$$b_m^{th} = b_{AA} \cdot W_A^2 + b_{BB} \cdot W_B^2 \quad (11)$$

et préconise le calcul du paramètre $\Delta b'_m = b_m^{exp} - b_m^{th}$.

$\Delta b'_m > 0$ implique la compatibilité du mélange considéré.

Les tableaux VIII et IX regroupent les différents calculs effectués selon cette approche.

Tableau VIII : Approche de Campos appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh / dioxane, à 25°C.

	b_m^{exp}	b_m^{th}	Δb_m	Nature du mélange
PSPCS10/PVPh (1/2)	0.0256	0.0247	0.0009	Compatible
PSPCS10/PVPh (1/1)	0.0629	0.0477	0.0152	Compatible
PSPCS10/PVPh (2/1)	0.1563	0.0812	0.0751	Compatible
PSPCS16/PVPh (1/2)	0.0245	0.0233	0.0012	Compatible
PSPCS16/PVPh (1/1)	0.0472	0.0447	0.0025	Compatible
PSPCS16/PVPh (2/1)	0.0989	0.0757	0.0232	Compatible

Tableau IX : approche de Compos appliquée aux systèmes PSPCS /PSAN15/ dioxane, à 25°C.

	b_m^{exp}	b_m^{th}	Δb_m	Nature du mélange
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	0,1268	0,0818	0,0450	Compatible
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	0,1574	0,0800	0,0774	Compatible
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	0,1616	0,0955	0,0661	Compatible
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	0,0909	0,0805	0,0104	Compatible
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	0,1368	0,0769	0,0599	Compatible
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	0,1913	0,0900	0,1013	Compatible

A partir des valeurs regroupées dans ces tableaux, nous constatons que tous les mélanges PSPCS /PVPh et PSPCS /PSAN15 sont considérés compatibles selon Compos.

Approche de Sun ^[25]:

Sun et ses collaborateurs introduisent un paramètre α pour évaluer la compatibilité des mélanges de polymères. Contrairement aux autres approches, ce paramètre a été estimé en utilisant la valeur de la constante de Huggins déterminée expérimentalement, et le paramètre K_1 calculé théoriquement comme suit :

$$K_1 = (K_A[\eta]_A^2 W_A^2 + K_B[\eta]_B^2 W_B^2 + 2(K_A K_B)^{1/2} W_A[\eta]_A W_B[\eta]_B) / (W_A[\eta]_A + W_B[\eta]_B)^2 \quad (12)$$

Avec:

$[\eta]_i$: viscosité intrinsèque du constituant i pur.

K_i : constante de Huggins de chaque constituant dans le système binaire polymère-solvant.

$$\alpha = K_{blend} - K_1$$

K_{blend} : constante de Huggins relative au mélange obtenue expérimentalement.

Les tableaux X et XI regroupent les différents résultats obtenus en appliquant les équations de cette approche sur les systèmes PSPCS /PVPh /dioxane et PSPCS /PSAN15 /dioxane.

Tableau X : Approche de Sun, appliquée aux systèmes PSPCS /PVPh/ dioxane à 25°C.

	K_1	K_{blend}	α	Nature du mélange
PSPCS10/PVPh (1/2)	0.6526	0.4721	-0.1805	Incompatible
PSPCS10/PVPh (1/1)	0.5430	0.5447	0.0017	Compatible
PSPCS10/PVPh (2/1)	0.4849	0.8840	0.3991	Compatible
PSPCS16/PVPh (1/2)	0.5662	0.4289	-0.1373	Incompatible
PSPCS16/PVPh (1/1)	0.4629	0.3967	-0.0662	Incompatible
PSPCS16/PVPh (2/1)	0.4089	0.4238	0.0149	Compatible

Nous constatons que les valeurs du paramètre α trouvées sont négatives dans les système PSPCS /PVPh à l'exception des mélanges PSPCS / PVPh de composition pondérale (2/1) et le mélange PSPCS10/ PVPh (1/1).

Tableau XI : Approche de Sun appliquée au systèmes PSPCS /PSAN15 /dioxane, à 25°C.

	K_1	K_{blend}	α	Nature du mélange
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	0,4073	0,3271	-0,0802	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	0,4118	0,3733	-0,0385	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	0,4163	0,3986	-0,0177	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	0,3812	0,2673	-0,1139	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	0,3737	0,3078	-0,0659	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	0,3666	0,4635	0,0969	Compatible

Pour les systèmes PSPCS /PSAN15, les résultats sont conformes à ceux obtenus par application de l'approche de Krigbaum-Wall.

Approche de Catsiff – Hewett ^[112]:

L'approche de Catsiff-Hewett consiste à calculer un paramètre interactionnel :

$$\Delta b = b_m^{exp} - b_m^{id}$$

avec :

$$b_m^{id} = b_{22}w_2^2 + b_{33}w_3^2 + (b_{22} + b_{33})w_2w_3$$

Pareillement aux autres approches, le signe de ce paramètre renseigne sur la compatibilité des mélanges considérés. Les mélanges polymériques sont dits compatibles si $\Delta b = b_m^{exp} - b_m^{id}$ est positif, et incompatible dans le cas contraire.

Les tableaux XII et XIII regroupent les résultats obtenus par application de cette approche.

Tableau XII : Approche de Catsiff – Hewett appliquée au systèmes PSPCS /PVPh/ dioxane à 25°C.

	b_m^{exp}	b_m^{id}	Δb	Nature du mélange
PSPCS10/PVPh (1/2)	0.0256	0.0671	-0.0415	Incompatible
PSPCS10/PVPh (1/1)	0.0629	0.0955	-0.0326	Incompatible
PSPCS10/PVPh (2/1)	0.1563	0.1235	0.0328	Compatible
PSPCS16/PVPh (1/2)	0.0245	0.0630	-0.0385	Incompatible
PSPCS16/PVPh (1/1)	0.0472	0.0894	-0.0422	Incompatible
PSPCS16/PVPh (2/1)	0.0989	0.1154	-0.0165	Incompatible

La majorité des valeurs de Δb_m regroupées dans ces tableaux sont négatives pour les systèmes PSPCS /PVPh à l'exception du mélange PSPCS10/PVPh (2/1) qui serait compatible selon cette approche.

Tableau XIII : Approche de Catsiff – Hewett appliquée au systèmes PSPCS /PSAN15 /dioxane, à 25°C.

	b_m^{exp}	b_m^{id}	Δb	Nature du mélange
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	0,1267	0,1528	-0,0261	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	0.1574	0,1599	-0,0025	Incompatible
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	0,1615	0,1664	-0,0049	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	0,0909	0,1487	-0,0578	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	0,1368	0,1538	-0,0170	Incompatible
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	0,1912	0,1583	0,0329	Compatible

Les mélanges PSPCS10 /PSAN15 et PSPCS16/PSAN15 (rapports 1/1 et 1/2) sont également incompatibles selon cette approche.

Conclusion :

La viscosimétrie a permis d'étudier le comportement des polymères PSPCS10, PSPCS16, PSAN15 et PVPh en solution. Les résultats obtenus indiquent que le dioxane se comporte comme un bon solvant pour les PSPCS et le PSAN15, contrairement au PVPh qui présente, selon les résultats obtenus, une mauvaise solvatation.

L'étude qualitative des systèmes ternaires du PSPCS /PVPh /dioxane, indique que l'augmentation de la composition et du taux d'acide dans les mélanges ternaires réduit les interactions préalablement présentes entre les chaînes de PVPh.

Par ailleurs, nous avons constaté que les mélanges PSPCS /PSAN15 de rapports pondéraux 1/1 et 1/2, sont incompatibles et que l'augmentation des compositions relatives d'acides rendent les mélanges de plus en plus compatibles.

La majorité des approches appliquées au systèmes PSPCS / PVPh /dioxane et PSPCS /PSAN15 /dioxane considère que les mélanges à faible composition en acide sont incompatibles, se qui concorde avec les résultats obtenus dans l'étude qualitative. En conclusion, la composition en unités acides influe sur la compatibilité des mélanges ternaires PSPCS /PVPh /dioxane et PSPCS /PSAN15 /dioxane.

A fin de mettre en évidence les interactions spécifiques qui se développent dans ces mélanges, nous avons mis en œuvre la technique Infrarouge à Transformée de Fourier.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

Les systèmes binaires de polymères à hauts poids moléculaires forment le plus souvent des mélanges hétérogènes en raison de la contribution négligeable de l'entropie de mélange ΔS_m des chaînes polymériques, associée à une variation enthalpique du mélange défavorable ^[113-115].

Cependant, la miscibilité de mélanges de polymères peut être induite par introduction de groupements fonctionnels antagonistes au sein des chaînes polymériques, susceptibles de développer des interactions spécifiques attractives entre les constituants du système et /ou répulsives au sein de l'un et /ou de l'autre des deux constituants du binaire.

Dans ce chapitre, nous avons mis à profit la technique de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier afin de mettre en évidence les interactions susceptibles de se développer entre les différents constituants des mélanges binaires poly(vinyl phénol)/poly (styrène -co- acide paracarboxystyrène), (PVPh /PSPCS), et poly(styrène-co-acrylonitrile) /poly(styrène -co- acide paracarboxystyrène), (PSAN /PSPCS), et ce par l'examen des changements intervenant dans les spectres des divers mélanges élaborés. La technique de déconvolution des bandes a été largement considérée afin de quantifier les résultats obtenus via le calcul des largeurs et des surfaces relatives des différentes bandes dans les régions spectrales caractéristiques utilisant le logiciel GRAMS 386.

Compte tenu de la structure chimique des polymères PVPh, PSPCS et PSAN, nous nous intéresserons principalement à quatre zones d'étude, où les interactions inter et intramoléculaires des systèmes binaires étudiés, dans les rapports 0/1, 1/2, 1/1, 2/1 et 1/0 peuvent être détectées.

- La première comprise entre 3800 et 2400 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongations des hydroxyles.
- La deuxième entre 2300 et 2200 cm^{-1} caractéristique des vibrations des groupements nitriles.
- La troisième dans le domaine 1800-1650 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des carbonylés.
- La quatrième entre 1650 et 1550 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongations des C=C aromatiques.

I- Caractérisation des polymères :**1) Le poly (vinylphénol) PVPh :****a) Région des hydroxyles :**

Le spectre FTIR du poly (vinylphénol), figure 1, dans la région des hydroxyles $3800-3000\text{ cm}^{-1}$, est dominé par une large bande centrée autour de 3349 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des hydroxyles associés. Un examen précis de cette bande nous permet également d'observer un épaulement à 3530 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation des hydroxyles libres.

Des observations similaires ont été relevées dans la littérature ^[116], mettant en évidence la présence d'une bande large centrée à 3355 cm^{-1} et un épaulement à 3510 cm^{-1} , attribués respectivement à la vibration des différentes distributions des hydroxyles associés par des liaisons hydrogène et à la vibration d'élongation des hydroxyles libres.

Nous relevons aussi dans la région $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ les modes de vibration d'élongation des liaisons C-H du phényle, et entre $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ celles relatives aux C-H des méthynes et méthylènes.

Dans l'intervalle de $2800-2400\text{ cm}^{-1}$, le spectre FTIR du poly(vinylphénol) présente une bande d'absorption aux environs de 2706 cm^{-1} , attribuée à l'association des groupements hydroxyles par des liaisons hydrogène.

b) Régions des vibrations aromatiques:

Le spectre du polystyrène dans la région des vibrations des noyaux aromatiques dans le plan laisse entrevoir trois pics détectés aux environs de 1600 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} . Le premier est attribué à la vibration C=C, alors que les deux derniers sont attribués à la vibration C-H.

Le spectre FTIR du PVPh, Figure 2, montre le déplacement de ces pics vers les nombres d'onde les plus élevés, soit 1611 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} et 1511 cm^{-1} respectivement. Ce résultat est dû d'une part à la résonance du doublet libre de l'oxygène de l'hydroxyle situé en para du phényle avec les électrons π de ce dernier et, d'autre part, aux interactions inter et intrachânes exercées par les groupements hydroxyles sur les électrons π des cycles phénoliques ^[117]. Les mêmes constatations ont été relevées par Li et Brisson ^[10] lors de leur étude menée sur le Polyvinyle phénol.

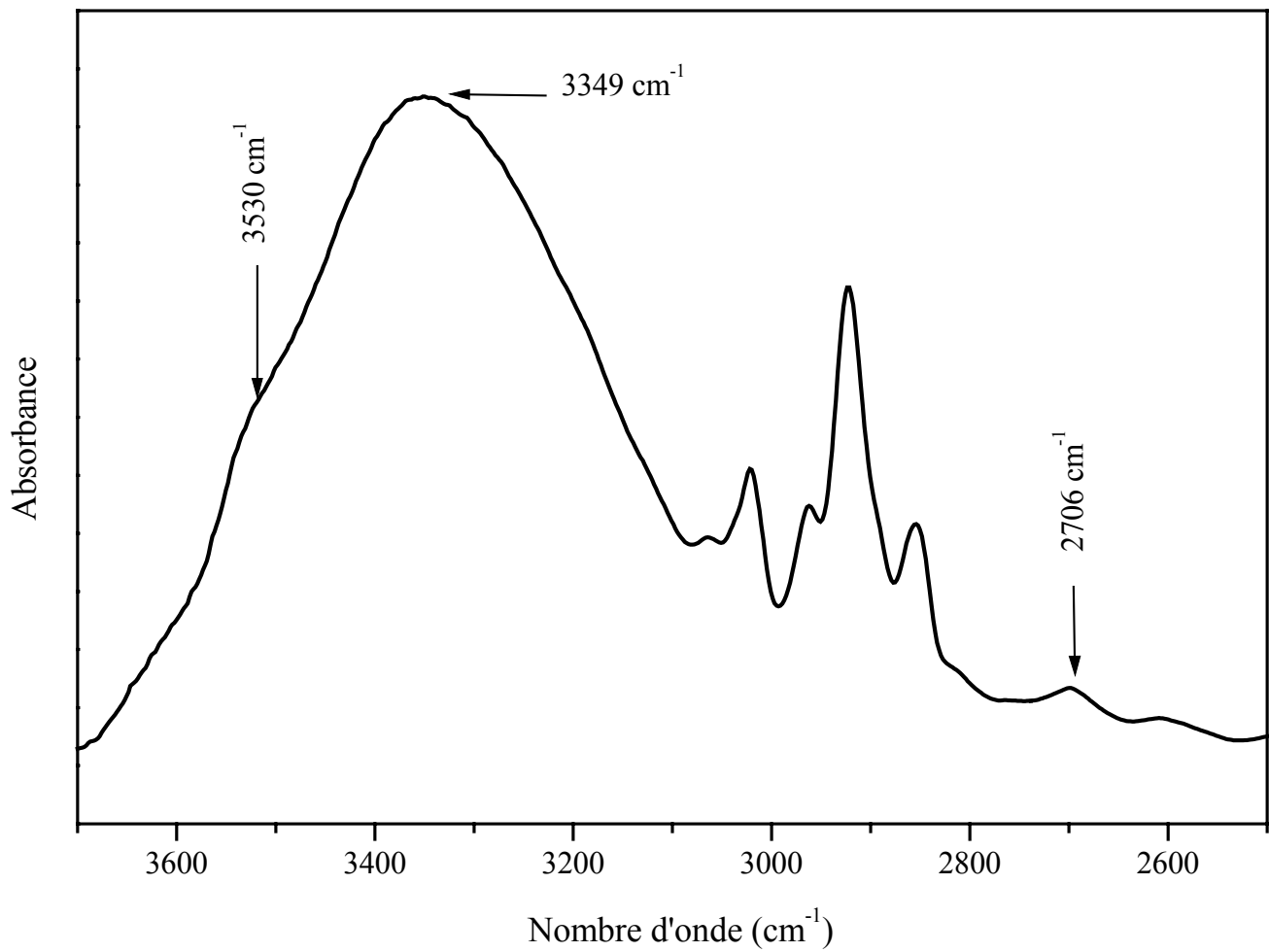


Figure 1: Spectre FTIR de PVPh dans la région des

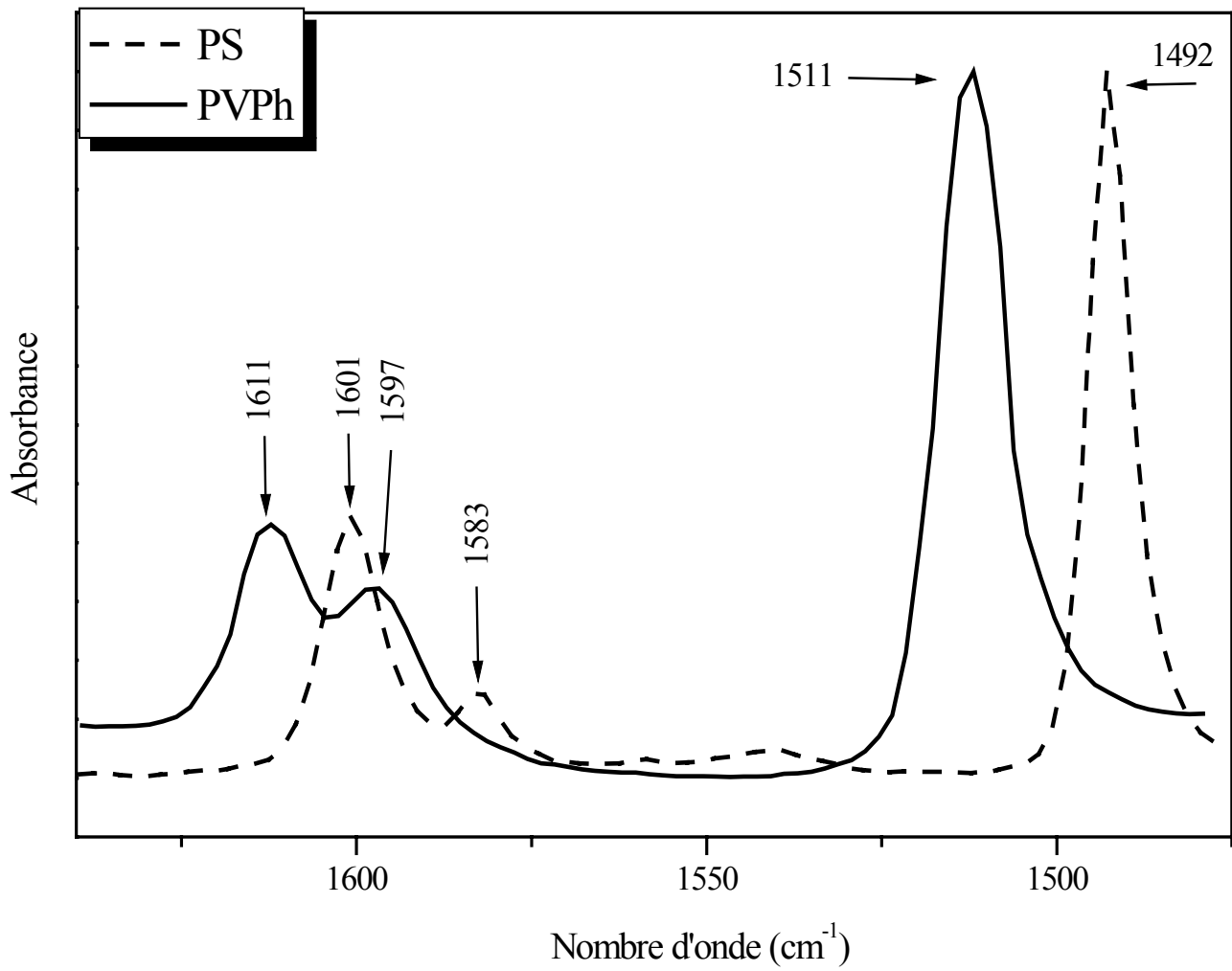


Figure 2: Spectres FTIR du PVPh et du PS dans la région de vibration aromatique.

2) Le poly (styrène -co- acide paracarboxystyrène) PSPCS :

a) Région des hydroxyles :

Le spectre FTIR du copolymère acide PSPCS dans la région 3600-2400 cm^{-1} , figure 3, présente une bande relative aux vibrations d'élongation des hydroxyles dimériques centrée autour de 3000 cm^{-1} . Celle -ci se trouve enfouie sous la forte vibration d'élongation des liaisons C-H saturées des méthylènes et méthynes, et insaturées des phényles dans les régions 2830-3000 cm^{-1} et 3000-3100 cm^{-1} respectivement.

L'importance des acides dimériques est révélée par une bande satellite, due aux harmoniques intensifiées par résonance de Fermi ^[118], à 2671 cm^{-1} .

Compte tenu des conditions de mesures, telles que la température ambiante et le mode de préparation des échantillons sous forme de films étalés sur pastilles, qui favorisent les interactions interchaines, il est difficile d'observer la bande caractéristique des groupements hydroxyles libres qui devrait apparaître à 3530 cm^{-1} ^[119].

De plus l'introduction des unités acides au sein des chaînes styréniques entraîne le développement de liaisons hydrogène entre les unités acides et le nuage électronique du cycle aromatique styrénique, caractérisé par une bande centrée aux environs de 3430 cm^{-1} ^[120].

Il est à noter que l'intensité de la bande des O-H dimériques centrée autour de 3000 cm^{-1} ainsi que celle de la bande satellite à 2671 cm^{-1} augmente avec le taux d'acide PCS dans le copolymère PSPCS.

b) Région des carbonyles :

La figure 4 présente le spectre Infrarouge du copolymère PSPCS dans la région 1800-1640 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements carbonylés.

Cette figure montre clairement une prédominance de deux bandes distinctes, la première bande centrée autour de 1733 cm^{-1} , caractéristique des groupements acides monomériques ^[121], la deuxième bande est à 1690 cm^{-1} , attribuée aux acides dimériques.

Il est à noter que la bande des dimériques est plus intense que celle des monomériques. Des observations similaires ont été observées ^[121] même à un taux d'acide faible, à savoir 3 moles % d'acide PCS dans le copolymère PSPCS. Cette prédominance est attribuée à la facilité des groupements acides, situés en position para du phényle, de développer des interactions inter et intramoléculaires.

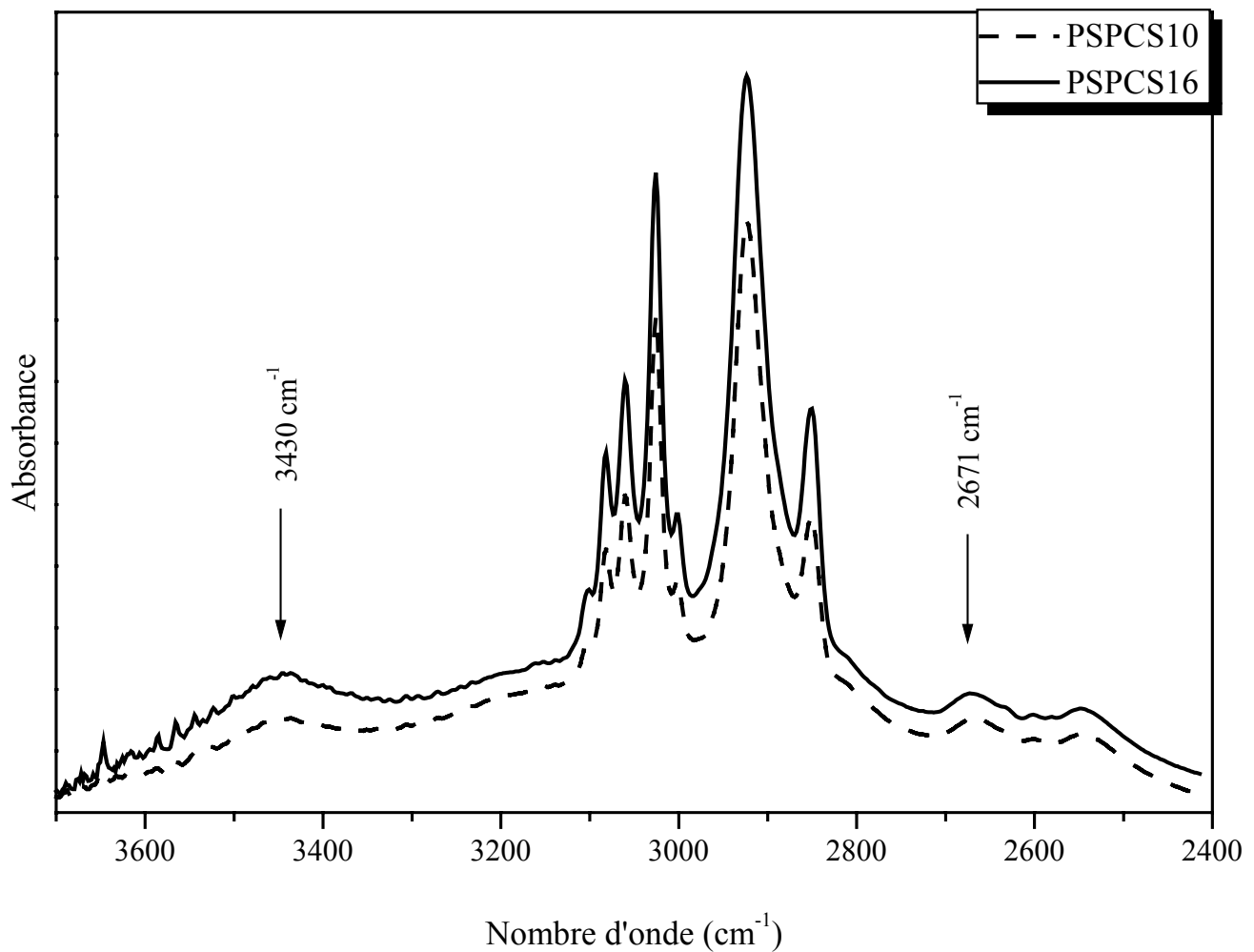


Figure 3: Spectres FTIR des copolymères PSPCS dans la région des Hydroxyles.

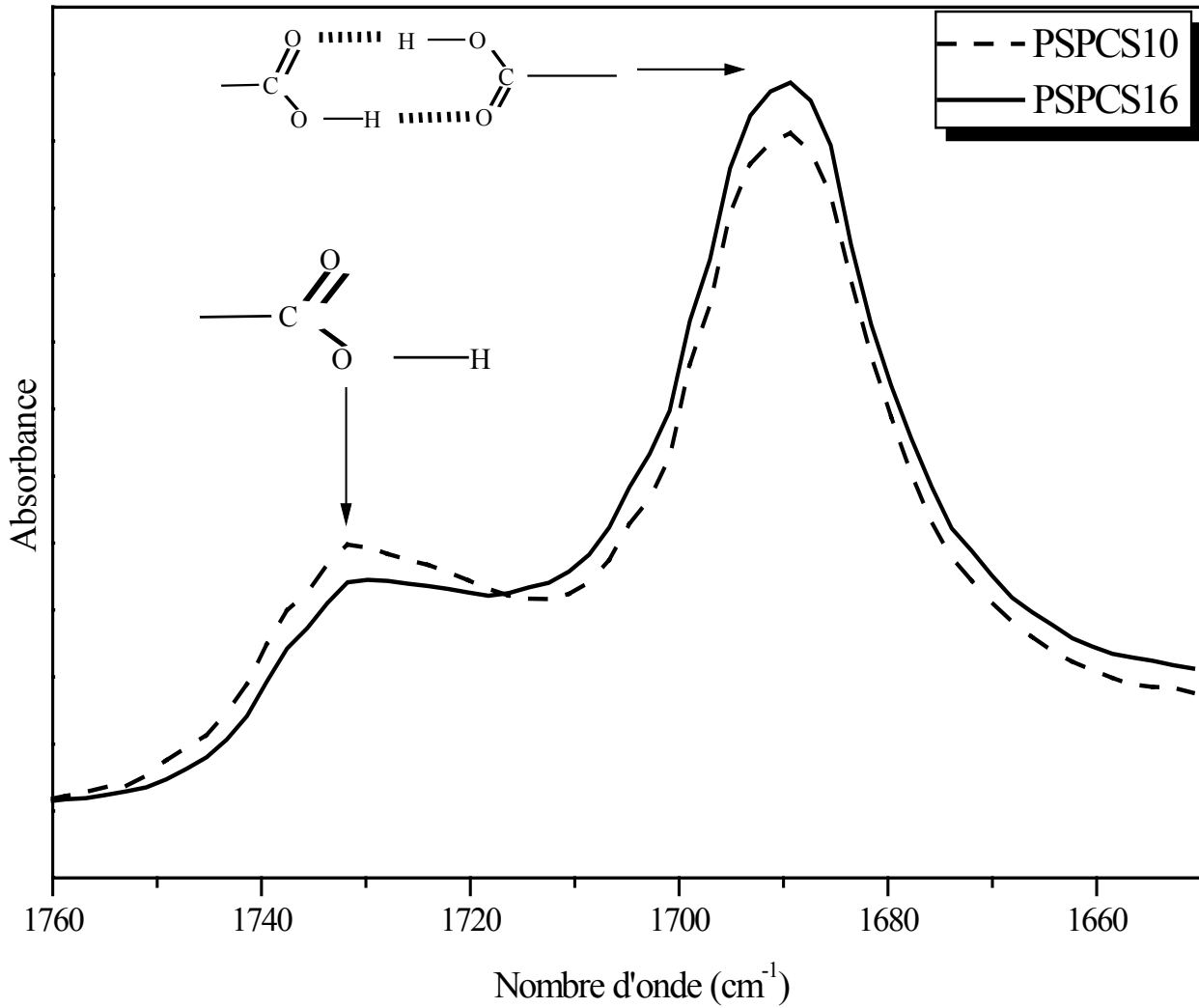


Figure 4 : Spectres FTIR des PSPCS dans la région des carbonyles.

La bande des acides dimériques est plus intense dans le cas du PSPCS16 comparée à celle du PSPCS10, contrairement à la bande des monomériques. Ceci est expliqué par l'aptitude d'établir des interactions dimériques dans le copolymère à haute composition en acide, perturbant ainsi l'existence des acides libres.

L'apparition d'une bande intermédiaire relative à une autre forme d'association acide-acide, qui est l'association acide-acide non cyclique est aisément mise en évidence par la technique de déconvolution, utilisant le logiciel GRAMS 386, qui révèle que cette dernière est centrée aux alentours de 1717cm^{-1} .

En plus de l'élucidation de ces bandes, l'opération de déconvolution nous a permis de calculer les largeurs et les surfaces des bandes attribuées aux différents modes d'associations, et par conséquent d'obtenir les valeurs des surfaces relatives correspondantes.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

Tableau I : Déconvolution des spectres des copolymères PSPCS dans la région des carbonyles.

Copolymères		Nombre d'onde(cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)
PSPCS10	Libre	1733.04	17.20	16.52	19.70
	Libéré	1716.91	16.90	9.59	11.4
	Dimérique	1690.19	23.69	57.78	68.87
PSPCS16	Libre	1733.32	15.19	11.27	12.89
	Libéré	1717.22	21.00	11.02	12.61
	Dimérique	1690.42	22.73	65.14	74.49

L'examen comparatif des valeurs calculées a montré que la surface relative des dimères est plus élevée dans le PSPCS16 que dans le PSPCS10, ce qui était prévisible puisque ces grandeurs traduisent le nombre de groupements carboxyliques impliqués dans chaque mode d'association.

c) Région des vibrations aromatiques :

Du fait que le PSPCS possède deux types de groupements phényles, une multiplication des bandes d'absorption va apparaître dans la région des vibrations des liaisons C=C aromatiques. La figure 5 illustre l'apparition de quatre bandes à 1583, 1492, 1601 et 1608 cm^{-1} . Les trois premières sont attribuées à l'unité styryle, alors que la dernière est affectée à l'unité paracarboxystyryle, issue de l'influence des fonctions carboxyliques, situés en para des phényles, sur les électrons π des paracarboxystyryle.

Comme le montre la figure 5, la bande 1608 cm^{-1} augmente en intensité avec l'accroissement des unités PCS dans le copolymère.

3) Le poly (styrène-co-acrylonitrile) PSAN15:

La figure 6 montre qu'en plus des bandes caractéristiques du polystyrène, le spectre infrarouge du PSAN15 présente dans la région 2300- 2200 cm^{-1} une bande de faible intensité centrée aux alentours de 2236 cm^{-1} , caractérisant la vibration d'élongation des groupements nitriles. Une étude antérieure portée sur les PSAN^[38] a montré l'intensification de cette bande avec l'augmentation de la composition en unité acrylonitrile dans les copolymères PSAN.

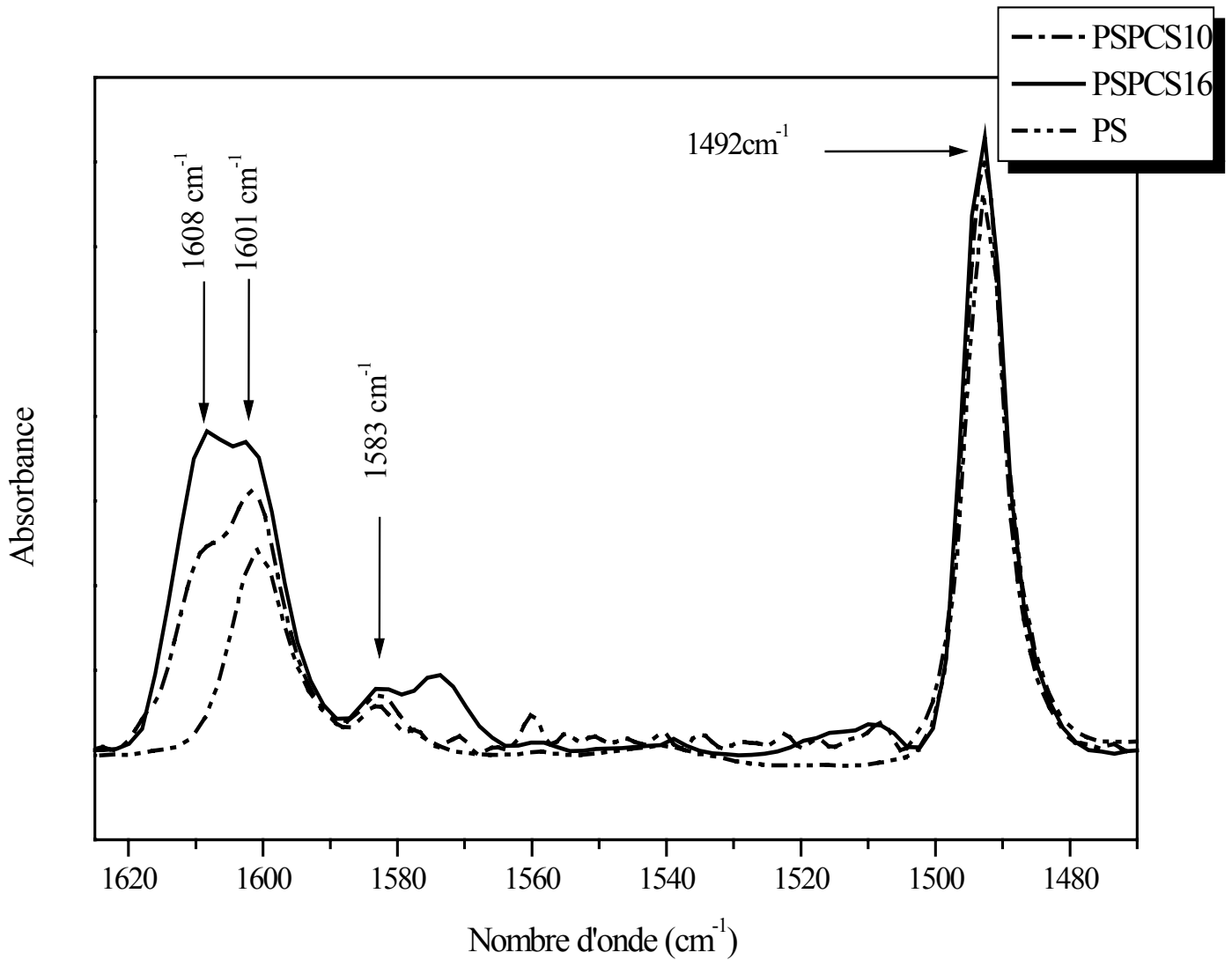


Figure 5: Spectres FTIR des PSPCS et PS dans la région des vibrations aromatiques.

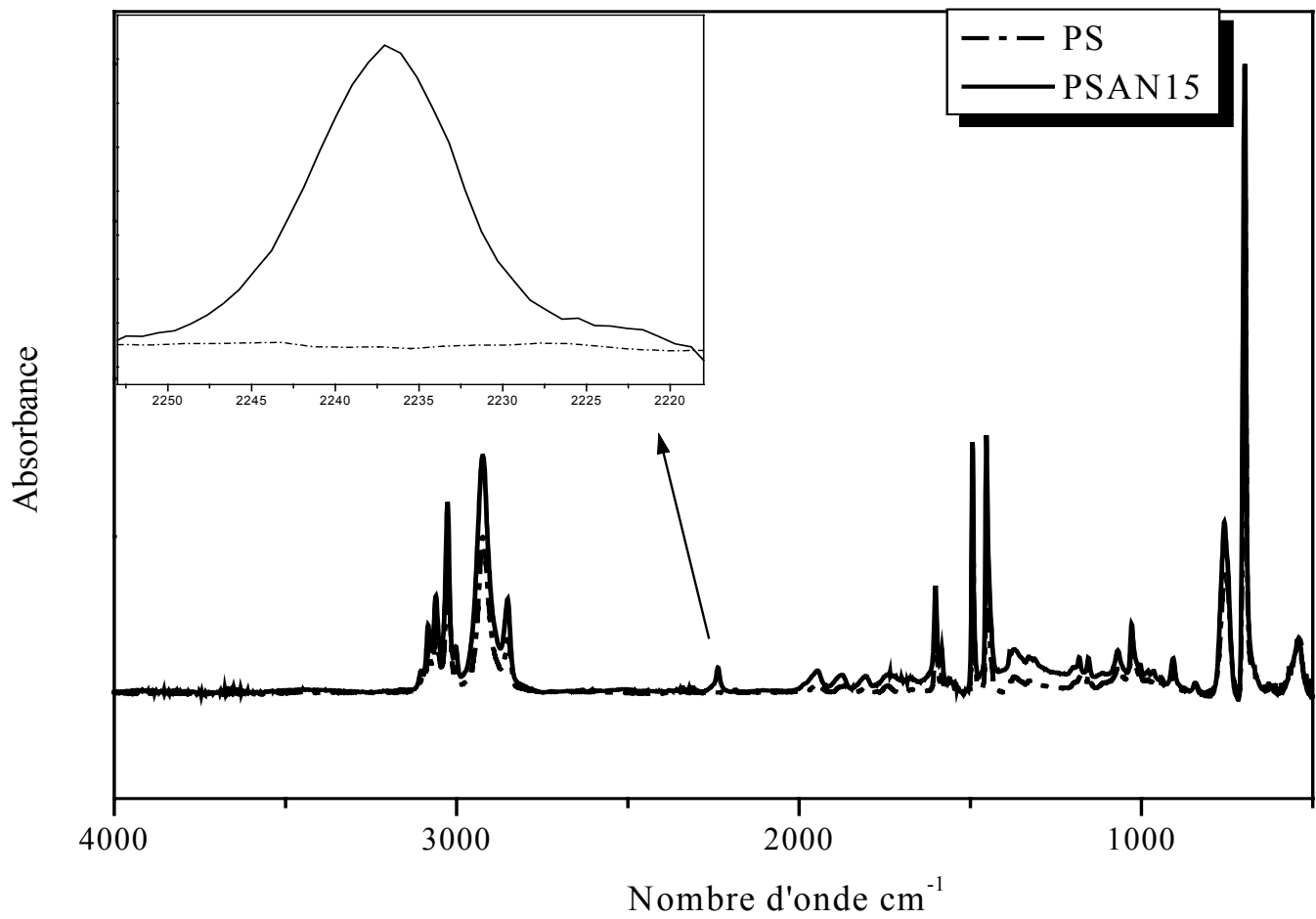


Figure 6: Spectres FTIR du PSAN15 dans la région des vibrations aromatiques.

II) Mise en évidence des interactions spécifiques au sein des mélanges de polymères :

1) Systèmes PSPCS /PVPh :

a) Région des hydroxyles :

Comme montré dans les figures 7 et 8 représentatives des spectres FTIR des mélanges PSPCS/PVPh, l'épaule observé dans le spectre du PVPh, à 3530 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des hydroxyles libres, diminue en intensité. En parallèle, la bande qui correspond à la vibration d'élongation des hydroxyles liés par des liaisons Hydrogène initialement observée à 3349 cm^{-1} dans le PVPh, diminue en intensité et se trouve de plus en plus déplacée vers les nombres d'onde les plus élevés avec l'augmentation de la composition en PSPCS dans les mélanges et quand le taux en unités acides PCS dans le PSPCS augmente. Ceci induit la diminution de l'écart entre l'épaule correspondant aux OH libres et le pic correspondant aux hydroxyles associés traduisant la formation d'interaction de type liaison Hydrogène entre le proton du groupement hydroxyle et le carbonyle du PSPCS.

Ce déplacement est attribué à la dissociation des fortes interactions hydroxyle hydroxyle au profit du développement de faibles interactions de type carbonyle-hydroxyle.

Ces mêmes constatations ont été relevées par Brisson et al. ^[11] lors de l'étude du système poly(vinylphénol) / Poly (méthyle méthacrylate) (PVPh / PMMA), qui expliquent la diminution de cet écart par la destruction des interactions hydroxyle-hydroxyle au profit de développement d'interactions interchaînes qui deviennent plus intenses avec l'augmentation du taux pondéral en PMMA.

Dans la région $2800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, la bande satellite des dimères diminue en intensité traduisant la formation des interactions interchaînes acide – hydroxyle, en parallèle la bande 2706 cm^{-1} relative aux interactions hydroxyle-hydroxyle du PVPh se déplace légèrement vers les nombres d'onde les moins élevés confirmant encore la formation des interactions de type acide- hydroxyle (figure 9 et 10).

b) Région des carbonylés :

Les figures 11 et 12, donnent les spectres FTIR des mélanges PSPCS /PVPh dans la région des carbonylés. Nous observons :

- Une diminution prononcée dans l'intensité des bandes des dimères comparées à celle observée dans le constituant pur.
- Un élargissement de la bande des carbonyles libérés, qui se trouve délocalisée vers les nombres d'onde les moins élevés.

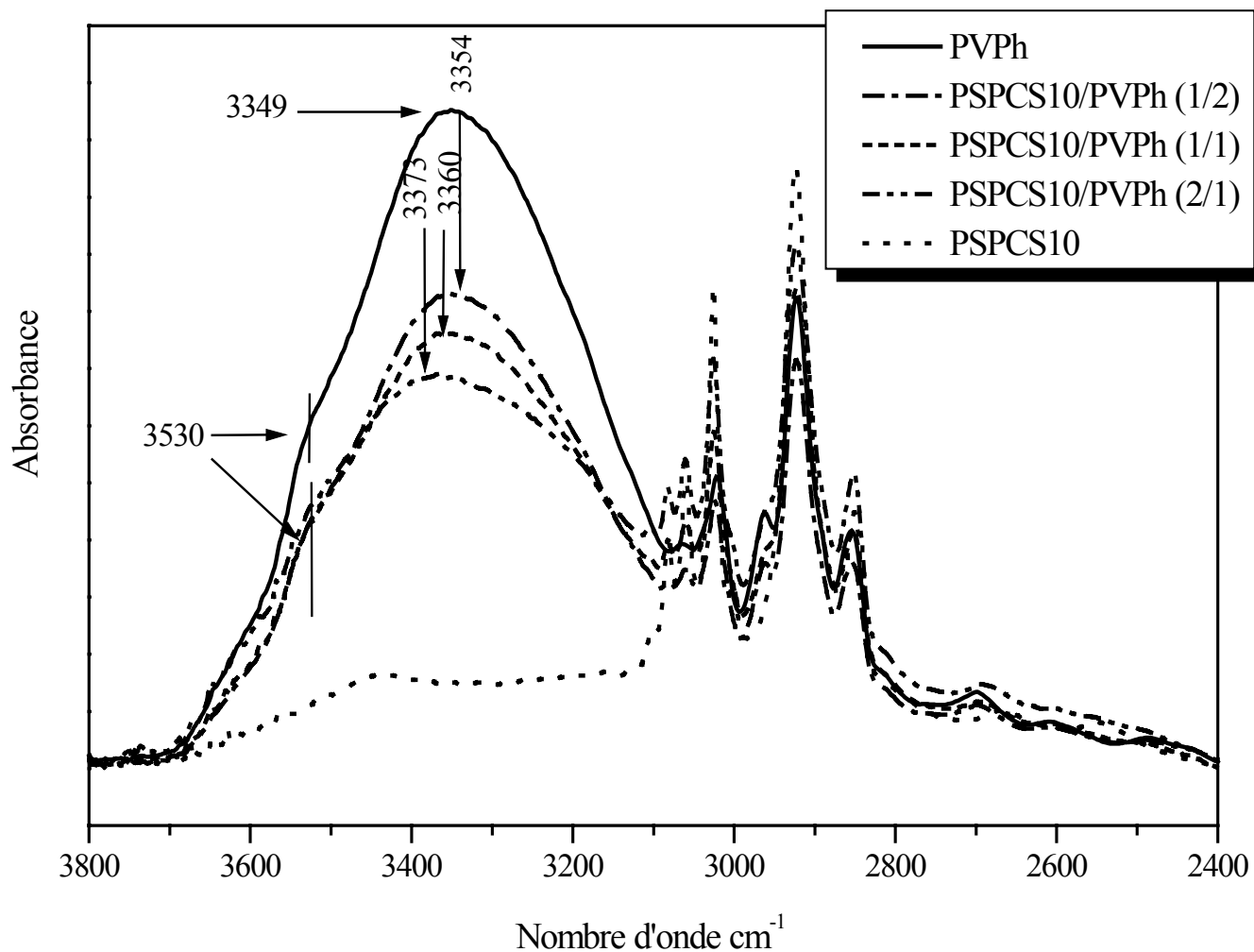


Figure 7 : Spectres FTIR des mélanges PSPCS10/PVPPh dans la région des hydroxyles.

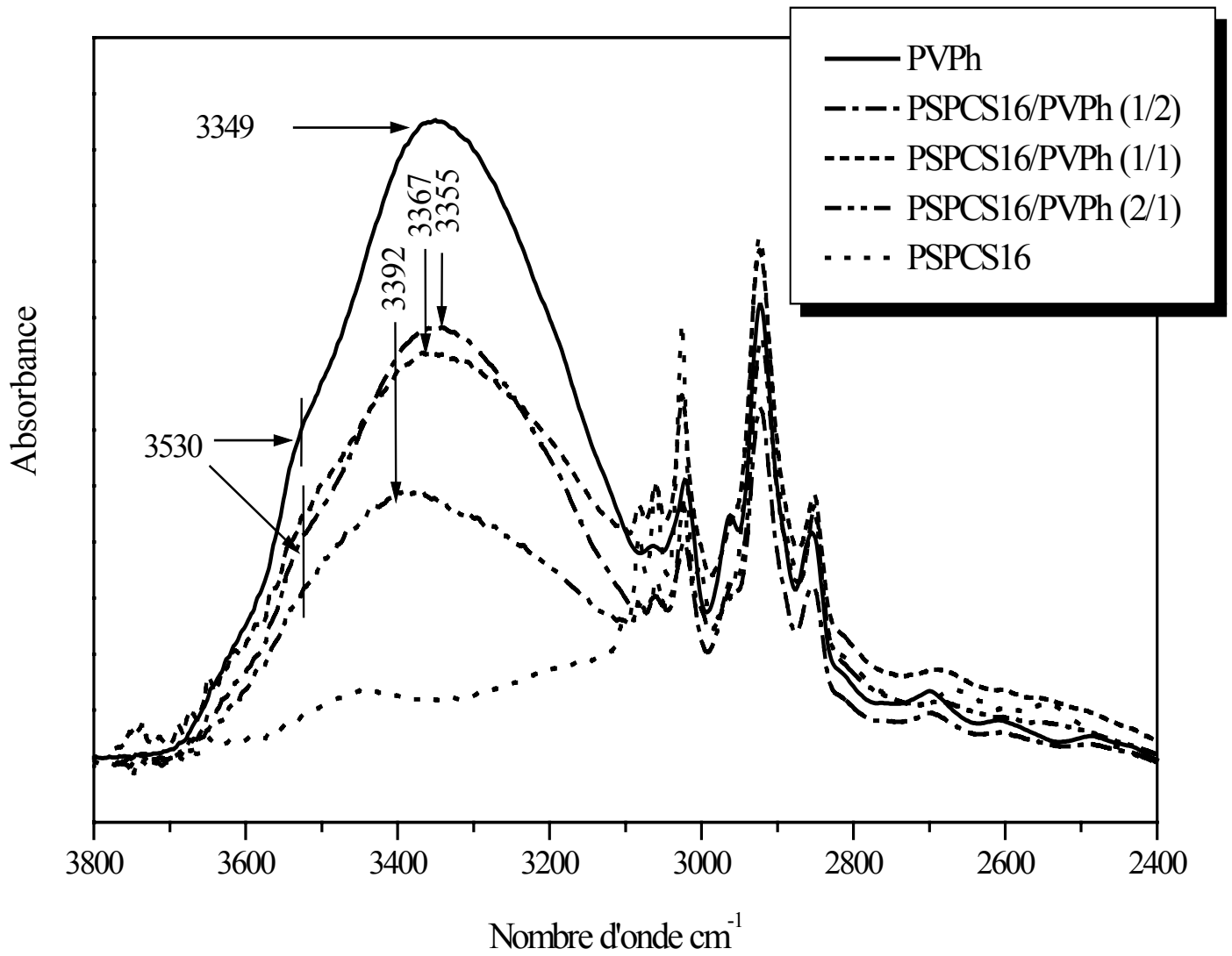


Figure 8: Spectres FTIR des mélanges PSCS16/PVPh dans la région des hydroxyles.

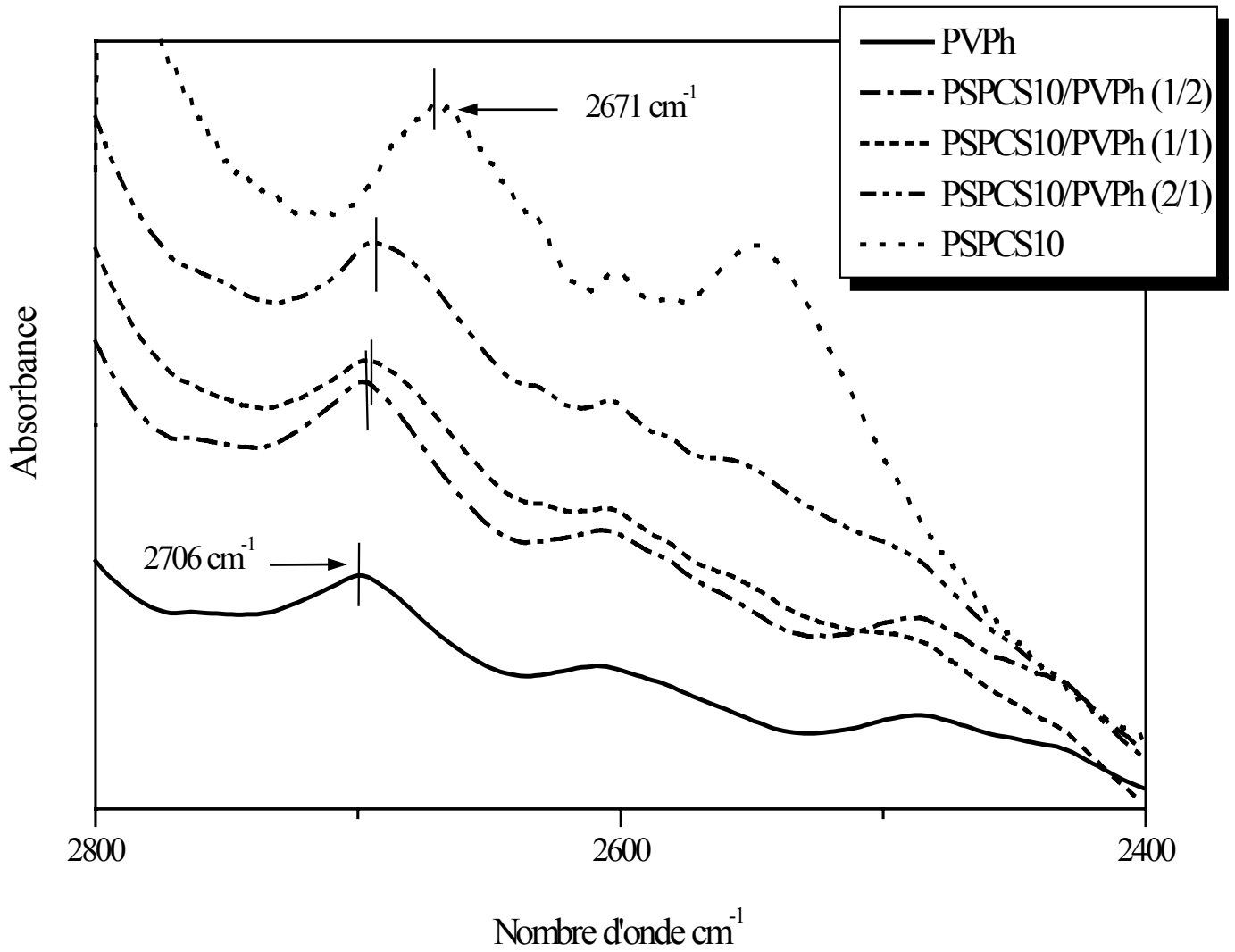


Figure 9 : Spectres FTIR du système PSPCS10/PVPh dans la région $2800\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$.

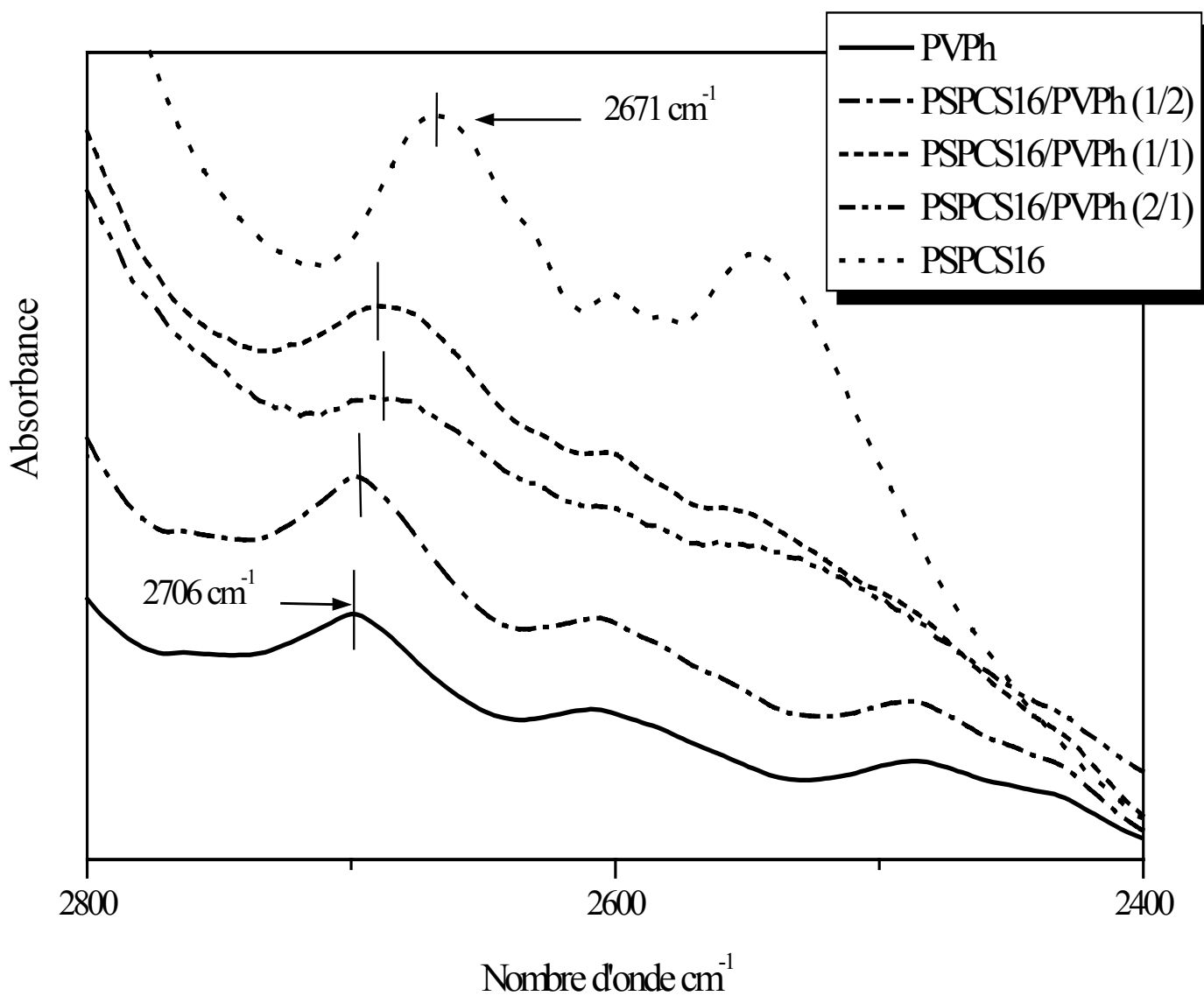


Figure 10: Spectres FTIR du système PSPCS16/PVPh dans la région 2800-2400 cm⁻¹.

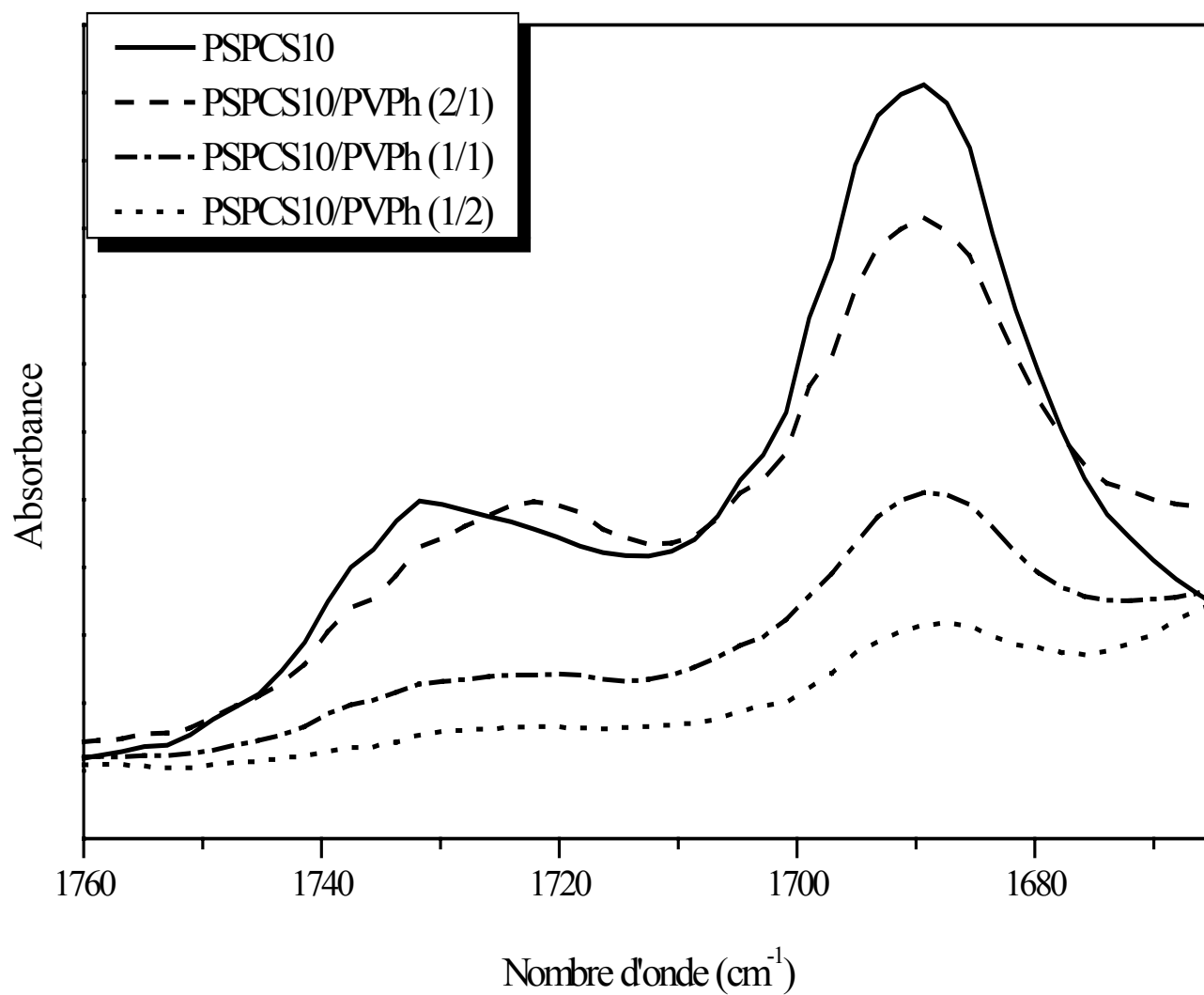


Figure 11: Spectres FTIR des mélanges PSPCS10/PVPh dans la région des carbonyles.

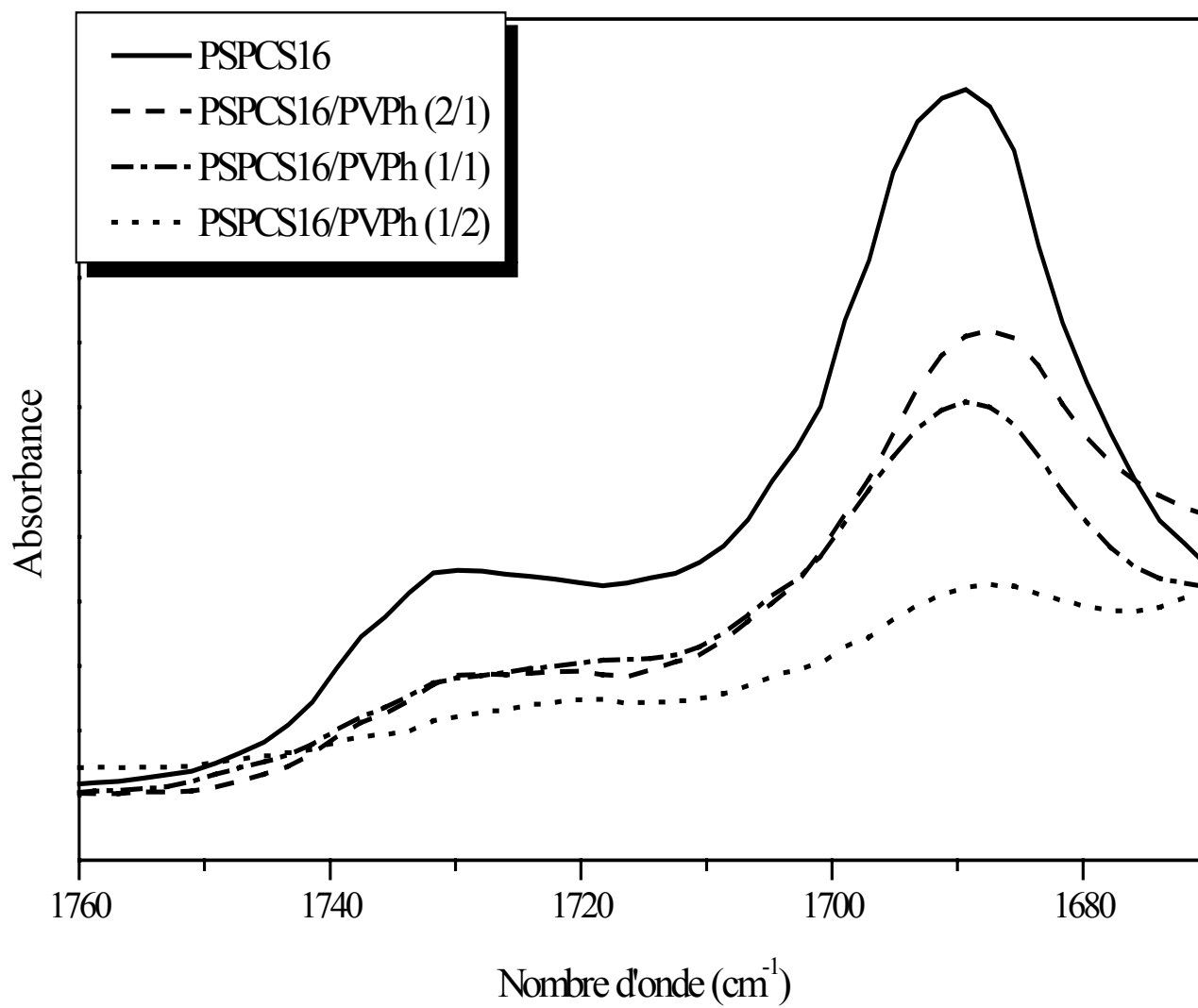


Figure 12: Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PVPh dans la région des carbonyles.

De telles observations traduisent la destruction des interactions acide-acide au profit de développement d'interactions intermoléculaires entre les groupements carbonylés dans les copolymères acides et les hydroxyles du PVPh.

L'usage de la technique de déconvolution dans cette région, permet de quantifier ces observations qualitatives.

Les surfaces relatives renseignent sur la proportion de groupements carboxyliques impliqués dans chaque type d'associations. Ainsi, l'évaluation des surfaces relatives des bandes existant dans la région des carbonylés (tableau II), comparées à celles du PSPCS pur, révèle que :

- Les mélanges PSPCS10 /PVPh présentent une diminution des surfaces relatives des dimères accompagnée d'une augmentation de la surface des libérés. Ceci est plus marqué dans le cas du rapport pondéral 1/2, qui de plus présente une diminution considérable dans la surface des libres contrairement aux deux autres rapports.
- Les mélanges PSPCS16 /PVPh (1/1) et (1/2) présentent une diminution de la surface des dimères et des monomères et une augmentation de celle des libérés. En revanche, par introduction d'un faible pourcentage en PVPh (rapport 2/1), une augmentation de la surface des dimères est constatée avec celle des libérés, alors que les monomères diminuent.

La diminution des surfaces des bandes caractéristiques des dimères dans le cas du système PSPCS10 /PVPh et des mélanges PSPCS16 /PVPh de rapport 1/1 et 1/2 indique la rupture des interactions acide-acide et le développement d'un autre type d'associations avec les groupements hydroxyles (schéma I), confirmant les résultats supposés qualitativement par simple observation des spectres.

Par ailleurs, l'augmentation des dimères dans le cas du mélange PSPCS16/PVPh dans le rapport 2/1 peut s'expliquer :

- soit par une simple perturbation des chaînes polymériques des copolymères acides après introduction du PVPh à un faible pourcentage, induisant la multiplicité des interactions acide-acide comparé au constituant pur.
- soit par la possibilité de développer des interactions acide-hydroxyle sous forme cyclique comme montré dans le schéma II. Ceci peut être confirmé par le déplacement enregistré au niveau de la bande des hydroxyles, comme l'a supposé Goh et al. lors de l'étude du mélange PVPh /polyacide acrylique (PAA)^[122].

Pour trancher en faveur de l'une ou l'autre des suppositions nous devons faire appel aux autres régions :

- la région caractéristique des bandes satellites nous révèle la diminution de la bande des dimériques.
- la région des vibrations des hydroxyles montre un déplacement vers les nombres d'onde les plus élevés.

En conclusion, la formation des association dimériques acide- phénol est favorisée et la première supposition est à écarter.

Reste à dire que le faible déplacement de la bande des dimériques vers les longueurs d'onde les moins élevées, est lié à la faiblesse de cette interaction par rapport aux liaisons acide-acide.

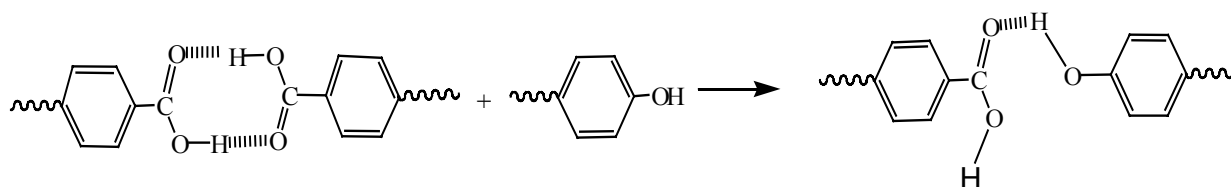


Schéma I

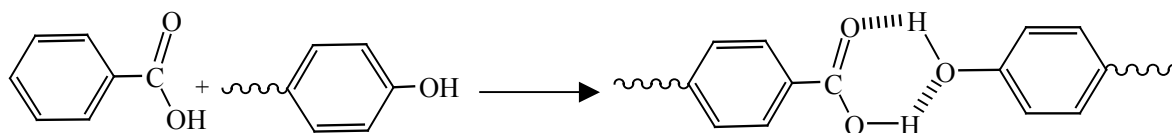


Schéma II

Tableau II : la déconvolution des bandes des carbonylés dans les mélanges PSPCS /PVPh.

PSPCS /PVPh		Nombre d'onde(cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces relatives (%)
PSPCS10	Libre	1732,08	17,9	12,18
	Libéré	1718,16	25,66	12,37
	Dimérique	1689,76	19,92	75,45
PSPCS10/PVPh (2/1)	Libre	1731.26	20.18	17.75
	Libéré	1718	18.47	16.2
	Dimérique	1690	24.75	66.05
PSPCS10/PVPh (1/1)	Libre	1731	21.23	15.32
	Libéré	1718	23.9	13.98
	Dimérique	1689	23.9	70.7
PSPCS10/PVPh (1/2)	Libre	1731	16.57	8.50
	Libéré	1720	22.83	20.4
	Dimérique	1689	021.99	71.1
PSPCS16	Libre	1732	16	13,39
	Libéré	1716	20,21	14,11
	Dimérique	1690	21,69	72,5
PSPCS16/PVPh (2/1)	Libre	1732	17.27	7.79
	Libéré	1720	23.94	14.96
	Dimérique	1688	27.31	77.24
PSPCS16/PVPh (1/1)	Libre	1732	24,95	11,46
	Libéré	1720	25,91	17,02
	Dimérique	1689	27,01	71,52
PSPCS16/PVPh (1/2)	Libre	1731	24,04	11,73
	Libéré	1719	26,78	21,23
	Dimérique	1689	26,61	67,04

c) Région des vibrations aromatiques :

Les figures 13 et 14 illustrent les spectres FTIR des systèmes PSPCS /PVPh dans la région de vibration aromatique. Dans ce domaine, un faible déplacement des bandes est observé pour les trois rapports élaborés, comparés aux spectres du PSPSC et du PVPh purs. Ceci s'explique par la possibilité de développement d'interactions spécifiques entre les groupements fonctionnels des deux constituants purs.

Le déplacement de la bande 1597 cm^{-1} relative aux unités aromatique du PVPh, vers les nombres d'onde les plus élevés, s'explique par l'influence des interactions acide- hydroxyle sur la résonance des électron π des unités aromatiques du PVPh.

Le déplacement de la bande 1608 cm^{-1} caractéristique du PSPCS observé, vers les nombres d'onde les plus élevés rend compte de l'influence des interactions acide – hydroxyle sur les doublet π des unités PCS.

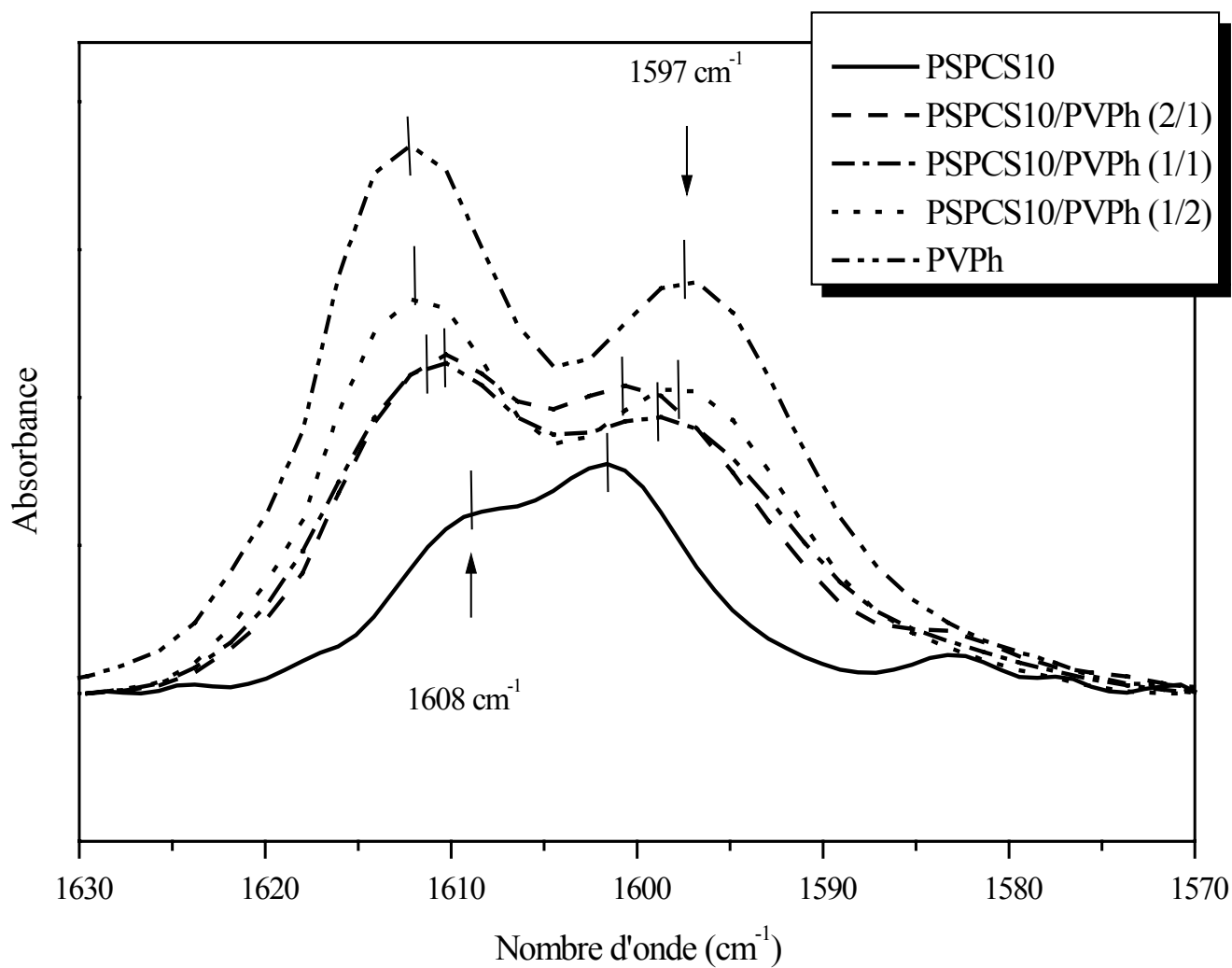


Figure 13 : Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 /PVPh dans la région

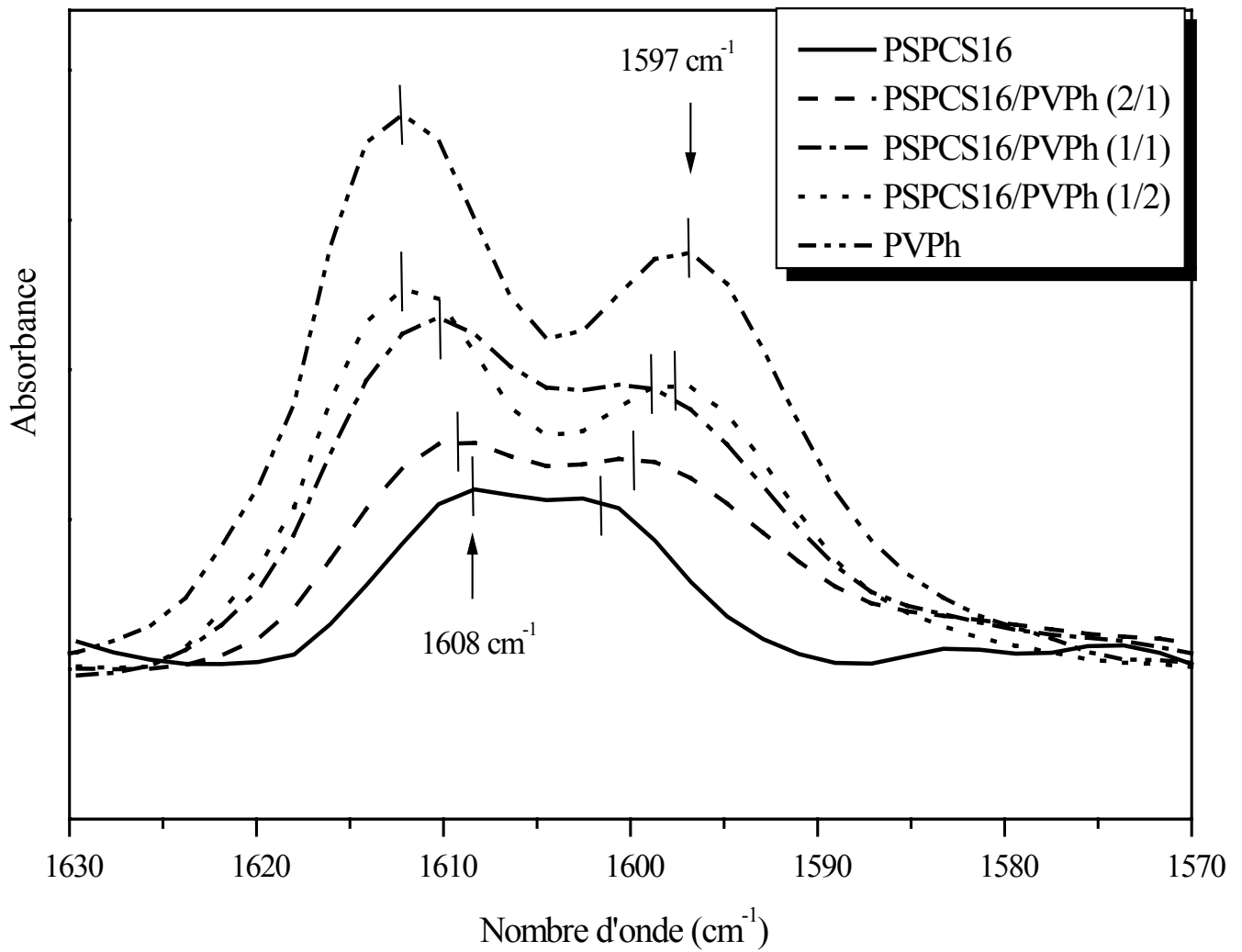


Figure 14 : Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PVPh dans la région

4-II) Analyse des Mélanges PSPCS /PSAN15 :

a) Région des hydroxyles :

Les figures 15 et 16 illustrent les spectres FTIR des systèmes PSPCS /PSAN15 dans la région des hydroxyles. Ces figures montrent clairement une décroissance des bandes à 3430 cm^{-1} et à 2671 cm^{-1} avec la diminution de la composition du copolymère acide dans les mélanges. Comme préalablement cité, ces bandes sont respectivement attribuées aux associations des hydroxyles avec les électrons π des groupements phényles et à la bande satellite des interactions acide-acide dans le copolymère acide. De plus, il est à constater qu'aucun déplacement n'est enregistré au niveau de ces deux bandes. Ces observations traduisent l'absence d'interactions acide -acrylonitrile dans les systèmes PSPCS /PSAN15.

b) Région des carbonylés :

Les figures 17, 18 présentent les spectres FTIR des différents mélanges PSPCS10 /PSAN15 et PSPCS16 /PSAN15 dans la région de vibration d'élongation des groupements carbonylés. La diminution de l'intensité des dimères est bien claire avec l'affaiblissement du pourcentage en copolymère acide dans ces mélanges élaborés.

La méthode de déconvolution des spectres FTIR dans la région des carbonylés, a donné les résultats regroupés dans le tableau III.

Comparées aux surfaces relatives des bandes du PSPCS pur, nous constatons qu'effectivement ces mélanges présentent une diminution des surfaces relatives des dimères comme observé qualitativement. De plus, nous constatons :

➤ Le système PSPCS10 /PSAN15 présente une augmentation des surfaces relatives des acides libres. De plus, les mélanges de rapport 1/1 et 1/2 présente un décroissement des surfaces relatives des libérés contrairement au rapport 2/1.

➤ Le PSPCS16 /PSAN15 présente une diminution des surfaces relatives des libérés et une augmentation de la surface relative des monomériques.

La diminution des surfaces relatives des libérés, dans la majorité des mélanges élaborés, nous mène donc à conclure que l'introduction du copolymère PSAN15 dans le mélange PSPCS/PSAN15 ne fait que perturber les auto associations au sein du constituant pur PSPCS, par rupture des associations acide-acide des dimères au profit de formation des libres et/ou libérés. Le schéma III illustre ces ruptures qui se produisent après introduction du PSAN.

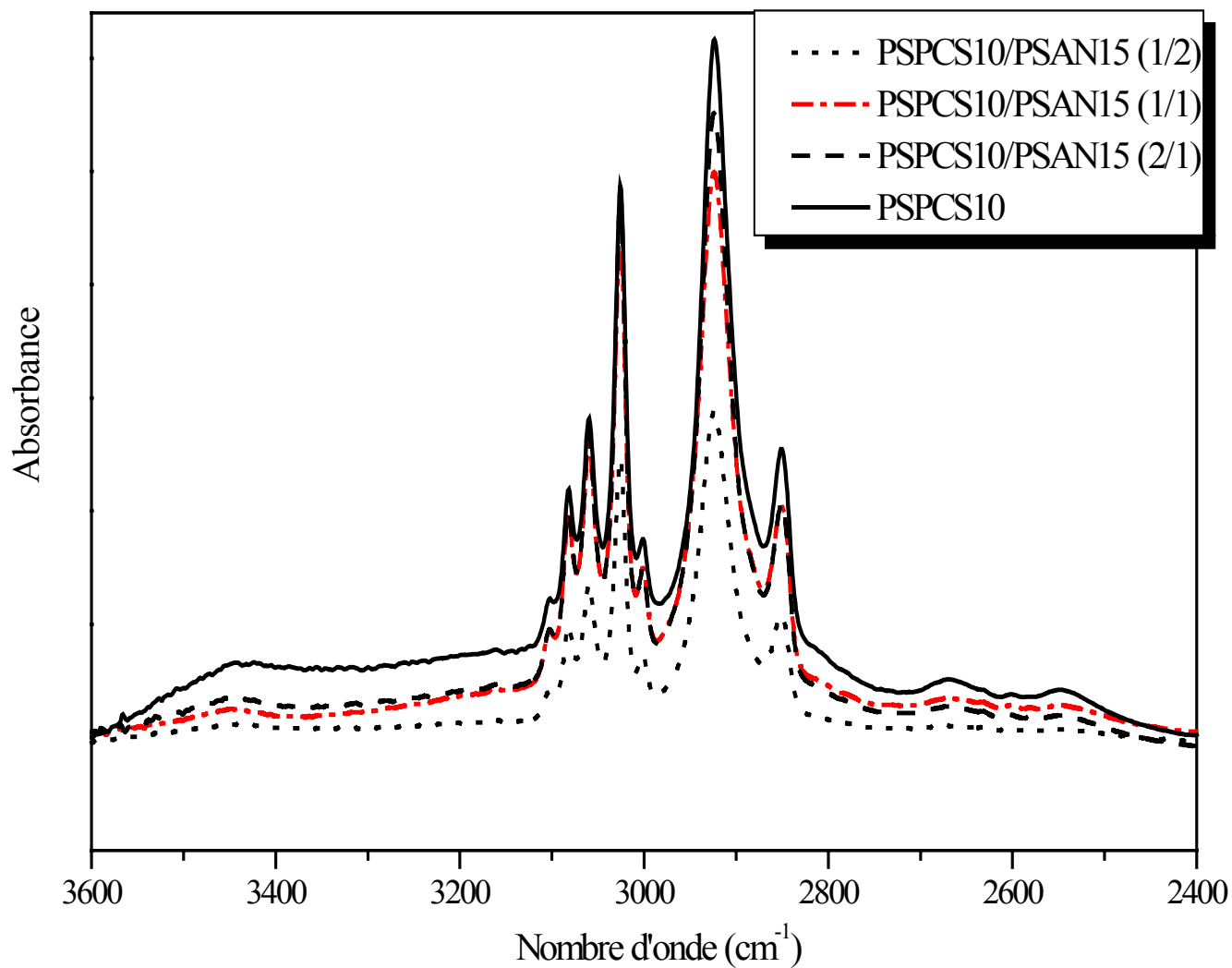


Figure 15: Spectres FTIR des mélanges PSPCS10 /SAN15 dans la région des hydroxyles.

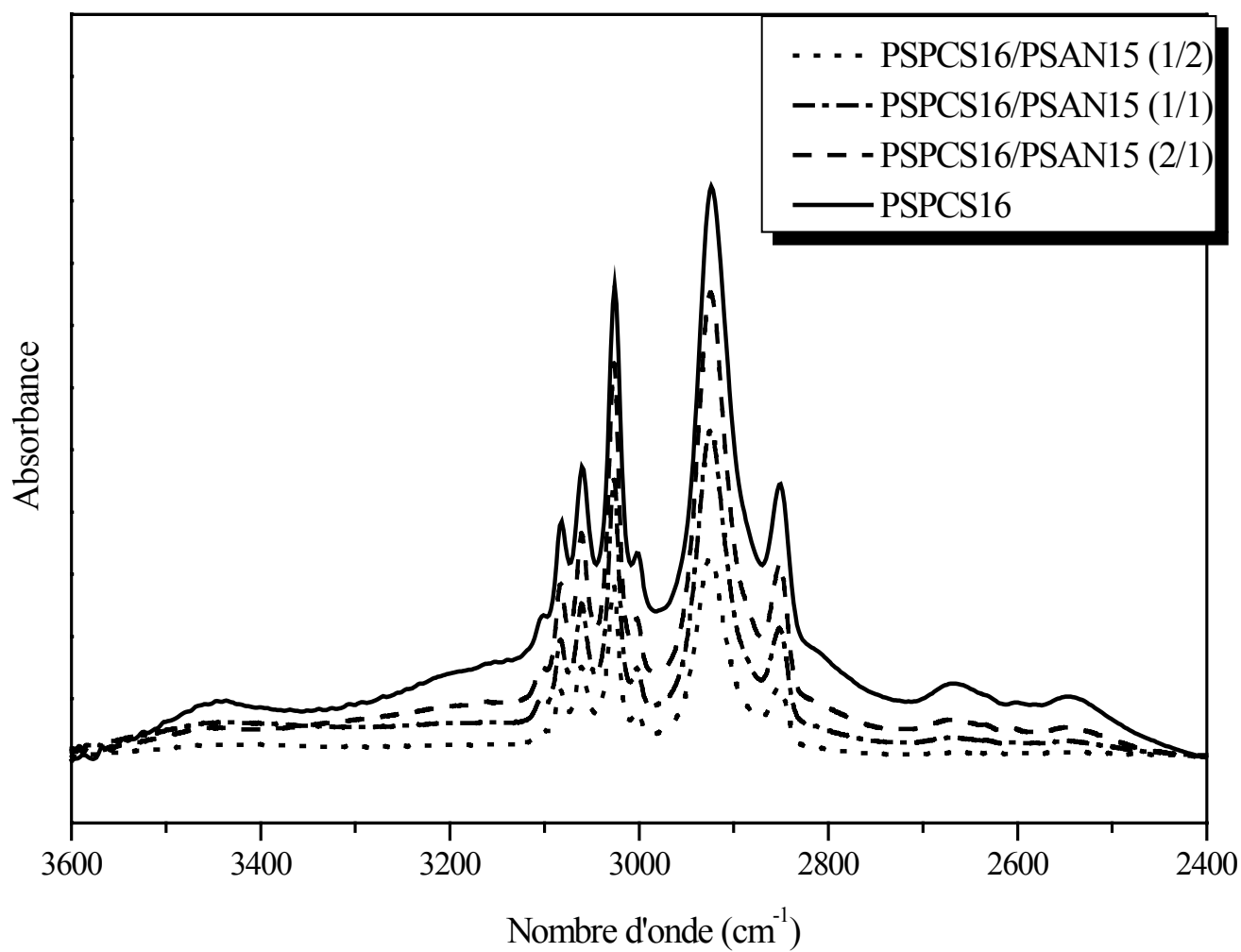


Figure 16: Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PSAN15 dans la région des hydroxyles.

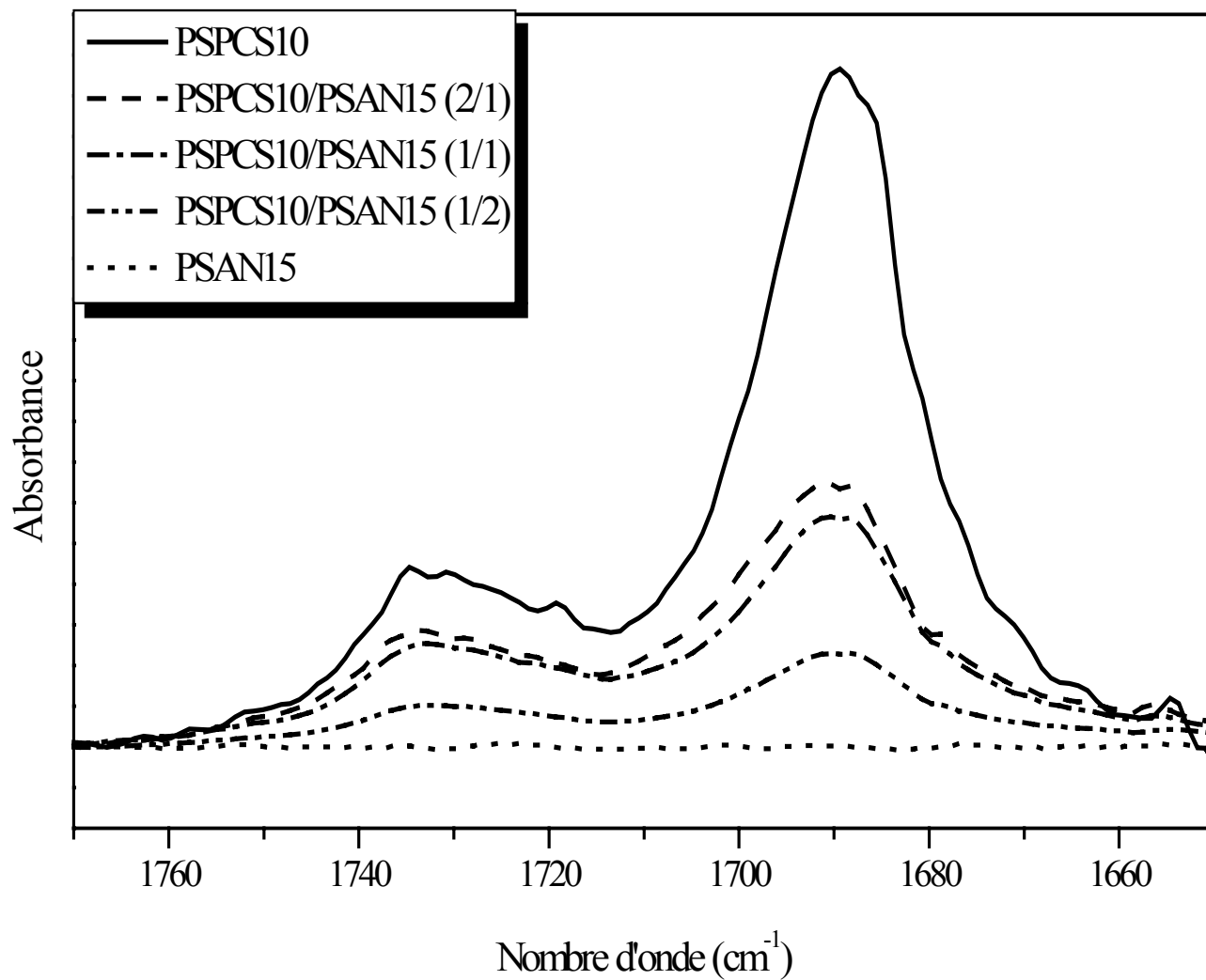


Figure 17: Spectres FTIR du système PSPCS10/PSAN15 dans la région des carbonyles.

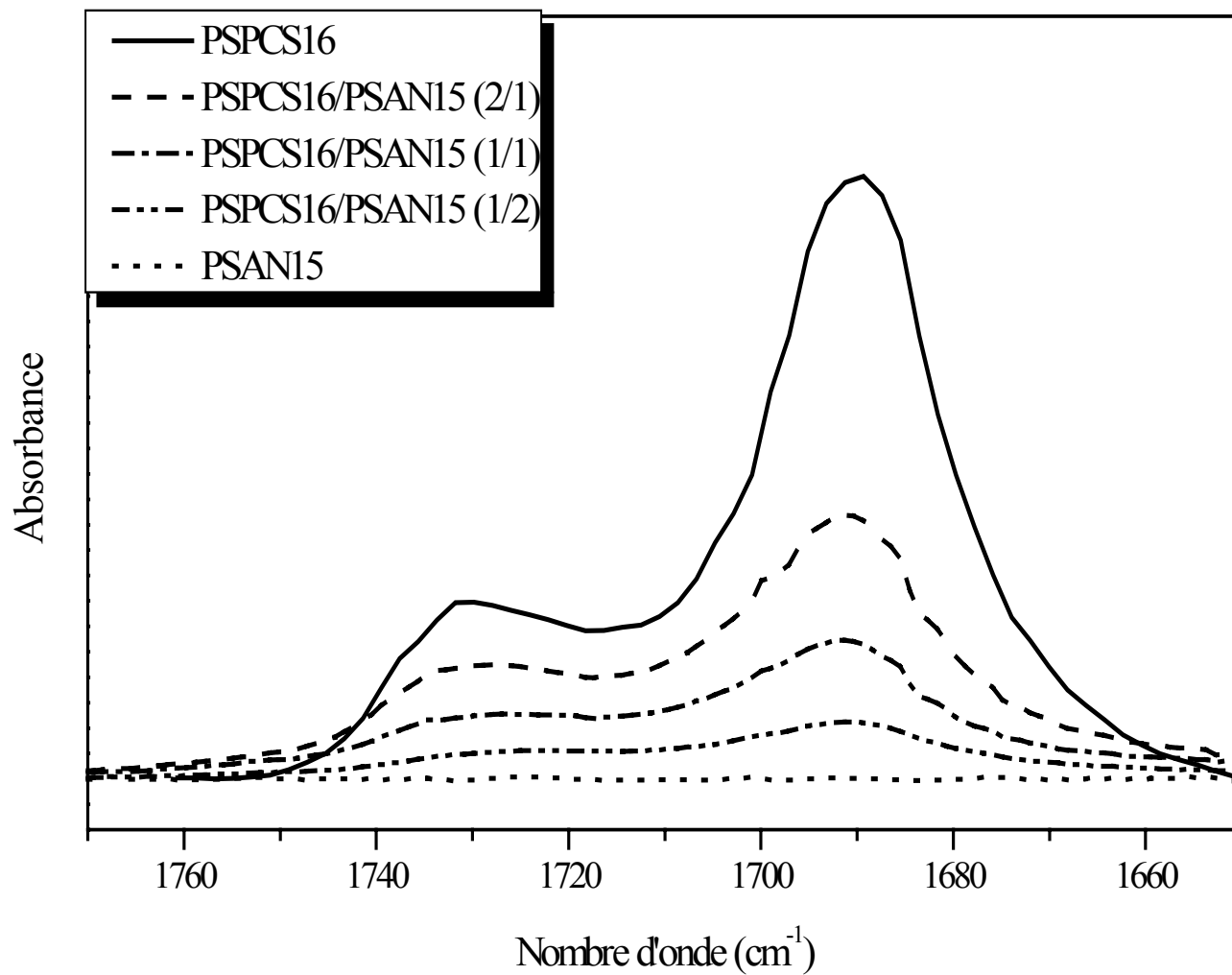
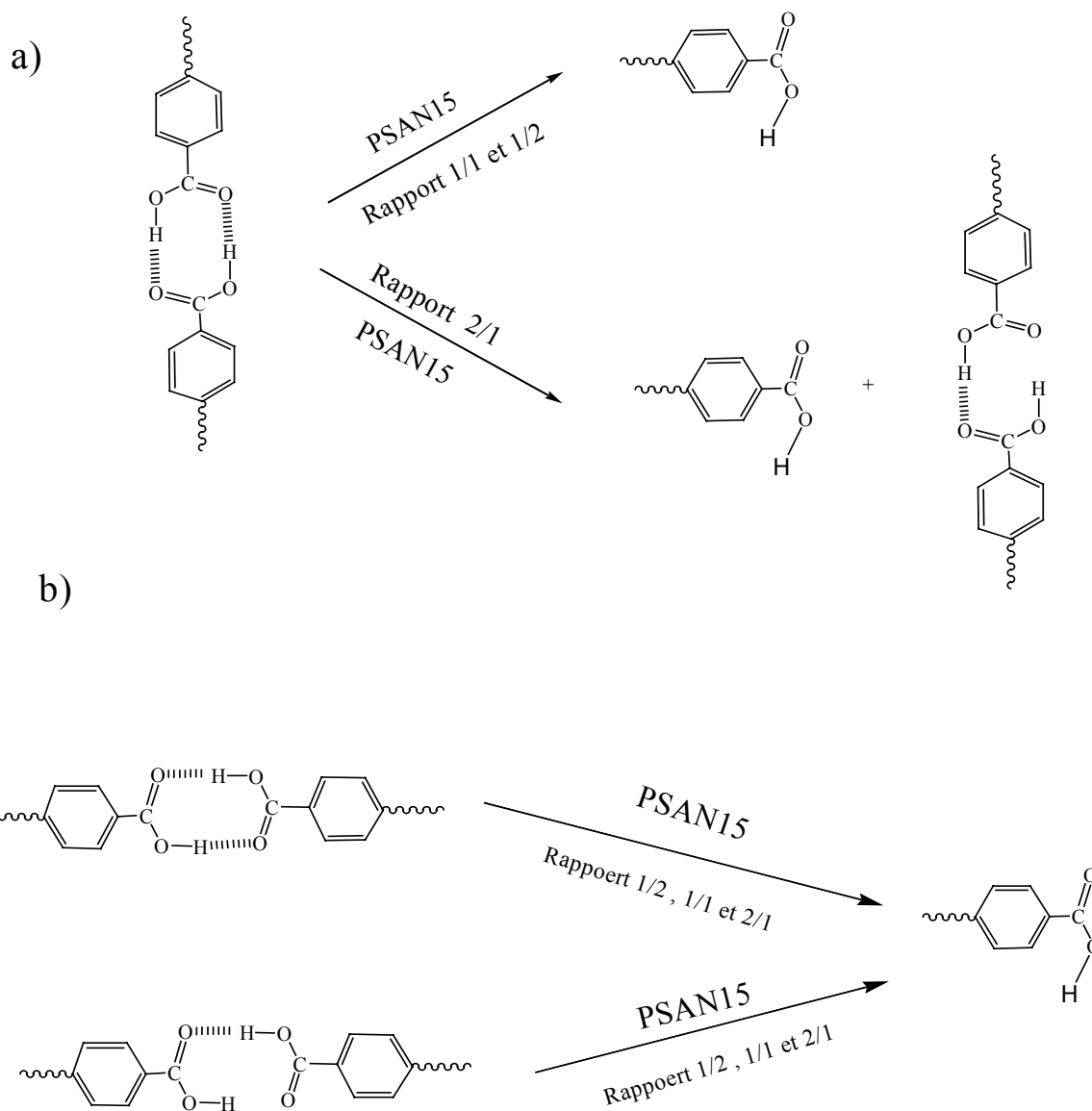


Figure 18: Spectres FTIR du système PSPCS16/PSAN15 dans la région des carbonyles.

Tableau III : La déconvolution des bandes des carbonylés dans les mélanges PSPCS /PSAN15.

PSPCS /PSAN15		Nombre d'onde(cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces relatives (%)
PSPCS10	Libre	1732	17,90	12,18
	Libéré	1718	25,66	12,37
	Dimérique	1689	19,92	75,45
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	Libre	1733	17.88	20.63
	Libéré	1715	24.45	17.6
	Dimérique	1690	19.65	61.77
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	Libre	1731	19.92	26.3
	Libéré	1712	15.30	11.7
	Dimérique	1690	19.70	62
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	Libre	1731	23.02	29.88
	Libéré	1710	15.09	6.982
	Dimérique	1691	20.73	63.13
PSPCS16	Libre	1732	16.02	13,39
	Libéré	1716	20,21	14,11
	Dimérique	1690	21,69	72,5
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	Libre	1728	24.42	29.07
	Libéré	1711	12.92	5.078
	Dimérique	1691	23.63	65.86
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	Libre	1727	28.57	35.13
	Libéré	1710	12.31	4.187
	Dimérique	1692	22.25	60.68
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	Libre	1725	27.13	34.12
	Libéré	1710	10.29	1.75
	Dimérique	1691	24.31	64.13



Schémas III : Associations possibles au sein des mélanges binaires PSCS/PSAN15, (a) PSCS10, (b) PSCS16.

c) Région des vibrations aromatiques :

Aucun déplacement n'a été observé au niveau des bandes caractéristiques dans cette région, comme illustré dans les figures 19 et 20, en variant la composition des mélanges. Les bandes observées dans les mélanges sont similaires à celles des PSPCS seuls.

Cela confirme l'absence d'interactions acide-nitrile et corrobore les observations faites dans les autres régions spectrales.

d) région des vibrations des groupements nitriles :

Les figures 21 et 22 montrent les spectres FTIR des mélanges PSPCS / PSAN15 dans la région de vibration d'élongations des groupements $-CN$, dominé principalement par une seule bande. Cette dernière se trouve diminuée en intensité lorsque la composition en PSAN15 diminue dans les mélanges PSPCS/PSAN15. Le curve-fit correspondant utilisant le même logiciel GRAMS386 donne les résultats portés en tableau IV :

Tableau IV : Le curve-fit de la bande des nitriles dans les mélanges PSPCS/PSAN15

Mélanges des Copolymères	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
PSAN15	2236,29	10,81
PSPCS10/PSAN15 (1/2)	2236,63	11,04
PSPCS10/PSAN15 (1/1)	2236,78	11,26
PSPCS10/PSAN15 (2/1)	2236,86	11,2
PSPCS16/PSAN15 (1/2)	2236,99	11,71
PSPCS16/PSAN15 (1/1)	2236,45	10,51
PSPCS16/PSAN15 (2/1)	2236,13	10,72

A partir de ce tableau, nous constatons qu'aucun déplacement de la bande de vibration des groupements nitriles n'est perçu. De plus, la largeur correspondante reste pratiquement constante ce qui montre encore une fois que les groupements nitriles ne sont engagés dans aucune interaction avec les groupements antagonistes du second constituant du mélange, confirmant ainsi ce qui a été conclu dans la région des hydroxyles, des carbonylés et des aromatiques.

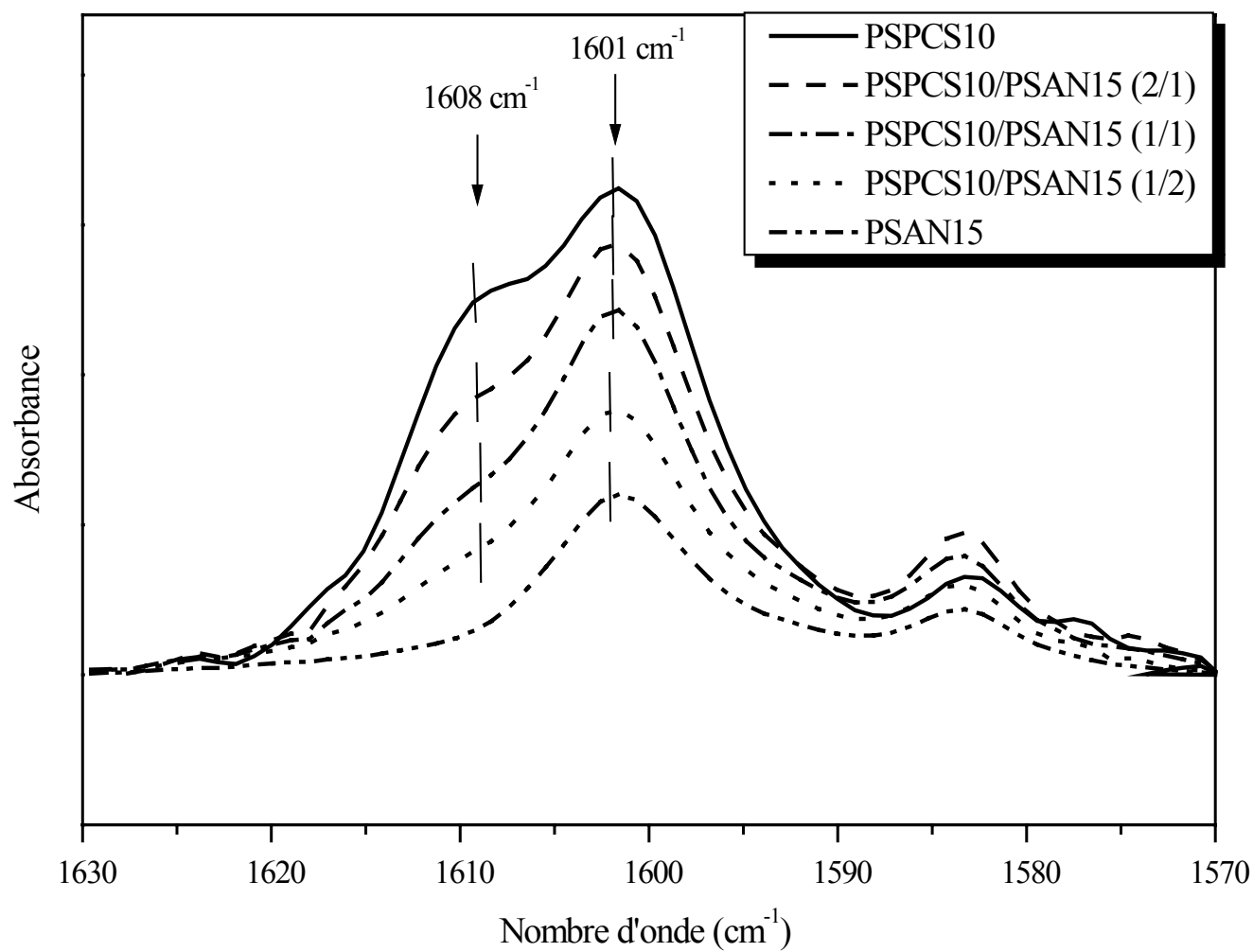


Figure 19 : Spectres FTIR des mélanges PPSAN15 /PSPCS10 dans la région

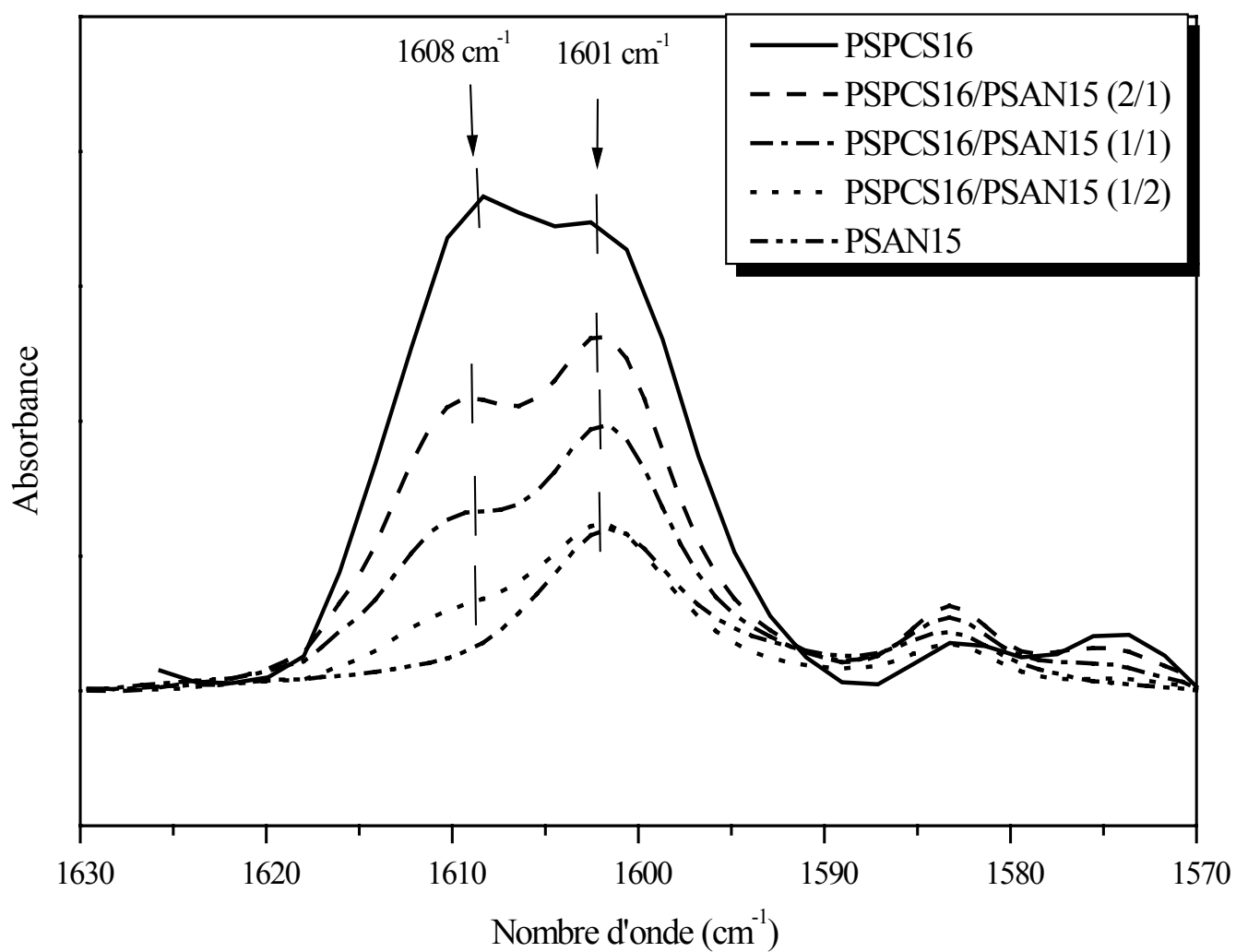


Figure 20 : Spectres FTIR des mélanges PPSAN15 /PSPCS16 dans la région

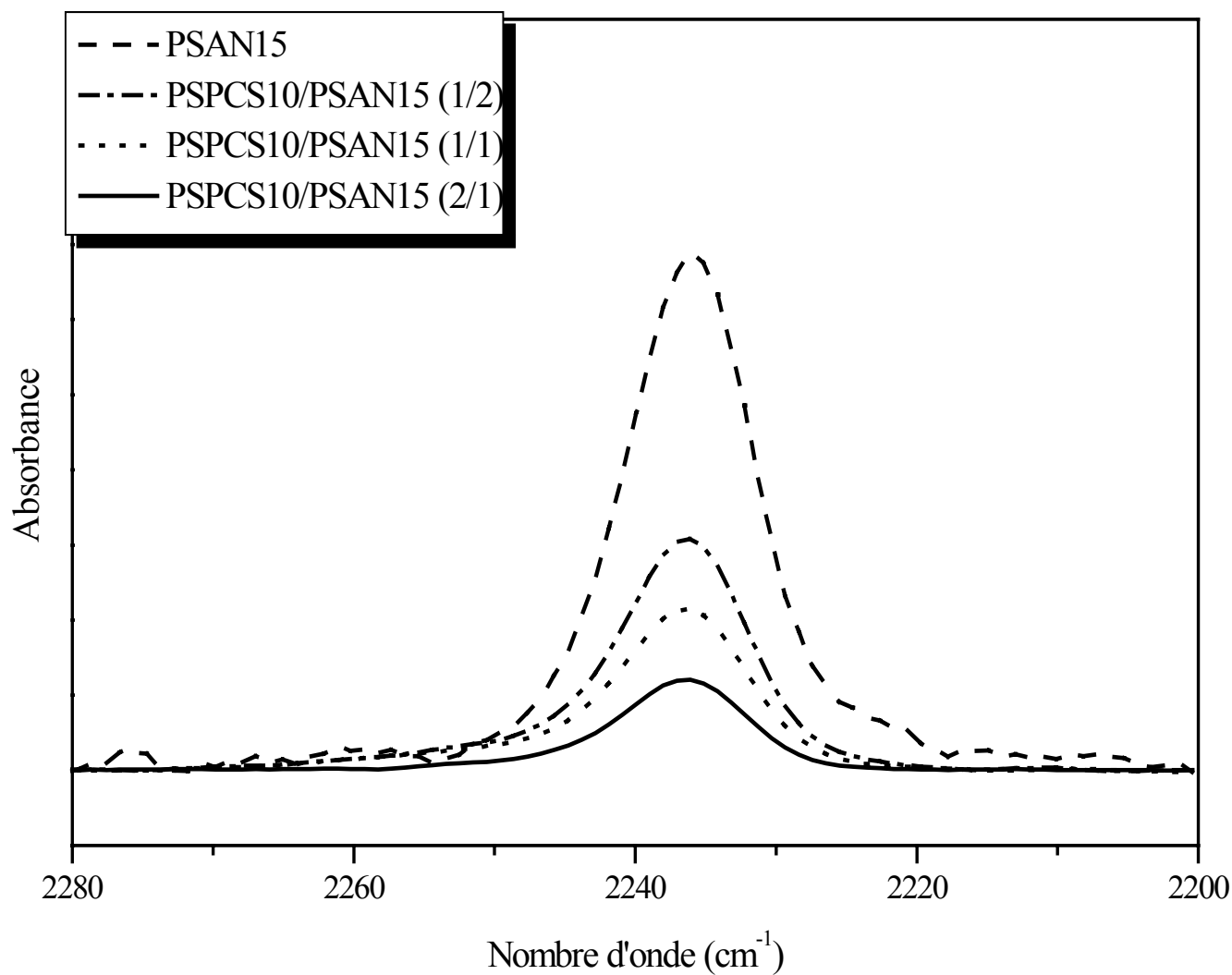


Figure 21 : Spectres FTIR des mélanges PSCS10 / PSAN15 dans la région de vibration des groupements nitriles .

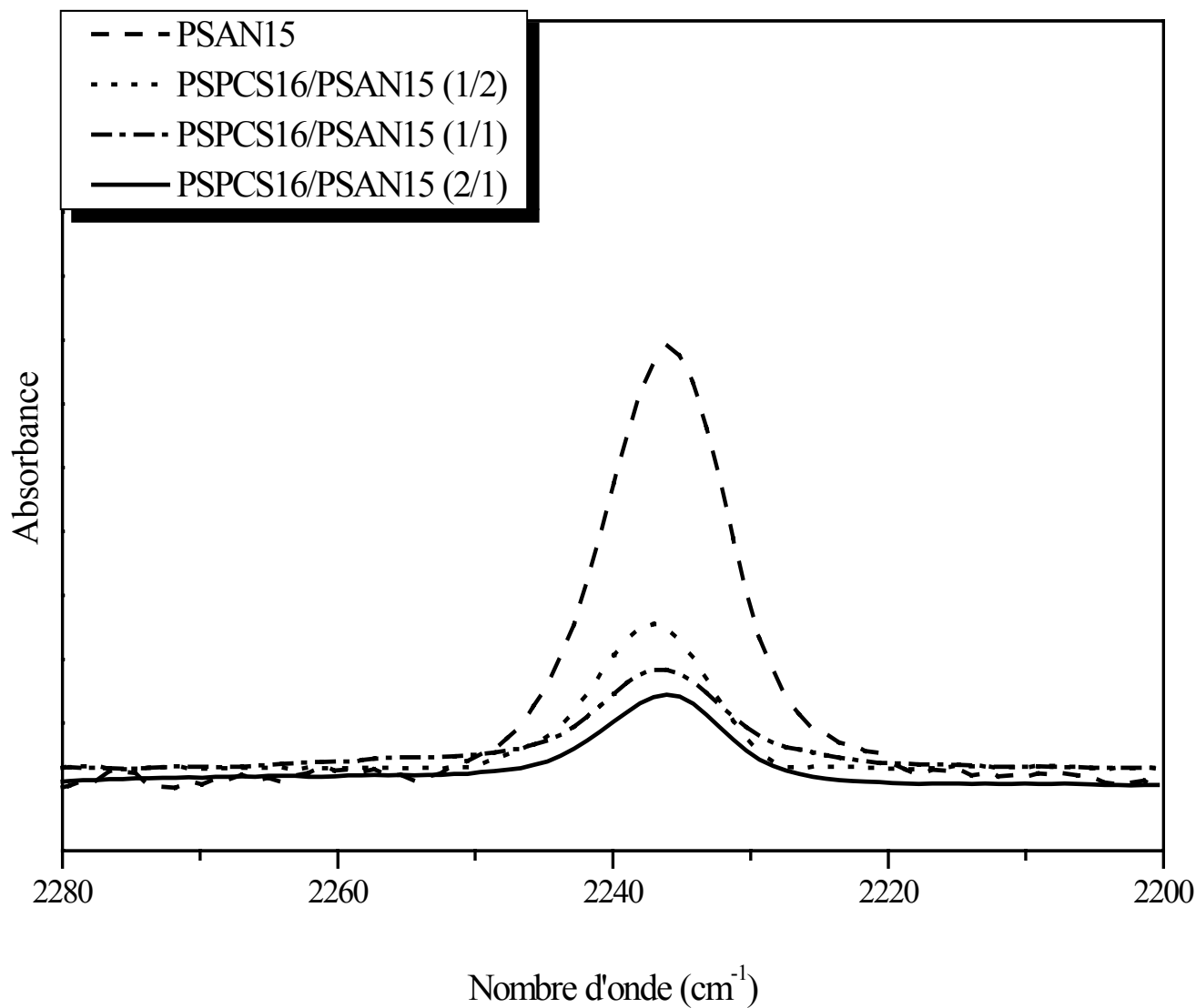


Figure 22 : Spectres FTIR des mélanges PSPCS16 /PSAN15 dans la région de vibration des groupements nitriles.

Conclusion :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis, dans une première étape, de constater le développement d'interactions spécifiques après combinaison des deux polymères PSPCS et PVPh. Ceci a été traduit par des changements de surfaces relatives des bandes des carbonyles, accompagnés par des déplacements au niveau des autres bandes caractéristiques.

Dans le cas des mélanges PSPCS/PSAN15, par contre, mis à part les diminutions en intensité des bandes des carbonyles confirmées, quantitativement, par des changements des surfaces relatives correspondantes, aucun déplacement, ni élargissement considérables des bandes ne sont observés dans les autres régions caractéristiques. Ceci traduit l'absence de fortes interactions spécifiques dans ces systèmes.

ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

La température de transition vitreuse T_g est par définition la température à laquelle les macromolécules passent de l'état vitreux à l'état amorphe. Elle se situe donc au dessous du point de fusion.

Cette grandeur joue un rôle important dans la caractérisation morphologique des polymères, et a fait l'objet de plusieurs études de recherche dans le domaine de la miscibilité des systèmes binaires de polymères. Ceci a été réalisé, utilisant les techniques de Chromatographie en Phase Gaseuse Inverse (CPGI)^[121,123], Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier^[11] et Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)^[123-128]

L'utilisation de cette technique dans l'étude des mélanges de polymères est essentiellement basée sur la comparaison des températures de transition vitreuses avant et après mélange des polymères.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'application de cette technique à la caractérisation des systèmes binaires PSCS/PVPh, PSCS /PSAN15 dans les différents rapports pondéraux élaborés.

D'un point de vue qualitatif, l'apparition d'une seule T_{g_m} dans le mélange, souvent supérieure ou comprise entre celles des polymères initialement considérés, traduit l'homogénéité du matériau élaboré. En revanche, la présence de deux T_g reflète leur immiscibilité^[124].

D'autre part, d'un point de vu quantitatif, plusieurs approches ont été proposées dans le but de prédire quantitativement, la dépendance du T_g et de la composition des systèmes polymériques considérés. Citons comme exemple, celle de Fox^[72] et Gordon Taylor^[73]. La force des interactions susceptibles de se développer entre les différents segments polymériques peut être estimée grâce à d'autres théories basées sur des suppositions empiriques, entre autres l'approche de Kwei^[78] et celle de Schneider^[129-130] sont très utilisées.

V-1) Etude des constituants purs :

Les figures 32-35 présentent les thermogrammes DSC des copolymères PSPCS, PSAN15 et PVPh. Le tableau (XIX) regroupe les valeurs de Tg correspondantes. Nous remarquons une augmentation des Tg avec le taux d'acide dans les copolymères PSPCS. Une variation similaire a été enregistrée lors de la caractérisation des copolymères PSPCS comportant 3, 6 et 7 % en groupements acides ^[121]. En effet, l'accroissement des unités acides en passant du copolymère PSPCS10 au PSPCS16, favorise de plus en plus la création des interactions attractives inter et intra -chaînes entre les segments polymériques. L'énergie nécessaire pour les dissocier augmente, ce qui explique l'accroissement de la température de transition vitreuse.

Tableau XIX : Valeurs des températures de transition vitreuses des polymères.

Polymères	Tg (°C)
PSPCS10	128
PSPCS16	144
PSAN15	106
PVPh	147

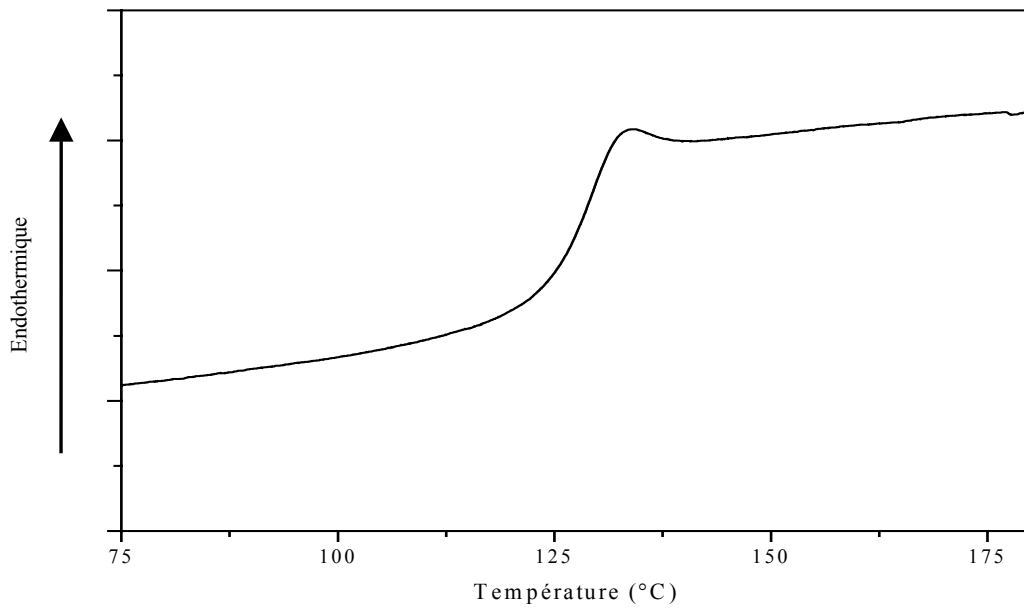


Figure 32: Thermogramme de DSC du PSPCS10.

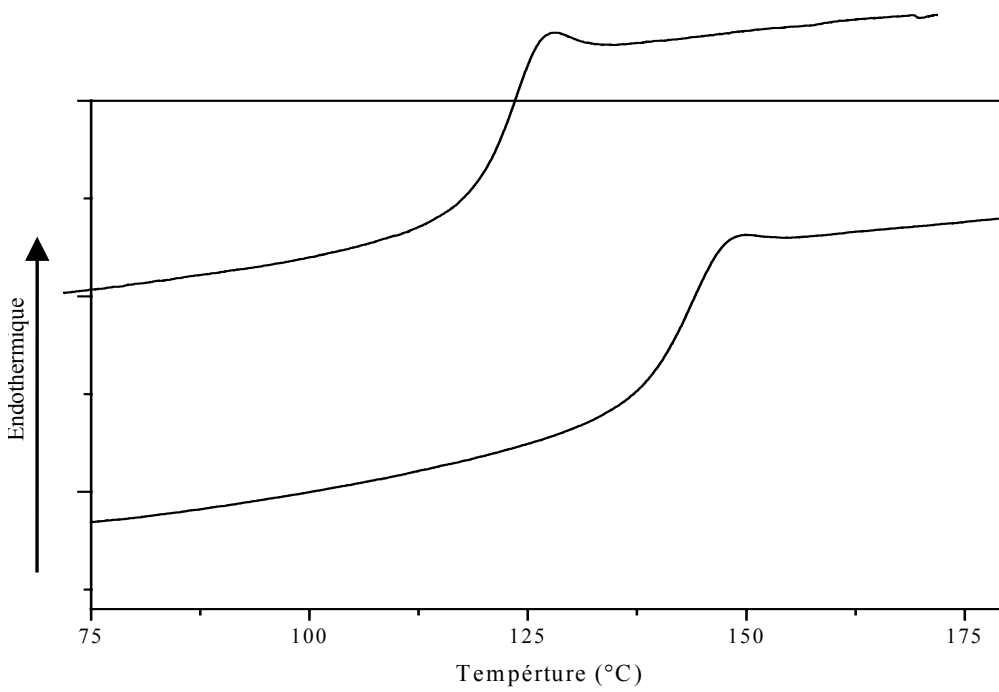


Figure 33 : Thermogramme de DSC du PSPCS16.

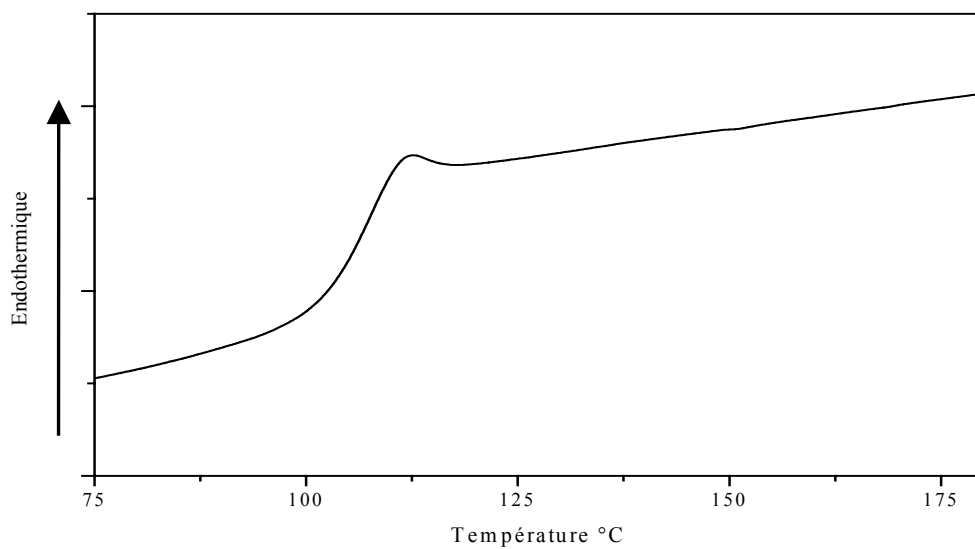


Figure 34 : Thermogramme de DSC du PSAN15.

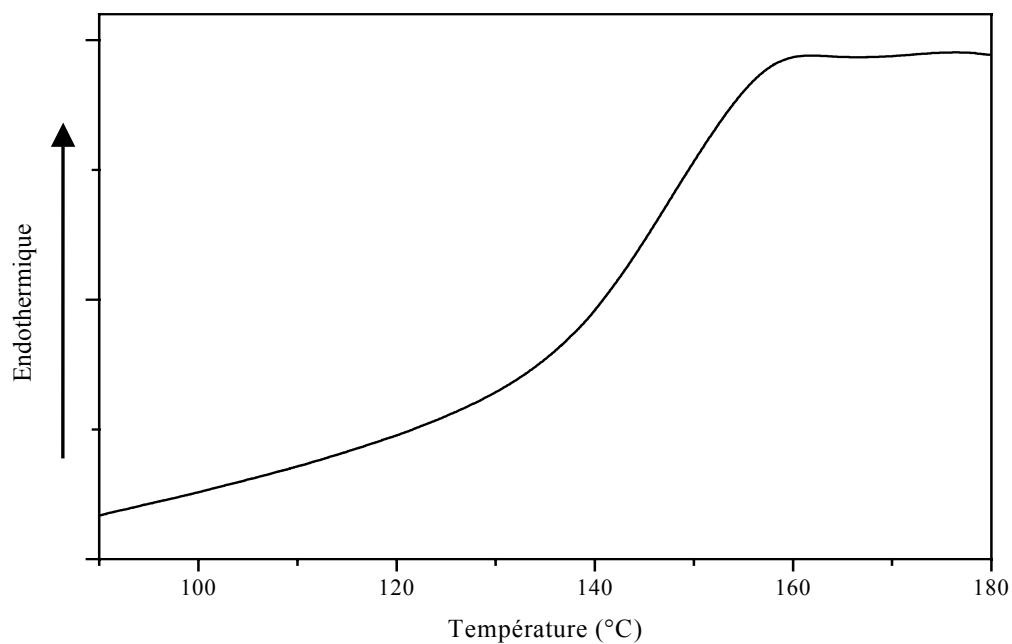


Figure 35: Thermogramme de DSC du PVPh.

V-2) Analyse des mélanges binaires PSPCS/PVPh :

Le tableau XX regroupe les valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges PSPCS10 /PVPh, PSPCS16 /PVPh dans les rapports pondéraux 1/4, 1/2, 1/1, 2/1 et 4/1. Une seule Tg apparaît dans ce tableau pour tous les mélanges, traduisant la miscibilité de ces systèmes en toute proportion pondérale. Ces Tg se trouvent inférieures à celles des deux polymères considérés. Ceci peut s'expliquer par la destruction des interactions hydroxyle – hydroxyle et acide- acide au profit de développement d'interactions inter polymères plus faibles de type hydroxyle-acide ^[122,132], confirmant ainsi les résultats obtenus par FTIR.

Tableau XX : Valeurs des températures de transition vitreuses des mélanges.

Constituants purs	Tg
PSPCS10	128
PSPCS16	144
PVPh	147
PSPCS16/PVPh	Tg
PSPCS16/PVPh (4/1)	132
PSPCS16/PVPh (2/1)	115
PSPCS16/PVPh (1/1)	120
PSPCS16/PVPh (1/2)	124
PSPCS16/PVPh (1/4)	124

V-3) Analyse des mélanges binaires PSPCS/PSAN :

a) Aspect qualitatif :

Les figures 36-38 illustrent les thermogrammes obtenus par analyse DSC des mélanges PSPCS /PSAN15 dans les trois rapports pondéraux 1/2, 1/1 et 2/1. Ces figures montrent la présence de deux Tg assez proches de celles des deux constituants purs quelle que soit la composition pondérale considérée. Un tel résultat, peut être expliqué soit par l'immiscibilité des systèmes binaires élaborés, soit par une miscibilité partielle des polymères mélangés, induisant la formation de plusieurs phases. Plusieurs modèles ont été établis pour calculer la composition de chaque phase. Par exemple, le modèle d'additivité des Tg proposé par Mendelsen ^[133] permet l'obtention de la proportion des différents matériaux dans chaque phase d'un système de polymères immiscibles.

b) Calcul des compositions de phases :

Selon Mendelsen ^[133], le calcul de la composition de chaque phase est essentiellement basé sur le modèle de Fox ^[72] proposé pour la prédiction du Tg d'un système miscible en reliant la température de transition vitreuse du mélange à celles des deux constituants purs et aux compositions pondérales correspondantes par l'équation suivante :

$$1/T_{g,m} = W_1/T_{g,1} + W_2/T_{g,2} \quad (15)$$

Où :

$T_{g,m}$: la température de transition vitreuse du mélange .

$T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ sont les températures de transition vitreuses des deux constituants purs de polymères .

W_i : la fraction pondérale de chaque constituant.

Alors, par considération :

- des deux constituants d'indices a et b,
- des deux phases ayant comme indices 1 et 2, la première riche en PSPCS et la deuxième riche en PSAN.
- des fractions polymériques pondérales totales X_i dans les deux phases (X_1 et X_2)
- des fractions pondérales de chaque polymère W_{a1} et W_{b1} dans la première phase, W_{a2} et W_{b2} dans la deuxième phase et W_t , la fraction totale du PSPCS, dans le mélange, L'utilisation de l'équation de Fox pour chaque phase donne les équations (16) et (17) :

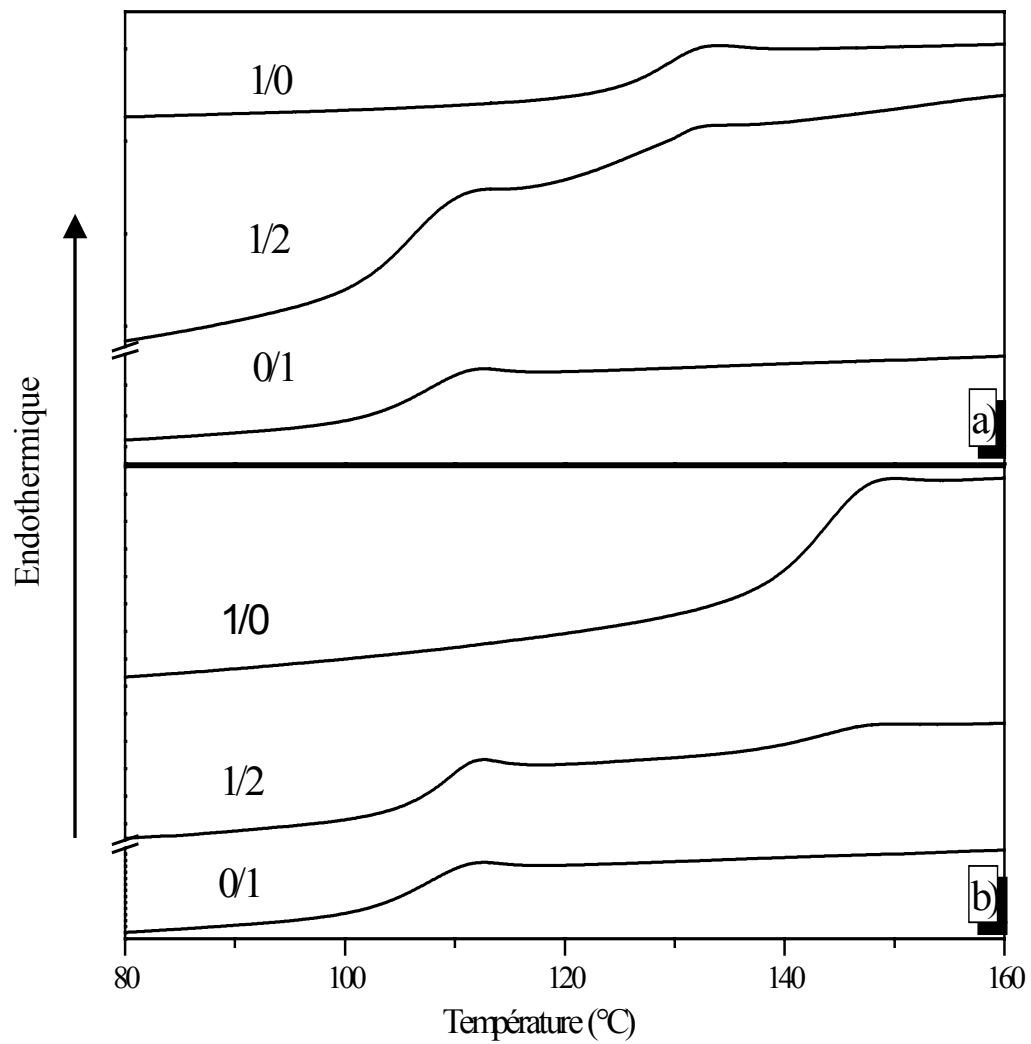


Figure 36 : Thermogrammes de DSC des systèmes
(a) PSCS10/PSAN15 et (b) PSCS16/PSAN15

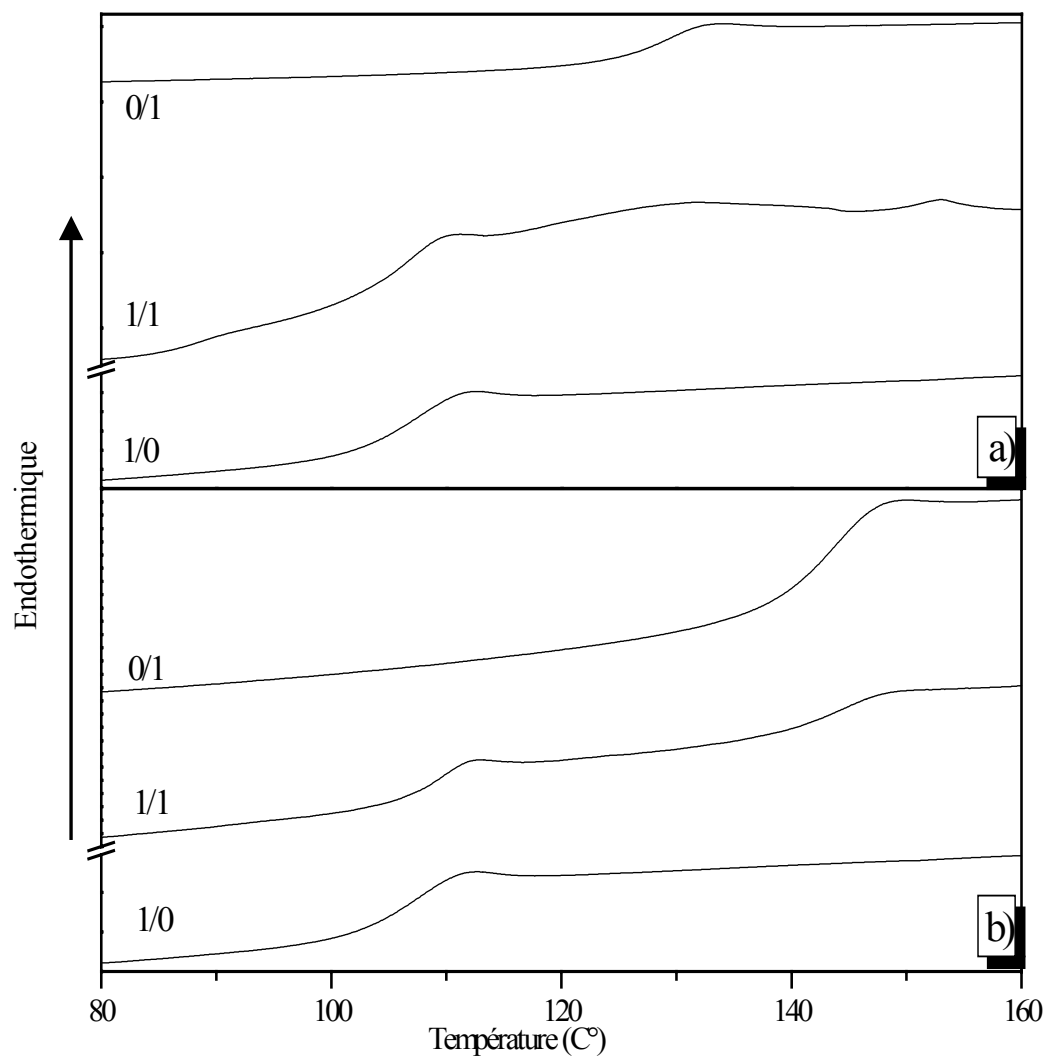


Figure 37 : Thermogrammes de DSC des systèmes
(a) PSPCS10/PSAN15 et (b) PSPCS16/PSAN15

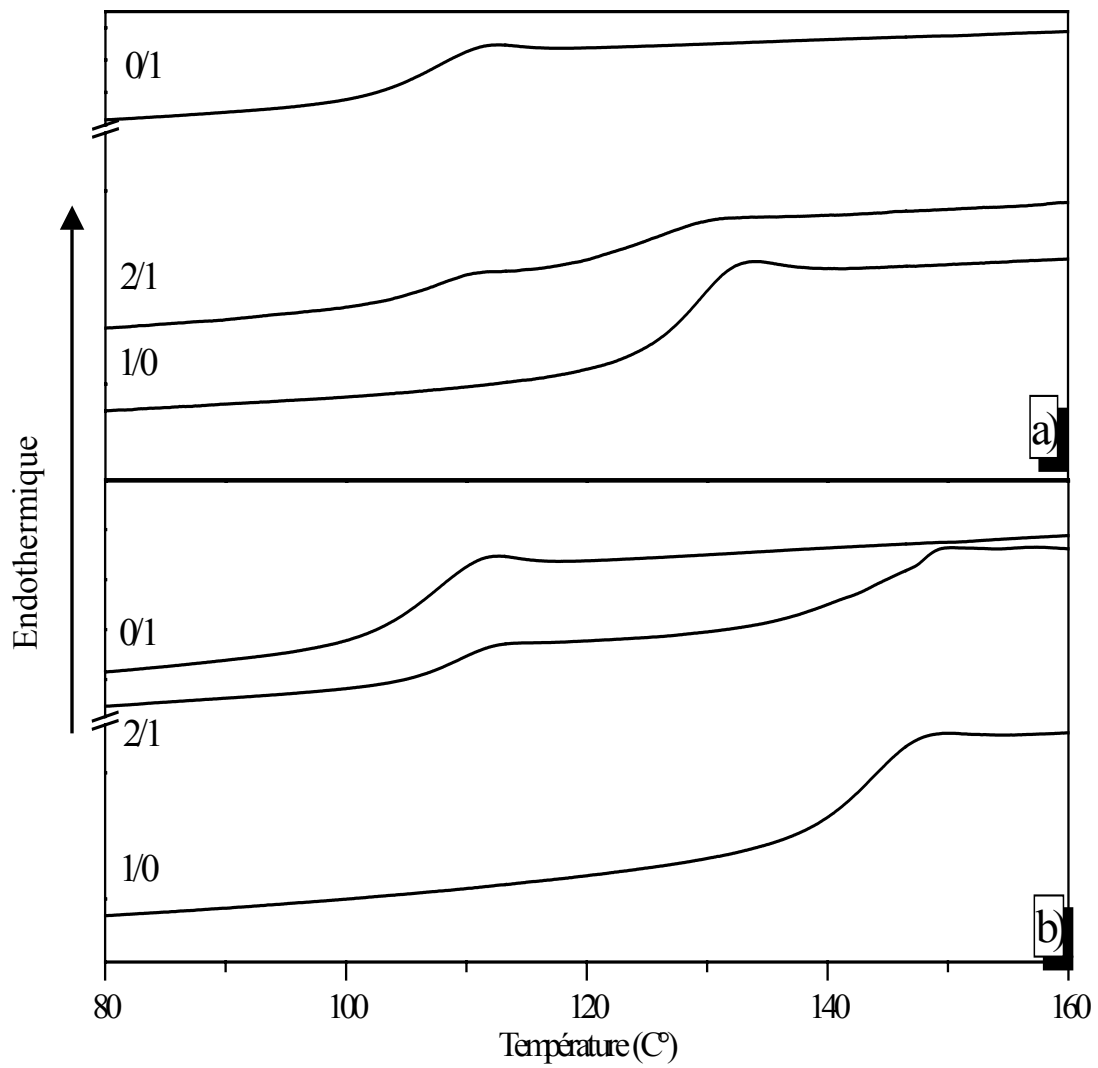


Figure 38 : Thermogramme de DSC des systèmes
(a) PSPCS10/PSAN15 et (b) PSPCS16/PSAN15

$$W_{b1} = [(T_{gab1} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga})] (T_{ga} / T_{gab1}) \quad (16)$$

Avec : $W_{a1} = 1 - W_{b1}$

$$W_{b2} = [(T_{gab2} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga})] (T_{ga} / T_{gab2}) \quad (17)$$

Avec : $W_{a2} = 1 - W_{b2}$

T_{gab1} et T_{gab2} sont les températures de transition vitreuses dans les deux phases.

T_{ga} et T_{gb} sont les températures de transition vitreuses de chaque polymère à l'état pur.

W_{a1} est la fraction en masse de PSPCS dans la phase 1.

W_{b1} est la fraction en masse de PSAN dans la phase 1.

W_{a2} est la fraction en masse de PSPCS dans la phase 2.

W_{b2} est la fraction en masse de PSAN dans la phase 2.

La fraction en masse de polymère totale dans chaque phase est alors donnée par l'équation :

$$X_1 = (W_{at} - W_{a2}) / (W_{a1} - W_{a2}) \quad (18)$$

Avec $X_2 = 1 - X_1$

X_1 est la fraction en masse total en polymère dans la phase 1.

X_2 est la fraction en masse total de polymère dans la phase 2.

W_{at} est la fraction en masse total de PSPCS dans le mélange de polymère.

L'application de cette approche aux systèmes PSPCS /PSAN15, donne les résultats rassemblés dans le tableau XXI.

Une autre équation a été proposée par Gordon-Taylor^[73] qui s'applique aux systèmes miscibles est donnée par l'expression mathématique :

$$T_{g,b} = (W_1 \cdot T_{g,1} + K \cdot W_2 \cdot T_{g,2}) / (W_1 + K \cdot W_2) \quad (19)$$

Avec

K : constante à dérivée par la différence entre le coefficient de dilatation thermique dans les phases liquides et les phases vitreuses pour chaque composante.

Elle est donnée par : $K = (\Delta\alpha)_2 / (\Delta\alpha)_1$

$$(\Delta\alpha) = \alpha (\text{liquide}) - \alpha (\text{vitreux})$$

Un modèle d'additivité légèrement plus simple donné par une équation modifiée de Gordon-Taylor où la différence entre le coefficient de dilatation thermique dans le liquide et les phases vitreuses est considérée comme constante pour tous les polymères. L'équation (19) peut s'écrire :

$$T_g = W_a \cdot T_{ga} + W_b \cdot T_{gb} \quad (20)$$

En conséquence, les équations (16) et (17) de Fox doivent se réduire à :

$$W_{b1} = (T_{gab1} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga}) \quad (21)$$

$$W_{b2} = (T_{gab2} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga}) \quad (22)$$

L'application de ces équations sur les systèmes PSAN15/PSPCSx donne des résultats rassemblés dans le tableau XXII.

L'application des approches théoriques nous a permis de tirer les conclusions suivantes (tableau XXI et XXII) :

- une légère croissance de T_{g1} avec la diminution de la composition de PSAN15
- une légère décroissance de T_{g2} avec la diminution de la composition de PSPCS
- les valeurs de T_{g1} enregistrées dans les mélanges PSAN15/PSPCS10 sont moins élevées que dans les mélanges PSAN15/PSPCS16. Ceci s'explique par le fait que dans

la phase enrichie en PSAN, les interactions interchaînes, avec le copolymère PSPCS16 qui porte plus d'unités acides, sont de plus en plus favorables.

- Les valeurs des compositions en PSPCS et PSAN dans les phases 1 et 2, respectivement, sont très faibles. Toutefois, la composition en PSAN dans la phase 2, pour les mélanges PSAN15/PSPCS10, est relativement élevée. Ceci nous mène à conclure que les systèmes PSPCS/PSAN15 sont immiscibles, ce qui corrobore les résultats obtenus par FTIR.

Tableau XXI : Calcul des compositions des phases pour les mélanges PSPCS / PSAN15 dans le dioxane selon modèle de Fox.

	Mélange de PSAN15/ PSPCS16							
	Phase 1 (enrichie de SAN)				Phase 2 (enrichie de PSPCS)			
W_{SAN} dans le mélange	T_C	X_1	W_{SAN}	$W_{PSPCS10}$	T_C	X_2	W_{SAN}	$W_{PSPCS16}$
1	107.60	1	1	0	-	-	-	-
0,66	109.50	0.704	0.891	0.108	143.30	0.295	0.107	0.892
0,50	109.74	0.500	0.941	0.058	144.00	0.500	0.091	0.908
0,33	109.60	0.309	0.945	0.054	144.14	0.690	0.088	0.911
0	-	-	-	-	144.16	1	0	1
	Mélange de PSAN15/ PSPCS10							
	Phase 1 (enrichie de SAN)				Phase 2 (enrichie de PSPCS)			
W_{SAN} dans le mélange	T_C	X_1	W_{SAN}	$W_{PSPCS16}$	T_C	X_2	W_{SAN}	$W_{PSPCS10}$
1	107.60	1	1	0	-	-	-	-
0,66	106.09	-	-	-	123.10	-	-	-
0,50	106.88	-	-	-	123.76	-	-	-
0,33	107.82	0.326	0.989	0.010	126.00	0.673	0.194	0.805
0	-	-	-	-	129.40	1	0	1

Tableau XXII : Calcul des compositions des phases pour les mélanges PSPCS / PSAN15 dans le dioxane selon l'équation de Gordon-Taylor :

	Mélange de PSAN15/ PSPCS16							
	Phase 1 (enrichie de SAN)				Phase 2 (enrichie de PSPCS)			
W_{SAN} dans le mélange	T_C°	X₁	W_{SAN}	W_{PSPCS10}	T_C°	X₂	W_{SAN}	W_{PSPCS16}
1	107.60	1	1	0	-	-	-	-
0,66	109.50	0.679	0.948	0.052	143.30	0.321	0.023	0.976
0,50	109.74	0.500	0.941	0.058	144.00	0.500	0.004	0.995
0,33	109.60	0.309	0.945	0.054	144.14	0.691	0.001	0.999
0	-	-	-	-	144.16	1	0	1
	Mélange de PSAN15/ PSPCS10							
	Phase 1 (enrichie de SAN)				Phase 2 (enrichie de PSPCS)			
W_{SAN} dans le mélange	T_C°	X₁	W_{SAN}	W_{PSPCS16}	T_C°	X₂	W_{SAN}	W_{PSPCS10}
1	107.60	1	1	0	-	-	-	-
0,66	106.09	-	-	-	123.10	-	-	-
0,50	106.88	-	-	-	123.76	-	-	-
0,33	107.82	0.326	0.989	0.010	126.00	0.674	0.156	0.844
0	-	-	-	-	129.40	1	0	1

Conclusion :

Nous avons montré, dans cette partie, que les systèmes PSPCS/PVPh forment des mélanges miscibles en toute proportion ceci est mis en évidence par l'apparition des T_g inférieures à celles des constituants purs, reflétant les faibles interactions spécifiques de type liaison hydrogène susceptibles de se développer entre les deux polymères considérés.

Les systèmes PSPCS/PSAN15 sont immiscibles d'après l'examen de leurs thermogrammes qui présentent deux températures de transition vitreuses. Ce qui mène à déduire la prédominance des fortes interactions répulsive entre les groupements fonctionnels des deux copolymères. L'application des équations de Fox et Goldon-Taylor nous a permis de calculer les compositions de chaque copolymère dans chaque phase. Les faibles valeurs des compositions enregistrées en appliquant ces équations nous mène à dire que les interactions qui se développent dans ces systèmes sont très faibles, d'où l'immiscibilité de ces systèmes.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur l'étude du comportement des systèmes poly(styrène-co- acide paracarboxy styrène) / poly(vinylphénol), (PSPCS /PVPh), et poly(styrène-co- acide paracarboxy styrène) /poly(styrène-co-acrylonitrile), (PSPCS /PSAN15), en mettant à profit la technique viscosimétrique, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et l'Analyse Enthalpique Différentielle, et en s'appuyant sur différentes approches théoriques pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

L'étude des systèmes binaires, par viscosimétrie, révèle la bonne solvation des chaînes des polymères PSPCS et PSAN15, et une mauvaise solvation des chaînes du PVPh, en considérant le dioxane comme solvant.

Les systèmes ternaires PSPCS /PVPh /dioxane, par considération de cette technique, développent des interactions interchaînes entre les groupements acide et hydroxyle en favorisant leur compatibilité.

Par ailleurs, le comportement viscosimétrique des mélanges PSPCS /PSAN15, suggère l'incompatibilité de ces systèmes aux compositions élevées en acrylonitrile. L'application des approches théoriques confirme l'étude qualitative et illustre l'influence de la composition en unités acides sur la compatibilité des mélanges ternaires PSPCS /PVPh /dioxane et PSPCS /PSAN15 /dioxane.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis dans une première étape, de caractériser les constituants à l'état pur. Dans une seconde étape, nous avons mis à profit cette technique pour expliquer les différentes interactions susceptibles de se développer dans les mélanges PSPCS /PVPh, PSPCS /PSAN15. L'étude s'est axée essentiellement sur les trois régions spectrales hydroxyles, carbonyles, vibration aromatique. La technique de déconvolution des spectres nous a permis de quantifier les observations enregistrées pour les différents systèmes élaborés.

Les résultats obtenus par application de cette technique, révèlent une compétition entre les différents modes d'association après combinaison des deux polymères PSPCS et PVPh, traduite par le développement de faibles interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les unités acides du PSPCS et hydroxyles du PVPh, contrairement aux mélanges élaborés avec le PSAN pour lesquels l'absence de ces interactions a été notée dans les trois régions spectrales.

L'application de la DSC comme troisième technique sur les systèmes binaires étudiés a montré que les systèmes PSPCS/ PVPh sont miscibles en toute proportion puisqu'une seule température de transition vitreuse a été mise en évidence. La T_{gm} trouvée inférieure à celles des deux constituants purs est expliquée par les faibles interactions acide- hydroxyle, comparativement aux interactions acide-acide et hydroxyle-hydroxyle des constituants purs.

Concernant les mélanges PSPCS/ PSAN15, l'incompatibilité de ces systèmes est révélée par la présence de deux températures de transition vitreuses proches de celles des constituants purs. L'application des équations de Fox et Golden-Taylor nous a permis la détermination des compositions de chaque copolymère dans chacune des phases des mélanges élaborés. Les valeurs des compositions enregistrées en appliquant ces équations, ne permettent pas de prédire la miscibilité partielle de ces systèmes.

Les résultats obtenus par DSC corroborent ceux obtenus par FTIR, en mettant en évidence des interactions interchaines pour les systèmes PSPCS/ PVPh, contrairement aux systèmes PSPCS/ PSAN15.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.M.G. Cowie, D.Cocton, *Polymer*, 40, 227 (1998).
- [2] Xu Li, S.H. Goh, Y.H. Lai, A.T.S. Wee, *Polymer* ,41, 6563 (2000).
- [3] J. Wang, M.K. Cheung, Y.Mi, *Polymer*, 34, 1357 (2002).
- [4] Z. Qiu, M. Komura, T. Ikehara, T. Nishi, *Polymer*, 44, 8111 (2003).
- [5] A.M. Rocco, C.E. Bielschowsky, R.P. Pereira, *polymer*, 44, 361 (2003).
- [6] S. Ramech, A.H. Yahaya, A.K. Arof, *Solid State Ionics*, 148, 483 (2002).
- [7] M.M. Colemane, G.J. Pehlert, X. Yang, J.B. Stallman, P.C. Painter, *Polymer*, 37, 4753 (1996).
- [8] A. Sanchis, M.G. Prolongo, R.G. Rubio, R.M. Masigosa, *Polym. J.*, 27, 10 (1995).
- [9] X. Luo, S.H. Goh, S.Y. Lee, *Macromolecules*, 30, 4934 (1997).
- [10] D.Li, J.Brisson, *Polymer*, 39, 801 (1998).
- [11] D.Li, J.Brisson, *Polymer*, 39, 793 (1998).
- [12] B. Zerjal, Z. Zelic, T. Malavasic, *Eur. Polym. J.*, 32, 1351 (1996).
- [13] N. Cameron, J.M.G. Cowie, R. Ferguson, J.L.G. Ribelles, J.M. Estellés, *Eur. Polym. J.*, 38, 597 (2002).
- [14] H. Yang, Y. Yan. P. Zhu, H. Li, Q.Zhu, C. Fan. *Eur. Polym. J.*, 41, 329 (2005).
- [15] K. Lewandowska, *Eur. Polym. J.*, 41, 55 (2005).
- [16] W.R. Krigbaum, F.T.Wall, *J. Polym. Sci.*, 5, 505 (1950).
- [17] J.Z. Yi, S.H. Goh, *Polymer*, 44, 1973 (2003).
- [18] N. Bouslah, R. Hammachin, F. Amrani, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 678 (1999).
- [19] M.M. Coleman, Y. Hu, M. Sobkowiak, P.C. Painter. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 36, 1579 (1998).
- [20] Jeffrey GA. An introduction to hydrogen bonding. New York: Oxford University Press; (1997).
- [21] Y.Pan, F. Xue, *Eur. Polym. J.*, 37, 247 (2001).
- [22] P. Zhu, *Eur. Polym. J.*, 33, 411 (1997).
- [23] K.K. Chee, *Eur. Polym. J.*, 26, 423 (1990).
- [24] R. Garcia, O.Melad, C.M.Gomez, J.E.Figueruelo, A.Campos, *Eur. Polym. J.*, 35, 47 (1999).
- [25] Z. Sun, W. Wang, Z. Feng, *Eur. Polym. J.*, 28, 1259 (1992).
- [26] S. Saha, *Eur. Polym. J.*, 37, 2513 (2001).
- [27] M.J.K. Chee, J. Ismail, C. Kummerlowe, H.W. Kammer, *Polym.*, 43, 1235 (2002).

- [28] Y. Wang, G. Qi, H. Li, S. Yang, *Eur. Polym. J.*, 38, 1391 (2002).
- [29] P.P. Zhu, H. Yang, Y. Zeng, *Eur. Pol. J.*, 35, 915 (1999).
- [30] D.Papanagopoulos, A. Dondos, *Polymer*, 37, 1053 (1996).
- [31] V. Soria, J.E. Figueruelo, A. Campos, *Eur. Pol. J.*, 17, 137 (1981).
- [32] J. Zelinger, V. Heidingsfeld. *Chem. Commun*, 9, 63 (1966).
- [33] Y. Zhang, J.Qian, Z.Ke, X.Zhu, H.Bi, K.Nie, *Eur. Polym. J.*, 38, 333 (2002).
- [34] H. Yang, P.P. Zhu, S. Wang, Y. Zeng, *Eur. Polym. J.*, 34,1303 (1998).
- [35] A. Dondos, *Polymer Communications*, 28, 280 (1987).
- [36] A. Korichi, *thèse de magister*, USTHB (2002).
- [37] L. Boudriche, *thèse de magister*, USTHB (2002).
- [38] N. Cherifi, *thèse de magister*, USTHB (2002).
- [39] M.L. Huggins, *J. Am.Chem. Soc.*, 64, 2716 (1942).
- [40] E.O. Kraemer, *Ind.Eng. Chem.*, 30, 1200 (1938).
- [41] M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink,G. Sarma, H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, P.G. de Gennes, *Macromolecules*, 8, 804 (1992).
- [42] P.G. De Gennes, *Scaling Concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, N Y (1985).
- [43] A. Dondos, C. Tsitsilianis, *Polym. Inter.*, 28, 151 (1992).
- [44] A. Dondos, C. Tsitsilianis, G. Staikos, *Polymer*, 30, 1690 (1989).
- [46] E. Pierri, D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Colloid Polym. Sci.*, 275, 709 (1997).
- [47] K.L. Gosa, V. Uricano, E. Pierri, D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 621 (2000).
- [48] A. Dondos, D. Papanagopoulos, *Polymer*, 36, 365 (1995).
- [49] Y. Pan, W. Fu, F. Xue, Y. Luo, J. Gu, R. Cheng; *Eur. Polym. J.*, 38, 359 (2002).
- [50] A. Dondos, P. Skondras, E. Pierri, H. Benoit, *MAkromol Chem*, 184, 2153 (1983).
- [51] M. Coleman, J.F. Graf, P.C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Lancaster, Pa.(1991).
- [52] L. Pauling, *The Nature of Chimical Bond*, Third Edition. Cornell University Press, Ithaca, new York (1960).
- [53] Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1021(2004)
- [54] X.F. Luo, X. Hu, X.Y. Zhao, S.H. Goh, X.D. Li, *Polymer*, 44, 5285 (2003).
- [55] S.H. Goh, Y. Liu, S.Y. Lee, C.H.A. Huan, *Macromolecules*, 32, 8595 (1999).
- [56] X.D. Li, S.H. Goh. *Polymer*, 43, 6853 (2002).
- [57] S.W. Kuo, S.C. Chan, F.C. Chang, *Macromolecules*, 36, 6653 (2003).
- [58] J. Dai, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.S. Siow, *Polymer*, 37, 3259 (1996).

- [59] M.M. Coleman, G.J. Pehlert, P.C. Painter, *Macromolecules*, 29, 6820 (1996).
- [60] J. Hong, S.H. Goh, S.Y. Lee, K.S. Siow, *Polymer*, 36, 143 (1995).
- [61] Y.H. Hu, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, 31, 3394 (1998).
- [62] E.J. Moskala, D.F. Varnell, M.M. Coleman, *Polymer*, 26, 228 (1985).
- [63] P. Iriondo, J.J. Iruin, M.J. Fernandez-Berridi, *Macromolecules*, 29, 5605 (1996).
- [64] B. Zhu, J. Li, Y. He, Y. Osanai, S. Matsumura, Y. Inoue, *Green Chem*, 5, 580 (2003).
- [65] B. Zhu, J. Li, Y. He, H. Yamane, Y. Kimura, H. Nishida, Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3565 (2004).
- [66] B. Radmard, M.D. Dadmun, *Polymer*, 42, 1591 (2001).
- [67] M.M. Coleman, Y. Xu, P.C. Painter, *Macromolecules*, 27, 127 (1994).
- [68] C.J. Serman, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Polymer*, 32, 1049 (1991).
- [69] S.W. Kuo, C.L. Lin, F.C. Chang, *Polymer*, 43, 3943 (2002).
- [70] P. Musto, F.E. Karasz, W.J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 4762 (1991).
- [71] J. Dong, O. Yukihiro, *Macromolecules*; 30, 286 (1997).
- [72] T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956).
- [73] M. Gordon, J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 495 (1952).
- [74] P.R. Couchman, *Macromolecules*, 11, 1156 (1978).
- [75] P.R. Couchman, P.E. Karasz, *Macromolecules*, 11, 117 (1978).
- [76] P.R. Couchman, *Nature*, 298, 729 (1982).
- [77] P.R. Couchman, *Macromolecules*, 15, 770 (1982).
- [78] T.K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 22, 307, (1984).
- [79] G. Braun, A.J. Kovacs, *Proceedings of the international conference 1965*, 303, 318 (1964).
- [80] Y. Liu, S.H. Goh, S.Y. Lee, C.H.A. Huan, *Macromolecules*, 32, 1967 (1999).
- [81] W.P. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 1425 (2002).
- [82] A. Mugica, M.E. Calahorra, M. Cortazar, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 1088 (2002).
- [83] J. Wang, M.K. Cheung, Y. Mi., *Polymer*, 42, 3087 (2001).
- [84] X.D. Huang, S.H. Goh, S.Y. Lee, Z.D. Zhao, M.W. Wong, C.H.A. Huan, *Macromolecules*, 32, 4327 (1999).
- [85] S.H. Goh, S.Y. Lee, X.F. Luo, M.W. Wong, K.L. Tan, *Macromol. Chem. Phys.* 202, 31 (2001).
- [86] T.P. Yang, E.M. Pearce, T.K. Kwei, N.L. Yang, *Macromolecules*, 22, 1813 (1989).
- [87] F.L. Chen, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Polymer*, 29, 2285 (1988).
- [88] P. Lin, C. Clash, E.M. Pearce, T.K. Kwei, M.A. Aponte, *J. Polym. Sci., Part B:*

- Polym. Phys.*, 26, 603 (1988).
- [89] Z.K. Zhong, Q.P. Guo, *Polym. Int.*, 41, 315 (1996).
- [90] J.Y. Huang, X.Q. Li, Q.P. Guo, *Eur. Polym. J.*, 33, 659 (1997).
- [91] P. Xing, X. Ai, L. Dong, Z. Feng, *Macromolecules*, 31, 6898 (1998).
- [92] J.Wang, M.K.Cheung, Y.Mi., *Polymer*, 42, 2077 (2001).
- [93] M.M. Feldstein, G.A. Shandryuk, S.A. Kuptsov, NAAV. Plate, *Polymer*, 41, 5327 (2000).
- [94] M.M. Feldstein, S.A. Kuptsov, G.A. Shandryuk, NAAV. Plate, *Polymer*, 42, 981(2001).
- [95] M.M. Feldstein, G.A. Shandryuk, NAAV. Plate, *Polymer*, 42, 971 (2001).
- [96] J.F. Kadla, S. Kubo, *Macromolecules*, 36, 7803 (2003).
- [97] L.G. Parada, L.C. Cesteros, E. Meaurio, I. Katime, *Polymer*, 39, 1019 (1998).
- [98] A. Habi, S. Djadoun, *Eur. Polym. J.*, 35, 483 (1999).
- [99] S.X. Zheng, Y.L. Mi, *Polymer*, 44, 1067 (2003).
- [100] G. Zhang, M. Jiang, L. Zhu, C. Wu, *Polymer*, 42, 151 (2001).
- [101] M. Bohdanecky, J. Kovr, *Viscosity of polymer solutions. A.D.Jenkins eds:* (1982).
- [102] H. Yang, P.P. Zhu, M. Huang, S. Ma, Y. Wang, *Eur. Polym. J.*, 36, 949 (2000).
- [103] B.Belazzougui, *thèse de magister*, USTHB (2005).
- [104] I. Dort, *Polymer*, 29, 491 (1988).
- [105] R.F. Fedors, *Polymer*, 20, 225 (1979).
- [106] L.Ghimici, F. Popescu, *Eur. Polym. J.*, 34, 13 (1997).
- [107] AA. Abdel-Azim, WY. Boutros, EM. Abdel-Bary, *Polymer*, 39, 2543 (1998).
- [108] M. Mathew, KN. Ninan, S. Thomas, *Polymer*, 39, 6235 (1998).
- [109] WH.Jiang, Sj.Han, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 36, 1275 (1998).
- [110] I. Katime, E. Diaz, R.Valenciano, *Eur. Polym. J.*, 34, 255 (1998).
- [111] H. Yang, P.P. Zhu, S. Wang, Y. Zeng, *Eur. Polym. J.*, 34, 463 (1998).
- [112] E. H. Catsiff, W. A. Hewett, *J. App. Polym. Sci.*, 6, 30 (1962).
- [113]C.J.T. Landry, D.M. Teegarden, *Macromolecules*, 24, 4310 (1991).
- [114]A.K. Sen, G.S. Mukherjee, *Polymer*, 34, 2386 (1993).
- [115]W. Huch, F.E. Karasz, *Macromolecules*, 25, 1057 (1992).
- [116] J. Wang, M.K. Cheung, Y. Mi, *Polymer*, 43, 1357 (2002).
- [117] F.C .Wang, M. Fève, T.M. Lam, J.P. Pascault, *Polym. Phys.*, 32, 1305 (1994).
- [118] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, *Macromolecules*, 30, 1111 (1997).
- [119] I.S. Kochneva, V.P. Roschupkin, *Polym. Sci.*, 33, 2104 (1991).

- [120] W.H. Jo, C.AA. Cruz, D.R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B :Polym. Phys.*, 27, 1057 (1989).
- [121] S. Ourdani, F. Amrani, *Macromol.Chem. Phys.*, 201, 2458 (2000).
- [122] X.D. Li, S.H. Goh, *Polymer science :Part B :Polymer Physics*, 41,789 (2003).
- [123] F. Feraz, A.S.H. Hamou, S.Djadoun, *Eur. Polym. J.*, 31, 665 (1995).
- [124] G. Das, A.N. Banerjee, B.C. Mitra, *Eur. Polym. J.*, 32, 179 (1996).
- [125] D. Pinoit, R.E. Prud'homme, *Polymer*, 43, 2321 (2002).
- [126] S.W. Kuo, F.C. Chang, *Polymer*, 44, 3021 (2003).
- [127] Y. Kim, J.E. Yoo, C.K. Kim, *Polymer*, 44, 5439 (2003).
- [128] T.O. Ahn, B.U. Nam, M. Lee, *Polym*, 38, 577 (1997).
- [129] H.A. Schneider, J. Rieger, E. Penzel, *Polymer*, 38, 1323 (1997).
- [130] H.A. Schneider, J. Res, *Natl. Inst. Stand. Technol.*, 102, 229 (1997).
- [131] M.J. Brekner, H.A. Schneider, H.J. Cantow, *Polymer*, 29, 78 (1988).
- [132] S.W. Kuo, F.C. Chang, *Macromol Chem. Phys.*, 203, 868 (2002).
- [133] R.A. Mendelson. *J. polym. Sci., polym. Phys. Edn.*, 23, 1975 (1960).