

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



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER
EN : CHIMIE**

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par

Mr Rafik Eddine BELAZZOUGUI

Thème

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

Soutenu publiquement le (03 /07/ 2005) devant le jury composé de :

M^r C. CHELGHOUM	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Feu M^r F. AMRANI	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M^r S.DJADOUN	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
M^r A. BENABOURA	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
M^{me} G.TABAK	Maître de Conférence	U.S.T.H.B	Examinatrice

DEDICACE

Je dédie le présent travail,

A la personne qui a marqué mon existence d'un sceau d'or et m'a permis d'aboutir à ce que je suis aujourd'hui, grâce à ses encouragements et à son amour, ma défunte mère adorée.

A mon père, pour tout son amour, sa compréhension, sa présence si chaleureuse et son soutien inconditionné.

A mes deux sœurs AMINA et CHAHNAZ, pour leur présence, leur aide dans les moments difficiles et pour les éclats de rire que nous avons partagés.

A mes deux neveux bien aimés malgré les crises de nerfs qu'ils me font vivre à chaque fois qu'ils font irruption chez nous.

A mon beau-frère et à toute la famille du plus grand au plus petit.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Polymères sous la direction scientifique de Feu le Professeur Farouk Amrani.

Par le biais de ce travail, je rends un grand hommage à notre cher et regretté directeur du laboratoire Feu le Professeur Farouk Amrani qui m'a permis de faire mes premiers pas dans la recherche.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur Saïd Djadoun qui a accepté de mener à terme ce travail avec patience et qui a investi de son temps et de son savoir sans compter.

Je remercie aussi Monsieur Ahmed Chergui pour sa paternelle présence.

Je remercie aussi, de tout cœur :

Monsieur le Professeur C. Chelghoum pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Madame G.Tabak Maître de Conférence et Monsieur le Professeur A.Benaboura qui me font l'honneur de juger ce travail.

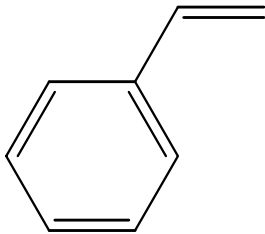
Monsieur le Professeur Aoucher et les membres du Laboratoire de Physique du Solide, en particulier Monsieur K.Mokadem, pour leur aide précieuse dans la réalisation de ce mémoire.

Mademoiselle R. Bouyahia et Mademoiselle Nabila pour le temps précieux qu'elles ont consacré à l'analyse de mes échantillons.

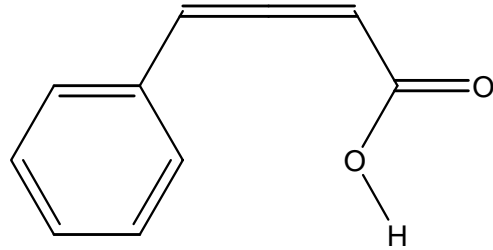
Les membres du Laboratoire de Chimie des Polymères : Mme F.Oulad Daoud, Mme H.Ferfera, Mme N.Rahmoune, sans qui les thermogrammes présentés dans ce mémoire n'auraient pu être réalisés, Mme N.Bouslah, Mme F-Z.Baza, Mlle S.Kaddour, Mlles N.Baït, S.Mimoune et N.Chérifi, pour leur patience et leur aide dans la mise en forme de ce mémoire, Mr M.Lamri, Mr A.Ouradi, Mlle S.Ourdani, Mlle L.Boudriche, pour avoir été là quand j'en avais besoin.

Mes amis les plus chers Adel, Mâamar, Amel, Djahida, Hinda, Rafika, Youssef, Farid, Mohammed Ali, Rafik, Salim, Adel, Salah, Saïda, Soraya, Amine, Farid, Bahia, Souhila et toutes celles et tous ceux que j'ai oublié de citer sans le vouloir.

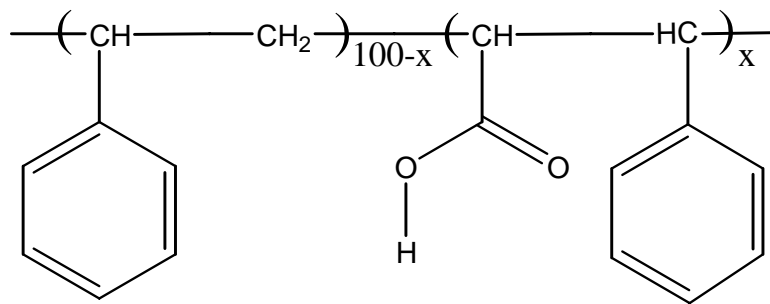
NOTA



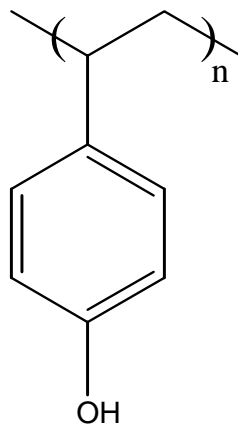
Styrène



Acide Cinnamique



Poly (Styrène-co-Acide Cinnamique) PSAC



Poly (vinylphénol) PVPh

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE	3
EXPERIMENTALE	
I- Produits chimiques	3
II- Synthèses des copolymères	3
III- Caractérisations des polymères	4
III-1. Détermination des compositions des copolymères	4
III-2. Etude par Viscosimétrie	5
III-3. Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR	6
III-4. Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	6
CHAPITRE 1	
Etude du comportement viscosimétrique des systèmes PSAC/PVPh	7
I- Etude des systèmes binaires (Polymère/Solvant)	7
I-1. Etude de la paire PSAC/dioxane	9
I-2. Etude de la paire PVPh/dioxane	10
I-3. Approche de Fédors	16
II- Etude des systèmes ternaires (Solvant / polymère1 / polymère2)	19
II-1. Etude de la miscibilité des systèmes ternaires (dioxane / PSAC/ PVPh)	25
II-1.1. Approche de KRIGBAUM-WALL	25
II-1.2. Approche de K. K. CHEE	28
II-1.3. Approche de CATSIFF-HEWETT	30
II-1.4. Approche de COMPOS	31
II-1.5. Approche de P. ZHU	33
II-1.6. Approche de CRAGG-BIGELOW	35
II-1.7. Approche d' OPALICKI-MENCER	37
Conclusion	38
CHAPITRE 2	
Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	39
I- Caractérisation des polymères	40

I-1. Caractérisation du PVPh	40
I-2. Caractérisation des PSAC	40
II- Caractérisation des mélanges de polymères	45
II-1. Revue bibliographique des interactions possibles dans les systèmes mettant en jeu du PSAC ou du PVPh	45
III- Caractérisation des mélanges PSAC/PVPh	47
III-1. Régions des carbonyles 1780-1670 cm ⁻¹	47
III-1.1. PSAC13/PVPh	47
III-1.2. PSAC17/PVPh	50
III-1.3. PSAC26/PVPh	52
III-2. Régions des hydroxyles 3700-2400 cm ⁻¹	54
Conclusion	54
CHAPITRE 3	
Etude par Analyse Ebthalpique Différentielle (DSC)	58
I- Equation modifiée de FOX	60
II- Equation modifiée de GORDON-TAYLOR	61
CONCLUSION	66

LA LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I	Conditions de polymérisation des différents copolymères par voie radicalaire	4
II	Composition des copolymères par dosage chimique	5
III	Les différents paramètres obtenus par application des approches de HUGGINS et KRAEMER	13
IV	Vérification de la validité de l'équation (4)	13
V	Les valeurs de la viscosité intrinsèque déterminées par les différentes approches	16
VI	Les grandeurs viscosimétriques obtenues pour chaque système élaborés dans les trois rapports massiques (2/1,1/1,1/2)	20
VII	Variation des paramètres d'interactions Δb_m des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon KRIGBAUM-WALL	27
VIII	Variation des paramètres d'interactions ΔB et μ_{eff} des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon K. K. Chee	29
IX	Variation des paramètres d'interactions Δb_m des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon CATSIFF-HEWETT	30
X	Variation des paramètres d'interactions Δb_m et $\Delta[\eta]_m$ des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon COMPOS	32
XI	Variation des paramètres d'interactions Δb des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon P.Zhu	34
XII	Variation des paramètres d'interactions ΔK_m des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon CRAGG-BIGELOW	36
XIII	Variation des paramètres d'interactions ΔK_{H23} des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon OPALICKI-MENCER	38
XIV	Résultats de la déconvolution assistée des spectres des PSAC dans la région 1780-1670 cm^{-1} par une fonction type Gaussienne	45
XV	Résultats de la déconvolution du système PSAC13/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}	48
XVI	Résultats de la déconvolution du système PSAC17/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}	50
XVII	Résultats de la déconvolution du système PSAC26/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}	52
XVIII	Les températures de transition vitreuse des différents systèmes	59
XIX	Application du modèle théorique de FOX à l'étude du système PSAC26/PVPh	61
XX	Application du modèle théorique de GORDON-TAYLOR à l'étude du système PSAC26/PVPh	62

LA LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
1	Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	11
2	Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de KRAEMER	12
3	Tracé viscosimétrique du PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	14
4	Tracé viscosimétrique des PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de KRAEMER	15
5	Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de FEDORS	17
6	Tracé viscosimétrique du PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de FEDORS	18
7	Tracés viscosimétriques des PSAC6/PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	21
8	Tracés viscosimétriques des PSAC13/PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	22
9	Tracés viscosimétriques des PSAC17/PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	23
10	Tracés viscosimétriques des PSAC26/PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de HUGGINS	24
11	Spectre FTIR du PVPh dans la région 3700-2400 cm ⁻¹	41
12	Spectre FTIR du PSAC dans la région 820-650 cm ⁻¹	41
13	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 3700-2400 cm ⁻¹	42
14	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 2800-2400 cm ⁻¹	42
15	Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région 1780-1670 cm ⁻¹	44
16	Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 1780-1670 cm ⁻¹	49
17	Spectres FTIR des mélanges PSAC17/PVPh dans la région 1780-1670 cm ⁻¹	51
18	Spectres FTIR des mélanges PSAC26/PVPh dans la région 1780-1670 cm ⁻¹	53
19	Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 3700-2400 cm ⁻¹	55
20	Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 3700-2400 cm ⁻¹	56
21	Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 3700-2400 cm ⁻¹	57
22	Les tracés des thermogrammes du système binaire PSAC17 /PVPh	63
23	Les tracés des thermogrammes du système binaire PSAC26 /PVPh	64
24	Tracés du thermogramme et de la dérivée première du système binaire PSAC26/PVPh pour le rapport 2/1	65
25	Tracés du thermogramme et de la dérivée première du système binaire PSAC26/PVPh pour le rapport 1/2	65

Introduction

L'élaboration de nouveaux matériaux par le biais de la miscibilité est la quête continuelle de plusieurs équipes de chercheurs dans le domaine des polymères depuis plus d'une décennie, en raison de la facilité que procure ce procédé pour générer des matériaux aux propriétés physiques et chimiques attrayantes.

Néanmoins, la faible contribution entropique (ΔS_m) due, en partie à la rigidité des chaînes polymériques, accompagnée dans la majeure partie des cas d'une contribution enthalpique (ΔH_m) défavorable, induit la formation de mélanges hétérogènes dont les propriétés sont souvent plus médiocres que celles des constituants purs. C'est pour cela que plusieurs méthodes sont mises en œuvre pour surmonter cette barrière énergétique et induire la miscibilité des mélanges élaborés.

La plus communément utilisée est l'introduction au sein des chaînes polymériques des groupements antagonistes, des groupements donneurs de protons face à des groupements récepteurs de protons, susceptibles de développer des interactions attractives entre elles et de permettre l'établissement d'une contribution d'énergie libre favorable à la formation de paires miscibles de polymères.

En revanche, rares sont les tentatives qui se sont penchées sur l'étude de la miscibilité de polymères de même nature (donneur –donneur de protons). Seules quelques publications traitent de ce sujet. Citons, en particulier, les travaux de Zhang et al ^[1,2], qui ont révélé la miscibilité du système poly (vinylalcool)/poly (acide méthacrylique), à une échelle d'analyse très faible (2-3 nm). Goh et collaborateurs ^[3], pour leur part, ont observé que le système polyacide acrylique/polyvinylphénol était totalement immiscible dans l'éthanol, mais miscible dans la DMF.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement homogène ou hétérogène de la paire poly (styrène -co- acide cinnamique) / poly (vinylphénol) (PSAC / PVPh) moyennant plusieurs techniques d'analyse, telles que la viscosimétrie ^[4-8], la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ^[9-13] et l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) ^[14-16].

A cet effet, nous avons procédé en premier lieu, à la synthèse et à la caractérisation du copolymère PSAC à différentes compositions en acide cinnamique.

Dans une seconde étape, nous avons déterminé le comportement viscosimétrique à 25 °C des systèmes binaires PSAC/ dioxane, PVPh /dioxane et des systèmes ternaires PSAC / PVPh /dioxane.

Dans une troisième étape, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été mise à profit pour analyser les interactions susceptibles de s'établir dans les binaires PSAC /PVPh en considérant les changements observés sur les bandes caractéristiques des constituants purs dans les mélanges.

Enfin, dans une dernière étape, l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC), a été utilisée pour étudier la nature miscible ou non miscible des systèmes élaborés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I Produits chimiques

Les monomères, acide cinnamique 98% (Fluka) et Styrène 98% (Aldrich), ont été purifiés par recristallisation dans le chloroforme et distillation à pression réduite respectivement.

L'initiateur, AIBN 99% (Aldrich), a été recristallisé dans le méthanol.

Les solvants de qualité analytique, Dioxane 99% (Prolabo), Chloroforme 99% (Fluka) et Méthanol 99% (Merck), ont été utilisés sans purification préalable.

Le PVPPh de masse moyenne en poids $M_w=9000-11000$ g/mol (Polysciences. Inc) a été utilisé sans traitement préalable.

II Synthèse des copolymères

Les copolymères utilisés pour réaliser ce travail, ont été synthétisés en solution par voie radicalaire selon le protocole suivant :

- Introduire dans un ballon de 500 ml, muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote : des quantités de solvant, de monomères et d'initiateur bien précises
- Laisser barboter l'azote pendant une vingtaine de minutes pour déplacer l'oxygène de l'air présent dans le ballon, dans le but d'éviter tout risque d'inhibition des réactions de copolymérisation.
- Mettre le ballon contenant le mélange réactionnel dans un bain thermostaté à 60 °C, correspondant à la température de décomposition de l'AIBN, pendant une durée précise, de façon à ne pas dépasser un taux de conversion de 12%. Ramener ensuite le mélange à température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante pour mettre fin à la réaction.
- Précipiter le copolymère par ajout goutte à goutte de la solution polymérique obtenue dans un excès de non - solvant sous agitation vigoureuse.
- Purifier le copolymère, récupéré, par redissolution et reprécipitation.
- L'isoler et le sécher à l'air libre pendant 96 heures, puis dans l'étuve sous vide à 40 °C pendant plusieurs jours jusqu'à poids constant.

Les conditions de synthèse des différents copolymères sont résumées dans le tableau I.

III Caractérisations des copolymères

1- Détermination des compositions des copolymères

La composition relative en acide cinnamique de chaque copolymère synthétisé a été déterminée par dosage chimique des groupements carboxyliques [17, 18]. Ceci en utilisant des solutions de soude préalablement étalonnées par une solution d'acide benzoïque de concentration connue. Nous utilisons un solvant mixte (méthanol/benzène) de rapport (1/4) par unité de volume, et cela pour solubiliser les différents copolymères ainsi que la soude et l'acide benzoïque. Les différentes opérations ont été menées sous courant d'azote, la phénolphtaléine a été utilisée comme indicateur coloré.

Le tableau II regroupe les compositions relatives en styrène et en acide cinnamique des copolymères synthétisés.

Tableau I. Conditions de polymérisation des différents copolymères par voie radicalaire.

Polymère	Monomère (g)	Solvant (ml)	Durée (H)	Précipitant	Rendement %
PSAC6	S: 86,30 AC: 13,71	Dioxane 98.7	8	Méthanol	09,10
PSAC13	S: 73,27 AC: 27,03	Dioxane 98.7	24	Méthanol	11,83
PSAC17	S: 86,33 AC: 63,87	Dioxane 148.1	26	Méthanol	11,60
PSAC26	S: 63,27 AC: 90,00	Dioxane 148.1	30	Méthanol	08,00

Tableau II. Composition des copolymères par dosage chimique.

Copolymère	Composition en nombre de moles (%)	
	S	AC
PSAC 6	93,80	06,20
PSAC13	86,96	13,04
PSAC17	82,88	17,12
PSAC26	74,40	25,60

2-Etude par Viscosimétrie :

L'étude viscosimétrique des copolymères synthétisés, du polymère commercialisé et de leurs mélanges a été réalisée sur un viscosimètre automatique de type SCHOTT-GERÄTE, comportant :

- Un appareil de mesure automatique AVS 360.
- Une burette Visco-Doser pour dilutions automatiques AVS 20.
- Une cuve munie d'un système de chauffage et d'un cryostat.
- Un tube viscosimétrique de type Ubbelohde, doté d'un réservoir.

La température d'étude des solutions polymériques élaborées, ainsi que les concentrations initiales ont été fixées à 25 °C et 0.5 g/dl respectivement. L'exploitation des résultats obtenus, s'est faite par le biais du calcul de la viscosité réduite, qui est donnée par la relation qui suit :

$$\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C \cong (t - t_0) / t_0 C \quad (1)$$

Avec

t : temps d'écoulement de la solution

t₀ : temps d'écoulement de solvant pur.

C : concentration de la solution.

η : viscosité absolue de la solution.

η₀ : viscosité absolue du solvant pur.

3-Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique des constituants purs, ainsi que leurs mélanges dans les différents rapports a été réalisée sur un appareil de marque PERKIN ELMER de type Spectrum one.

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles, par broyage des constituants purs ainsi que de leurs mélanges, obtenus par précipitation, avec une quantité précise de KBr. Un séchage sous vide de ces pastilles a été effectué à une température de 45°C durant plusieurs jours pour éliminer toute trace d'humidité.

4-Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) a été réalisée sur un appareil TA Instruments série 2010, avec une vitesse de chauffe de 20 C°/min entre 25 et 240 °C, sous courant d'azote.

Les échantillons ont été préparés comme suit :

- Dissolution dans le dioxane pendant 24 heures.
- Précipitation dans un excès d'éther de pétrole.
- Séchage pendant 48 heures à l'air libre.
- Séchage dans l'étuve sous vide à 40 °C pendant plusieurs jours.

ETUDE DU COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DES SYSTEMES PSAC /PVPPh

La viscosimétrie, est une technique qui reste très utilisée de nos jours et prend un essor de plus en plus grandissant. Elle compte parmi les quelques techniques très simples d'utilisation et d'un accès rapide aux grandeurs recherchées, telles que les paramètres d'interaction viscosimétriques des polymères en solution, et la viscosité intrinsèque [4,5,8,19-25].

La viscosité intrinsèque, résume à elle seule presque la totalité des grandeurs recherchées par l'expérimentateur et le chercheur, et cela via de simples relations mathématiques empiriques ou semi empiriques la reliant aux autres grandeurs. Par exemple, les paramètres pondéraux, la masse viscosimétrique moyenne \overline{M}_v , calculée moyennant la relation de Mark - Houwink - Sakurada, et aussi les paramètres géométriques (rayon de giration R_G et longueur quadratique moyenne \overline{L}^2), qui nous renseignent sur les conformations des chaînes polymériques imposées par l'une ou l'autre des interactions attractives ou répulsives, qui se développent au sein des solutions polymériques des mélanges binaires ou ternaires.

L'étude de la miscibilité de tous les systèmes ternaires, est basée sur la connaissance des paramètres d'interactions polymériques, lesquels pourraient nous renseigner sur la nature miscible ou immiscible de ces mélanges, et cela moyennant des modèles théoriques proposés par de nombreux chercheurs. Nous citerons entre autre, l'approche de KRIGBAUM – WALL [20], CRAGG – BIGELOW [21], K. K. CHEE [24], OPALICCI – MENCER [38]. Ces modèles théoriques sont mis à profit, dans la présente étude, pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

I. Etude des systèmes binaires (polymère/ solvant) :

Le comportement d'un polymère en solution varie avec la nature des interactions qu'il développe vis-à-vis d'un solvant, selon qu'elles soient attractives ou répulsives. Ainsi le but de notre étude est de rendre compte de la nature de ces interactions et leurs variations avec la nature des groupements fonctionnels portés par les chaînes polymériques (acide dans le cas du PSAC et hydroxyle dans le cas du

PVPh) d'une part, et l'augmentation du taux en unité d'acide cinnamique au sein des copolymères synthétisés d'autre part.

L'exploitation des données expérimentales, et le calcul des viscosités intrinsèques s'appuient sur l'approche de Huggins ^[26] exprimée comme suit :

$$\eta_{sp}/C = [\eta]_H + K_H [\eta]_H^2 C + \dots \quad (1)$$

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

η_{sp}/C : Viscosité réduite de la solution polymérique.

η_{sp} : Viscosité spécifique de la solution polymérique.

K_H : Constante de HUGGINS.

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

C : Concentration de la solution polymérique.

b_{ii} : Paramètre d'interaction segment-segment de chaîne.

D'autre part, pour palier à toute éventuelle erreur, et pour apporter une précision supplémentaire, une autre approche est appliquée en parallèle à la précédente, l'approche de kraemer ^[27], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta]_K - K_K [\eta]_K^2 C - \dots \quad (3)$$

η_0, η : Viscosités absolues du solvant pur et de la solution polymérique, respectivement.

η_{rel} : Viscosité relative.

$\ln \eta_{rel}/C$: Viscosité inhérente.

K_k : Constante de kraemer.

$[\eta]_k$: Viscosité intrinsèque.

Notons que les deux constantes de Huggins et de Kraemer sont reliées l'une à l'autre par la relation suivante :

$$K_H + K_K = 1/2 \quad (4)$$

Pour des raisons de commodité, les équations 1 et 3 sont réduites à des équations du premier ordre. Par conséquent la viscosité intrinsèque est l'ordonnée à l'origine, définie par les deux approches comme étant la limite de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente à dilution infinie.

I-1 Etude de la paire (PSAC /dioxane) :

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la variation de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction de la concentration en PSAC dans les systèmes binaires PSAC /dioxane à 25 °C.

A partir de ces deux figures (1, 2) nous observons des déviations de la linéarité aux faibles concentrations en PSAC, et cela selon deux modes, une déviation positive pour les PSAC 6 et PSAC13 et une déviation négative pour les PSAC 17 et PSAC 26. Ce fait traduit l'apparition d'une concentration critique C^{**} introduite par DONDOS et al.^[6,7,28,29] comme étant la limite séparatrice entre les solutions diluées et les solutions extrêmement diluées. Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs, qui l'attribuent, soit à un phénomène d'adsorption du polymère sur les parois du capillaire^[30,31], soit à des changements de configurations possibles^[32], soit à la formation de groupes poly-moléculaires^[7,28], soit encore à des résistances mutuelles à l'interpénétration entre les chaînes macromoléculaires au dessus de cette concentration et qui se réduisent à de simples contacts entre les chaînes macromoléculaires en dessous de cette limite provoquant la cassure observée dans la courbe de variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration^[6].

PAN et collaborateurs^[33], ont observé pour le polystyrène (PS) et le poly(2,6-diméthyl-1,4-oxyde de phénylène PPO dans le toluène des déviations positives qu'ils attribuent à l'adsorption des chaînes polymériques sur les parois du capillaire, le même constat a été fait par Cheng et collaborateurs.^[34]

Ce phénomène d'adsorption observé dans le cas de nos systèmes diminue avec l'augmentation du pourcentage en unités acides dans les copolymères synthétisés jusqu'à inversement de la tendance pour les PSAC 17 et PSAC 26. Cette inversion de tendance pourrait être expliquée par les deux dernières hypothèses formulées précédemment.

Notons que les deux approches appliquées (Huggins et Kraemer), sont en accord avec les résultats expérimentaux et conduisent à des valeurs de la viscosité intrinsèque très proches. L'écart trouvé est de l'ordre du millième dans les cas les moins favorables, de plus l'équation 4 est satisfaite car les sommes des constantes de Huggins et de Kraemer pour chaque système binaire sont proches de la valeur postulée (tableau III).

Nous observons aussi, à partir des valeurs obtenues pour la constante K_H (tableau IV), que le dioxane devient moins bon solvant pour les PSAC avec l'augmentation du taux d'unités d'acide cinnamique au sein des copolymères

synthétisés. De plus, la somme des constantes K_H et K_K , que préconise l'équation 4, donne des valeurs assez proches de 0.5.

I-2 Etude de la paire (PVPh/dioxane) :

Les figures 3 et 4 montrent que l'apparition de la concentration critique C^{**} se fait à des concentrations plus élevées que celles observées pour les PSAC, cela peut être expliqué par le poids relativement bas du poly (vinylphénol) et/ou par la formation de groupes poly-moléculaires découlant des multiples associations inter et intra chaînes de type liaisons hydrogène entre les groupements OH. Ces deux aspects combinés font que la chute des valeurs des viscosités réduites soit plus prononcée.

Nous constatons aussi, au vu de la valeur K_H de ce système (tableau III), que le dioxane est un solvant médiocre pour le PVPh à 25 °C, ceci peut être expliqué par le fait que les associations polymère - polymère intra chaînes sont plus fortes que les associations polymère - solvant conduisant à un repliement des chaînes polymériques sur elles-mêmes et induisant la chute de leurs volumes hydrodynamiques et l'apparition précoce de la concentration critique C^{**} contrairement aux observations faites dans le cas des PSAC .

Par ailleurs, la somme des constantes K_H et K_K est relativement plus élevée que la valeur fixée par l'équation 4.

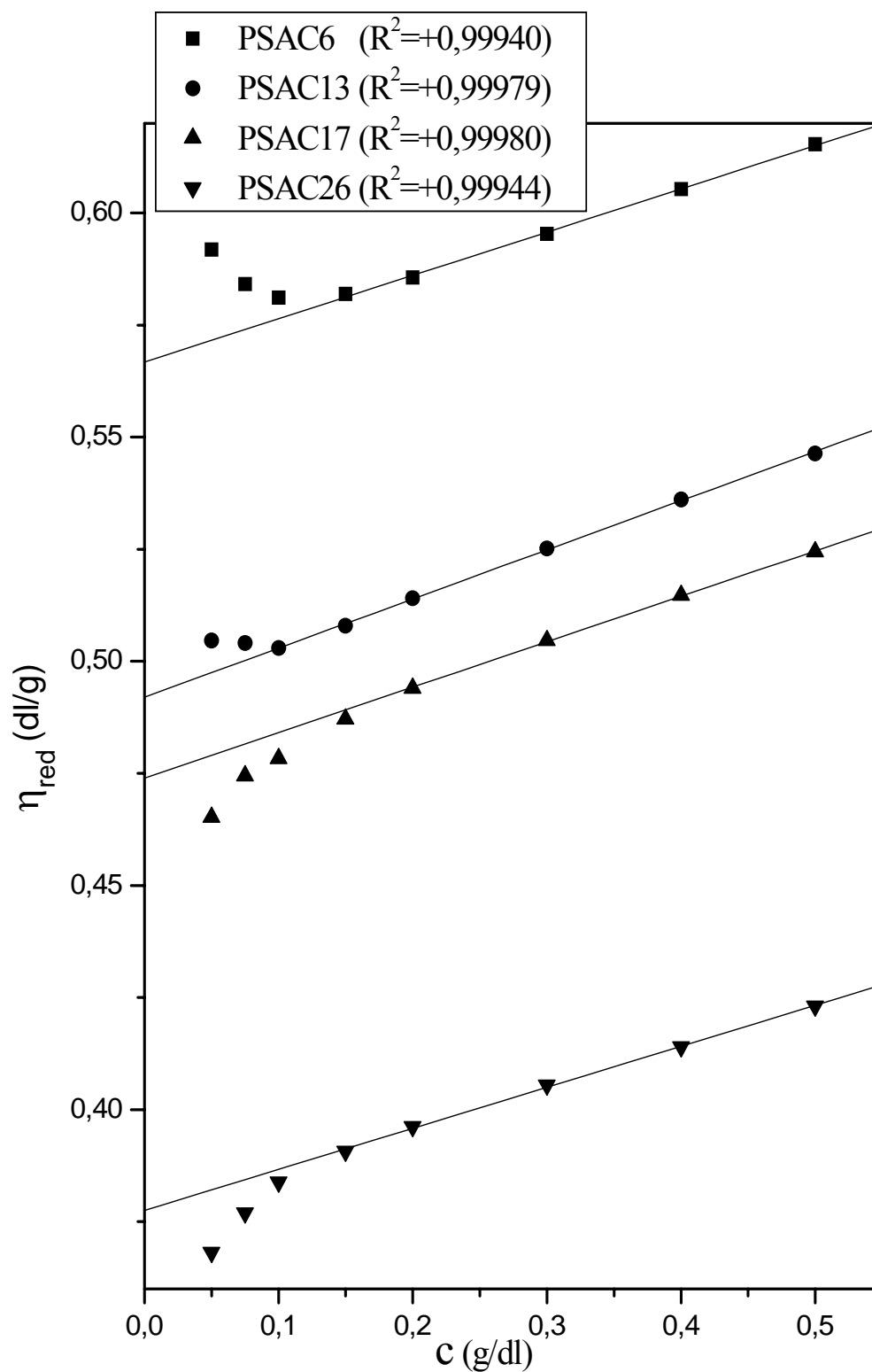


Figure 1 : Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

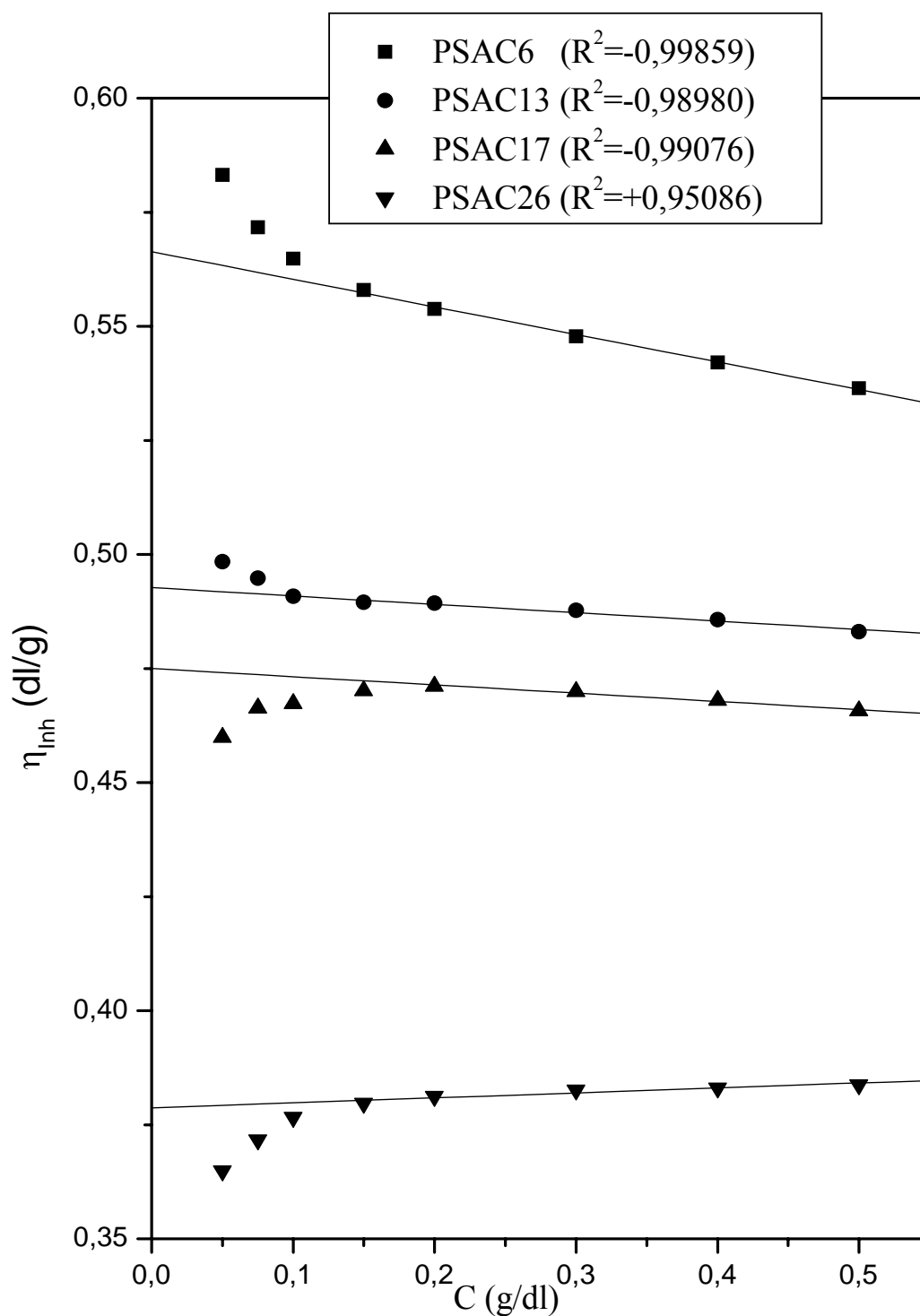


Figure 2 : Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Kraemer.

Tableau III : Les différents paramètres obtenus par l'application des approches de Huggins et de Kraemer.

Système	Approche de HUGGINS			Approche de kraemer		
	$[\eta]$ (dl/g)	b_{ii} (dl/g) ²	K_H	$[\eta]$ (dl/g)	$K[\eta]^2$ (dl/g) ²	K_K
PSAC6	0.5667	0.0965	0.3005	0.5663	+0.0604	+0.1883
PSAC13	0.4920	0.1096	0.4528	0.4927	+0.0183	+0.0754
PSAC17	0.4740	0.1013	0.4509	0.4750	+0.0181	+0.0802
PSAC26	0.3775	0.0915	0.6421	0.3787	-0.0109	-0.0760
PVPh	0.0724	0.0208	3.9681	0.0727	-0.0168	-3.1786

Tableau IV : Vérification de la validité de l'équation (4)

Système polymérique	K_H	K_K	$K_H + K_K$
PSAC6/DIOXANE	0.3005	+0.1883	0.4888
PSAC13/DIOXANE	0.4528	+0.0754	0.5282
PSAC17/DIOXANE	0.4509	+0.0802	0.5311
PSAC26/DIOXANE	0.6421	-0.0760	0.5661
PVPh/DIOXANE	3.9681	-3.1786	0.7895

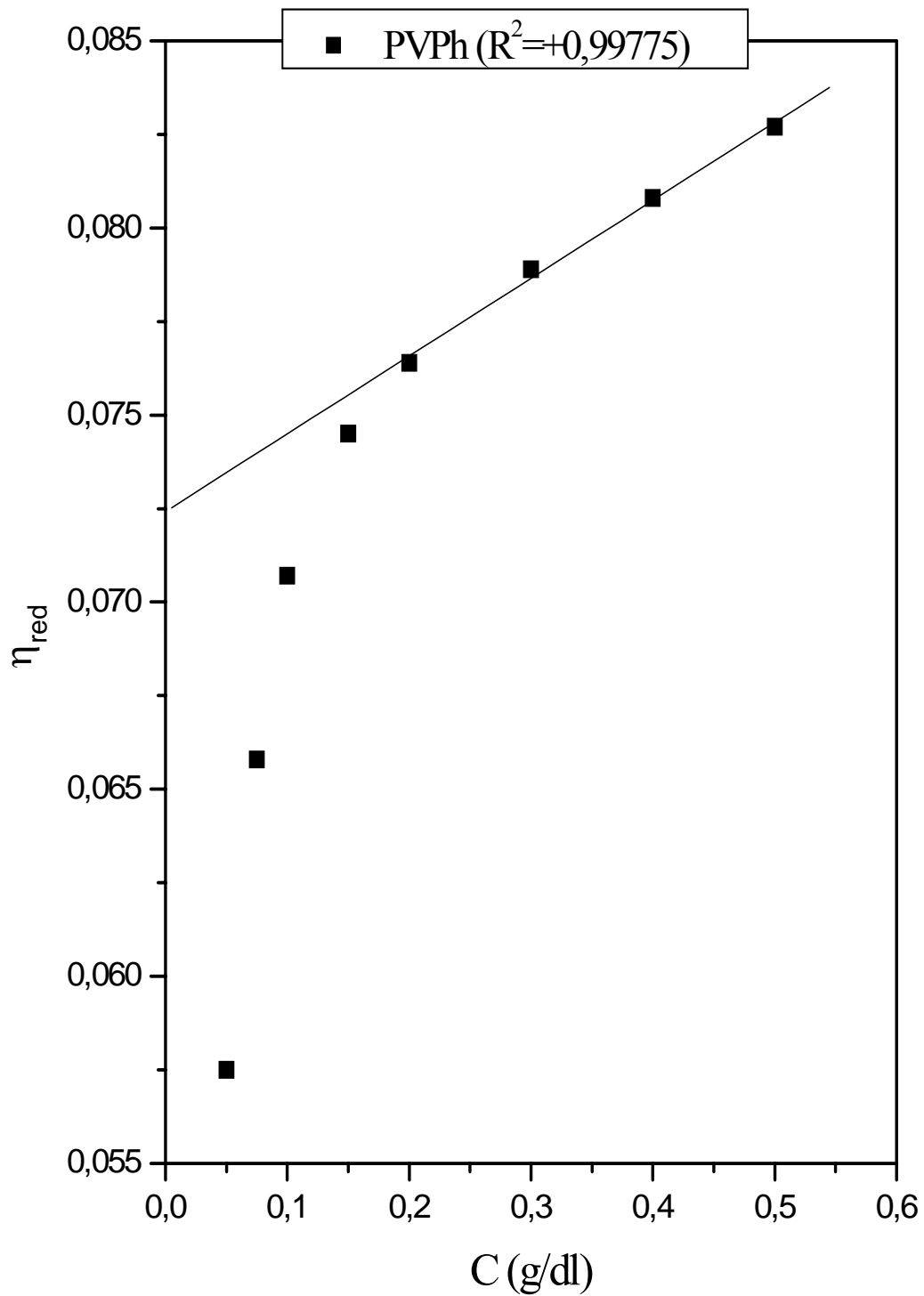


Figure 3 : Tracé viscosimétrique du PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

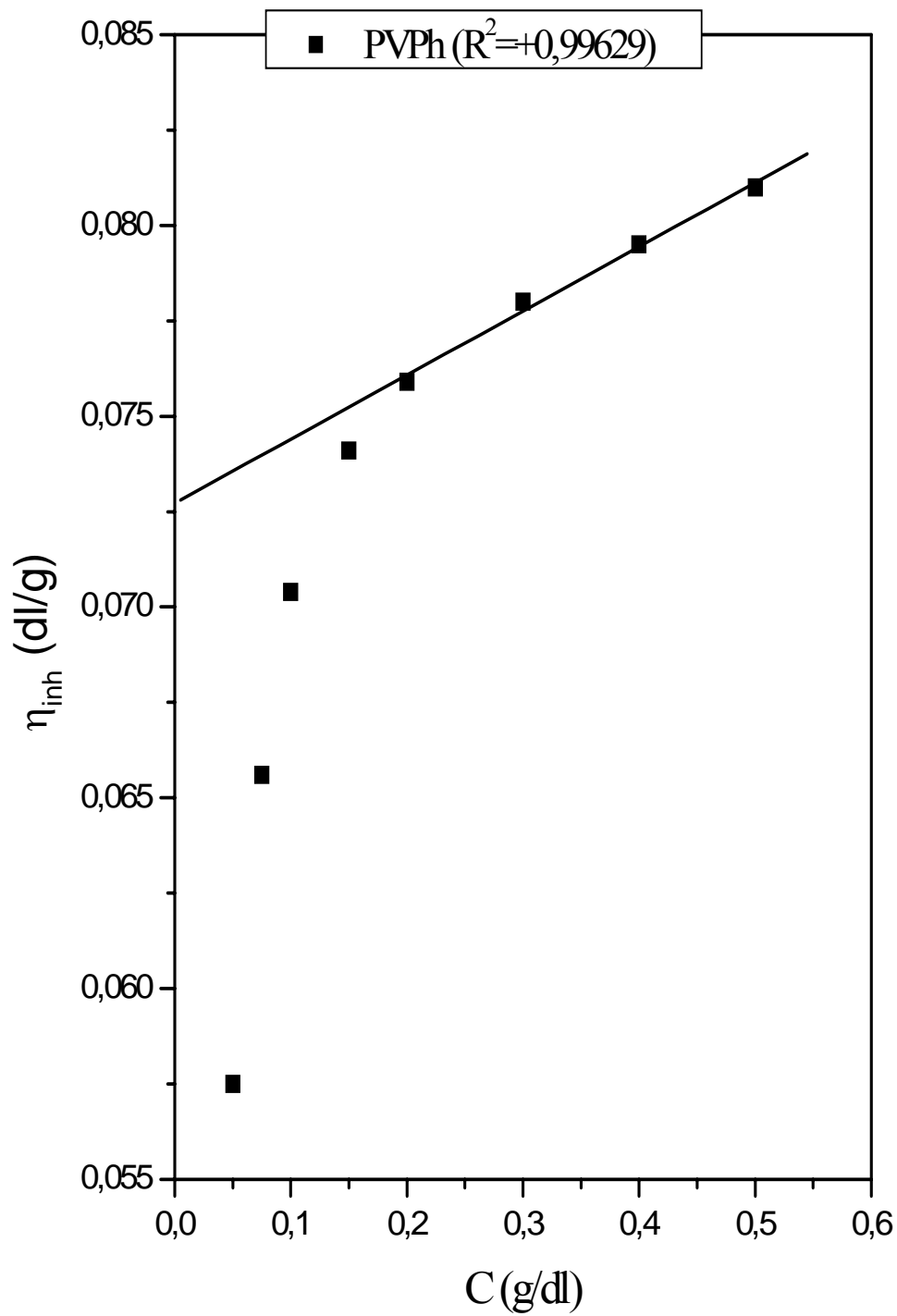


Figure 4 : Tracé viscosimétrique du PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Kraemer.

I-3. Approche de Fédors :

Les déviations positives et négatives observées en appliquant les approches de Huggins et de Kraemer, nous ont conduit à considérer une autre approche pour confirmer les résultats obtenus, l'approche de Fédors^[35].

Celle-ci repose sur l'équation suivante :

$$\frac{1}{[2(\eta_{rel}^{1/2} - 1)]} = \frac{1}{[\eta] C} - \frac{1}{[\eta] C_m} \quad (5)$$

Avec :

η_{rel} : Viscosité relative.

C_m : Paramètre de concentration polymérique.

Pour les systèmes PSAC /dioxane, les tracés ne présentent aucune des déviations par rapport à la linéarité observées pour les approches de Huggins et Kraemer, et cela sur toute l'étendue du domaine des concentrations (figure 5). Pour le système PVPh/ dioxane, par contre (figure 6), nous observons une déviation par rapport à la linéarité aux très faibles concentrations (0.05 g/dl, 0.075 g/dl). Toutefois, même dans ce cas l'utilisation d'une équation du premier ordre obtenue par lissage des données expérimentales, donne une viscosité intrinsèque très proche de celles obtenues par les différentes approches préalablement citées, (tableau V).

Tableau V : Les valeurs de la viscosité intrinsèque déterminées par les différentes approches

Système	$[\eta]_{\text{Huggins}}$ (dl/g)	$[\eta]_{\text{Kraemer}}$ (dl/g)	$[\eta]_{\text{Fédors}}$ (dl/g)
PSAC6/dioxane	0.5667	0.5663	0.5874
PSAC13/dioxane	0.4920	0.4927	0.4995
PSAC17/dioxane	0.4740	0.4750	0.4601
PSAC26/dioxane	0.3775	0.3787	0.3638
PVPh/dioxane	0.0724	0.0727	0.0684

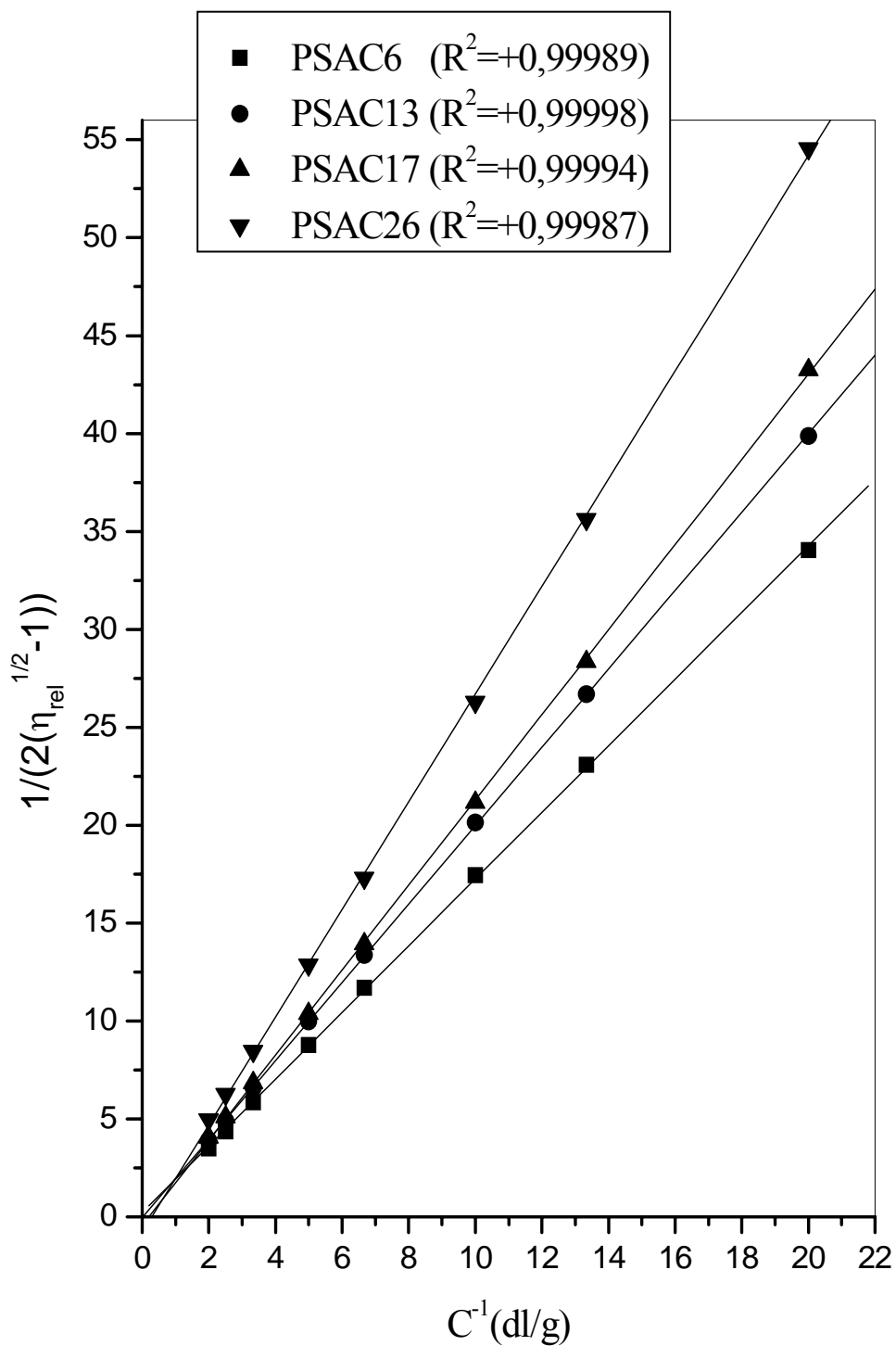
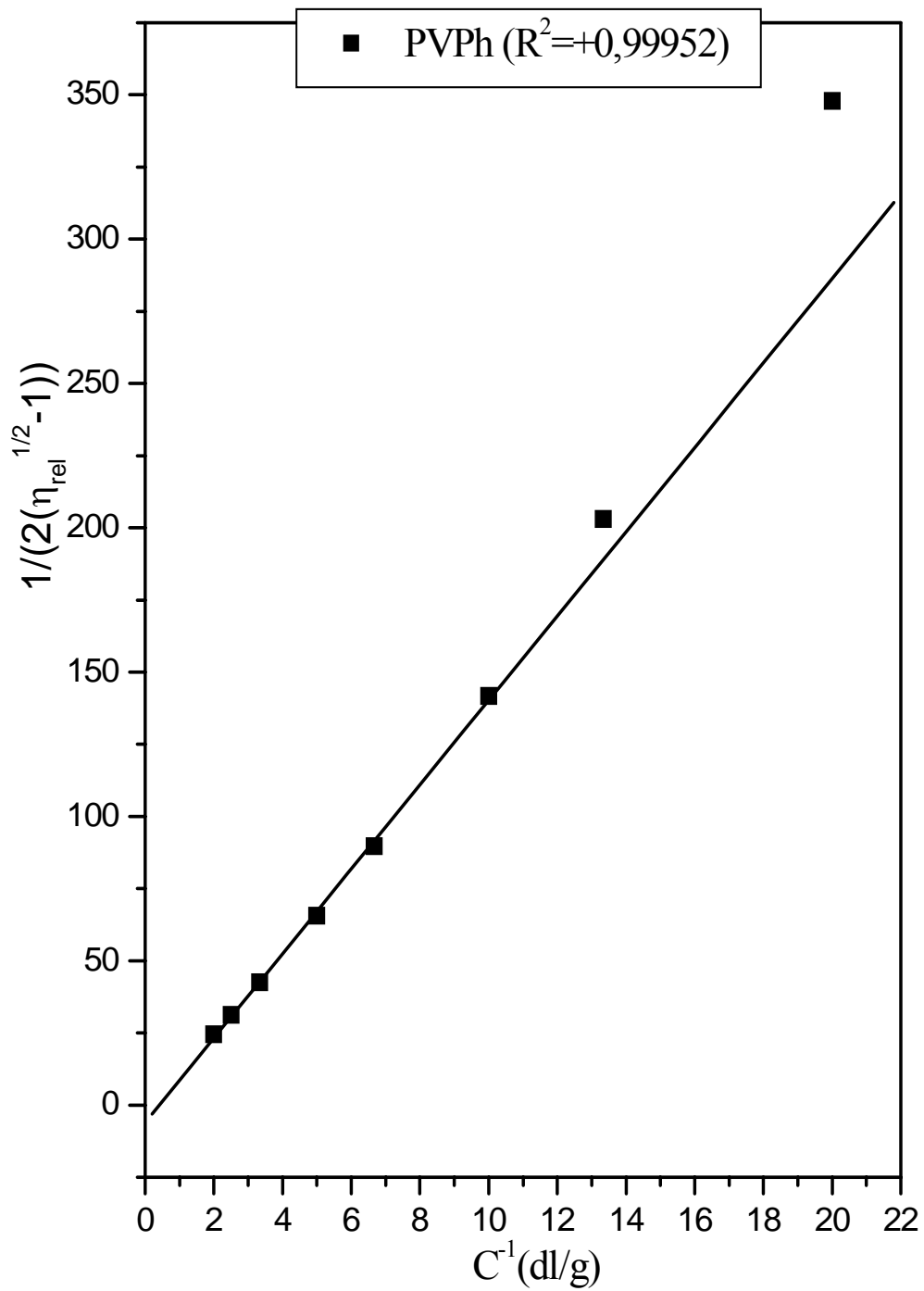


Figure 5 : Tracés viscosimétriques des PSAC dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Fédors.



**Figure 6 : Tracé viscosimétrique du PVPh dans le dioxane à 25°C
Par application de l'approche de Fédors.**

II- Etude des systèmes ternaires (solvant 1 / polymère 2 / polymère 3) :

Depuis de nombreuses années un intérêt particulier est porté à l'étude de la miscibilité des polymères en solution par viscosimétrie, en se basant sur des relations théoriques élaborées pour prédire la miscibilité des mélanges polymériques en solution. La plupart de ces approches dérivent de l'approche de Krigbaum – Wall ^[20], qui est une généralisation de l'approche proposé par Huggins pour décrire le comportement d'un polymère seul en solution aux systèmes ternaires (solvant 1/ polymère 2 / polymère 3). Elle se résume comme suit :

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = [\eta]_m + b_m^{\text{exp}} C_m = [\eta]_m + K_m [\eta]_m^2 C_m \quad (6)$$

$$\text{Avec :} \quad b_m^{\text{exp}} = b_{22} W_2^2 + b_{33} W_3^2 + 2b_{23}^{\text{exp}} W_2 W_3 \quad (7)$$

Où :

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

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

b_m^{exp} : Paramètre d'interaction global.

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

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

Les figures 7 à 10 représentent les tracés de la variation des viscosités réduites des systèmes dioxane / PSAC / PVPh dans les différents rapports massiques (2/1,1/1,1/2) à une température de 25 °C et le tableau VI donne les grandeurs viscosimétriques calculées en utilisant le formalisme énoncé par Krigbaum - Wall.

Les tracés présentent des déviations à la linéarité aux faibles concentrations, comme pour les constituants purs, à l'exception des deux systèmes PSAC6/PVPh, PSAC13/PVPh pour les rapports 1/1 et 2/1 respectivement. D'une manière générale l'effet d'adsorption des chaînes polymériques sur les parois du capillaire diminue au fur et à mesure que la proportion du PVPh augmente au sein des mélanges préparés laissant place à d'autres phénomènes tels que la formation de groupes polymoléculaires. De plus, les tracés montrent que les viscosités intrinsèques des différents rapports ont toutes des valeurs intermédiaires entre celles des constituants purs, et cela quel que soit le système considéré. La comparaison entre les viscosités intrinsèques expérimentales et théoriques montrent qu'elles sont très proches les unes des autres,

avec une valeur théorique plus élevée que l'expérimentale et ceci pour pratiquement tous les systèmes étudiés dans tous les rapports.

De plus, en examinant les valeurs de K_m , nous constatons que plus le taux de PVPh augmente au sein d'un système donné et plus la valeur de K_m augmente. Le mélange adopte alors un comportement analogue à celui du PVPh seul en solution, ceci est très bien perçu pour le rapport 1/2 du mélange PSAC 26/PVPh dont la valeur de K_m est supérieure à 2 traduisant la formation de groupes poly moléculaires.

Tableau VI: Les grandeurs viscosimétriques obtenues pour chaque système élaboré dans les trois rapports massiques (2/1,1/1,1/2).

Système	$[\eta]_{\text{exp}}$ (dl/g)	$[\eta]_{\text{thé}}$ (dl/g)	b_m (dl/g) ²	K_m
PSAC6/PVPh (2/1)	0.4041	0.4021	0.0454	0.2780
PSAC6/PVPh (1/1)	0.3164	0.3196	0.0509	0.5084
PSAC6/PVPh (1/2)	0.2271	0.2370	0.0423	0.8202
PSAC13/PVPh (2/1)	0.3492	0.3523	0.0608	0.4986
PSAC13/PVPh (1/1)	0.2811	0.2822	0.0425	0.5379
PSAC13/PVPh (1/2)	0.2115	0.2121	0.0346	0.7735
PSAC17/PVPh (2/1)	0.3301	0.3403	0.062	0.5595
PSAC17/PVPh (1/1)	0.2758	0.2732	0.0488	0.6406
PSAC17/PVPh (1/2)	0.2095	0.2061	0.0329	0.7466
PSAC26/PVPh (2/1)	0.2809	0.2759	0.0583	0.7389
PSAC26/PVPh (1/1)	0.2240	0.2250	0.0497	0.9905
PSAC26/PVPh (1/2)	0.1716	0.1740	0.0631	2.1429

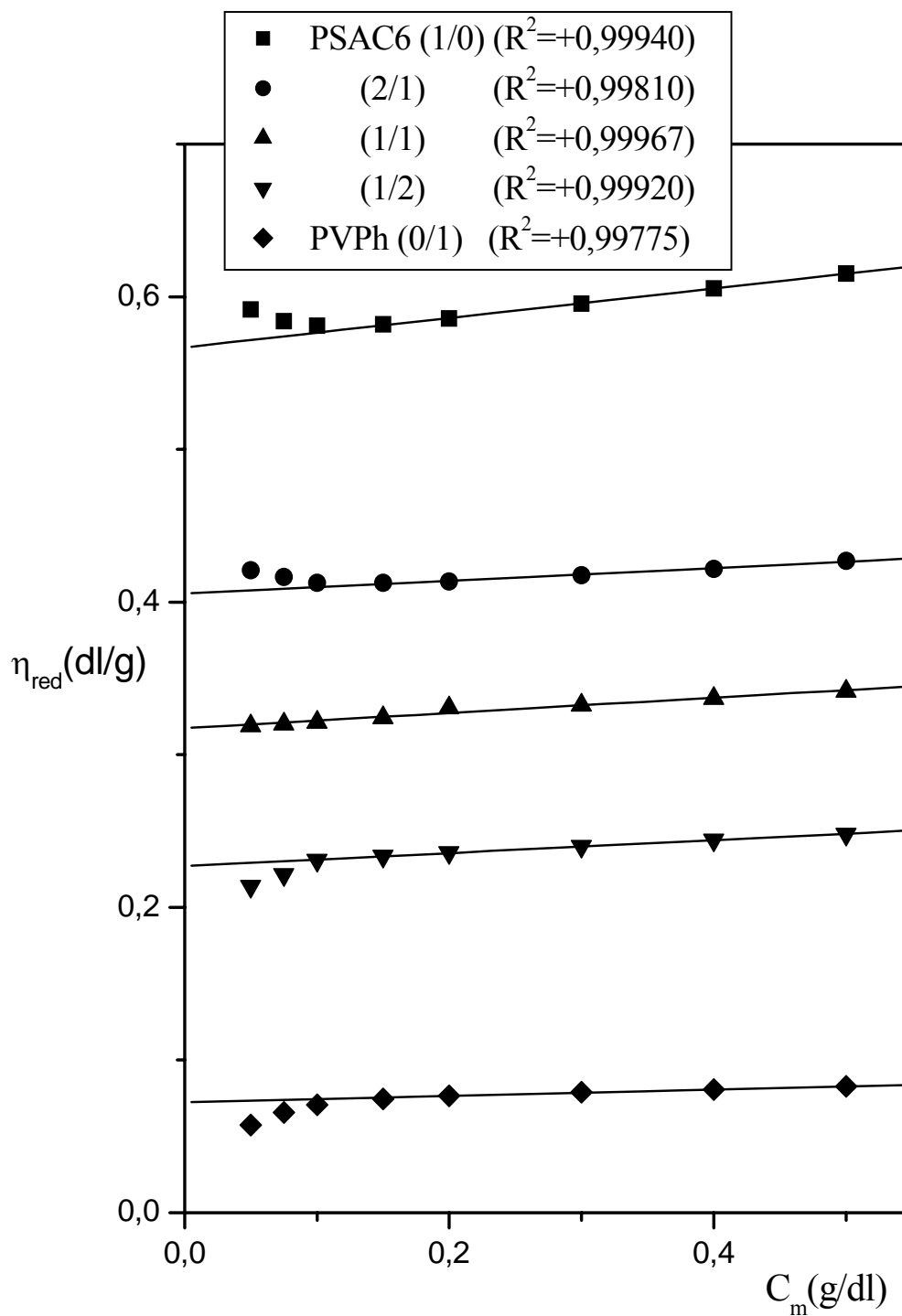


Figure 7 : Tracés viscosimétriques des PSAC 6/ PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

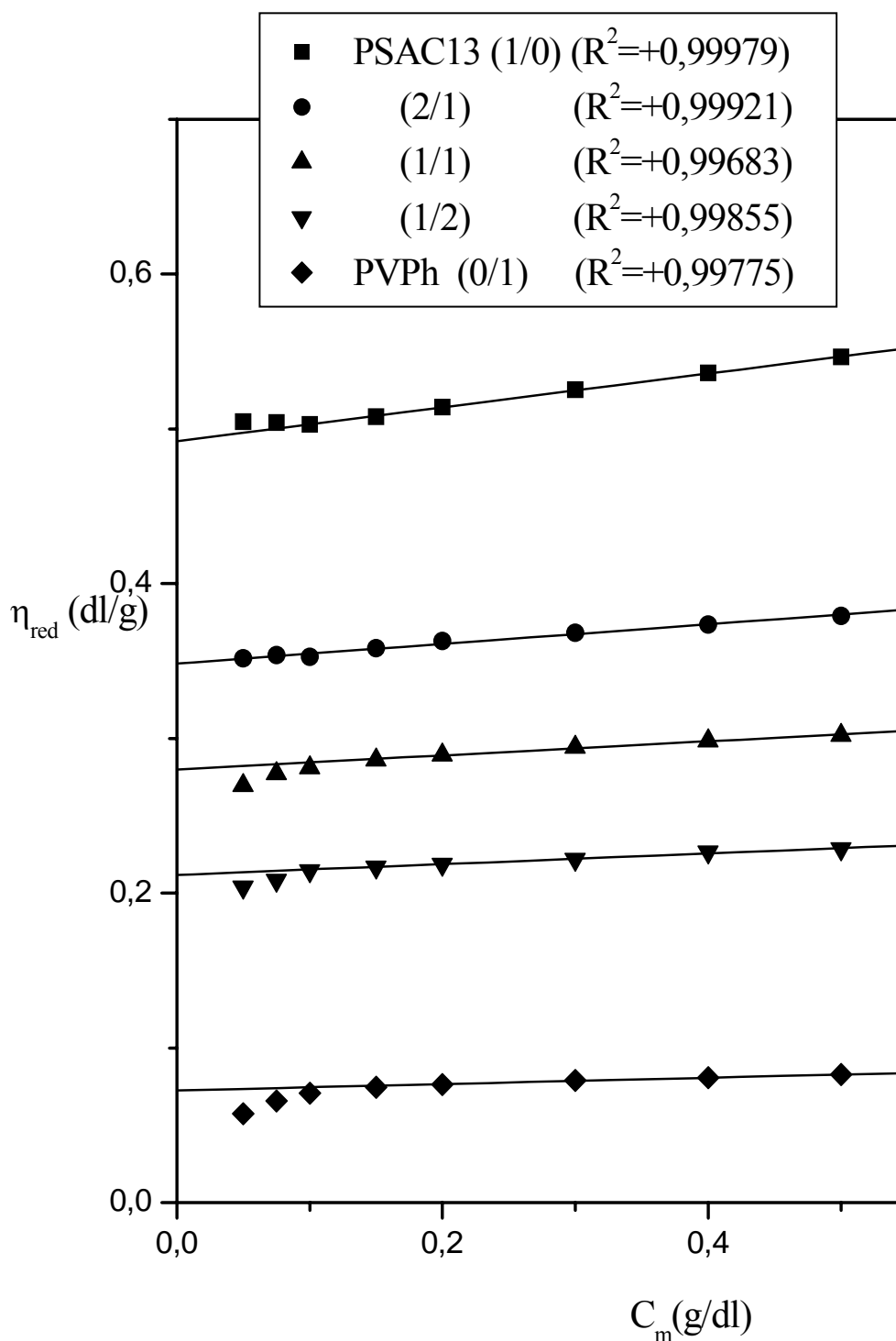


Figure 8 : Tracés viscosimétriques des PSAC 13 / PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

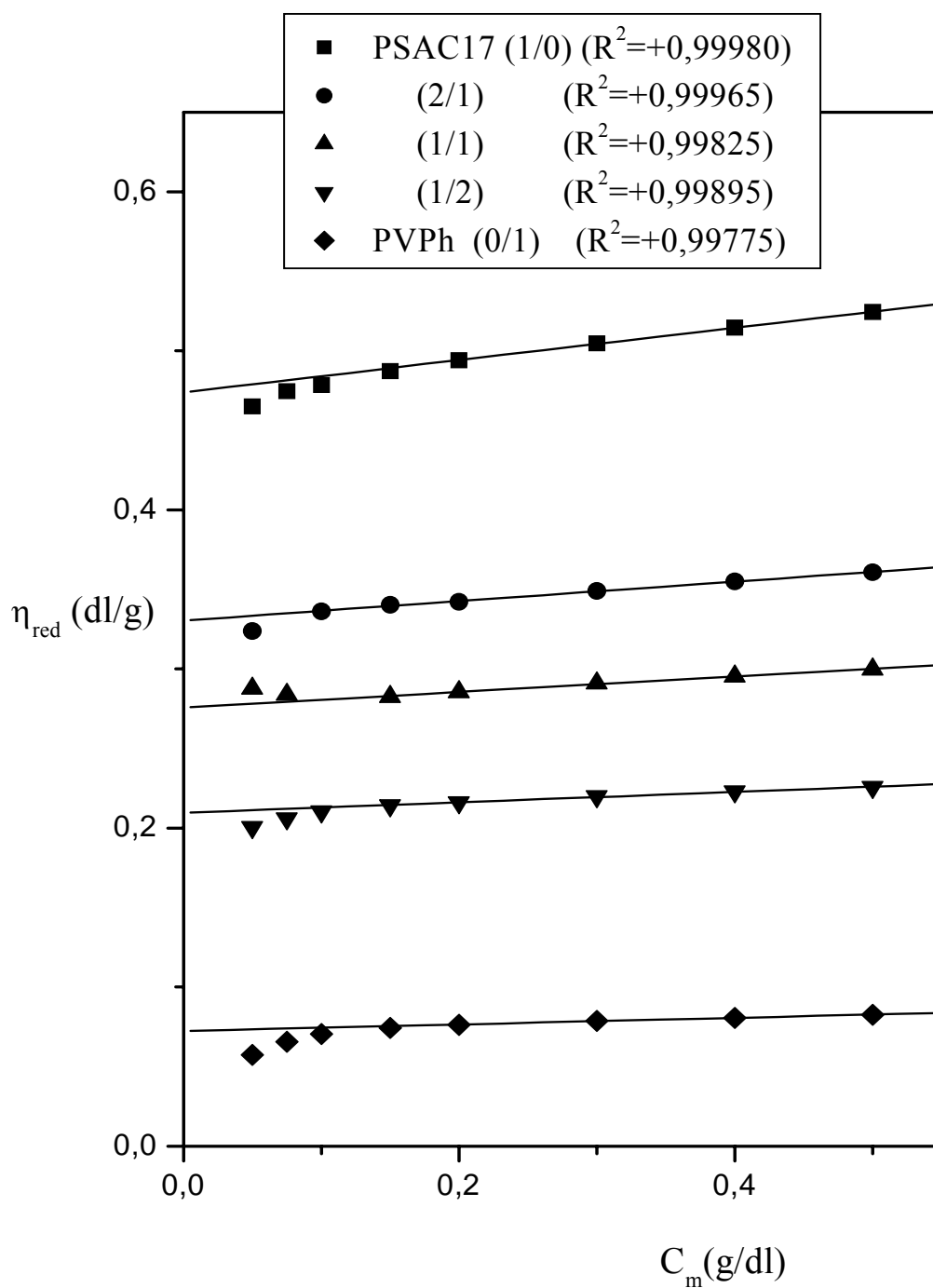


Figure 9 : Tracés viscosimétriques des PSAC 17 / PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

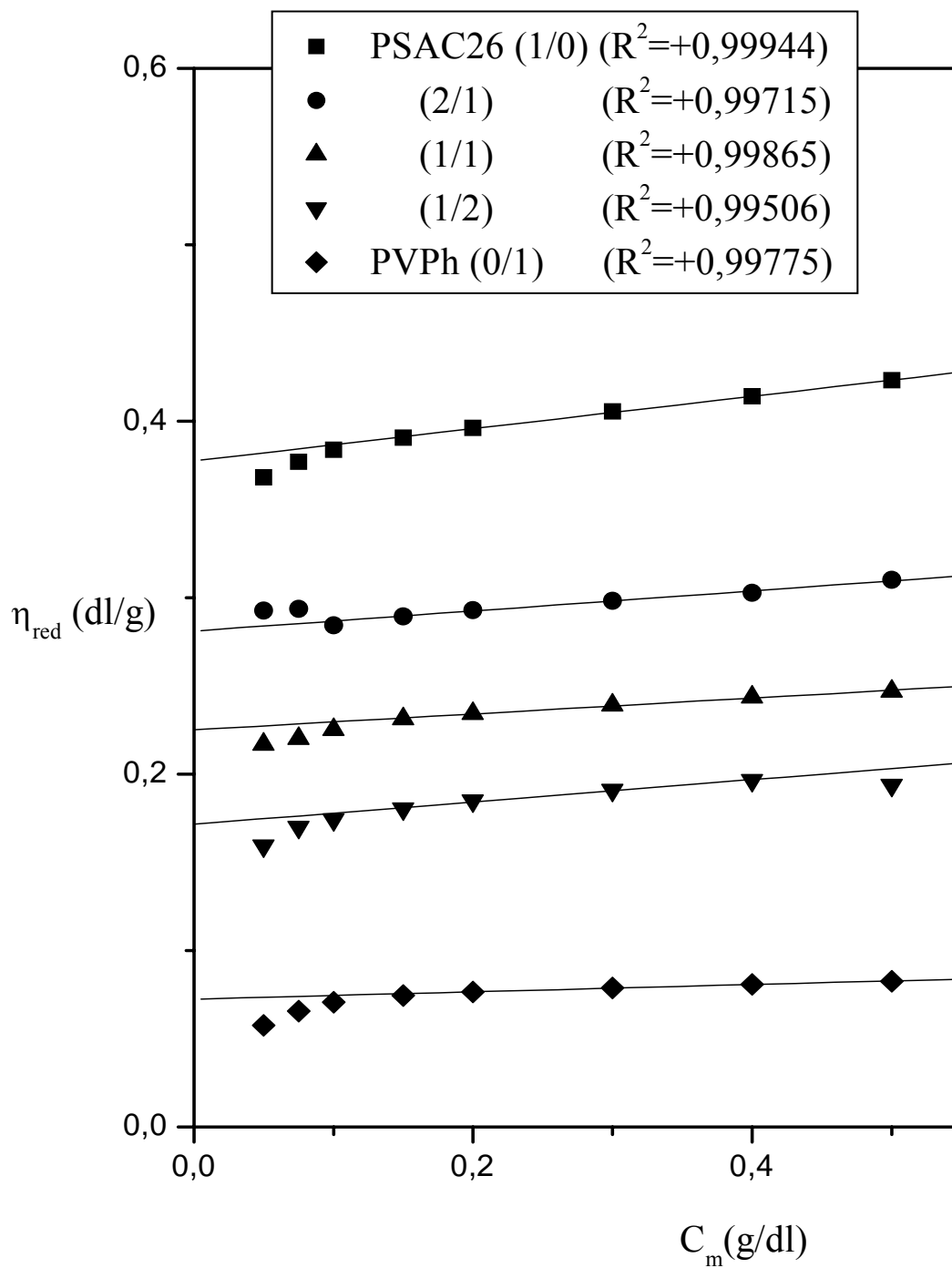


Figure 10 : Tracés viscosimétriques des PSAC 26 / PVPh dans le dioxane à 25°C par application de l'approche de Huggins.

II-1. Etude de la miscibilité des systèmes ternaires dioxane / PSAC / PVPh :

Le but essentiel de notre étude est la détermination de la nature miscible ou bien immiscible des systèmes ternaires que nous avons élaborés, et ceci via l'application de plusieurs approches théoriques.

II-1.1. Approche de Krigbaum – Wall :

L'approche de Krigbaum – Wall ^[20], basée sur l'équation 6, a été le fondement de toutes les approches théoriques traitant de la miscibilité des systèmes ternaires. Cette équation permet l'accès au paramètre b_m , déterminé expérimentalement, défini comme étant le paramètre d'interaction global relatif aux interactions entre les deux polymères mélangés (équation 7).

Selon Phillipoff ^[39], la viscosité réduite d'une solution polymérique à plusieurs constituants, est exprimée comme suit :

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = \sum_i (\eta_{sp})_i W_i \quad (8)$$

Avec : $W_i = \frac{C_i}{C_m}$; Fraction en poids du polymère i

En combinant les équations 7 et 8 on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} &= \sum_i \left([\eta]_i + K_H [\eta]_i^2 C_i \right) W_i = \sum_i [\eta]_i W_i + \sum_i K_H [\eta]_i^2 W_i^2 C_m \\ &= \sum_i [\eta]_i W_i + C_m \sum_i b_{ii} W_i^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$= \sum_i [\eta]_i W_i + C_m \left(\sum_i b_{ii}^{1/2} W_i \right)^2 \quad (10)$$

En identifiant les équations 6 et 10, on trouve :

$$[\eta]_m = [\eta]_2 W_2 + [\eta]_3 W_3 \quad (11)$$

$$b_m^{thé} = b_{22}W_2^2 + b_{33}W_3^2 + 2b_{22}^{1/2}b_{33}^{1/2}W_2W_3 \quad (12)$$

et le paramètre d'interaction théorique $b_{23}^{thé}$ entre les deux polymères est donné par la

$$\text{relation :} \quad b_{23}^{thé} = (b_{22} \cdot b_{33})^{1/2} \quad (13)$$

Le critère de miscibilité est basé sur la comparaison entre les paramètres d'interactions expérimentaux et théoriques. Par conséquent des interactions moléculaires attractives seront favorisées si $b_m^{exp} > b_m^{thé}$. Dans le cas contraire où $b_m^{exp} < b_m^{thé}$, les interactions moléculaires répulsives prédomineront.

Donc, le système est :

$$\text{Miscible} \quad \text{si} \quad b_m^{exp} - b_m^{thé} > 0$$

$$\text{Immiscible} \quad \text{si} \quad b_m^{exp} - b_m^{thé} < 0$$

Dans le cas où $b_m^{exp} = b_m^{thé}$, cela signifie que les polymères ne contractent aucune interaction mutuelle qu'elle soit attractive ou bien répulsive.

Les paramètres expérimentaux et théoriques et les valeurs de Δb_m déterminés par l'application de cette approche sont regroupés dans le tableau (VII). Notons, que tous les systèmes étudiés sont d'après cette théorie, immiscibles en toutes proportions mis à part les systèmes PSAC6/PVPh et PSAC26/PVPh pour le rapport (1/2) qui présentent des valeurs positives, traduisant la miscibilité.

Tableau VII : Variation des paramètres Δb_m d'interactions des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25 °C, selon Krigbaum – Wall^[20].

Système	Δb_m	Observation
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.0197	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/1)	-0.0008	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/2)	+0.0024	Miscible
PSAC13/PVPh (2/1)	-0.0115	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/1)	-0.0140	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/2)	-0.0080	Immiscible
PSAC17/PVPh (2/1)	-0.0058	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/1)	-0.0047	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/2)	-0.0080	Immiscible
PSAC26/PVPh (2/1)	-0.0041	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/1)	-0.0002	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/2)	+0.0243	Miscible

Tableau VIII : Variation des paramètres ΔB et μ_{eff} des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon K.K.Chee^[24].

Système	ΔB	Observation	μ_{eff}	Observation	Remarque
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.0029	Immiscible	-0.0118	Immiscible	Convergence
PSAC6/PVPh (1/1)	-0.0010	Immiscible	-0.0040	Immiscible	Convergence
PSAC6/PVPh (1/2)	-0.0004	Immiscible	-0.0017	Immiscible	Convergence
PSAC13/PVPh (2/1)	-0.0021	Immiscible	-0.0121	Immiscible	Convergence
PSAC13/PVPh (1/1)	-0.0028	Immiscible	-0.0161	Immiscible	Convergence
PSAC13/PVPh (1/2)	-0.0018	Immiscible	-0.0099	Immiscible	Convergence
PSAC17/PVPh (2/1)	-0.0014	Immiscible	-0.0086	Immiscible	Convergence
PSAC17/PVPh (1/1)	-0.0015	Immiscible	-0.0095	Immiscible	Convergence
PSAC17/PVPh (1/2)	-0.0016	Immiscible	-0.0101	Immiscible	Convergence
PSAC26/PVPh (2/1)	-0.0011	Immiscible	-0.0115	Immiscible	Convergence
PSAC26/PVPh (1/1)	-0.0008	Immiscible	-0.0087	Immiscible	Convergence
PSAC26/PVPh (1/2)	+0.0021	Miscible	+0.0224	Miscible	Convergence

Convergence : les deux critères s'accordent sur la nature miscible ou immiscible du mélange élaboré.

II-1.3. Approche de Catsiff – Hewett :

L'approche de Catsiff – Hewett ^[22] est pratiquement identique à celle de Krigbaum – Wall, la seule différence réside dans l'expression descriptive du comportement idéal de mélanges de polymères, où la moyenne géométrique proposée par Krigbaum – Wall, est remplacée par une moyenne arithmétique du paramètre d'interaction théorique entre les deux polymères, comme suit :

$$b_m^{id} = b_{22}W_2^2 + b_{33}W_3^2 + 2 \times \frac{b_{22} + b_{33}}{2} \times W_2W_3 \quad (16)$$

Par conséquent :

$$\text{Si } \Delta b_m = b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}} > 0 \Rightarrow \text{Système miscible}$$

$$\text{Si } \Delta b_m = b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}} < 0 \Rightarrow \text{Système immiscible}$$

Le tableau IX regroupe les résultats obtenus par cette approche, le même constat que précédemment est fait pour cette approche, tous les systèmes sont immiscibles, sauf pour le rapport (1/2) du système PSAC26/PVPh qui est de nature miscible, ce résultat est en accord avec ceux des deux précédentes approches.

Tableau IX : Variation du paramètre d'interaction Δb_m , des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon Catsiff – Hewett ^[22].

Système	Δb_m	Observation
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.0259	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/1)	-0.0078	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/2)	-0.0037	Immiscible
PSAC13/PVPh (2/1)	-0.0192	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/1)	-0.0227	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/2)	-0.0158	Immiscible
PSAC17/PVPh (2/1)	-0.0125	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/1)	-0.0123	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/2)	-0.0147	Immiscible
PSAC26/PVPh (2/1)	-0.0096	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/1)	-0.0063	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/2)	+0.0189	Miscible

II-1.4. Approche de Compos :

En partant du fait que $\sum_i b_{ii} W_i^2$ soit égale à $(\sum_i b_{ii}^{1/2} W_i)^2$ est totalement faux, Compos et ses collaborateurs^[37] ont choisi de garder le second terme de l'équation 10 tel que. Ceci les a amenés à définir le paramètre d'interaction viscosimétrique théorique $b_m^{thé}$ par l'équation suivante :

$$b_m^{thé} = b_{22} W_2^2 + b_{33} W_3^2 \quad (17)$$

Le nouveau critère de miscibilité proposé dans ce cas est :

$$\text{Le mélange est miscible} \quad \text{Si} \quad : b_m^{\text{exp}} - b_m^{thé} > 0$$

$$\text{Le mélange est immiscible} \quad \text{Si} \quad : b_m^{\text{exp}} - b_m^{thé} < 0$$

Un autre critère est proposé par l'auteur pour prédire la miscibilité, il est basé sur la différence entre les viscosités intrinsèques déterminées par voie expérimentale et calculées théoriquement.

$$\text{Le mélange est miscible} \quad \text{Si} \quad : \Delta[\eta]_m = [\eta]_m^{\text{exp}} - [\eta]_m^{thé} < 0$$

$$\text{Le mélange est immiscible} \quad \text{Si} \quad : \Delta[\eta]_m = [\eta]_m^{\text{exp}} - [\eta]_m^{thé} > 0$$

Nous avons observé à partir des résultats regroupés dans le tableau X, que les deux critères se contredisent pour plusieurs rapports. De plus, les rapports conformes aux deux critères préalablement cités, donnent des résultats différents de ceux obtenus par application des autres approches à l'exception du rapport (1/2) du système PSAC26/PVPh qui est en accord avec ce qui a été trouvé précédemment. Ces incohérences nous conduisent à ne pas considérer les résultats obtenus par cette approche.

Tableau X: Variation des paramètres Δb_m et $\Delta[\eta]_m$, des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25 °C, selon Compos¹³⁷.

Système	Δb_m	Observation	$\Delta[\eta]_m$	Observation	Remarque
PSAC6/PVPh (2/1)	+0.0002	Miscible	+0.0019	Immiscible	<u>Contradiction</u>
PSAC6/PVPh (1/1)	+0.0216	Miscible	-0.0032	Miscible	Convergence
PSAC6/PVPh (1/2)	+0.0223	Miscible	-0.0099	Miscible	Convergence
PSAC13/PVPh (2/1)	+0.0097	Miscible	-0.0031	Miscible	Convergence
PSAC13/PVPh (1/1)	+0.0099	Miscible	-0.0011	Miscible	Convergence
PSAC13/PVPh (1/2)	+0.0132	Miscible	-0.0006	Miscible	Convergence
PSAC17/PVPh (2/1)	+0.0146	Miscible	-0.0101	Miscible	Convergence
PSAC17/PVPh (1/1)	+0.0183	Miscible	+0.0026	Immiscible	<u>Contradiction</u>
PSAC17/PVPh (1/2)	+0.0124	Miscible	+0.0034	Immiscible	<u>Contradiction</u>
PSAC26/PVPh (2/1)	+0.0153	Miscible	+0.0050	Immiscible	<u>Contradiction</u>
PSAC26/PVPh (1/1)	+0.0216	Miscible	-0.0009	Miscible	Convergence
PSAC26/PVPh (1/2)	+0.0437	Miscible	-0.0024	Miscible	Convergence

Convergence : les deux critères s'accordent sur la nature miscible ou immiscible du mélange élaboré.

Contradiction : les deux critères se contredisent sur la nature miscible ou immiscible du mélange élaboré.

II-1.5. Approche de Zhu Pingping :

L'étude de la miscibilité est basée sur la multitude des interactions que développent chacun des polymères vis-à-vis de l'autre, qu'elles soient de nature attractives ou bien répulsives, cela se reflète sur les paramètres d'interaction viscosimétriques entre les deux polymères. Zhu ^[36] a montré qu'il était possible de prévoir la miscibilité polymère - polymère par le biais du paramètre Δb défini comme suit :

$$\Delta b = b_{23} - \sqrt{b_{22} b_{33}} \quad (18)$$

b_{23} : Paramètre d'interaction expérimental entre deux polymères, calculé à partir de l'équation :

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

$$\Delta b > 0 \Rightarrow \text{Système miscible}$$

$$\Delta b < 0 \Rightarrow \text{Système immiscible}$$

Selon cette approche (tableau XI), les résultats obtenus montrent que les systèmes PSAC /PVPh ne présentent que des interactions répulsives, et par conséquent les différents systèmes sont immiscibles en toutes proportions.

Tableau XI : Variation du paramètre d'interaction Δb des systèmes PSAC /PVPh dans le dioxane à 25 °C, selon Zhu Pingping^[36].

Système	Δb	Observation
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.0448	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/1)	-0.0421	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/2)	-0.0423	Immiscible
PSAC13/PVPh (2/1)	-0.0467	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/1)	-0.0465	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/2)	-0.0463	Immiscible
PSAC17/PVPh (2/1)	-0.0443	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/1)	-0.0436	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/2)	-0.0445	Immiscible
PSAC26/PVPh (2/1)	-0.0419	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/1)	-0.0409	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/2)	-0.0388	Immiscible

II-1.6. Approche de Cragg – Bigelow :

Cette approche telle que l'a définie Cragg et Bigelow ^[21], s'appuie pour la détermination de la nature miscible ou immiscible d'un mélange polymérique sur les constantes de Huggins théorique et expérimentale au lieu des paramètres d'interaction entre les polymères. La différence ΔK_m dans l'approche de Cragg – Bigelow est définie comme suit :

$$\Delta K_m = K_{m,\text{exp}} - K_{m,\text{thé}} \quad (19)$$

$K_{m,\text{exp}}$: Constante de Huggins obtenue à partir des données expérimentales

$K_{m,\text{thé}}$: Constante de Huggins théorique, qui ne considère pas les interactions thermodynamiques entre les molécules, ce terme est donné par la relation suivante :

$$K_{m,\text{thé}} = \frac{K_2 [\eta]_2^2 W_2^2 + K_3 [\eta]_3^2 W_3^2 + 2\sqrt{K_2 K_3} W_2 [\eta]_2 W_3 [\eta]_3}{(W_2 [\eta]_2 + W_3 [\eta]_3)^2} \quad (20)$$

K_2, K_3 : Constantes de Huggins des polymères 2 et 3.

$[\eta]_2, [\eta]_3$: Viscosités intrinsèques des polymères 2 et 3.

W_2, W_3 : Fractions en poids des polymères 2 et 3.

Ainsi

$$\Delta K_m > 0, \text{ Système miscible}$$

$$\Delta K_m < 0, \text{ Système immiscible}$$

D'après cette approche, nous observons à partir des données regroupées dans le tableau XII, que les rapports (1/1,1/2) pour les systèmes PSAC6/PVPh et PSAC26/PVPh sont de nature miscible, par contre les autres rapports présentent des interactions répulsives indicatrices de leur nature immiscible.

Tableau XII : Variation du paramètre ΔK_m des systèmes PSAC/PVPh dans le dioxane à 25°C, selon Cragg – Bigelow^[21].

Système	ΔK_m	Observation
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.1249	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/1)	+0.0019	Miscible
PSAC6/PVPh (1/2)	+0.1106	Miscible
PSAC13/PVPh (2/1)	-0,0705	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/1)	-0,1453	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/2)	-0,1261	Immiscible
PSAC17/PVPh (2/1)	-0,0164	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/1)	-0,0750	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/2)	-0,2125	Immiscible
PSAC26/PVPh (2/1)	-0,0808	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/1)	+0,0046	Miscible
PSAC26/PVPh (1/2)	+0,8619	Miscible

II-1.7. Approche d'Opalicki – Mencer :

Le même concept de base adopté par Cragg - Bigelow et Sun est utilisé pour prédire la nature miscible des systèmes ternaires par Opalicki – Mencer ^[38] qui préconisent la comparaison des constantes de Huggins théorique et expérimentale, selon l'équation suivante :

$$\Delta K_{H23} = K_{H23}^{\text{exp}} - K_{H23}^{\text{thé}} \quad (21)$$

Les valeurs expérimentales de K_{H23}^{exp} sont obtenues à partir de l'équation (6), et les valeurs théoriques sont calculées à partir de la relation ci-dessous, selon les considérations de Krigbaum - Wall :

$$K_{H23}^{\text{thé}} = \sqrt{K_2 K_3} \quad (22)$$

Donc :

Si $\Delta K_{H23} > 0$, Système miscible

Si $\Delta K_{H23} < 0$, Système immiscible

Les résultats recueillis par cette approche (tableau XIII), montrent un parfait accord avec les résultats obtenus par application des approches de Krigbaum- Wall, K.K.Chee et Catsiff - Hewett. Ainsi seul le rapport (1/2) du système PSAC26/PVPh est miscible selon ce modèle.

Tableau XIII : Variation du paramètre ΔK_{H23} des systèmes PSAC/PVPh dans le Dioxane à 25 °C, selon Opalicki – Mencer ^[38].

Système	ΔK_{H23}	Observation
PSAC6/PVPh (2/1)	-0.8140	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/1)	-0.5835	Immiscible
PSAC6/PVPh (1/2)	-0.2718	Immiscible
PSAC13/PVPh (2/1)	-0.8418	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/1)	-0.8026	Immiscible
PSAC13/PVPh (1/2)	-0.5669	Immiscible
PSAC17/PVPh (2/1)	-0.7687	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/1)	-0.6961	Immiscible
PSAC17/PVPh (1/2)	-0.5881	Immiscible
PSAC26/PVPh (2/1)	-0.8574	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/1)	-0.6057	Immiscible
PSAC26/PVPh (1/2)	+0.5466	Miscible

CONCLUSION

Les différentes approches théoriques appliquées traitant de la miscibilité des polymères en solution s'accordent à dire, en terme général, que seuls les systèmes PSAC6/ PVPh/ dioxane et PSAC26/ PVPh/ dioxane, dans les rapports 1/1 et 1/2, présentent une nature miscible ou tout au moins un comportement à la limite de la miscibilité.

Toutefois, même si les approches utilisées s'accordent sur le fait de la non miscibilité de la plupart des systèmes étudiés, cela ne nous permet pas de trancher d'une manière irrévocable en faveur de cette conclusion. En effet, Lewandowska ^[8] préconise l'utilisation d'autres techniques, parallèlement, pour confirmer les résultats obtenus par l'application de ces approches. Nous avons donc mis à profit les techniques Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et Analyse Enthalpique Différentielle, dont les résultats sont portés en chapitres II et III , afin de corroborer nos résultats de l'étude viscosimétrique.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, est l'une des techniques les plus prisées en analyse chimique. En chimie macromoléculaire, elle rend compte du rôle joué par les interactions spécifiques sur la formation de mélanges miscibles de polymères. Les travaux de Coleman et collaborateurs ^[40] illustrent de façon très représentative l'impulsion donnée à l'étude de la miscibilité des polymères par FTIR.

Les interactions spécifiques développées au sein de mélanges de polymères se subdivisent en deux catégories :

- La première catégorie résulte des effets répulsifs, découlant des interactions intra chaînes entre les groupements comonomériques de natures différentes.
- La deuxième catégorie résulte des effets attractifs, découlant des interactions inter chaînes, dues aux liaisons hydrogène, dipôle - dipôle, ou bien des transferts de protons, entre les différentes fonctions portées par l'une et l'autre des chaînes de polymères constituant le mélange.

Le développement d'interactions spécifiques, peut être mis en évidence par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, à cause des changements qui apparaissent sur les bandes caractéristiques des constituants du mélange, allant même jusqu'à l'apparition de nouvelles bandes dans les cas les plus favorables.

Dans le cadre de notre étude, nous exposons les principaux résultats relatifs aux constituants purs PSAC et PVPh, ainsi qu'à leurs mélanges.

En premier temps, nous présentons les bandes caractéristiques de chacun des constituants purs, puis nous donnons les principaux changements, observés sur ces bandes, relatifs à l'établissement d'interactions spécifiques. Les largeurs, les hauteurs et les surfaces des bandes sont quantifiées par le biais du logiciel GRAMS 386 qui permet la déconvolution des spectres des systèmes étudiés.

I. Caractérisation des polymères :

Les bandes caractéristiques communes aux deux polymères PSAC, PVPh sont regroupées dans le tableau suivant :

Attribution	PSAC	PVPh
vibrations d'élongation (=CH) aromatiques	3103-3002 cm ⁻¹	3065-3020 cm ⁻¹
vibrations d'élongation des (C-H) symétriques et asymétriques des méthylènes -CH ₂ - et des groupements méthyles	2923-2853 cm ⁻¹	2957-2853 cm ⁻¹
vibration des groupements C=C	1601-1494 cm ⁻¹	1613-1512 cm ⁻¹

I-1 Caractérisation du PVPh :

En plus des bandes citées plus haut, le PVPh présente une bande caractéristique très large, dans le domaine 3700-3080 cm⁻¹, attribuée aux vibrations d'élongation des hydroxyles associés, son maximum est situé aux alentours de 3328 cm⁻¹.

Une autre bande, relativement enfouie sous la précédente, dont on aperçoit un épaulement, est attribuée aux hydroxyles libres. Elle est centrée autour de 3520 cm⁻¹ [11,12,41].

La figure 11 donne un aperçu sur cette région spectrale.

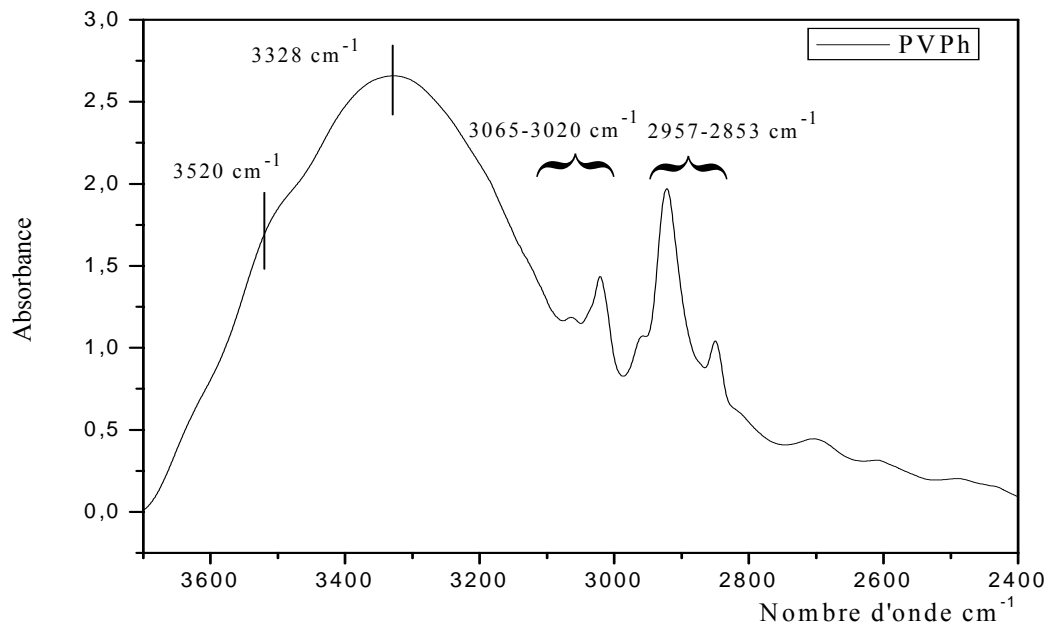
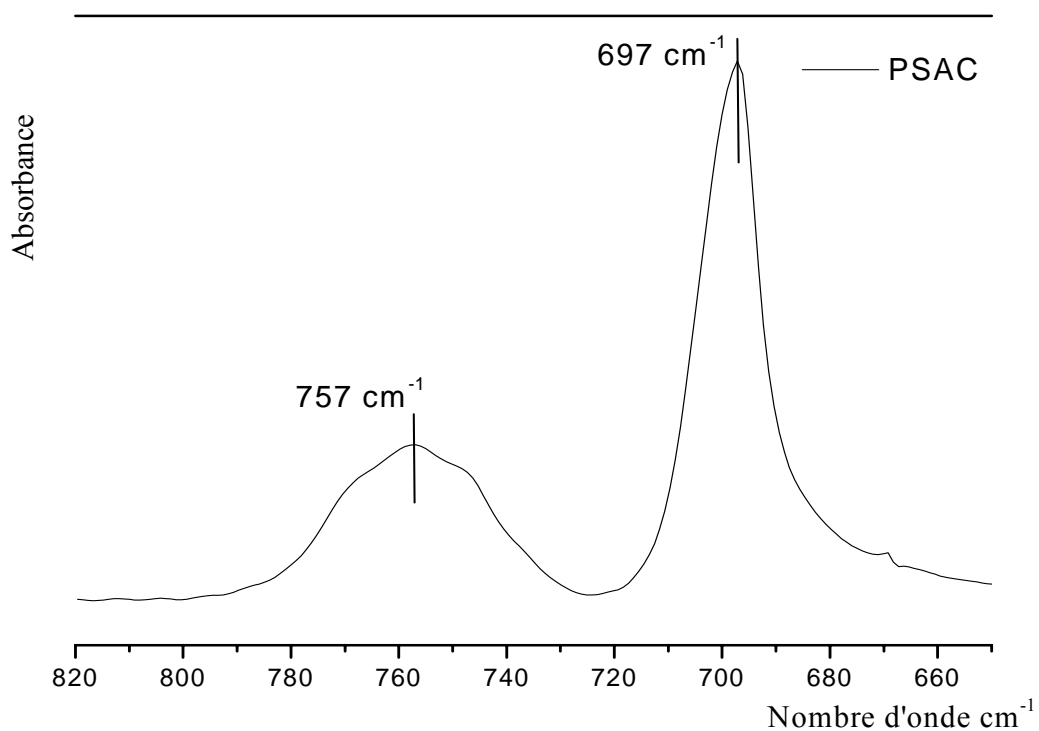
I-2 Caractérisation des PSAC :

En plus des bandes communes au PSAC et au PVPh, d'autres bandes doivent être prises en considération, nous les citons ci-dessous.

Deux bandes situées à 698 et 756 cm⁻¹, caractéristiques de la déformation hors du plan des groupements (=CH) aromatiques monosubstitués, comme dans le cas du polystyrène [42], (figure 12).

Comme illustré sur la figure 13, les PSAC présentent, également, une bande large étalée sur le domaine (3600-2400) cm⁻¹, attribuée aux associations (acide - acide) dimériques. Son maximum est centré autour de 3000 cm⁻¹. Cette bande, enfouie sous la bande de vibrations d'élongations (CH), subit un déplacement avec l'augmentation du taux d'unités acides au sein des copolymères PSAC vers les nombres d'ondes les plus élevés (vers 3200 cm⁻¹).

De plus, une bande satellite due aux harmoniques, intensifiées par la résonance de Fermi, centrée autour de 2675 cm⁻¹, est observée (Voir figure 14).

Figure 11: Spectre FTIR du PVPh dans la région (3700-2400) cm⁻¹Figure 12: Spectre FTIR du PSAC dans la région (820-650) cm⁻¹

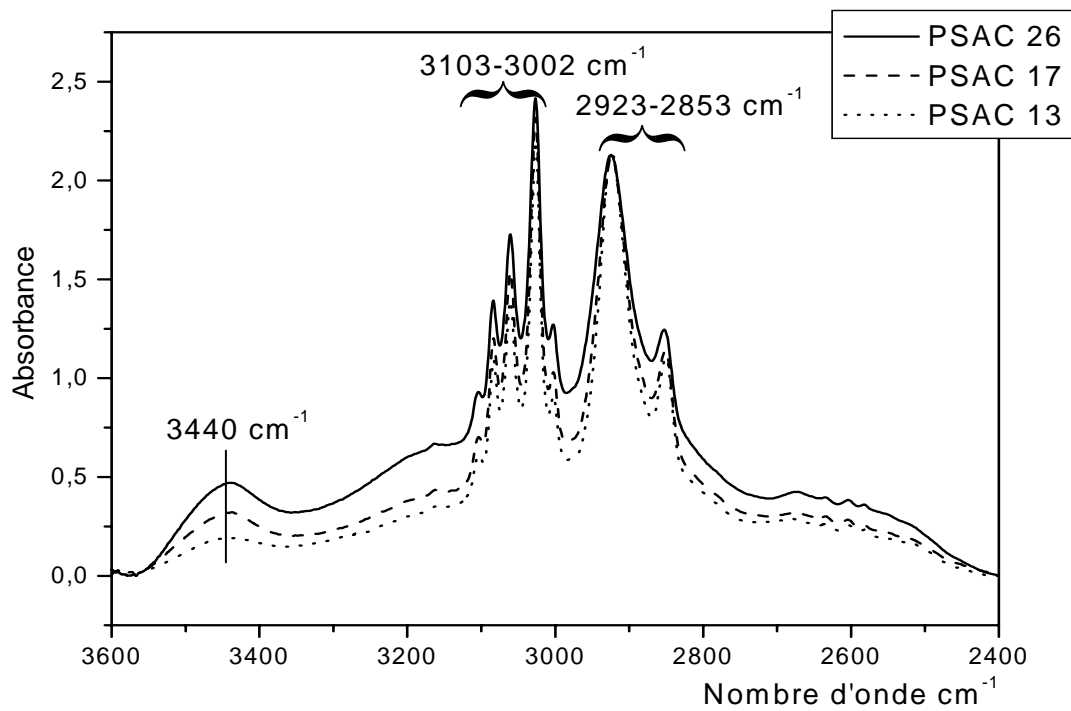


Figure 13 : Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (3600-2400) cm⁻¹

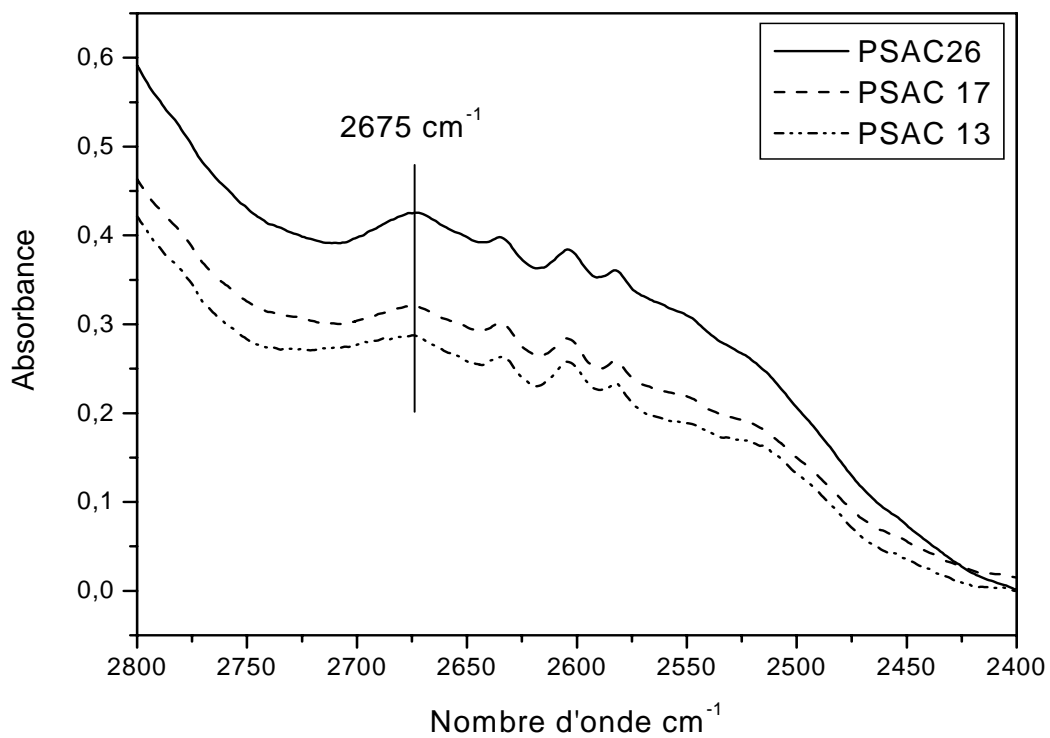
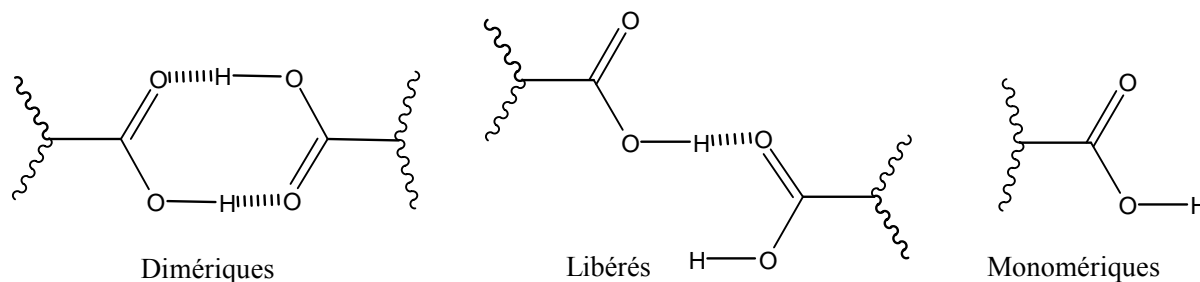


Figure 14 : Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (2800-2400) cm⁻¹

Une autre bande située à 3440 cm^{-1} est observée. Elle est attribuée aux liaisons hydrogènes formées entre le nuage électronique du cycle aromatique et les groupements carboxyliques^[43].

Par ailleurs, il a été déjà établi^[44], que les vibrations d'élongation de la liaison (C=O), des groupements carboxyliques dans les PSAC, se situent dans le domaine ($1780\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$), où trois bandes peuvent être enregistrées traduisant la présence de différents modes d'associations. En effet, les groupements acides des PSAC s'auto-associent fortement selon deux modes, l'un cyclique donnant lieu à des dimères, l'autre alicyclique donnant lieu à des libérés (dimères à cycle ouvert). De plus, une fraction des groupements acides se présente sous forme monomérique (unités d'acides carboxyliques libres)^[44,46]. Le schéma 1 illustre les différents modes d'association dans cette région spectrale.

Le schéma (1) rend compte de ces associations :



La figure 15 révèle trois bandes variant avec le taux d'unités acides dans les PSAC :

- Une bande autour de ($1699\text{-}1703\text{ cm}^{-1}$), caractéristique des groupements carboxyliques dimériques.
- Une bande autour de ($1740\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$), attribuée aux groupements carboxyliques libres.
- Une bande intermédiaire relative aux groupements carboxyliques libérés, située autour de 1727 cm^{-1} , déterminée par déconvolution des spectres expérimentaux.

La surface, la largeur et la hauteur des différentes bandes mises en évidence sont estimées par déconvolution des spectres. Les surfaces relatives correspondantes reflètent le nombre de groupements carboxyliques impliqués dans chaque mode d'association (dimériques, monomériques et libérés).

Le tableau XIV regroupe les résultats obtenus dans le cas des différents PSAC synthétisés.

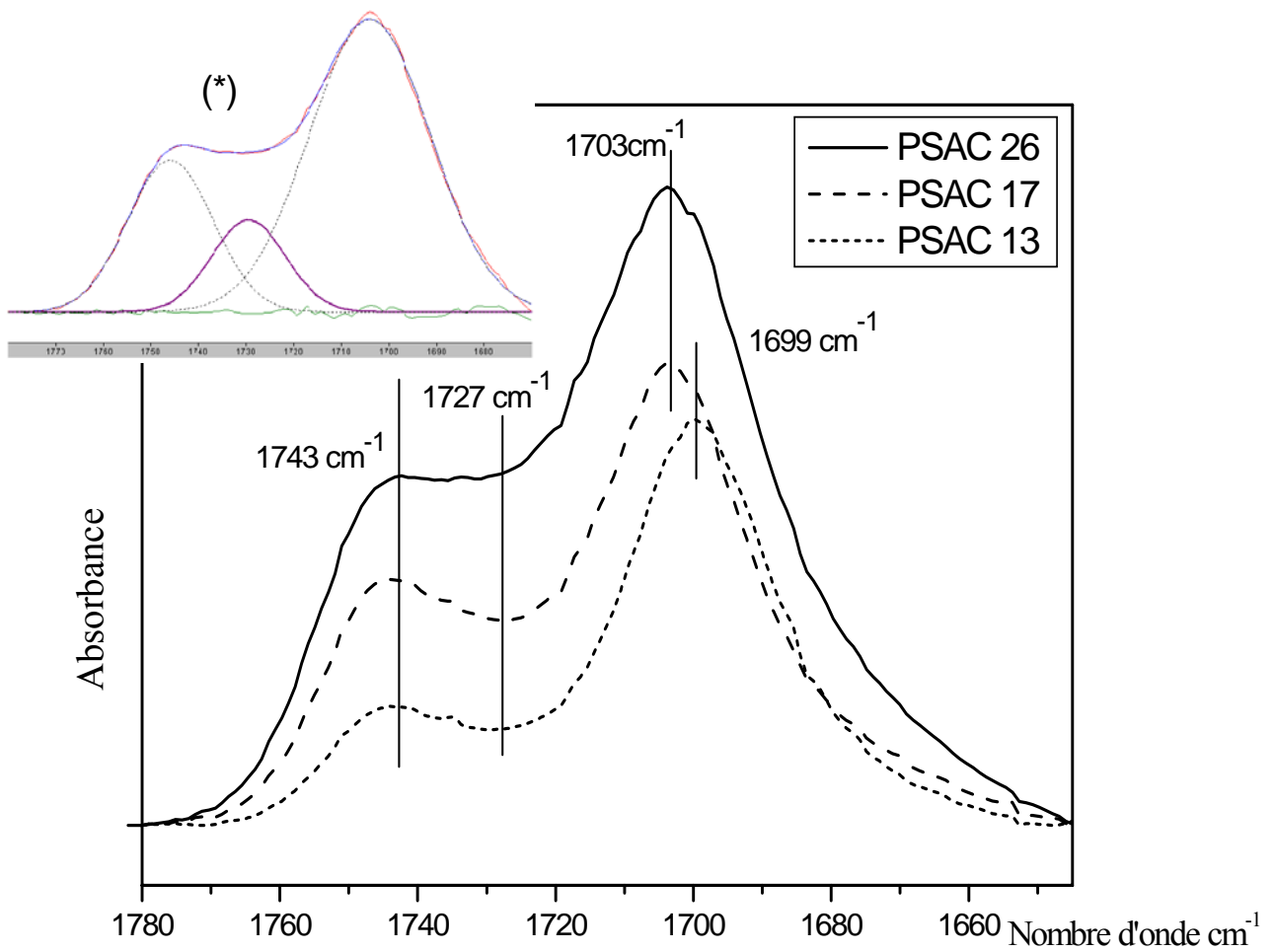


Figure 15 : Spectres FTIR des copolymères PSAC dans la région (1780-1645) cm⁻¹
(*) Illustration de la déconvolution du spectre FTIR du PSAC 26

Tableau XIV. Résultats de la déconvolution assistée des spectres des PSAC dans la région 1780-1670 cm^{-1} par une fonction type gaussienne.

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)	Type d'associations
PSAC 13	1745.01	18.56	01.33	15.72	Monomériques
	1727.40	19.14	00.79	09.38	libérés
	1699.47	24.18	0.635	74.90	Dimériques
PSAC 17	1745.51	19.98	18.41	25.49	Monomériques
	1728.73	18.24	09.36	12.96	libérés
	1703.51	25.44	44.45	61.55	Dimériques
PSAC 26	1745.85	21.27	04.42	23.78	Monomériques
	1729.34	18.41	2.32	12.49	libérés
	1703.99	29.76	11.85	63.73	Dimériques

Nous observons une légère augmentation des libérés avec l'augmentation du taux d'unités acide au sein des copolymères PSAC, ainsi qu'une diminution des dimériques avec l'augmentation du taux d'unités acides. Ce résultat inattendu, compte tenu de l'augmentation des motifs acides, qui pourrait suggérer la multiplication des possibilités d'interactions acide – acide peut être expliqué par l'inaccessibilité des groupements carboxyliques induite par leur répartition le long des chaînes polymériques. Notons que l'acide cinnamique n'homopolymérise pas. De ce fait, la probabilité d'avoir des unités acides contiguës reste très incertaine d'où l'augmentation de la rigidité de la chaîne macromoléculaire avec la diminution relative des motifs styrène.

II Caractérisation des mélanges de polymères

II-1 Revue bibliographique des interactions possibles dans les systèmes mettant en jeu du PSAC ou du PVPh

Des travaux préalablement menés au sein de notre laboratoire ^[14,44-46] nous ont permis d'avoir un aperçu sur le comportement des PSAC avec des polymères de natures différentes. A titre d'exemple, il a été montré que le mélange poly (méthacrylate d'éthyle) (PME) avec le PSAC 8 présentait un déplacement de la bande

située autour de 3000 cm^{-1} vers les nombres d'ondes les plus élevés, indiquant la dissociation des liaisons (acide-acide) au profit des interactions de type (acide- ester) ^[6]. De plus, il a été constaté que l'introduction de groupements du méthacrylate du 2-[N, N- diméthylamino] éthyle (MAD) sur la chaîne du (PME), rendait les interactions avec les groupements carboxyliques plus fortes que précédemment. Ceci s'est traduit par un déplacement de la bande satellite centrée autour de 2675 cm^{-1} vers les nombres d'onde les plus faibles.

Un travail similaire a été réalisé au sein de notre laboratoire, pour le système poly (styrène - co - acide cinnamique) / poly (styrène - co - acrylonitrile) ^[46]. Il a été montré que des changements sont apparus dans la région des carbonyles, attribués aux liaisons hydrogène entre les groupements OH et CN d'une part, et entre l'hydrogène en position alpha du nitrile avec le CO de l'acide, d'autre part.

Une récente étude menée sur le PVPh avec le poly (3-hydroxyvalérate) PHA, a montré l'établissement d'interactions de type liaisons hydrogène, caractérisées par le déplacement de la bande des hydroxyles vers les nombres d'ondes les plus élevés, accompagnées par l'apparition d'une nouvelle bande située à 1715cm^{-1} , attribuée aux liens hydrogène entre les groupements carbonyles du PHA avec les hydroxyles du PVPh ^[41]. Cependant, selon les auteurs de cette étude, les interactions observées restent plus faibles que celles des hydroxyles associés entre eux.

Le même constat a été fait par Coleman et collaborateurs. ^[47], pour le système PVPh/ poly(ϵ -caprolactone) PCL. Cette étude a mis en évidence le déplacement de la bande des hydroxyles vers les nombres d'ondes les plus élevés, et l'apparition d'une nouvelle bande à 1708cm^{-1} , relative aux inter associations de type liaisons hydrogène entre les constituants du mélange.

Goh et collaborateur ^[3], ont rapporté dans une publication récente, portant sur le système poly (acide acrylique) / poly (vinylphénol) (PAA/PVPh), que le mélange donne lieu à un système miscible dans la DMF. Les spectres FTIR pour ce système révèlent l'apparition d'une bande très large à la place de celle des hydroxyles. Ces auteurs expliquent ce fait, par la disparition presque totale des auto-associations de types (hydroxyle-hydroxyle) et (carboxyle-carboxyle) au profit des interactions (hydroxyle- carboxyle). Ils ont observé, par ailleurs, une immiscibilité totale de ce système dans l'éthanol, qu'ils expliquent par la faible aptitude de l'éthanol à rompre les autos associations des deux constituants du mélange.

III Caractérisation des mélanges PSAC/PVPh

III-1. Régions des carbonyles 1780-1670 cm^{-1}

III-1. 1. PSAC 13 / PVPh

Comme illustré par la figure 16, ainsi qu'à partir des résultats du tableau XV, regroupant les paramètres déterminés par déconvolution des différentes bandes dans la région des carbonyles, nous remarquons que le mélange PSAC13/PVPh dans le rapport 2/1 présente une diminution de l'intensité des associations dimériques et une augmentation des monomériques.

Ceci peut être expliqué par les perturbations provoquées par l'introduction du PVPh dans le mélange sur les auto-associations acide-acide, induisant cette considérable augmentation des monomériques au détriment des dimériques et des libérés.

Le rapport 1/1, par contre, présente une diminution moins prononcée des dimériques et une augmentation des libérés et des monomériques avec un déplacement de la bande des libérés vers les nombres d'ondes les plus élevés. Ce déplacement suggère la formation de liaisons entre l'hydroxyle et le carboxyle moins fortes que carboxyles-carboxyles libérés.

Les schémas 2 et 3 rendent compte des interactions possibles dans les mélanges de rapport 2/1 et 1/1 respectivement.

Signalons que le rapport (1/2) n'est pas reporté dans le tableau XV à cause du soulèvement très prononcé de la bande à 1630 cm^{-1} qui rend l'exploitation des résultats par déconvolution très difficile et entachée d'erreurs.

Schéma 2

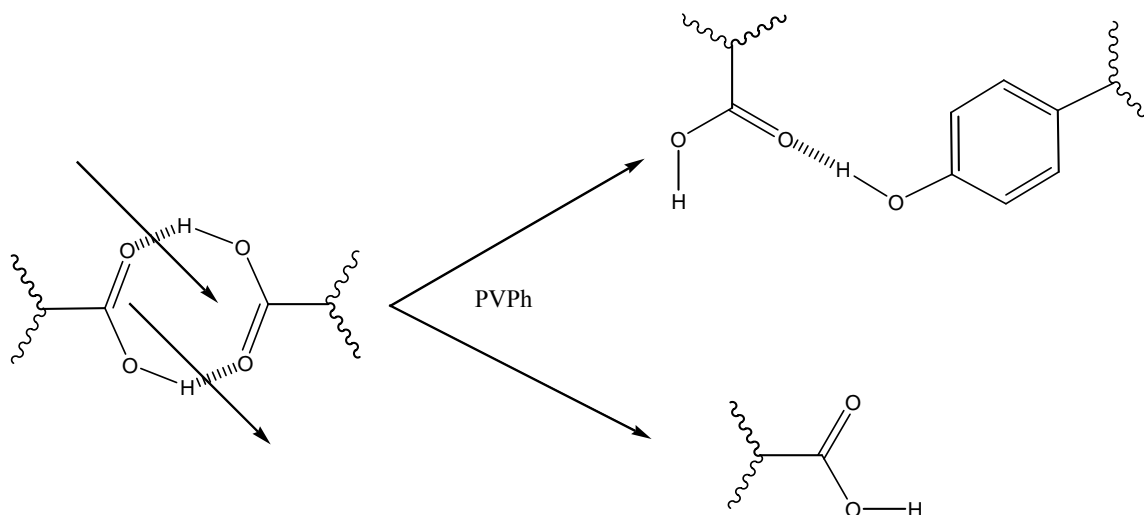


Tableau XV : Résultats de la déconvolution du système PSAC13/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)	Type d'associations
PSAC 13	1745.01	18.56	01.33	15.72	Monomériques
	1727.40	19.14	00.79	09.38	libérés
	1699.47	24.18	00.63	74.90	Dimériques
2/1	1743.99	21.99	03.55	37.13	Monomériques
	1727.96	18.01	01.10	11.51	libérés
	1700.79	24.33	04.91	51.36	Dimériques
1/1	1745.95	18.00	01.30	21.25	Monomériques
	1730.89	19.18	01.06	17.22	libérés
	1702.15	22.30	03.77	61.53	Dimériques

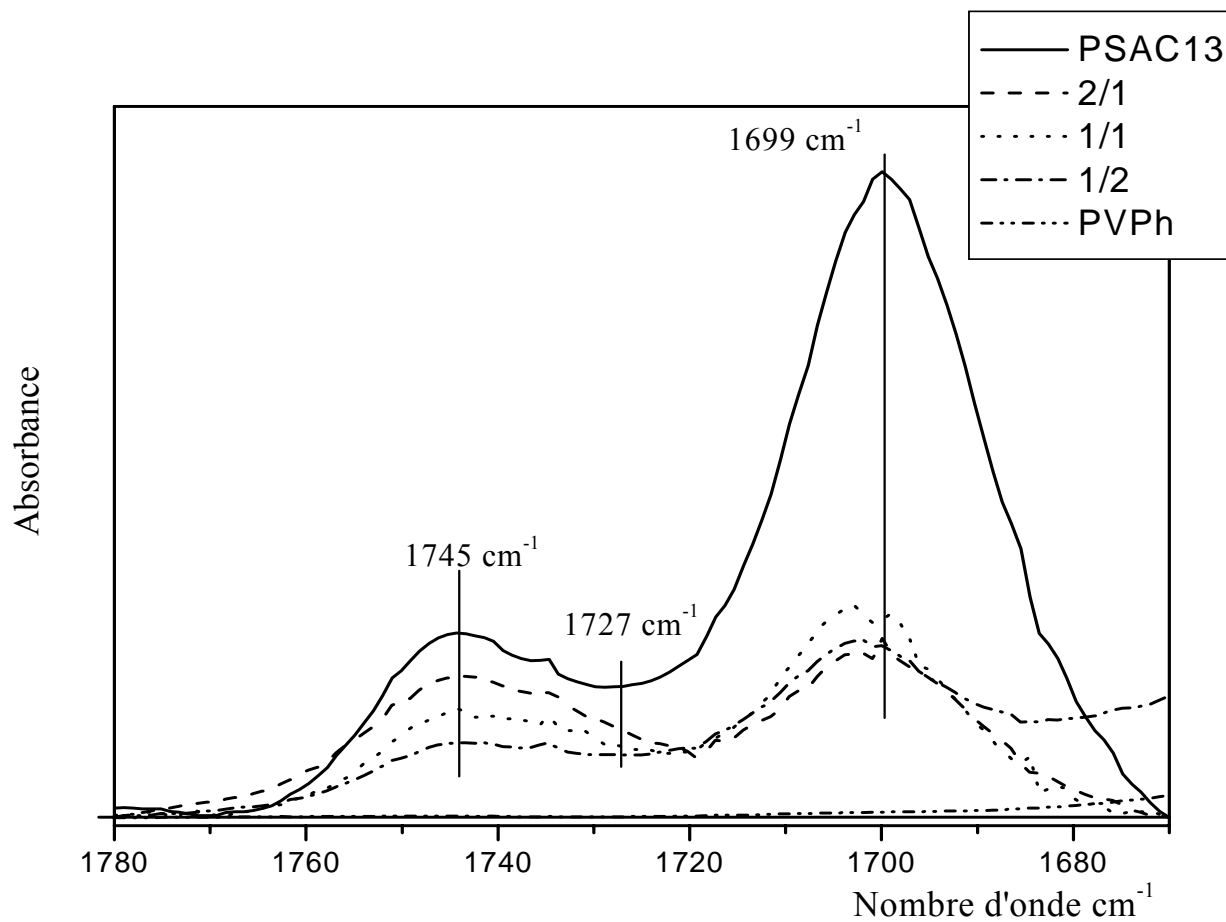


Figure 16 : Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 1780-1670 cm⁻¹

III-1. 2. PSAC17 / PVPh

Comme illustré par la figure 17, le système PSAC 17/PVPh présente une diminution d'intensité remarquable des bandes des monomériques et des dimériques.

L'examen des surfaces relatives (tableau XVI), montre, par ailleurs, une diminution des dimériques et des monomériques au profit de l'augmentation des libérés, pour les différents rapports massiques élaborés. En outre, les bandes relatives aux libérés présentent un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus faibles suggérant la formation d'interactions carboxyle-hydroxyle plus fortes que les interactions initiales carboxyle-carboxyle libérés. Le schéma 3 rend compte de ces interactions.

Schéma 3

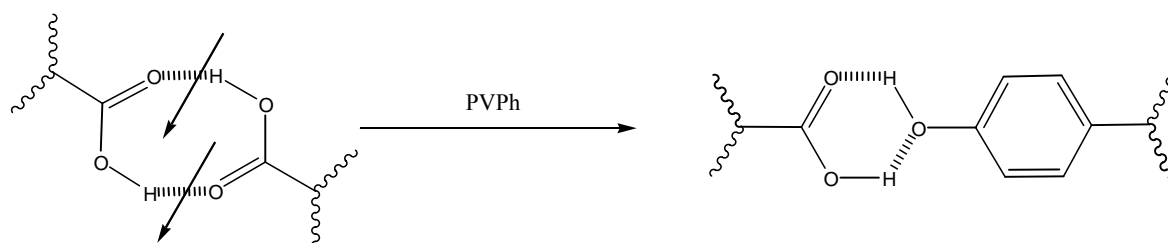


Tableau XVI : Résultats de la déconvolution du système PSAC17/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}

Système	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeurs (cm^{-1})	Surfaces	Surfaces relatives (%)	Type d'associations
PSAC 17	1745.51	19.98	18.41	25.49	Monomériques
	1728.73	18.24	09.36	12.96	libérés
	1703.51	25.44	44.45	61.55	Dimériques
2/1	1744.98	20.24	04.34	24.58	Monomériques
	1727.79	19.16	02.78	15.74	libérés
	1703.86	23.36	10.53	59.68	Dimériques
1/1	1745.68	18.51	01.77	20.03	Monomériques
	1728.21	21.36	01.72	19.52	libérés
	1704.03	22.36	05.34	60.45	Dimériques
1/2	1745.93	18.23	00.67	14.72	Monomériques
	1726.25	33.50	01.54	33.85	libérés
	1703.31	19.42	02.33	51.43	Dimériques

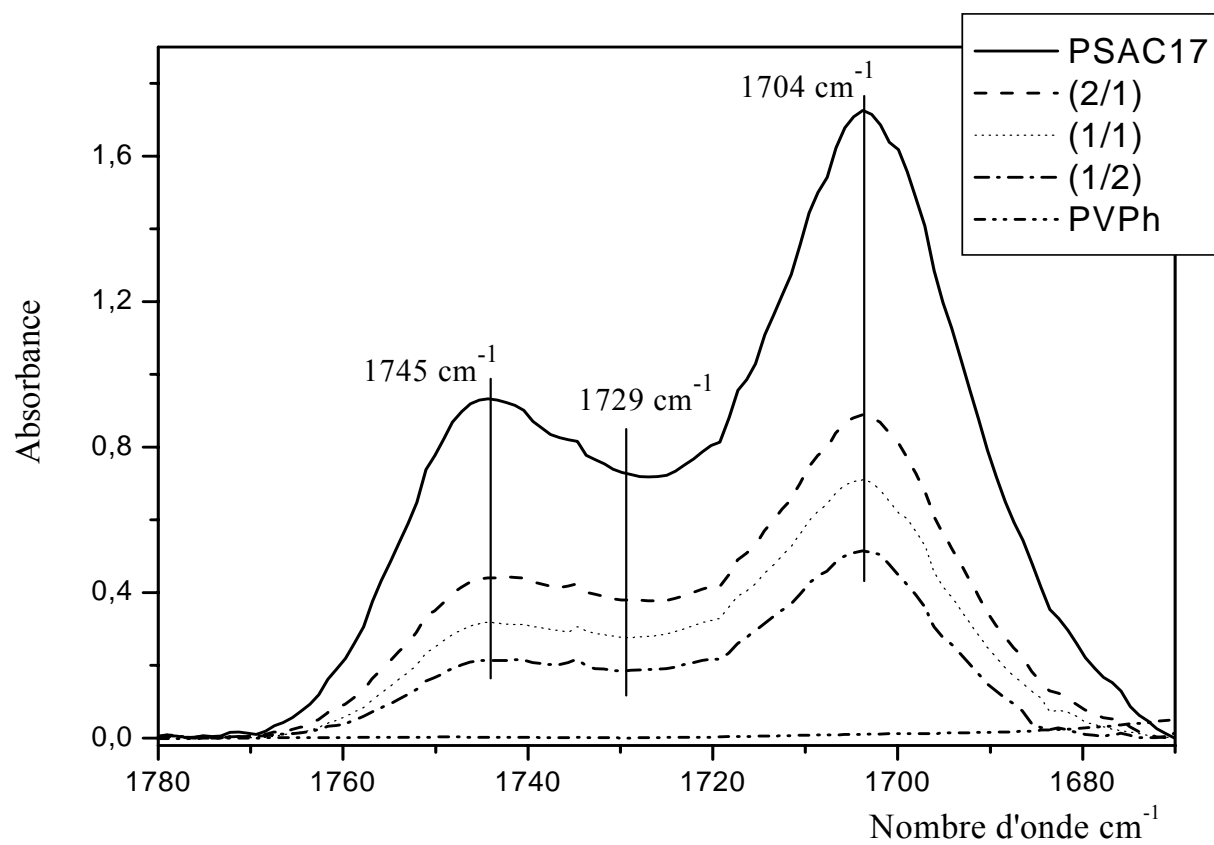


Figure 17 : Spectres FTIR des mélanges PSAC17/PVPh dans la région 1780-1670 cm^{-1}

III-1. 3. PSAC 26 / PVPh

Le PSAC 26 adopte le même comportement que celui observé pour le PSAC 17, c'est-à-dire une diminution des dimériques et des monomériques au profit des libérés accompagnée par le déplacement de la bande relative aux libérés vers les nombres d'ondes les plus faibles (figure 18, tableau XVII). On s'attendait à ce que le pourcentage en libérés soit plus grand, mais les résultats obtenus montrent une diminution du pourcentage en libérés par comparaison au même rapport pour le système PSAC 17/ PVPh. Ceci peut être expliqué d'une part par la compétition entre les auto associations carboxyle-carboxyle (dimériques) et d'autre part par l'inaccessibilité ^[48] des groupements carboxyliques à cause de la rigidité des chaînes du PSAC comme expliqué préalablement.

Le mode d'association est le même que celui énoncé précédemment dans le schéma 3.

Tableau XVII : Résultats de la déconvolution du système PSAC26/PVPh dans la région 1780-1670 cm⁻¹

Système	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeurs (cm ⁻¹)	Surfaces	Surfaces relatives (%)	Type d'associations
PSAC 26	1745.85	21.27	04.42	23.78	Monomériques
	1729.34	18.41	02.32	12.49	Libérés
	1703.99	29.76	11.85	63.73	Dimériques
2/1	1744.21	21.45	04.96	22.93	Monomériques
	1727.65	17.76	02.90	13.43	Libérés
	1704.68	25.36	13.76	63.64	Dimériques
1/1	1744.39	20.85	02.50	21.40	Monomériques
	1727.51	19.14	02.00	17.16	Libérés
	1704.72	24.57	07.17	61.44	Dimériques
1/2	1744.55	20.32	01.13	18.64	Monomériques
	1726.62	21.35	01.26	<u>20.82</u>	Libérés
	1704.43	22.50	03.66	60.54	Dimériques

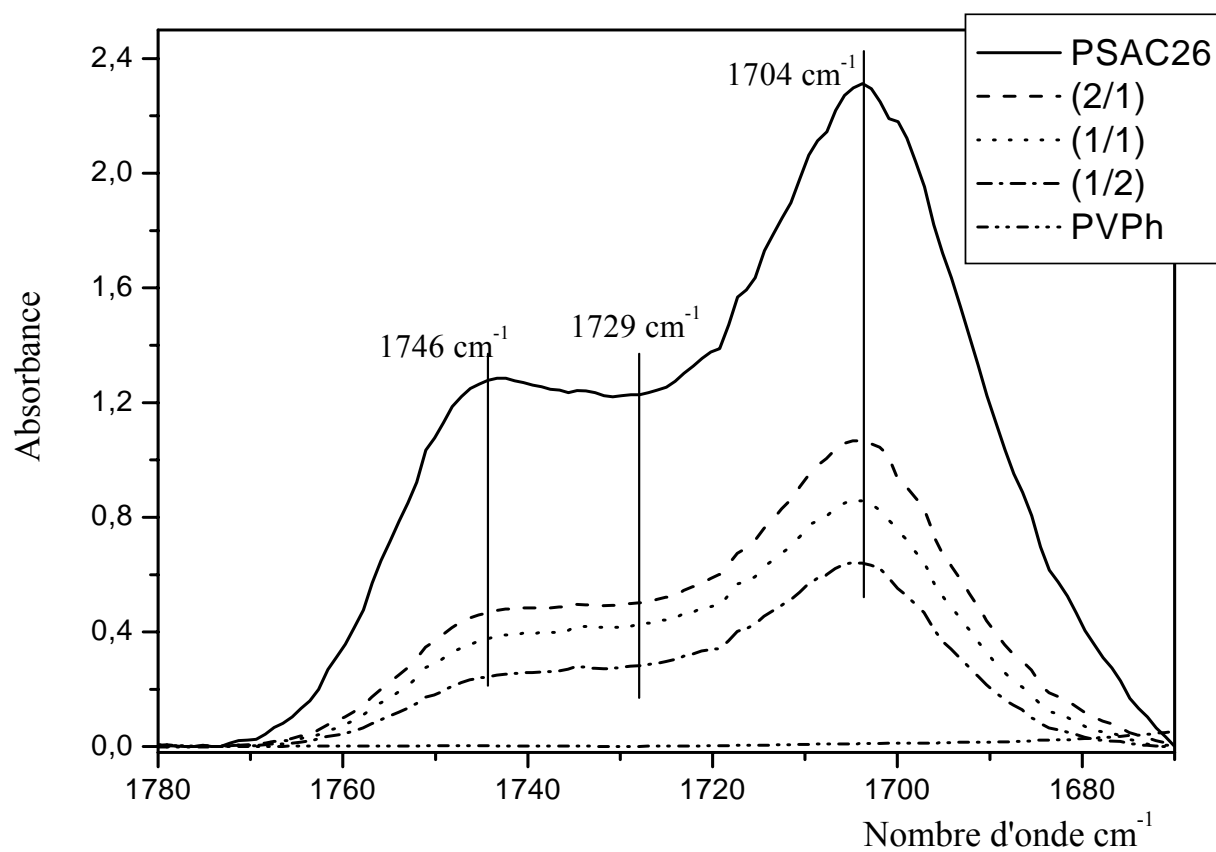


Figure 18 : Spectres FTIR des mélanges PSAC26/PVPh dans la région 1780-1670 cm⁻¹

III-2. Région des hydroxyles 3700-2400 cm⁻¹

Comme il est illustré sur les figures 19-21, la région relative aux hydroxyles présente un élargissement progressif de bandes et cela avec l'augmentation du taux de copolymère acide PSAC dans les mélanges. De plus, nous remarquons qu'au fur et à mesure que le pourcentage d'unités acide cinnamique augmente au sein des chaînes polymériques un léger épaulement apparaît autour de 3420 cm⁻¹, et devient de plus en plus visible dans les rapports où le pourcentage en PSAC est le plus élevé.

Un autre constat peut être fait pour la région de la bande satellite qui présente un déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés et cela avec l'augmentation de la proportion du PVPh dans les mélanges. De plus, cet épaulement est plus prononcé pour le système PSAC 17/PVPh, ce qui conforte les résultats préalablement obtenus dans la région des carbonyles. Ceci traduit la formation d'interactions entre les deux constituants du mélange, relativement plus faibles que celles des auto associations (carboxyle-carboxyle) et (hydroxyle-hydroxyle) pour les rapports (2/1,1/1). Par ailleurs ces déplacements sont plus prononcés pour le système PSAC 17/PVPh, ce qui est en total accord avec les constatations faites dans la région des carbonyles, qui s'est traduit par un maximum d'interactions.

Conclusion

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, nous a permis dans un premier temps, de caractériser les constituants purs et a révélé que :

- ✓ les acides du PSAC s'auto- associent fortement, via des liaisons hydrogène.
- ✓ des associations de type hydroxyle - hydroxyle se développent au sein du PVPh.

Dans un second temps, cette technique a permis de mettre en évidence la présence d'interactions au sein des mélanges binaires PSAC/PVPh, bien que les constituants purs soient tous deux donneurs de protons. De plus, ces interactions se sont révélées dépendantes de la composition pondérale du mélange et du taux d'unités acides.

La nature et l'intensité de ces interactions seront confirmées, dans le chapitre suivant, par une étude moyennant l'Analyse Enthalpique Différentielle.

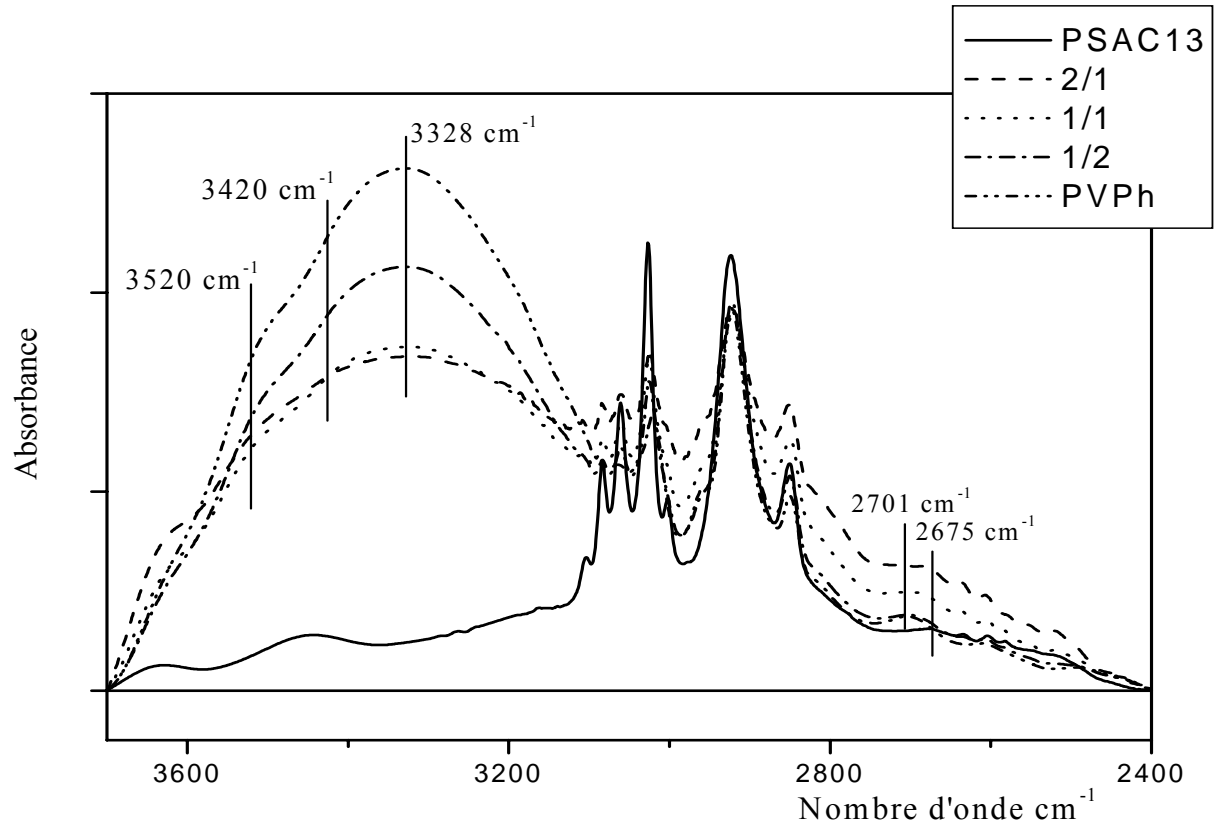


Figure 19 : Spectres FTIR des mélanges PSAC13/PVPh dans la région 3700-2400 cm^{-1}

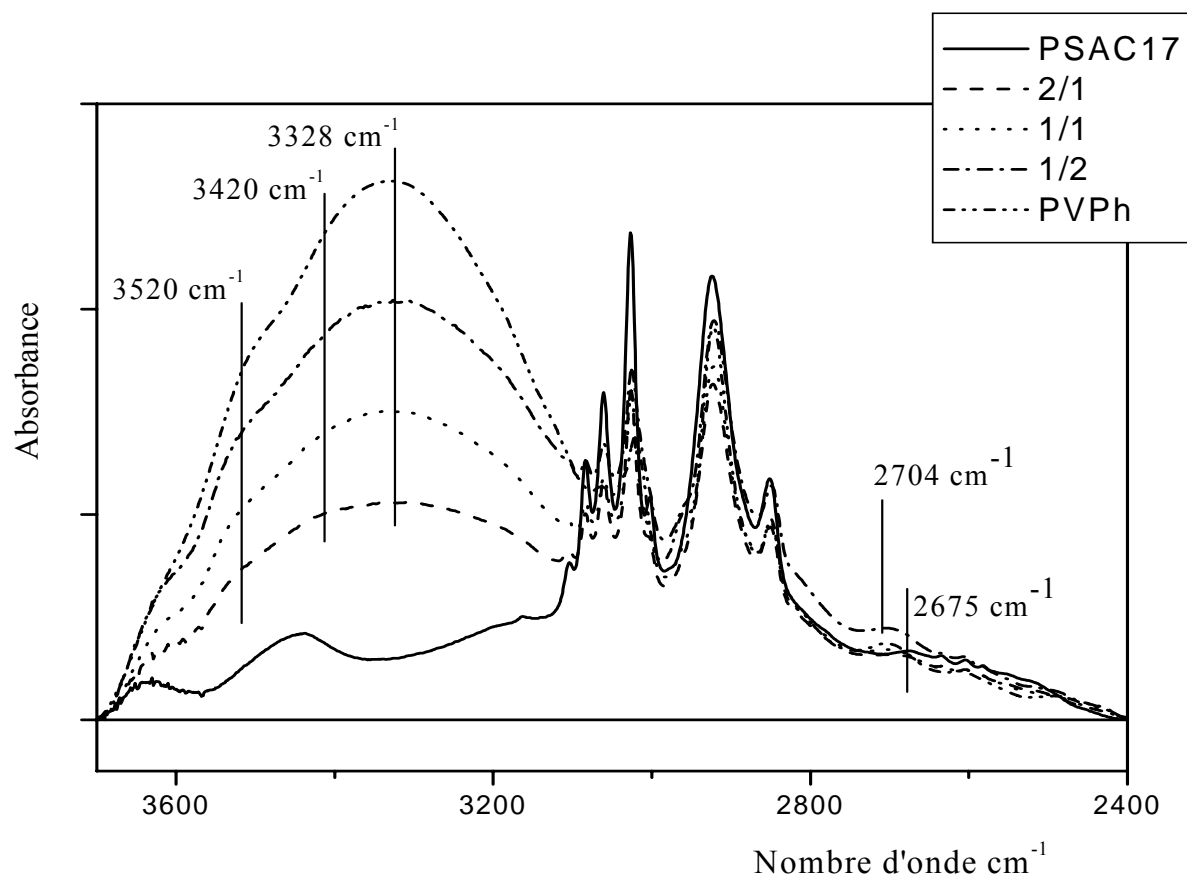


Figure 20 : Spectres FTIR des mélanges PSAC17/PVPh dans la région 3700-2400 cm^{-1}

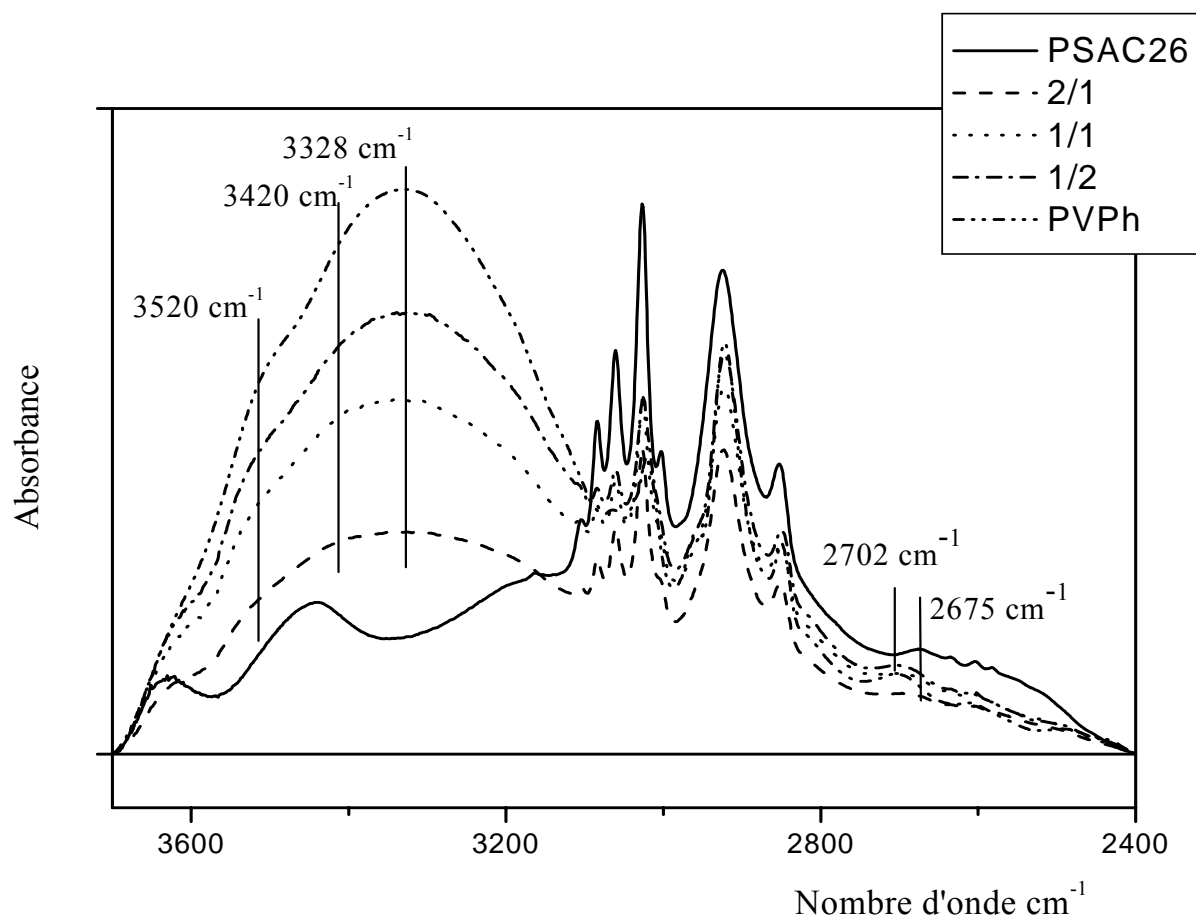


Figure 21 : Spectres FTIR des mélanges PSAC26/PVPh dans la région $3700\text{-}2400\text{cm}^{-1}$

ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Il a été rapporté dans la littérature, plusieurs travaux portant sur l'étude de la miscibilité des polymères par le biais de l'Analyse Enthalpique Différentielle. Citons entre autres les travaux portant sur les systèmes poly (méthacrylate d'éthyle- co - vinylpyridine) /PSAC et poly (méthacrylate d'éthyle - co – 2[N,N(diméthyle) éthyle méthacrylate]/PSAC, qui ont révélé la miscibilité de ces deux paires pour les différents rapports massiques élaborés ^[45,49].

D'autres travaux menés sur le poly(2,6-diméthyl-1,4 phénylene oxide)/ poly(styrène-co-acide méthacrylique)(PPO/SMA) et le poly(2,6-diméthyl-1,4 phénylene oxide)/poly(styrène-co-acide acrylique) (PPO/SAA) ont montré que l'augmentation du taux d'acide méthacrylique dans les copolymères SMA donnait lieu à deux températures de transition vitreuses, traduisant une miscibilité partielle du système. Le même constat a été fait pour le PPO/SAA pour des taux d'unités acides supérieurs à 20 % ^[50].

D'autres travaux réalisés par Nguyen et collaborateurs., pour le système poly (acide acrylique)/ poly (Para- styrène sulfonate de sodium), (PAA/PSSNa), ont montré l'établissement d'une seule température de transition vitreuse attribuée à la formation d'interactions de type liaisons hydrogène, dipôle - dipôle et dipôle – ion ^[51].

De récents travaux, réalisés sur le système poly (N- acryloyle -N-méthylpiperazine) (PAMP)/ PVPh, ont montré que la masse moléculaire influait sur la force des interactions. Ainsi, le passage du PAMP-L (bas poids moléculaire) vers le PAMP-H (Haut poids moléculaire) donne lieu à la formation de complexes, caractérisés par des températures de transition vitreuses supérieures à celles des paires miscibles PAMP-L/PVPh. Ceci est due à la différence du nombre de groupements fonctionnels disponibles dans le PAMP-L et le PAMP-H et au nombre d'interactions interpolymères ^[52].

Goh et collaborateurs, se sont penchés sur l'étude de la paire poly [2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate] PDMAEMA/ PVPh. Ils ont rapporté que ce système, est miscible dans tout le domaine des compositions, présentant des températures de transition vitreuses intermédiaires entre celles des constituants purs. De plus, un traitement de ce système à une température de 190°C (température

supérieure aux Tg des deux constituants purs) pendant 30mn donne lieu à une augmentation des températures de transition vitreuses Tg de tous les mélanges élaborés. Ceci est expliqué par une augmentation du nombre des liaisons hydrogène au sein des mélanges^[53].

Tous ces auteurs se sont basés sur des approches théoriques pour prédire la miscibilité des systèmes binaires élaborés, citons entre autres l'approche de Kwei^[54], Schneider^[55], Fox^[56], Gordon –Taylor^[57].

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de notre travail, à l'étude de deux systèmes PSAC 17/ PVPh et PSAC26/ PVPh par DSC, dans le but de confirmer les résultats obtenus par viscosimétrie et par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

En examinant les thermogrammes obtenus (figure 22 et 23), nous avons d'abord eu l'impression d'avoir une seule température de transition vitreuse pour les différents mélanges élaborés car la différence entre les Tg est faible. Cependant, le calcul des dérivées premières s'est révélé un outil de choix pour la détermination rigoureuse et fiable des Tg. En effet, la température de transition vitreuse correspond à un point d'inflexion sur le thermogramme dont la dérivée première donne lieu à un extremum en ce point précis.

Ainsi, après dérivation des thermogrammes, il apparaît deux transitions vitreuses pour les rapports (2/1,1/1) des deux systèmes préalablement cités. A titre d'exemple, les figures 24 et 25 illustrent les dérivées déterminées pour les deux cas possibles de transition.

Le tableau XVIII, regroupe les températures de transition vitreuses des constituants purs et des mélanges analysés.

Tableau XVIII : Les températures de transition vitreuses des différents systèmes.

Système	Tg (°C)	
PSAC 17	156.20	
PSAC 26	176.47	
PVPh	144.70	
PSAC 17/PVPh (2/1)	148.82	160.34
PSAC 17/PVPh (1/1)	148.49	157.54
PSAC 17/PVPh (1/2)	144.94	
PSAC 26/PVPh (2/1)	156.95	173.91
PSAC 26/PVPh (1/1)	154.73	168.32
PSAC 26/PVPh (1/2)	163.54	

Les systèmes PSAC26/PVPh et PSAC17/PVPh, présentent, pour le rapport 1/2 une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre les T_g des constituants purs. Ceci traduit la miscibilité totale de ces systèmes et corrobore les résultats obtenus par viscosimétrie pour le PSAC26/PVPh et par spectroscopie FTIR pour les deux systèmes.

Cependant, pour les rapports 1/1 et 2/1, le système PSAC26/PVPh présente deux températures de transition vitreuses différentes de celles des constituants purs et intermédiaires entre elles sont observées. Ceci suggère la miscibilité partielle de ces systèmes et indique la formation de deux phases, l'une riche en PSAC et l'autre riche en PVPh.

Pour le PSAC17/PVPh aux rapports 1/1 et 2/1, deux températures de transition vitreuse différentes de celles des constituants purs sont observées dont l'une est supérieure à celles des deux constituants purs. Ceci suggère la miscibilité partielle de ces systèmes et indique la formation de deux phases.

Pour les systèmes présentant une miscibilité partielle, Mendelson ^[58] et Tobolsky ^[59] proposent de modifier les approches de Fox et de Gordon – Taylor respectivement, pour calculer la composition des deux phases de T_g différents.

Nous avons alors mené une étude quantitative utilisant les approches théoriques modifiées de FOX et de GORDON TAYLOR, pour accéder aux compositions de ces phases.

Notons que les calculs des compositions des phases du système PSAC17/ PVPh , n'ont pu être effectués, à cause du fait que l'une des températures de transition vitreuse T_g est supérieure aux T_g des constituants purs.

I- Equation modifiée de FOX :

Rappelons que l'équation de FOX est exprimée comme suit :

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

Avec :

T_{g,m}, T_{g,1} et T_{g,2}: Températures de transition vitreuses du mélange, du polymère 1 pur et du polymère 2 pur respectivement.

Les modifications apportées par Mendelson donnent les équations suivantes :

$$W_{b1} = [(T_{gab1} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga})] (T_{ga} - T_{gab1}) \quad (2)$$

$$W_{a1} = (1 - W_{b1}) \quad (3)$$

Les indices a et b sont relatifs au PVPh et au PSAC26 respectivement.

Les indices 1 et 2 sont relatifs au deux phases vitreuses (1 pour la phase riche en PVPh et 2 pour la phase riche en PSAC 26)

W_{a1} et W_{a2} sont les fractions en poids du PVPh dans les phases 1 et 2 respectivement

W_{b1} et W_{b2} sont les fractions en poids du PSAC26 dans les phases 1 et 2 respectivement.

$$X_1 = (W_{a1} - W_{a2}) / (W_{a1} - W_{a2}) \quad (4)$$

$$X_2 = 1 - X_1 \quad (5)$$

W_{at} est la fraction en poids du PVPh dans le mélange polymérique

X_1 et X_2 sont les fractions en poids de polymère dans la phase 1 et 2 respectivement.

Le tableau XIX regroupe les températures de transition vitreuses du système PSAC26 / PVPh et la composition relative en PSAC26 et PVPh dans chacune des deux phases.

Les résultats obtenus révèlent que la phase riche en PVPh contient, approximativement, les mêmes proportions relatives en PSAC26 et en PVPh que le mélange de rapport 1/2 qui présentait une totale miscibilité.

Tableau XIX: Application du modèle théorique de **Fox** à l'étude du système PSAC26/PVPh.

Rapport	Phase 1(riche en PVPh)				Phase 2(riche en PSAC26)			
	Tg (°C)	X ₁	W _{1,PVPh}	W _{1,PSAC26}	Tg (°C)	X ₂	W _{2,PVPh}	W _{2,PSAC26}
0/1	144.70	1.000	1.000	0.000	-	-	-	-
1/1	154.73	0.741	0.692	0.308	168.32	0.259	0.296	0.704
2/1	156.95	0.093	0.625	0.375	173.91	0.907	0.141	0.859
1/0	-		-	-	176.47	1.000	0.000	1.000

II- Equation modifiée de GORDON TAYLOR :

Rappelons que l'équation de GORDON-TAYLOR est exprimée comme suit :

$$T_{g,m} = (W_1 \cdot T_{g,1} + K \cdot W_2 \cdot T_{g,2}) / (W_1 + K \cdot W_2) \quad (6)$$

Avec :

K : Constante dérivant de la différence entre les coefficients d'expansion thermique de l'état vitreux et de l'état liquide.

Les modifications apportées par Tobolsky donnent les équations suivantes :

$$W_{b1} = [(T_{gab1} - T_{ga}) / (T_{gb} - T_{ga})] \quad (7)$$

$$W_{a1} = (1 - W_{b1}) \quad (8)$$

$$X_1 = (W_{at} - W_{a2}) / (W_{a1} - W_{a2}) \quad (9)$$

$$X_2 = 1 - X_1 \quad (10)$$

Le tableau XX regroupe les températures de transition vitreuse du système PSAC26 / PVPh et la composition relative en PSAC26 et PVPh dans chacune des deux phases.

L'application de l'approche de Gordon Taylor nous mène au même constat que celui fait précédemment. C'est-à-dire que la phase riche en PVPh est composée, approximativement, dans les mêmes proportions relatives en PSAC26 et en PVPh que le rapport 1/2 qui présentait une miscibilité totale. Ceci conforte les résultats obtenus par Viscosimétrie et FTIR et indique que le maximum d'interactions entre les constituants du mélange s'opère autour du rapport 1/2.

Tableau XX: Application du modèle théorique de **GORDON TAYLOR** à l'étude du système PSAC26/PVPh.

Rapport	Phase 1 (riche en PVPh)				Phase 2 (riche en PSAC26)			
	Tg (°C)	X ₁	W _{1,PVPh}	W _{1,PSAC26}	Tg (°C)	X ₂	W _{2,PVPh}	W _{2,PSAC26}
0/1	144.70	1.000	1.000	0.000	-	-	-	-
1/1	154.73	0.786	0.614	0.386	168.32	0.214	0.081	0.919
2/1	156.95	0.179	0.684	0.316	173.91	0.821	0.256	0.744
1/0	-		-	-	176.47	1.000	0.000	1.000

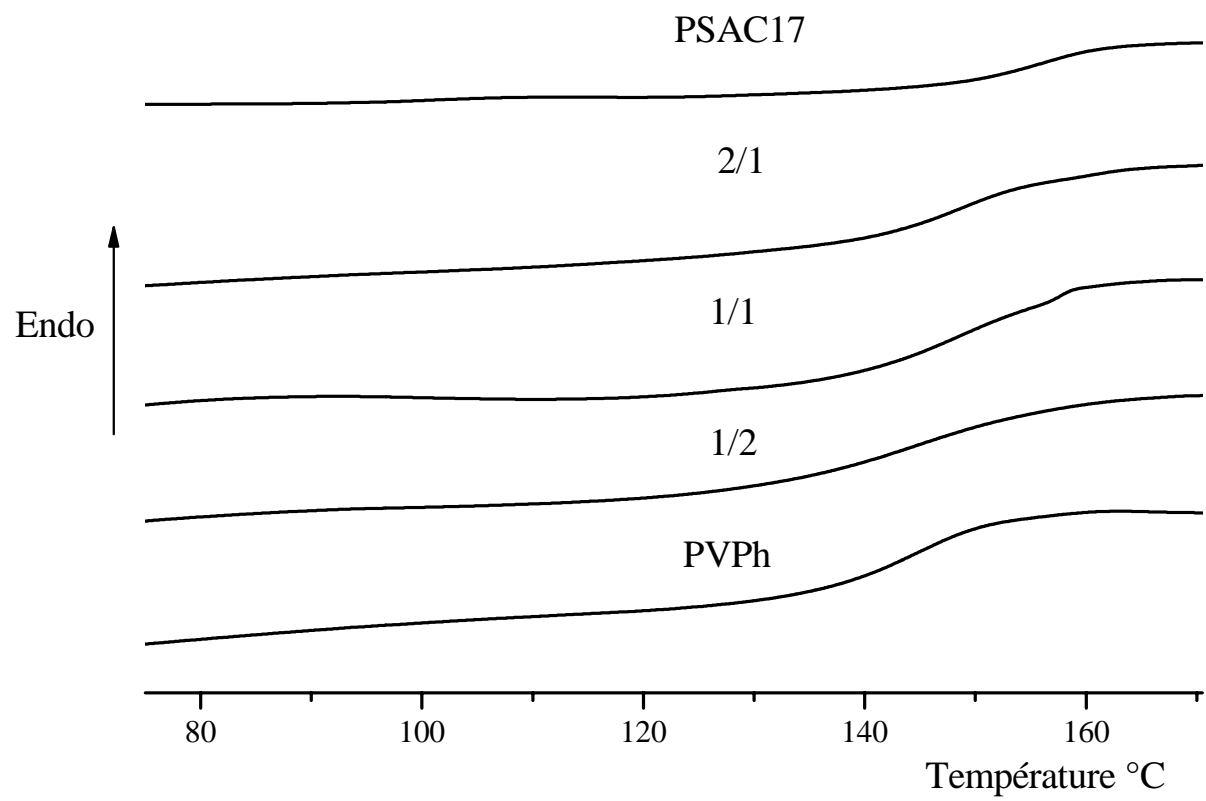


Figure 22 : Les tracés des thermogrammes du système binaire PSAC17/PVPh

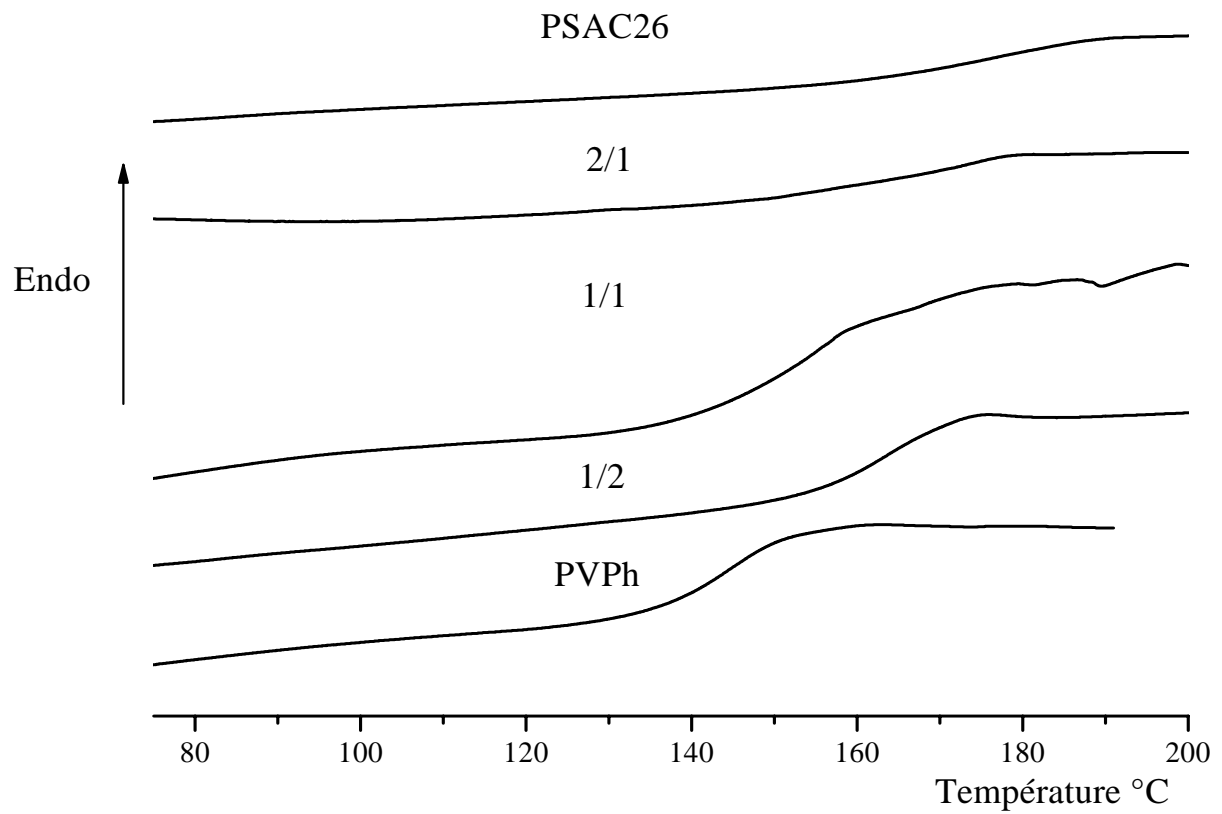


Figure 23 : Les tracés des thermogrammes du système binaire PSAC 26/PVPh

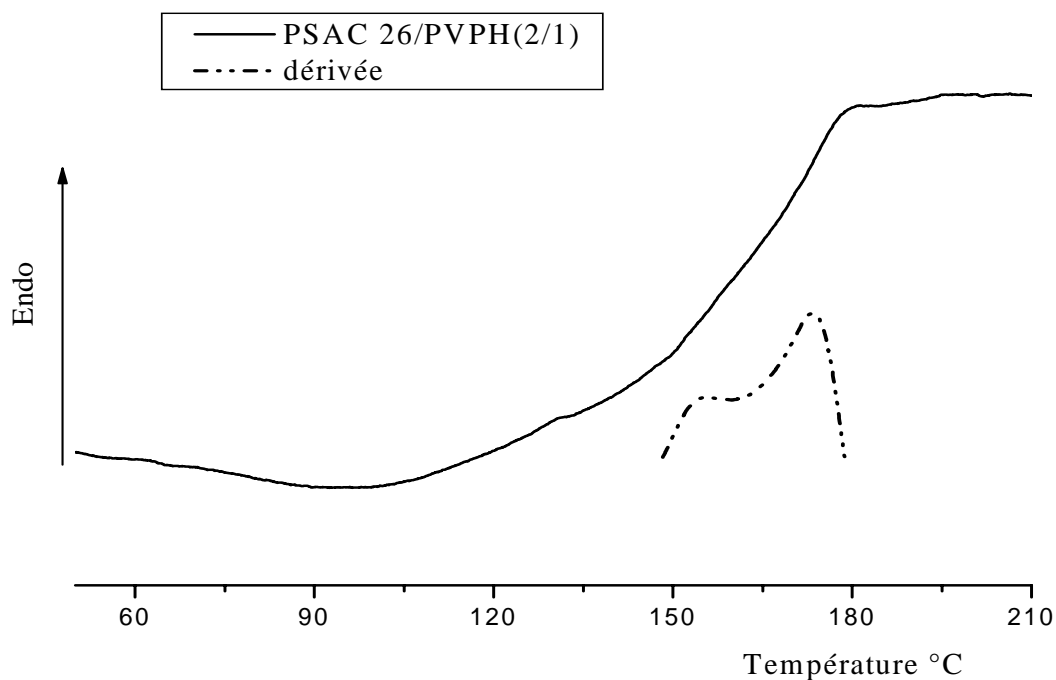


Figure 24 : Tracés du thermogramme et de la dérivée première du système binaire PSAC 26/PVPh pour le rapport 2/1.

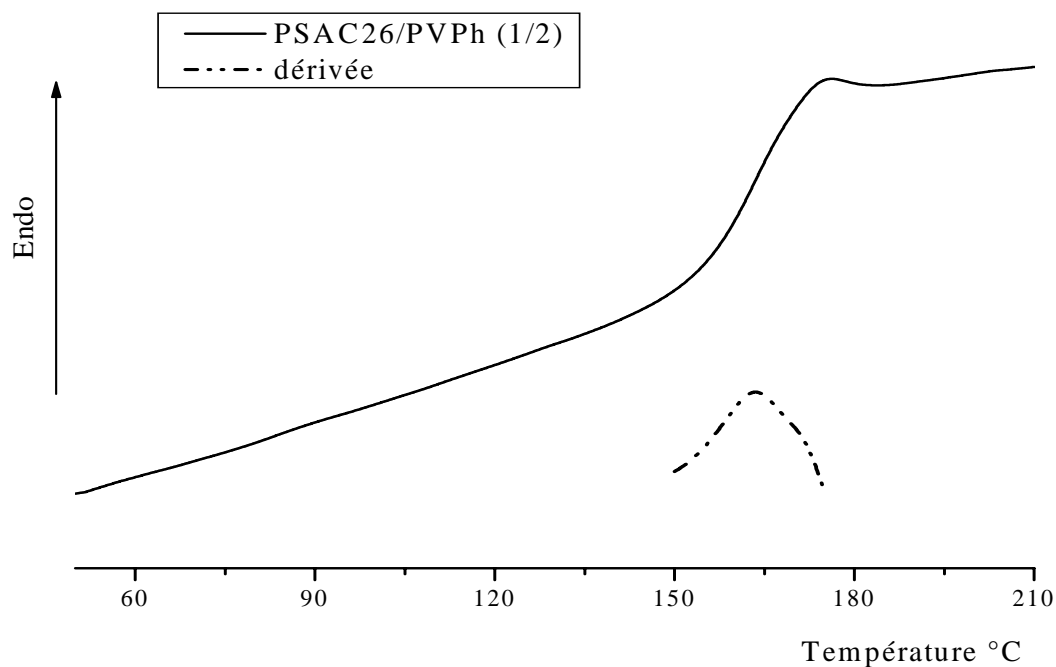


Figure 25 : Tracés du thermogramme et de la dérivée première du système binaire PSAC 26/PVPh pour le rapport 1/2.

CONCLUSION

Le notion de miscibilité permet d'imaginer la conception de nouveaux matériaux par une voie simple et peu coûteuse. Ces aspects pratiques et économiques nous ont encouragés à élaborer et à étudier le comportement d'un matériau constitué de deux polymères dotés d'un pouvoir donneur de protons, qui sont le poly (Styrène - co-acide cinnamique) et le poly (vinylphénol).

Les résultats obtenus par le biais des différentes techniques viscosimétrie, spectroscopie FTIR et DSC nous ont permis de conclure ce qui suit :

Par viscosimétrie :

☒ Les PSAC changent de comportement vis à vis du solvant au fur et à mesure que le taux d'unités acides augmente au sein des chaînes copolymériques (passage d'un état de bonne solvation à un état de solvation relativement médiocre).

☒ Le PVPh donne lieu à des groupements poly moléculaires et ceci est dû à deux faits complémentaires les auto-associations inter et intra chaînes entre les groupements hydroxyles et une solvation médiocre des chaînes polymériques induisant une contraction de ces dernières dans le dioxane.

☒ Les mélanges ternaires affichent par ailleurs, suite à l'application des différentes approches un comportement relativement non miscible pour la quasi totalité des systèmes dans les différents rapports élaborés.

☒ Les rapports 1/2 et 1/1 présentent une nature miscible ou à la limite de la miscibilité pour les systèmes dioxane/PSAC6/PVPh et dioxane/PSAC26/PVPh et cela pratiquement pour toutes les approches appliquées.

Par FTIR :

☒ Les spectres FTIR des systèmes binaires PSAC/PVPh rendent compte de la présence d'interactions entre les groupements hydroxyles et carboxyles qui s'intensifient au fur et à mesure que le taux de PVPh augmente dans les rapports massiques.

☒ L'augmentation d'unités acide cinnamique au sein des chaînes polymériques induit une régression de ces interactions (cas du PSAC26) à cause de la rigidité de la chaîne polymérique, d'une part, et de l'inaccessibilité des groupements carboxyles enfouis entre les groupements styréniques, d'autre part.

Par DSC :

■ L'Analyse Enthalpique Différentielle a révélé l'existence d'une miscibilité partielle traduite par deux températures de transition vitreuses pour les deux systèmes étudiés dans les rapports 2/1 et 1/1

■ Le rapport 1/2 des deux systèmes PSAC17/PVPh et PSAC26/PVPh présentant une miscibilité totale conforte les résultats obtenus par FTIR et viscosimétrie.

■ L'application des approches modifiées de FOX et GORDON-TAYLOR pour le système PSAC26/PVPh a révélé que, pour les rapports présentant une miscibilité partielle, la composition de la phase riche en PVPh est relativement semblable à celle du rapport 1/2 présentant une miscibilité totale, ceci confirme que le maximum d'interaction s'opère autour de ce rapport.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] X. Zhang, K. Takegoshi, K. Hikichi. *Polym. J.*, 23, 79 (1991).
- [2] X. Zhang, K. Takegoshi, K. Hikichi. *Polym. J.*, 23, 87 (1991).
- [3] X. D. Li, S. H. Goh, *J. Polym. Sci : Part B: Polym Phys.*, 41, 789 (2003)
- [4] H. Yang, P. Zhu, S. Wang, Y. Zeng, Q. Guo, *Eur. Polym. J.*, 34, 1303 (1998).
- [5] D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 439 (1994).
- [6] A. Dondos, C. Tsitsilianis, *Polymer. Int.*, 28, 151 (1992).
- [7] A. Dondos, D. Papanagopoulos, *Polymer.*, 36, 365 (1995).
- [8] K. Lewandowska, *Eur. Polym. J.*, 41, 55 (2005).
- [9] P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules.*, 33, 4278 (2000)
- [10] A. Gonzalez, L. Irusta, M. J. Fernandez-Berridi, M. Iriarte, J. J. Iruin, *Polymer.*, 45, 1477 (2004)
- [11] D. Li, J. Brisson, *Polymer.*, 39, 793 (1998).
- [12] D. Li, J. Brisson, *Polymer.*, 39, 801 (1998).
- [13] D. Li, J. Brisson, *Macromolecules.*, 29, 868 (1996).
- [14] N. Bouslah, F. Amrani, *Polym. Int.*, 50, 1384 (2001).
- [15] G. Das, A. N. Banerjee, B. C. Mitra, *Eur. Polym. J.*, 32, 179 (1996)
- [16] A. M. Rocco, R. P. Pereira, M. I. Felisberti, *Polymer.*, 42, 5199 (2001)
- [17] W. H. Jo, S. C. Lee, *Macromolecules.*, 23, 2261 (1990).
- [18] C. J. T. Landry, D. M. Teegarden, *Macromolecules.*, 24, 4310 (1991).
- [19] R. M. Füoss, *J. Polym. Sci.*, 3, 603 (1948).
- [20] W. R. Krigbaum, F. T. Wall, *J. Polym. Sci.*, 5, 505 (1950).
- [21] L. H. Cragg, C. C. Bigelow, *J. Polym. Sci.*, 16, 177 (1955).
- [22] E. H. Catsiff, W. A. Hewett, *J. App. Polym. Sci.*, 6, 30 (1962).
- [23] A. Dondos, H. Benoit, *Mackromol. Chem.*, 176, 3441 (1975).
- [24] K. K. Chee, *Eur. Polym. J.*, 26, 423 (1990).
- [25] Y. Pan, R. Cheng, F. Xue, W. Fu, *Eur. Polym. J.*, 38, 1703 (2002).
- [26] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 116 (1942).
- [27] E. O. Kraemer, *Ind. Eng Chem.*, 30, 1200 (1938).
- [28] E. Pierri, D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Colloid. Polym. Sci.*, 275, 709 (1997).

- [29] K. L. Gosa, V. Uricano, E. Pierri, D. Papanagopoulos, A. Dondos, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 621 (2000).
- [30] O. E. Öhrn, *J. Polym. Sci.*, 17, 137 (1955).
- [31] O. E. Öhrn, *Makromol. Chem.*, 25, 107 (1957).
- [32] S. Gundiah, S. L. Kapur., *Makromol. Chem.*, 42, 127 (1969).
- [33] Y. Pan, W. Fu, F. Xue, Y. Luo, J. Gu, R. Cheng, *Eur. Polym. J.*, 38, 359 (2002).
- [34] J. Cai, S. Bo, R. Cheng, *Colloid. Polym. Sci.*, 282, 182 (2003).
- [35] R. Fedors, *Polymer*, 20, 225 (1979).
- [36] P.Zhu, *Eur. Polym. J.*, 33, 411 (1997).
- [37] R. Garcia, O. Melad, C. M. Gomez, J. E. Figueruelo, A. Compos, *Eur. Polym. J.*, 35, 47 (1999).
- [38] M. Opalicki, H. J. Mencer, *Eur. Polym. J.*, 28, 5 (1992).
- [39] W.Philipoff, *J. Polym. Sci.*, 70, 827 (1937).
- [40] M. Coleman, J. F. Graf, P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Lancaster, Pa.1991.
- [41] L. Zhang, S. H. Goh, S. Y. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 383 (1999).
- [42] R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 5th Ed. Willey. Inc. 1991.
- [43] W. H. Jo, C. A. Cruz, D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 27,1057 (1989).
- [44] N. Bouslah, Thèse de Magister, USTHB, 1997.
- [45] N. Bouslah, N. Haddadine, D. Bendiabdallah, F. Amrani, *Polym. bull.*, 42, 701 (1999).
- [46] N. Cherifi, Thèse de Magister, USTHB, 2002
- [47] E. J. Moskala, D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer.*, 26, 228 (1985).
- [48] M. M. Coleman, G. J. Pehlert, P. C. Painter, *Macromolecules.*, 29, 6820 (1996).
- [49] N.Bouslah, R. Hammachine, F.Amrani, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 678 (1999).
- [50] Z.Benabdelghani, R. Belkhiri, S. Djadoun, *Polym. Bull.*, 35,329(1995).
- [51] C. Ould M'Barek, Q.T.Nguyen, M. Metayer,J.M. Saiter, M. R. Garda., *Polymer*, 45,4181(2004).
- [52] Y.Liu, S.H.Goh, S.Y. Lee, *Macromolecules*, 32,1967(1999)

- [53] X-D. Huang, S.H.Goh, S.Y.Lee, Z.D.Zhao, M.W.Wong, C.H.A.Huan, *Macromolecules*, 32,4327(1999).
- [54] T.K.Kwei, *J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed*, 22,307(1984).
- [55] M. J. Breckner, H. A. Schneider, H. J. Cantow, *Makrmol. Chem.* 189, 2085(1988).
- [56] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc*, 1, 123(1956)
- [57] M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chem*, 2, 495(1952)
- [58] R. A. Mendelson, *J. Polym. Sci. Phys. Edn.*, 23, 1975(1985).
- [59] A. V. Tobolsky. *Structure and Properties of Polymers*, p.85. John Willey, New York(1960).