

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des sciences**

Département de chimie

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Option : Chimie physique des polymères

ETUDE DES SYSTEMES POLYMERES POLY (CHLORURE DE  
VINYLE)/POLY (METHACRYLATE DE METHYLE) ET POLY  
(CHLORURE DE VINYLE)/ POLY (METHACRYLATE DE METHYLE-  
CO- 4 –VINYL PYRIDINE)

Par

**M<sup>me</sup> MOUCI FETHIA Née BENMERAD**

Devant le jury composé de :

Mr. D. E. HADJ-BOUSSAAD	Professeur, USDB	Président
Mr. Y. BADJAH-HADJ-AHMED	Professeur, USTHB	Examineur
Mr. S. MOULAY	Professeur, USDB	Examineur
Mr. S. DJADOUN	Professeur, USTHB	Rapporteur

Blida, Mercredi 04 mai 2005

## RESUME

Le but visé par ce travail était l'amélioration de certaines propriétés d'un matériau polymère le PVC par copolymérisation.

Le mélange PVC/PMMA est partiellement miscible, et afin d'améliorer la miscibilité de ce mélange, le PMMA a été modifié par introduction de groupements pyridiniques susceptibles de développer des interactions spécifiques de type liaison hydrogène.

Les différents copolymères constitués de méthacrylate de méthyle-*co*-4-vinyl pyridine ont été synthétisés par voie radicalaire et caractérisés par plusieurs techniques.

La miscibilité ou éventuellement la non miscibilité de ces copolymères avec le PVC a été mise en évidence à partir des tests de miscibilité, par viscosimétrie en appliquant différentes approches, par analyse enthalpique différentielle ( DSC ) ainsi que par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

## ABSTRACT

The aim of this work was to improve some properties of a polymer material PVC, by copolymerisation.

The PVC/PMMA blend is partially miscible. In order to improve the miscibility of this blend, the PMMA was modified by the introduction of pyridine groups which can develop specific interactions hydrogen bond type.

The different copolymers constituted of methyl methacrylate-*co*-4-vinylpyridine were synthesized by radical way and characterised with different techniques.

Of these copolymers with the PVC was brought to the fore from miscibility tests, by viscosity measurements using different approaches, by differential enthalpic analysis (DSC) and by infra-red spectroscopy (FTIR).

## ملخص

## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord, notre vénéré Allah, Le Tout Puissant,  
à qui nous devons le tout.

Ce travail a été effectué au laboratoire de « Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaires », au département de chimie, Faculté des sciences, université de Blida, sous la direction scientifique de Mr Saïd Djadoun, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (USTHB), laboratoire des Matériaux Polymères. Je tiens à le remercier pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience et d'efficacité, pour ses conseils précieux qui m'ont très bien orientée.

L'expression de ma gratitude s'adresse à Monsieur le Professeur Hadj-Boussaad Djamel-Eddine de m'avoir honoré en acceptant de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi et tout particulièrement, à Monsieur le Professeur Saâd Moulay ainsi qu'à Monsieur Badjah-Hadj-Ahmed-Yacine Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma profonde reconnaissance va à Monsieur le Professeur Saâd Moulay qui m'a été d'un grand secours. Je tiens à le remercier aussi pour sa gentillesse et sa modestie.

Je tiens à remercier également Mr. T. Aouak pour les énormes efforts qu'il a fait pour nous aider à réaliser ce travail.

Je remercie vivement Mr R.Bellal, Directeur du laboratoire « Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaires », pour tous ses encouragements et son aide précieuse.

Je ne remercierai jamais assez mes chers parents qui m'ont toujours éclairée le chemin, je remercie mes frères, mon cher époux S.Mouci et tous les membres de ma belle famille, qui étaient toujours à mes cotés, et tant aidé et soutenu. Qu'ils trouvent ici l'assurance de ma vive gratitude.

Que mes cousines, tantes et amies Fatima, Naima, Zakia, Zola, Fatiha, Assia, Hassiba croient en ma sincère reconnaissance, pour leur soutien et encouragement.

Mes remerciements vont aussi à ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	13
RAPPELS THEORIQUES	16
1.1 Equation de la variation d'enthalpie libre de mélange	16
1.2 Equation du paramètre d'interaction	18
1.3 Caractéristiques de la liaison hydrogène	19
1.4 Généralités et propriétés des polymères	19
1.5 Généralités et propriétés sur les polymères utilisés	21
PARTIE EXPERIMENTALE	23
2.1 Synthèse de polymères	23
2.2 Caractérisations	26
ETUDE VISCOMETRIQUE DES MELANGES POLYMERIQUES	37
3.1 Etude du système Polymère/ Solvant	37
3.2 Etude des mélanges ternaires Solvant/ Polymère 2/ Polymère 3	42
3.3 Conclusion.	54
ETUDE DE LA MISCIBILITE DES MELANGES DE POLYMERES PAR DSC	55
4.1 Etude du système PVC/ PMMA	56
4.2 Etude du système PVC/ MMA4VP-15	59
4.3 Quantification des interactions	63

CARACTERISATION DE LA MISCIBILITE DES MELANGES DE POLYMERES PAR FTIR	69
5.1 Caractérisation du système PVC/ PMMA	70
5.2 Etude des mélanges PVC/ MMA4VP-15	77
CONCLUSION GENERALE	89
REFERENCES	91



## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Courbe d'étalonnage du poly (4-vinylpyridine) à 257 nm dans le chloroforme spectroscopique	27
Figure 2.2	Spectres d'absorption UV des copolymères MMA4VPX de concentration 0.4g/l dans le chloroforme spectroscopique	28
Figure 3.1	Tracés viscosimétriques du PVC et MMA4VP-15 dans le THF , à 25°C, par application de Huggins (a) : PVC, (b) : MMA4VP-15	39
Figure 3.2	Tracés viscosimétriques du PVC et MMA4VP-15 dans le THF , à 25°C, par application de Kraemer (a) : PVC, (b) : MMA4VP-15	40
Figure 3.3	Tracés viscosimétriques du PVC/MMA4VP-15 à différents rapports, à 25°C, dans le THF	45
Figure 3.4	Variation du paramètre $\Delta b_{23}$ calculé par l'approche de Krigbaum-Wall en fonction de la fraction en poids du MMA4VP-15 dans le mélange PVC/MMA4VP-15	47
Figure 3.5	Variation du paramètre $\Delta B$ calculé par l'approche de K.K.Chee en fonction de la fraction en poids du MMA4VP-15	50
Figure 3.6	Variation des viscosités intrinsèques expérimentales par rapport aux valeurs théoriques	53
Figure 4.1	Diagramme d'état des polymères	57
Figure 4.2	Thermogrammes de DSC du mélange PVC/PMMA à différentes Compositions	58
Figure 4.3	Thermogrammes de DSC du mélange PVC/MMA4VP-15 à différentes compositions	60
Figure 4.4	Variation de la température de transition vitreuse	

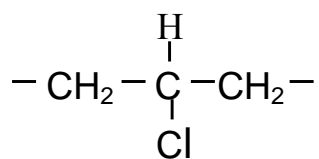
en fonction de la fraction en poids en copolymère MMA4VP-15 du mélange PVC/MMA4VP-15 dans le THF avec $q = 45.59$	62
Figure 4.5 Variation de $(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) \cdot W_{3C}$ en fonction de la fraction en poids corrigée $W_{3c}$ du MMA4VP-15 du system PVC/MMA4VP-15	68
Figure 5.1 La liaison hydrogène entre le PVC et le PMMA	70
Figure 5.2 Spectre FTIR du PVC	71
Figure 5.3 Spectre FTIR du PMMA	72
Figure 5.4 Spectres normalisés du mélange PVC/PMMA à différents rapports, dans la région $1765-1690 \text{ cm}^{-1}$	75
Figure 5.5 Spectres normalisés du mélange PVC/PMMA à différents rapports, dans la région $1765-1690 \text{ cm}^{-1}$	76
Figure 5.6 Spectre FTIR du copolymère MMA4VP-15	78
Figure 5.7 Spectres normalisés du mélange PVC/MMA4VP-15 à différents rapports, dans la région $1765-1690 \text{ cm}^{-1}$	80
Figure 5.8 Spectres normalisés du mélange PVC/PMMA à différents rapports, dans la région $1620-1575 \text{ cm}^{-1}$ .	84
Figure 5.9 Lissage du spectre FTIR du mélange PVC/MMA4VP-15 de rapport 50/50 dans la région $1620-1575 \text{ cm}^{-1}$ .	85
Figure 5.10 Lissage du spectre FTIR du mélange PVC/MMA4VP-15 de rapport 70/30 dans la région $1620-1575 \text{ cm}^{-1}$	86
Tableau 2.1 Conditions de synthèses du PMMA et de ses copolymères de type MMA4VP	25
Tableau 2.2 Composition en moles (%) en groupements fonctionnels MMA et 4VP existant au sein des copolymères synthétisés.	29
Tableau 2.3 Tests de miscibilité du système binaire PVC/PMMA à différents rapports, dans le THF à $25^\circ\text{C}$	30
Tableau 2.4 Tests qualitatifs de solubilité des copolymères synthétisés dans le THF à $25^\circ\text{C}$	31

	11
Tableau 2.5 Tests qualitatifs de miscibilité et de complexation du système PVC/PMMA4VP à différents rapports, dans le THF à 25°C	32
Tableau 2.6 Les valeurs des constantes K et a du PVC dans le THF à 25°C	35
Tableau 3.1 Caractéristiques viscosimétriques du PVC, MMA4VP-15 utilisant les approches de Huggins et de Kraemer	41
Tableau 3.2 Valeurs des constantes de Huggins et de Kraemer, et leurs sommes, pour les systèmes PVC, MMA4VP-15 dans le THF	42
Tableau 3.3 Caractéristiques viscosimétriques du système PVC/MMA4VP-15 à différentes compositions dans le THF à 25°C	48
Tableau 3.4 Paramètres d'interaction viscosimétriques obtenus par application de l'approche de Krigbaum-Wall à 25°C, dans le THF	48
Tableau 3.5 Résultats obtenus par application de l'approche de K.K.Chee à 25°C, dans le THF	49
Tableau 3.6 Résultats obtenus par application de l'approche de Compos à 25°C, Dans le THF	51
Tableau 3.7 Viscosités intrinsèques expérimentales et théoriques ainsi que leur différences	52
Tableau 4.1 Tg des systèmes PVC, PMMA, et de leurs mélanges préparés dans le THF	57
Tableau 4.2 Température de transition vitreuse des systèmes PVC, MMA4VP-15 et PVC/MMA4VP-15 à différents rapports dans le THF	61
Tableau 4.3 Valeurs des Tg <sub>M</sub> expérimentales, théoriques du système PVC/MMA4VP-15 à différents rapports	64
Tableau 4.4 Valeurs de $(Tg_m - Tg_2) / (Tg_3 - Tg_2) \cdot W_{3C}$ pour le système PVC/MMA4VP-15	66
Tableau 5.1 Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC	73
Tableau 5.2 Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PMMA	74
Tableau 5.3 Bandes caractéristiques du motif 4VP en infra-rouge	77

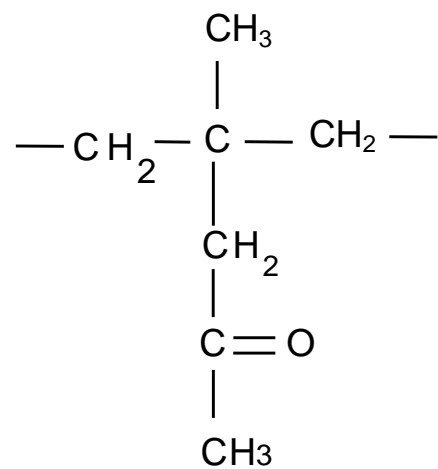
Tableau 5.4 Résultats de la déconvolution du système PVC/MMA4VP-15 dans la région 1765-1690 $\text{cm}^{-1}$	82
Tableau 5.5 Résultats de la déconvolution du système PVC/MMA4VP-15 dans la région 1620-1575 $\text{cm}^{-1}$	87

**NOTA**

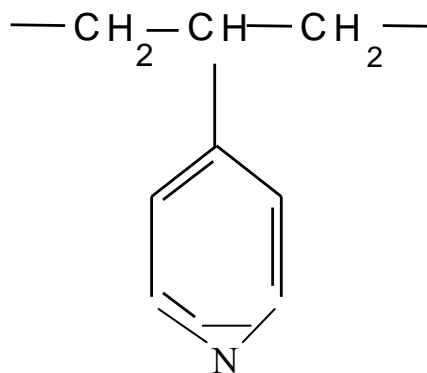
PVC poly (chlorure  
de vinyle)



PMMA poly (méthacrylate  
de méthyle)



P4VP poly (4vinyl-  
pyridine)



## INTRODUCTION

Durant ces dernières années, une attention particulière a été consacrée à la miscibilité des mélanges polymère-polymère, qui constituent une grande classe de matériaux devenus indispensables à cause de leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques ...etc. Ces propriétés sont intimement liées à la composition du mélange et aux caractéristiques de chaque constituant du mélange polymérique.

Bien que la synthèse chimique soit une méthode pour développer de nouveaux matériaux polymères, le mélange physique de deux ou plusieurs polymères peut donner une grande pertinence dans ce domaine [1], dans l'espoir d'obtenir une synergie des propriétés de chacun des deux polymères mis en œuvre.

Il est bien connu que, dû à des considérations thermodynamiques, un système binaire de polymères serait miscible si la variation de son énergie libre est négative ( $\Delta G_M < 0$ ). Dans le cas des hauts polymères, la variation d'entropie de mélange est faible [2-4] et la miscibilité est alors régie par le signe de  $\Delta H_M$ .

L'existence de différents types d'interactions spécifiques serait à l'origine d'une variation d'enthalpie de mélange favorable ( $\Delta H_M < 0$ ). Ces dernières sont subdivisées en interactions acide-base [5, 6], transfert de charge [7-9] et interactions de type liaison hydrogène [10-13].

Toutefois, il existe plusieurs méthodes pour promouvoir la miscibilité « polymère-polymère ». L'introduction, en faible proportion, de groupements spécifiques complémentaires aux seins des chaînes des deux polymères, par copolymérisation [12, 14-16] constitue une méthode pratique et rentable. Ainsi se

développent des interactions spécifiques entre les chaînes donnant place à une enthalpie de mélange négative.

Une autre méthode a été mise au point. Elle consiste à rendre miscibles des paires de polymères initialement non miscibles en introduisant un troisième polymère appelé « agent de compatibilisation » [10, 17-20].

Durant ces dernières décennies, la miscibilité de mélanges de polymères a été étudiée par plusieurs techniques notamment, la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) [21-24], la viscosimétrie [25, 26], l'analyse enthalpique différentielle (DSC) [27-29], la RMN [30]...etc.

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) est l'un des polymères les plus en vogue, ses applications sont diverses. En mécanique, on utilise un PVC de différents grades : du poly (chlorure de vinyle) rigide, à un poly (chlorure de vinyle) flexible, passant par des grades de souplesse intermédiaire.

Il est rapporté dans la littérature que le PVC est non miscible avec plusieurs polymères [31, 32].

De nombreuses études ont porté sur les mélanges du polychlorure de vinyle avec des poly (méthacrylates) et poly (acrylates) [33-38]. Les résultats obtenus ont montré une performance dans différents domaines car la rigidité, le broyage ainsi que l'extrusion du PVC sont particulièrement améliorés. D'autre part des études ont été effectuées sur les mélanges PVC/copolymères [33-35].

Une étude a été menée [39], au sein du laboratoire des matériaux polymères à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (USTHB), concernant le mélange miscible PVC/PBMA (PBMA :poly(n-butylméthacrylate)). En effet, l'insertion de 10 ou 26 % en moles de groupements 4VP (4-vinylpyridine) au sein du PBMA permet de remplacer les groupements ester du BMA par la

pyridine qui développe des interactions acide-base avec le PVC et de favoriser la miscibilité interpolymères.

Le mélange PVC/PMMA devient non miscible à partir de 70% en poids en PMMA dans le mélange. Dans le cadre de ce travail, une étude est menée dans le but d'améliorer la miscibilité de ce mélange par introduction de groupements pyridine au sein des chaînes du PMMA.

A cet effet, différents copolymères de type méthacrylate de méthyle-*co*-4-vinylpyridine ont été synthétisés par voie radicalaire et caractérisés par différentes techniques.

Différents mélanges de ces copolymères avec le PVC ont été formulés et étudiés par viscosimétrie, analyse enthalpique différentielle (DSC) et par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).



## CHAPITRE 1

### PARTIE THEORIQUE

Un mélange de polymères est un mélange physique de deux ou plusieurs homopolymères. Sa stabilité est le résultat de la bonne miscibilité entre ses constituants.

#### 1.1 Equation de l'enthalpie libre du mélange

Le mélange est considéré comme miscible lorsque le mélange de ses constituants forme un corps homogène aussi bien du point de vue morphologique qu'à travers ses propriétés [40]. Ce phénomène est généralement discuté à l'aide de la relation suivante:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

$\Delta G_M$  : Variation d'enthalpie libre du mélange.

$\Delta H_M$  : Variation d'enthalpie du mélange.

$\Delta S_M$  : Variation d'entropie configurationnelle du mélange.

T: température absolue.

Selon la théorie classique de Flory-Huggins, l'équation de la variation l'enthalpie libre du mélange de deux polymères s'écrit comme suit [3]:

$$\Delta G_m = RT [\Phi_A/X_A \text{Ln}\Phi_A + \Phi_B/X_B \text{Ln}\Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B]. \quad (2)$$

L'approche de Colman [41], basée sur la supposition que l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est liée aux faibles interactions « physiques » et/ou aux fortes interactions « chimiques », est analogue à celle proposée par Flory-Huggins, à l'exception d'un dernier terme reflétant la force d'interactions spécifiques susceptibles de se développer au sein des mélanges étudiés, comme le montre l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \Phi_A/X_A \ln\Phi_A + \Phi_B/X_B \ln\Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad (3)$$

The diagram shows the equation (3) with three terms in boxes. Arrows point from each box to a descriptive text box below:

- From the first term box: **-Entropie combinatoire favorable, mais de très faible contribution pour les mélanges de polymères à hauts poids moléculaires.**
- From the second term box: **-Forces physiques non favorables; contribution positive.**
- From the third term box: **-Forces chimiques favorables contribution négative.**

R : constante des gaz parfaits.

$\Phi_A, \Phi_B$  : fractions volumiques des polymères A et B respectivement dans le mélange.

$X_A, X_B$  : degrés de polymérisation des polymères A et B respectivement.

$\chi_{AB}$  : Paramètre d'interaction polymère A-polymère B.

Le produit  $\chi_{AB} \Phi_A \Phi_B$  représente la contribution des forces dispersives de Van der Waals. Il est positif et peut être estimé par plusieurs méthodes [42,43].

## 1.2 Equation du paramètre d'interaction

Généralement un mélange de polymères nécessite des interactions spécifiques d'intensité suffisante entre les constituants afin d'atteindre la miscibilité [44,45].

Pour estimer ces interactions, Hildebrand [46] a proposé une équation reliant le paramètre d'interaction des deux polymères à leurs paramètres de solubilité :

$$\chi_{AB} = V_r / RT (\delta_A - \delta_B)^2. \quad (4)$$

Où :

$\chi_{AB}$  : Paramètre d'interaction polymère A-polymère B.

$V_r$  : volume de référence.

$\delta_A, \delta_B$  : paramètres de solubilité des polymères A et B, respectivement.

D'autre part il est possible de calculer le paramètre d'interaction en utilisant le paramètre  $\Lambda$ , qui désigne la densité d'interaction polymère-polymère et dépend de la température et de la composition du mélange [47].

Le paramètre  $\Lambda$  est lié au paramètre d'interaction par l'équation suivante :

$$\chi_{AB} = \Lambda V_r / RT \quad (5)$$

Avec :

$V_r$  : volume des segments.

Dans le cas d'une solution solvant-polymère,  $V_r$  est égal au volume des molécules du solvant, mais dans celui de mélange polymère-polymère,  $V_r$  est égal au volume d'une unité de monomère.

### 1.3 Caractéristiques de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est le résultat des interactions entre un atome déficitaire en électrons et un atome riche en électrons. Elle a un caractère directionnel qui dépend de la disposition spatiale des groupements impliqués dans les deux polymères, et de la présence ou l'absence du gêne stérique. Cette liaison a une faible énergie de l'ordre de 13-15 kJ / mole [48,49].

La liaison hydrogène joue un rôle très important dans la miscibilité des mélanges polymère car, elle constitue le premier facteur responsable de la miscibilité.

A titre d'exemple illustrant l'efficacité de la liaison hydrogène dans la miscibilité d'un système polymérique, on cite la non-miscibilité du poly (styrène) avec d'autres polymères à cause de l'absence de la liaison hydrogène, alors que dans le cas du poly[styrène -*co*-p-(hexafluoro-2-hydroxyisopropyle)] le mélange devient miscible [50,51] .

Ceci est dû au fait que les atomes du fluor sont très électronégatifs et attirent les électrons des atomes avoisinants, cela rend l'hydrogène du groupement alcool très déficitaire en électron, donc l'hydrogène va former des liaisons hydrogène très fortes.

### 1.4 Généralités et propriétés des polymères

Les polymères sont classées en deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

#### 1.4.1 Thermoplastiques

Ce sont des polymères possédant une température de transition vitreuse et comportent deux phases : Les amorphes, sans ordre moléculaire, et les cristallins. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle.

➤ Les amorphes

N'ont pas d'ordre apparent et pas de température de fusion précise mais présentent une phase de ramollissement. Ils sont caractérisés par une tenue au choc, une tenue dimensionnelle et une résistance au fluage. Les Poly (styrène), ABS :Acrylonitrile-butadiene-styrène, PMMA, PC :poly(carbonate), PSU :poly(sulfone), PVC...sont amorphes.

➤ Les cristallins

Ont une structure ordonnée dans une matrice amorphe. Le taux de cristallinité donne l'importance de la structure cristalline dans l'ensemble de la matière. Ce taux dépend de la matière et de refroidissement lors du moulage .Ils ont une bonne tenue à la fatigue et un faible coefficient de frottement.

On peut noter, parmi les cristallins les : PE : poly(éthylène), PET : poly(ethylterephthalate), POM : poly(oxyméthylène), PTFE : poly(tetrafluoroéthylène),...

Des alliages de thermoplastiques sont développés par des sociétés : ABS/PC, Acétal/élastomère, polyamide/élastomère, PBT/PET, ABS/PC...

#### 1.4.2 Les thermodurcissables

Ils ont leurs macromolécules orientées dans l'espace dans les trois directions, sont plus rigides que les thermoplastiques, résistent mieux au fluage et se prêtent au moulage de grandes pièces avec des fibres courtes, longues ou tissées.

Les principales familles sont les polyesters, les phénoliques, les époxydes, les aminoplastes.

#### 1.4.3 Caractéristiques des polymères

Il existe des polymères de grande diffusion par exemple: PVC, PMMA, Polyuréthane, résines thermodurcissables, polystyrène et polyoléfines..., et les polymères ayant des propriétés spécifiques destinés à certains usages (Polyamides,

PC, Polyacétate, Polyimides, alliages de polymères et polymères renforcés de fibres...).

Les caractéristiques des polymères découlent de leur structure chimique et notamment de l'existence de chaînes réticulées.

Certaines familles de polymères présentent à la fois les caractéristiques des thermodurcissables et des thermoplastiques, comme les polyuréthanes ou les polyimides.

Les caractéristiques des polymères se dégradent quand la température s'élève. Il existe une ou plusieurs températures de transition de phase qui correspondent à des changements d'arrangement moléculaire : les caractéristiques sont alors sensiblement modifiées.

Certains polymères vieillissent sous l'effet des UV par rupture des liaisons C=O, C=C, C-H, O-H, en milieu aqueux, en atmosphère avec O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> par attaque lente ou interaction avec des solvants organiques, chlorés ou oxygénés.

### 1.5 Généralités et propriétés sur les polymères utilisés

Le polychlorure de vinyle est un plastique connu en industrie, du fait de sa résistance à l'eau. Il est utilisé dans la plomberie, dans les revêtements vinyle dans les maisons.

Le PVC est sensible à l'action de la chaleur à partir d'une certaine température, cette action peut conduire à un dégagement du gaz chlorhydrique (HCl), puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre qui devient brunâtre.

Le PVC est un polymère amorphe, soluble dans plusieurs solvants comme :

- \*/ le tetrahydrofuranne (THF)
- \*/ le chloroforme (HCCl<sub>3</sub>).
- \*/ le diméthylformamide (DMF),...

Il est insoluble dans les alcools, les glycols, l'aniline, les aromatiques hydrocarbonés.

Le poly (méthacrylate de méthyle) est un thermoplastique dur, utilisé pour remplacer le verre. Il est transparent aux rayons X et aux radiations  $\alpha$ , inodore, non toxique.

Souvent les huiles lubrifiantes et les fluides hydrauliques ont tendance à devenir vraiment visqueux et même gluants à basse température. D'où la difficulté de faire fonctionner des équipements lourds par temps froid, mais avec l'ajout du PMMA dissous dans ces huiles et ces fluides, il est possible de faire fonctionner des machines.

Le PMMA est soluble dans les solvants suivants:

- \*/ le benzène
- \*/ le chloroforme
- \*/ le tetrahydrofuranne
- \*/ le toluène,....

Et il est insoluble dans :

- \*/ l'eau
- \*/ l'éthanol,...

## **CHAPITRE 2**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

#### 2.1 SYNTHÈSE DE POLYMERES

##### 2.1.1 Monomères et réactifs

Les solvants et les non solvants tels que le chloroforme, le méthanol, le tétrahydrofurane (THF), l'heptane et l'éther de pétrole de pureté supérieure à 99.5% ont été utilisés sans purification préalable. L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), utilisé comme agent initiateur radicalaire, a été purifié par recristallisation dans le méthanol.

Le méthacrylate de méthyle et le vinyl-4-pyridine, ont été distillés à l'aide d'un montage de distillation à paroi froide.

Le montage utilisé est constitué de deux compartiments : l'un consacré au monomère à distiller et l'autre à la récupération du même monomère distillé. L'opération commence par un dégazage complet du montage à l'aide d'une pompe à vide. Un courant d'azote est ensuite envoyé afin de chasser l'oxygène existant dans ce compartiment; les deux opérations sont répétées trois à quatre fois. L'échantillon à distiller est ensuite injecté dans le ballon de départ qui, à son tour, est plongé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Après quelques minutes, l'échantillon devient alors complètement cristallisé. Dès qu'on retire le Dewar, le produit revient à l'état liquide. Cette manipulation est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'un liquide transparent.



La transvasion du monomère du ballon de départ vers le ballon de récupération est effectuée comme suit :

Cristalliser l'échantillon dans un premier compartiment, puis déplacer immédiatement le Dewar vers un deuxième compartiment avec ouverture du robinet correspondant à l'azote gazeux, pendant toute la durée de cette étape.

Après quelques minutes, on aura le déplacement du monomère distillé vers le deuxième compartiment. Enfin, on termine par la récupération du monomère distillé dans une bouteille appropriée.

## 2.1.2 Synthèses

### 2.1.2.1 Préparation d'homopolymères

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) produit à Skikda, a été dissous dans le THF et précipité dans l'éther de pétrole. Cette opération de purification a été répétée plusieurs fois.

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été synthétisé par voie radicalaire en masse à 60° C, utilisant l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) comme agent initiateur. Des quantités appropriées de monomères et d'amorceur ont été introduites dans un ballon de 500mL, muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. L'air dissous dans la solution (solvant-monomère) a été déplacé par barbotage pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote afin d'éviter toute réaction d'inhibition par l'oxygène. Le mélange réactionnel a été introduit dans un bain thermostaté durant un temps déterminé.

Enfin, la solution polymère a été ramenée à la température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante. Le polymère a été précipité sous agitation vigoureuse dans un excès de non solvant (éther de pétrole), puis purifié par redissolution et reprécipitation. Enfin, il a été isolé, séché dans un dessiccateur pendant 48h puis dans une étuve à vide à 40°C pendant plusieurs jours.

### 2.1.2.2 Préparation de copolymères

L'utilisation d'une rampe, pour réaliser les synthèses des poly (méthacrylate de méthyle-*co*-4-vinylpyridine) contenant respectivement : 7%, 15%, 21% en moles en comonomère 4-vinylpyridine, a été un succès pour notre travail.

Les copolymères MMA4VP-7, MMA4VP-15 et le MMA4VP-21 ainsi synthétisés, sont précipités dans un rapport de (1/8) dans l'éther de pétrole. Les polymères et les copolymères ont été maintenus dans une étuve à vide à 40°C pendant plusieurs jours.

Les conditions de synthèses de tous les polymères sont regroupées dans le tableau (2.1) :

Tableau (2.1) : Conditions de synthèses du PMMA et de ses copolymères de type MMA4VP.

<b>Polymères</b>	<b>Monomères (g)</b>	<b>AIBN (g)</b>	<b>Temps (mn)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Précipitant</b>	<b>Rendement (%)</b>
<b>PMMA</b>	MMA 135	0,135	90	60	Ether de Pétrole	17
<b>MMA4VP-7</b>	MMA 18 4VP 2	0,02	90	60	Ether de Pétrole	10
<b>MMA4VP-15</b>	MMA 16 4VP 4	0,02	90	60	Ether de Pétrole	13
<b>MMA4VP-21</b>	MMA 4 4VP 16	0,02	90	60	Ether de Pétrole	14

## 2.2 CARACTERISATIONS

La caractérisation des homopolymères et des copolymères a été réalisée par plusieurs techniques :

### 2.2.1 Caractérisation par spectrophotométrie

Les différents copolymères MMA4VP ainsi synthétisés ont été analysés par spectroscopie UV en solutions préparées dans le chloroforme spectroscopique et introduites dans une cellule à quartz de 1 cm de longueur à température ambiante, en utilisant l'appareil de marque SHIMADZU de type 1201.

Les taux en co-motif 4-vinylpyridine dans les copolymères MMA4VP ont été déterminés à partir des maxima d'absorption de ces copolymères à 257 nm et de la courbe d'étalonnage du poly (4-vinylpyridine), figure (2.1), sachant que le motif du MMA n'absorbe pas dans ce domaine de longueur d'onde.

La figure (2.2) illustre leurs spectres d'absorption UV, alors que le tableau (2.2) regroupe les résultats de ces analyses.

Ainsi, les taux de 4VP déterminés pour les trois copolymères sont de 7, 15 et 21% en moles.

On note d'après les bandes d'absorption des différents copolymères que plus le taux en co-monomère basique 4VP augmente plus la densité des bandes correspondant augmente aussi.

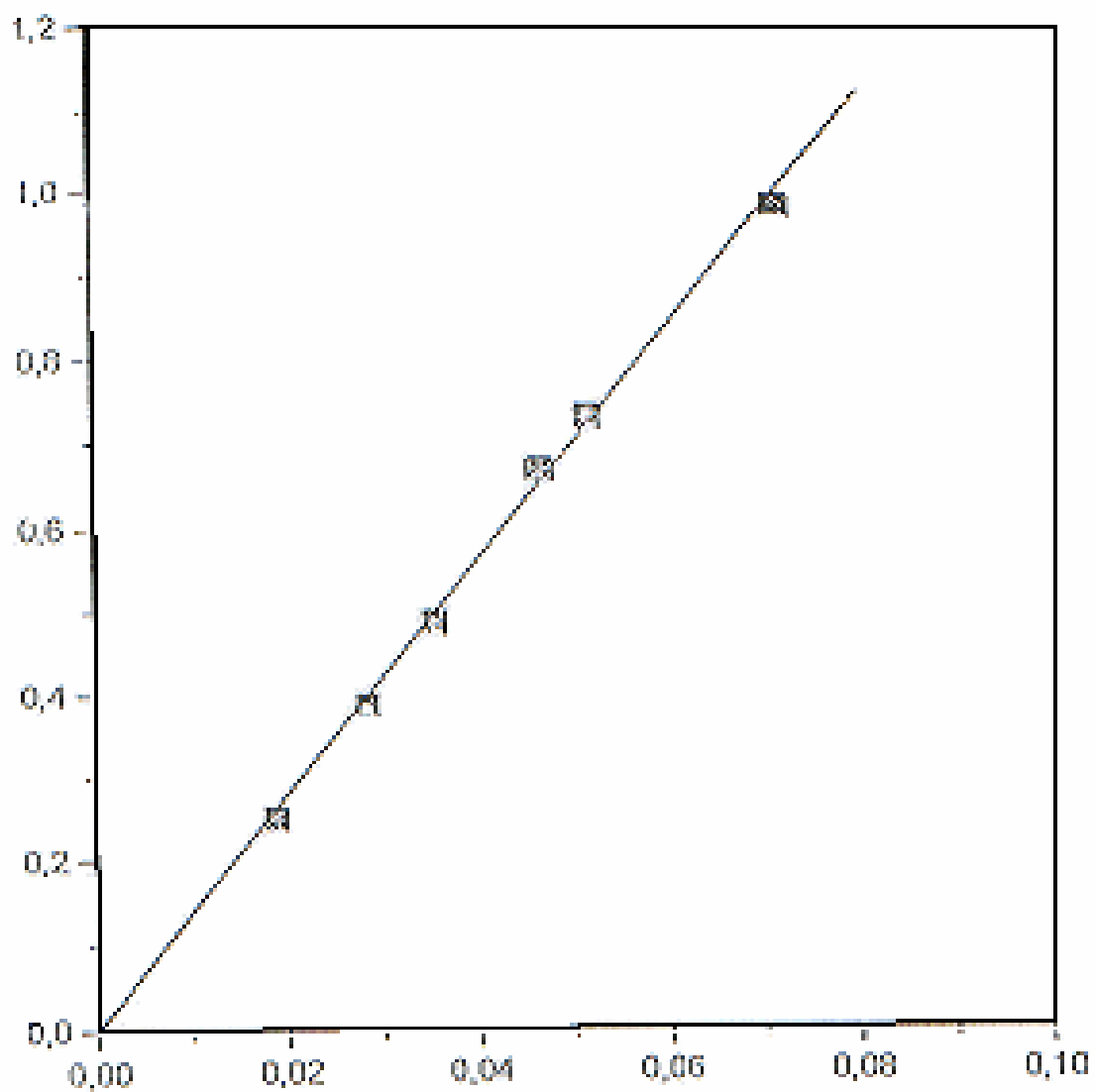


Figure : 2.1

Courbe d'étalonnage du poly (4-vinylpyridine) à 257 nm dans le chloroforme Spectroscopique.

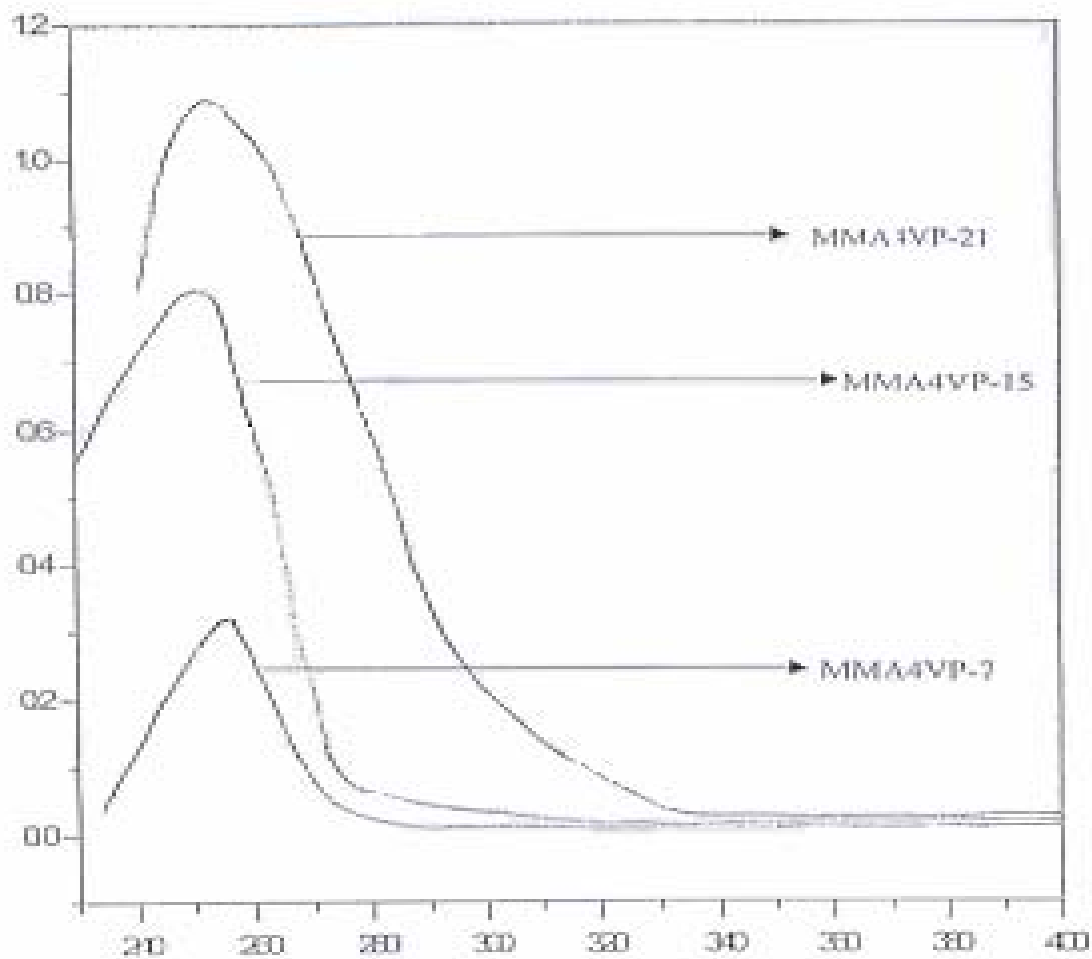


Figure : 2.2

Spectres d'absorption UV des copolymères MMA4VP-7, MMA4VP-15 et du MMA4VP-21 de concentration 0.4g/L dans le chloroforme spectroscopique.

Tableau (2.2) : Composition en moles (%) en groupements fonctionnels MMA et 4VP au sein des copolymères synthétisés.

<b>Polymères</b>	<b>Composition en moles (%)</b>	
	<b>MMA</b>	<b>4VP</b>
<b>MMA4VP-7</b>	93	7
<b>MMA4VP-15</b>	85	15
<b>MMA4VP-21</b>	79	21

### 2.2.2 Tests qualitatifs de solubilité

Dans un solvant donné, l'observation d'une seule phase relativement concentrée et d'un film transparent après évaporation du solvant et pendant 24h, est une indication de miscibilité des mélanges polymériques, alors que l'obtention d'un film à l'état solide opaque et la turbidité de la solution indiquent la non miscibilité des polymères [39,41].

Plusieurs études ont montré que l'augmentation progressive dans le mélange polymérique des sites interactionnels entre les constituants permet de réaliser la transition non miscibilité-miscibilité et miscibilité-complexation [52-55].

Dans le cas de la formation d'un complexe interpolymère, les polymères développent de fortes interactions spécifiques, ceci induit une séparation associative de deux phases dont une phase concentrée contenant la majorité des deux polymères (1) et (2) en équilibre avec une phase très diluée.

Afin de prédire le comportement thermodynamique des systèmes polymériques étudiés, nous avons procédé à des tests usuels de miscibilité et de complexation. Des quantités appropriées en polymères ont été dissoutes séparément dans le THF.

Les solutions contenant les polymères donneurs et accepteurs de protons ont été mélangées à la concentration de 10g/dL, et ont été maintenues ainsi pendant 24h.

Les résultats obtenus des tests de miscibilité du mélange PVC/PMMA sont rassemblés dans le tableau (2.3) :

Tableau (2.3) : Tests de miscibilité du système binaire PVC/PMMA à différents rapports, dans le THF à 25°C.

<b>Système</b>	<b>Rapport</b>	<b>Observation en solution</b>	<b>Observation à l'état solide</b>	<b>Conclusion</b>
<b>PVC/PMMA</b>	90/10	une seule phase	transparent	M
	70/30	une seule phase	transparent	M
	50/50	une seule phase	transparent	M
	30/70	deux phases	opaque	NM
	10/90	deux phases	opaque	NM

Avec :

M : miscible

NM : immiscible

D'après l'aspect du mélange PVC /PMMA à différents rapports, on peut confirmer qualitativement qu'à des fractions en poids en PMMA inférieures à 70%, les solutions dans le THF montrent une seule phase et après évaporation du solvant les films obtenus sont transparents. Ceci est une indication de l'homogénéité des systèmes formés de poly (chlorure de vinyle) et de poly (méthacrylate de méthyle).

A des fractions en poids de PMMA supérieure à 70%, les solutions polymériques obtenues montrent deux phases en équilibre qui indiquent que le matériau est dans un état hétérogène, et que le mélange est partiellement miscible.

En effet, ces deux différents phénomènes s'expliquent par l'existence ou l'absence d'interactions spécifiques au sein des mélanges polymériques, où une faible valeur de la différence entre les paramètres de solubilité polymère-solvant [ $\Delta\delta_{ij} < (0.1 \text{ Cal/cm}^3)^{0.5}$ ] indique la miscibilité du mélange polymérique. Dans le cas contraire on obtient un mélange immiscible [41,43].

On note que pour le mélange PVC/PMMA la différence entre les paramètres de solubilité est de  $0.1 (\text{Cal /cm}^{-3})^{0.5}$  [56], alors la miscibilité serait la conséquence de l'existence des interactions spécifiques de type liaison hydrogène.

Des tests qualitatifs de solubilité des copolymères MMA4VP de différents taux en comonomère basique 4VP ont été effectués. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (2.4).

Tableau (2.4) : Tests qualitatifs de solubilité des copolymères synthétisés dans le THF à 25°C.

<b>Copolymères</b>	<b>Observations</b>
MMA4VP-7	Soluble
MMA4VP-15	Soluble
MMA4VP-21	Soluble



Nous notons que le copolymère synthétisé MMA4VP-89 (89% en 4VP est un pourcentage théorique) est insoluble dans le THF. L'excès en 4VP au sein de ce copolymère est responsable de cette non solubilité, sachant que le poly (4-vinylpyridine) est insoluble dans le THF.

Des tests qualitatifs de miscibilité ou de complexation des mélanges du PVC avec ces copolymères à différents taux en co-motif basique 4VP et à différentes teneurs dans le THF ont révélés les résultats regroupés dans le tableau (2.5).

L'introduction d'un comonomère basique au sein du poly(méthacrylate de méthyle) a permis de remplacer des sites accepteurs de type carbonyle par des groupements pyridine susceptibles de former des liaisons hydrogène avec le PVC.

Tableau (2.5) : Tests qualitatifs de miscibilité et de complexation du système PVC/PMMA4VP à différents rapports, dans le THF à 25°C.

<b>Mélanges</b>	<b>Rapports</b>	<b>Observations</b>
<b>PVC/MMA4VP-7</b>	30/70	Miscible
	50/50	Miscible
	70/30	Miscible
<b>PVC/MMA4VP-15</b>	30/70	Miscible
	50/50	Miscible
	70/30	Miscible
<b>PVC/MMA4VP-21</b>	30/70	Complexe
	50/50	Complexe
	70/30	Complexe

La formation d'une seule phase en solution dans le THF, à température ambiante est une indication de la miscibilité des mélanges PVC/MMA4VP-7 et PVC/MMA4VP-15 en toute proportion. Ceci fait apparaître le rôle joué par les interactions spécifiques de type liaison hydrogène existant au sein de ces mélanges.

Quant aux systèmes PVC/MMA4VP-21 on note la coprécipitation des deux polymères dans le solvant commun (THF), due à l'existence de plus fortes interactions de type liaison hydrogène au sein de ces mélanges par rapport aux deux autres systèmes. Ces fortes interactions ont conduit à la formation de complexes intermoléculaires.

On peut conclure de ces tests qualitatifs que l'augmentation progressive en comonomère basique 4-vinylpyridine dans les chaînes du poly(méthacrylate de méthyle) engendre l'augmentation du nombre de groupements fonctionnels appartenant à plusieurs chaînes disponibles, qui développent des interactions spécifiques de type liaison hydrogène de plus en plus denses avec l'hydrogène acide du PVC et les groupements ester et/ou pyridine de ces mélanges, et par conséquent la transition d'un système polymérique non miscible vers un système miscible ou vers la formation d'un complexe interpolymères.

### 2.2.3 Caractérisation par viscosimétrie

L'utilisation de la méthode viscosimétrique a conduit à des résultats qui permettraient de prédire la miscibilité des mélanges étudiés [57].

Les mesures de la viscosité réduite des homopolymères PVC, PMMA et du copolymère MMA4VP-15 de concentration initiale de 0,5g/dL ont été effectuées à l'aide d'un tube Ubbelohde utilisé avec un viscosimètre de marque Scott.Gerate de type Avs 310, à une température de 25°C dans le THF. Les valeurs des viscosités réduites ont été déterminées de la manière suivante :

Les solutions ainsi préparées ont été maintenues dans le bain thermostaté du viscosimètre à une température de 25°C. Une fois l'équilibre thermique atteint l'opération de mesures des temps d'écoulement de chaque solution a été déclenchée.

Huggins [58] à proposé l'expression suivante pour les mesures de la viscosité d'une solution macromoléculaire :

$$\eta = \eta_0(1 + [\eta] C + K_H[\eta]^2 C^2). \quad (6)$$

C : concentration de la solution (g/dL).

$K_H$  : constante de Huggins.

$\eta, \eta_0$  : viscosités de la solution et du solvant, respectivement.

La viscosité réduite  $\eta_{red}$  pour chaque concentration a été calculée à partir de la relation suivante :

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C = \eta - \eta_0/\eta_0 C = t - t_0 / t_0 C \quad (7)$$

la relation (6) devient :

$$\eta_{sp}/C = \eta_{red} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (8)$$

Où :

$[\eta]$  : La viscosité intrinsèque (dL/g).

La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation à dilution infinie de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique  $\overline{M}_v$  du PVC est de 41800. Cette dernière a été calculée à partir de la relation de Mark-Houwink-Sakurada [59]

:

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

Où  $k$  et  $a$  sont des constantes dépendant respectivement de l'interaction Polymère-Solvant et de la nature du polymère et de la température.

Les valeurs de  $k$  et  $a$  du PVC, dans le THF à 25°C, sont données dans le tableau (2.6):

Tableau (2.6) : Les valeurs des constantes  $k$  et  $a$  du PVC dans le THF à 25°C.

Constantes	PVC
$k$	$16.3 \times 10^{-3}$
$a$	0.77

Les viscosités réduites des solutions polymériques contenant le mélange binaire PVC/MMA4VP-15 à différents rapports et de concentration 0,5g/dL ont été mesurées après 24 heures de la mise en solution des constituants macromoléculaires dans le THF afin d'obtenir les valeurs des viscosités intrinsèques.

#### 2.2.4 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet de mettre en évidence la miscibilité ou la non miscibilité des mélanges polymères.

Les températures de transition vitreuse des différents polymères ou copolymères ainsi que leurs mélanges, de différents rapports, ont été déterminées à partir des thermogrammes correspondants, en utilisant un appareil de marque SETARAM Labsys DSC 16. A ce dernier, on a effectué une opération d'étalonnage à différentes vitesses de balayage en utilisant comme étalons les : Pb, Al, Zn, In et Sn, où les valeurs obtenues varient de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  des valeurs réelles des points de fusion de chacun.

Les échantillons à analyser par DSC ont été préalablement préparés dans le THF en étalant des solutions polymériques à 10% en poids par volume sur des plaques de téflon. Ces échantillons ont été maintenus dans une étuve à vide à une température de 40°C, pendant plusieurs jours.

Les films ont été chauffés dans une gamme de 20-180°C, en circulation continue du gaz N<sub>2</sub> et en remontée de température à la vitesse de 20 K/min. De manière générale, on utilise une vitesse de chauffe de 20 K/mn afin d'empêcher la formation de produits intermédiaires, obtenus par des réactions indésirables comme par exemple l'oxydation. La température conventionnelle de transition vitreuse T<sub>g</sub> est obtenue à partir de l'intersection du thermogramme et de la ligne médiane entre les deux lignes de base.

#### 2.2.5 Caractérisation des polymères et des mélanges binaires de polymères par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est très utilisée pour une analyse qualitative et quantitative des interactions spécifiques.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de marque GENESIS II FTIR<sup>IM</sup>, le compartiment échantillon est balayé par un courant d'azote afin d'éviter la présence de bandes d'absorption dues à la vapeur d'eau atmosphérique. L'étude a été effectuée avec une résolution de 1cm<sup>-1</sup> et un nombre de balayage égal à 60.

Les polymères ainsi que leurs mélanges de différents rapports ont été analysés sous forme de films, étalés sur des pastilles de KBr, à partir des solutions diluées contenant 2 à 3% en masse des polymères dans THF.

Les spectres ont été traités pour l'étude qualitative et quantitative utilisant le logiciel Grams 386.

### CHAPITRE 3

#### ETUDE VISCOSIMETRIQUE DES MELANGES

#### POLYMERES

De nombreuses contributions sur l'étude de la miscibilité des mélanges polymères utilisant différentes techniques ont été publiées [60,61]. La viscosimétrie est utilisée afin de déterminer la masse moléculaire viscosimétrique moyenne [62], la distribution et le degré de ramification [63,64].

Elle est aussi très adaptée pour l'évaluation et la détermination des paramètres d'interaction viscosimétriques dans les solutions polymères [65-68], entre autres l'étude des interactions entre le PVC et une variété de polymères dans des solutions diluées [60,69].

#### 3.1 Etude du système Polymère/Solvant

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  d'un polymère dans un solvant est déterminée à partir de l'équation de Huggins [58] ci-dessous :

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K_H [\eta]^2 C + K'_H [\eta]^3 C^2 + \dots \quad (10)$$

$$\text{où :} \quad b_{ii} = K_H [\eta]^2 \quad (11)$$

$\eta_{sp}$  : Viscosité spécifique, telle que :

$$\eta_{sp} / C = t - t_0 / t_0 C \quad (12)$$

Avec :

t et  $t_0$  : Les temps d'écoulement de la solution et du solvant, respectivement.

$[\eta]$ : Viscosité intrinsèque (dL/g).

$C$ : Concentration du polymère (g/dL).

$b_{ii}$ : Paramètre d'interaction.

$K_H, K'_H$ : Constantes de Huggins.

Une autre expression est également utilisée afin de déterminer la viscosité intrinsèque, à partir de l'équation de Kraemer [70], qui consiste à étudier la variation de la viscosité dite inhérente en fonction de la concentration, donnée par l'équation:

$$\eta_{inh} = 1/C \ln (\eta/\eta_0) = [\eta] - K_K [\eta]^2 C - K'_K [\eta]^3 C^2 + \dots \quad (13)$$

$K_K$ : constante de Kraemer.

La relation entre la constante de Huggins et de Kraemer est telle que:

$$K_H + K_K = 1/2 \quad (14)$$

Pour des raisons de simplification, les deux équations (10) et (13) sont réduites à des équations du premier ordre. Donc la détermination de la viscosité intrinsèque, de chaque polymère, se fera par simple extrapolation à dilution infinie, de la droite représentant la variation de la viscosité réduite ou la viscosité inhérente en fonction de la concentration du soluté.

Les résultats des systèmes poly (chlorure de vinyle)/THF et du copolymère poly (méthacrylate de méthyle-*co*-4-vinylpyridine)/THF contenant 15% en moles en comonomère basique sont représentés par les figures (3.1) et (3.2). Celles-ci montrent la variation de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration, à 25°C, par application des approches de Huggins et de Kraemer, respectivement.

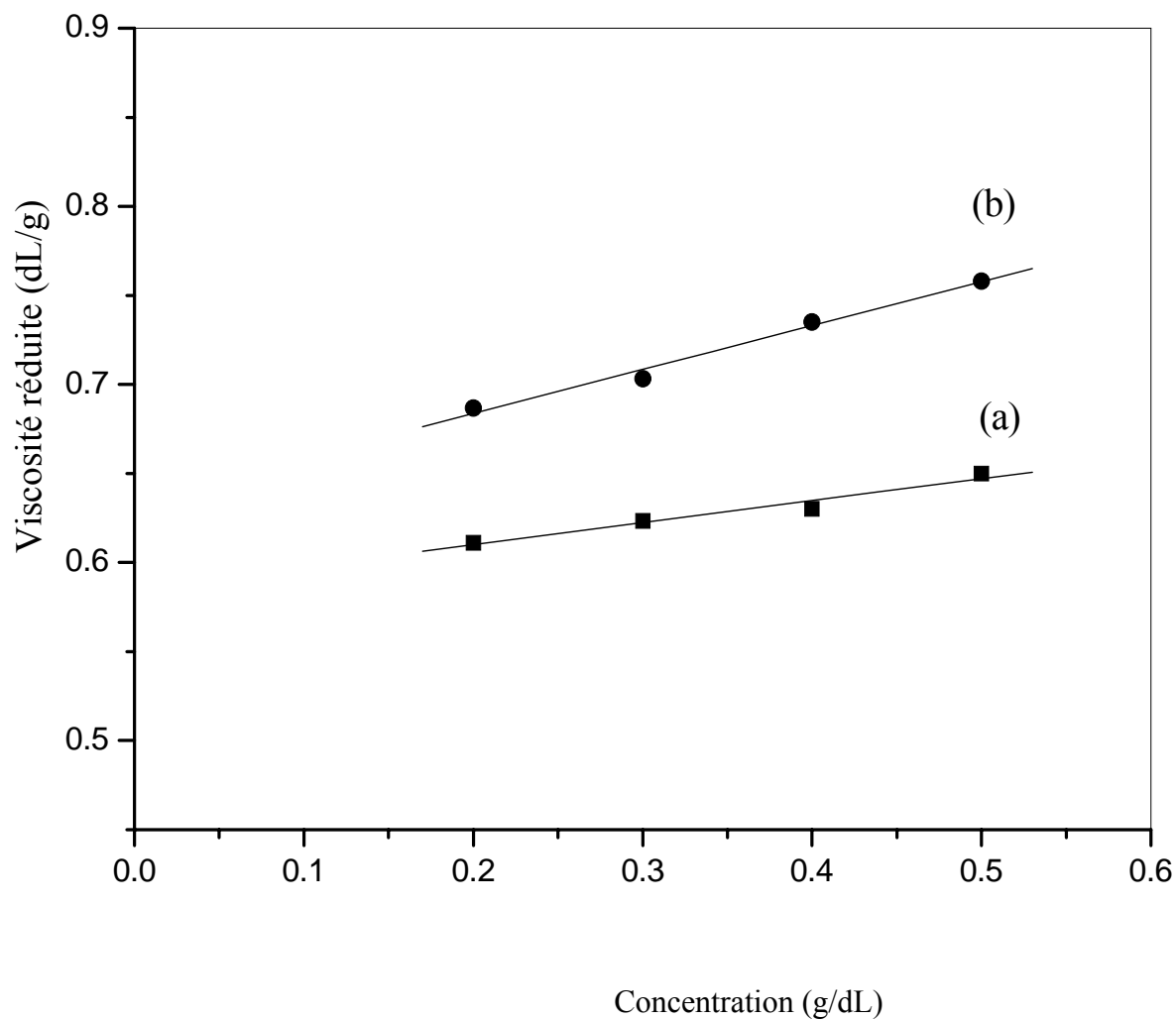


Figure : 3.1

Tracés vicosimétriques du PVC et MMA4VP-15 dans le THF, à 25°C, par application de Huggins (a): PVC, (b): MMA4VP-15.



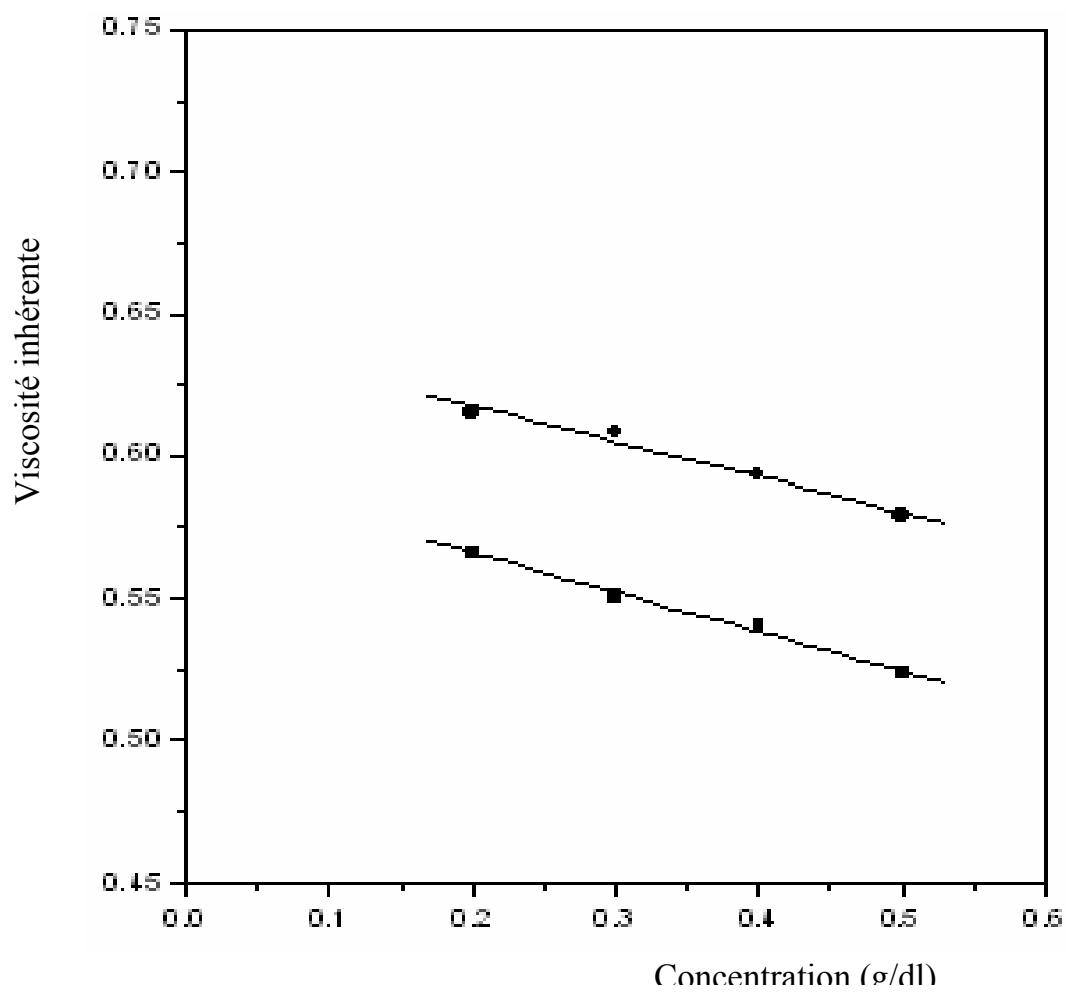


Figure : 3.2

Tracés viscosimétriques du PVC et MMA4VP-15 dans le THF, à 25°C, par application de Kraemer (a): PVC, (b): MMA4VP-15.

A partir de ces deux figures, nous remarquons que ces courbes représentatives de la variation des viscosités réduite et inhérente en fonction de la concentration ont une forme linéaire, confirmant ainsi que le THF peut être considéré comme un bon solvant pour ces polymères.

De tels résultats facilitent la détermination des viscosités intrinsèques et des paramètres d'interaction Polymère/Solvant, à partir de chaque droite obtenue. Les grandeurs viscosimétriques déterminées pour ces deux constituants sont regroupées dans le tableau (3.1).

Tableau (3.1): Caractéristiques viscosimétriques du PVC, MMA4VP-15 utilisant les approches de Huggins et de Kraemer.

<b>Huggins</b>			<b>Kraemer</b>		
<b>Polymères</b>	<b>PVC</b>	<b>MMA4VP-15</b>	<b>Polymères</b>	<b>PVC</b>	<b>MMA4VP-15</b>
<b>[<math>\eta</math>] (dL/g)</b>	0,589	0,637	<b>[<math>\eta</math>] (dL/g)</b>	0,589	0,636
<b><math>b_{ii}</math> (dL/g)<sup>2</sup></b>	0,124	0,238	<b><math>-K [\eta]^2</math> (dL/g)<sup>2</sup></b>	-0,103	-0,022

On constate que les valeurs obtenues de la viscosité intrinsèque par application de ces deux approches sont assez proches l'une de l'autre pour chaque système binaire étudié.

Le tableau (3.2) englobe les valeurs des coefficients de proportionnalité  $K_H$  et  $K_K$  et la somme correspondant à ces deux paramètres. On note que la relation (14) est vérifiée car la somme de ces deux constantes caractéristiques donne des valeurs assez proches de 0,5.

Il a été rapporté [71] que dans un bon solvant où les interactions de type (polymère-solvant) prédominent et dans lequel les chaînes polymériques se trouvent bien dilatés, les valeurs de  $K_H$  sont comprises entre 0.3 et 0.4 et peuvent prendre des valeurs plus faibles. Avec l'affaiblissement de ces interactions, la constante de Huggins peu atteindre des valeurs supérieures à 0.5 dans certaines conditions de solvation.

Tableau (3.2) : Valeurs des constantes de Huggins et de Kraemer, et leurs sommes, pour les systèmes PVC, MMA4VP-15 dans le THF.

Polymères	$K_H$	$K_K$	$K_H + K_K$
PVC	0,357	0,297	0,654
MMA4VP-15	0,587	0,054	0,641

### 3.2 Etude des mélanges ternaires (Solvant/Polymère2/Polymère3)

Nous avons menée une étude viscosimétrique du mélange PVC/MMA4VP-15/THF, à 25°C, en utilisant plusieurs approches afin :

- D'obtenir les valeurs des viscosités intrinsèques de ce système à différents rapports.
- D'évaluer les différents paramètres viscosimétriques de ce mélange.

#### 3.2.1 Application de l'approche de Krigbaum et Wall [72]

Nous avons utilisé la méthode approximative de Krigbaum et Wall afin de déterminer les paramètres d'interaction viscosimétriques du système PVC/MMA4VP-15 à différents rapports des deux constituants dans le solvant donné.

La viscosité spécifique d'un tel mélange  $(\eta_{sp})_m$  est donnée par l'équation (15) :

$$\frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = [\eta]_m + b_m C_m \quad (15)$$

Avec:

$$b_m^{\text{exp}} = W_2^2 b_{22} + W_3^2 b_{33} + 2W_2 W_3 b_{23}^{\text{exp}} \quad (16)$$

$$\eta_{\text{spm}} = [\eta]_2 C_2 + [\eta]_3 C_3 + b_{22} C_2^2 + b_{33} C_3^2 + 2 b_{23}^{\text{exp}} C_2 C_3 \quad (17)$$

Avec:

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

$[\eta]_2$ : Viscosité intrinsèque du constituant 2 seul dans le solvant commun.

$[\eta]_3$ : Viscosité intrinsèque du constituant 3 seul dans le solvant commun.

$C_2$ : Concentration du constituant 2 dans le mélange polymère.

$C_3$ : Concentration du constituant 3 dans le mélange polymère.

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

$b_{23}^{\text{exp}}$ : Paramètre d'interaction expérimental entre les deux constituants.

$b_{22}, b_{33}$  Paramètres d'interaction viscosimétriques : polymère 2-Solvant et polymère 3-Solvant respectivement.

$$b_{22} = k_2 [\eta]_2^2 \quad (18) \qquad b_{33} = k_3 [\eta]_3^2 \quad (19)$$

Le paramètre d'interaction théorique entre les deux polymères est donné par l'équation:

$$b_{23}^{\text{the}} = (b_{22} \cdot b_{33})^{1/2} \quad (20)$$

La figure (3.3) représente les tracés de la variation des viscosités réduites en fonction de la concentration pour les systèmes PVC/MMA4VP-15, (80/20), (70/30), (50/50) et (30/70) , à 25°C, dans le THF.

Une linéarité de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration est observée, figure (3.3), dans le cas des solutions préparées à partir du mélange PVC/MMA4VP-15 dans le THF, indiquant ainsi la miscibilité de ce mélange, et infirmant toute complexation au sein de ce mélange ternaire.

Des résultats similaires ont été observés par Kulshreshtha et al avec le système poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le poly (acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) [60].

En effet la miscibilité de ce système est essentiellement due aux interactions spécifiques de type liaisons d'hydrogène susceptibles de se former entre les groupements basique de la 4-vinylpyridine et les groupements acides du polychlorure de vinyle. Ces dernières ne sont pas assez fortes pour induire la complexation interpolymère dans ce système.

Les valeurs des viscosités intrinsèques déterminées par simple extrapolation des droites obtenues à dilution infinie, du mélange PVC/MMA4VP-15 de rapports (80/20), (70/30) et (50/50) sont plus faibles que celles des deux constituants purs, par contre le rapport 30/70 se trouve entre les valeurs des deux constituant purs. Un tel comportement peut être expliqué par la prédominance des contacts hétérogènes (segments du polymère i- segment du polymère j) sur les contacts homogènes (segments du polymère de même type) ce sont des liaisons de type liaisons hydrogène.

En revanche, le mélange PVC/MMA4VP-15 de rapport (30/70) présente une droite linéaire de pente positive et une valeur de viscosité intrinsèque intermédiaire à celles des constituants purs. Les valeurs obtenues des viscosités intrinsèques  $[\eta]$ , des  $b_m$  et des  $K_m$  sont regroupées dans le tableau (3.3).

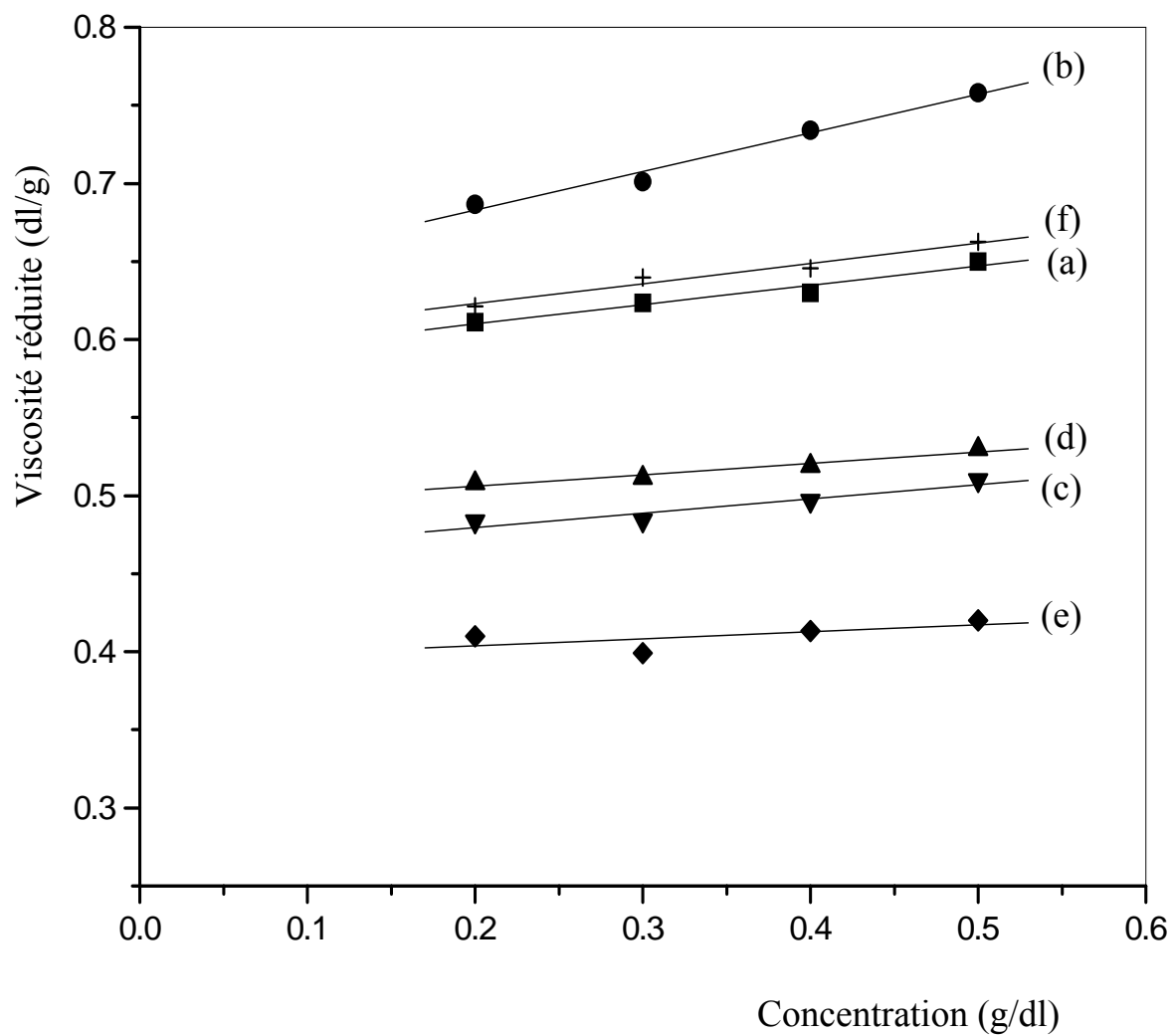


Figure : 3.3

Tracés viscosimétriques du PVC/MMA4VP-15 à différents rapports, à 25°C, dans le THF.

(a) : PVC, (b) : MMA4VP-15, (c) : 80/20, (d) : 70/30, (e) : 50/50, (f) : 30/70.

Un comportement similaire est observé avec les systèmes Poly (styrène-*co*-acrylonitrile)/Poly (styrène-*co*-acide cinnamique) (PSAN8/PSAC5), à 8% et 5% en moles respectivement en acrylonitrile et acide cinnamique dans la butanone à 25°C [73].

Selon l'approche proposé par Krigbaum-Wall le mélange de deux polymères est dit miscible lorsque la différence  $\Delta b_{23}$  est positive, et il est non miscible quand cette différence est négative.

Les paramètres expérimentaux et théoriques des  $b_{23}^{\text{the}}$ ,  $b_{23}^{\text{exp}}$  et les valeurs des  $\Delta b_{23}$  déterminées par cette approche sont regroupés dans le tableau (3.4).

L'effet de la composition des mélanges sur les valeurs des paramètres interactionnels est illustré sur la figure (3.4). Nous constatons que le système PVC/MMA4VP-15 est miscible en toute proportion puisque les valeurs de  $\Delta b_{23}$  sont positives dans tout le domaine de la composition.

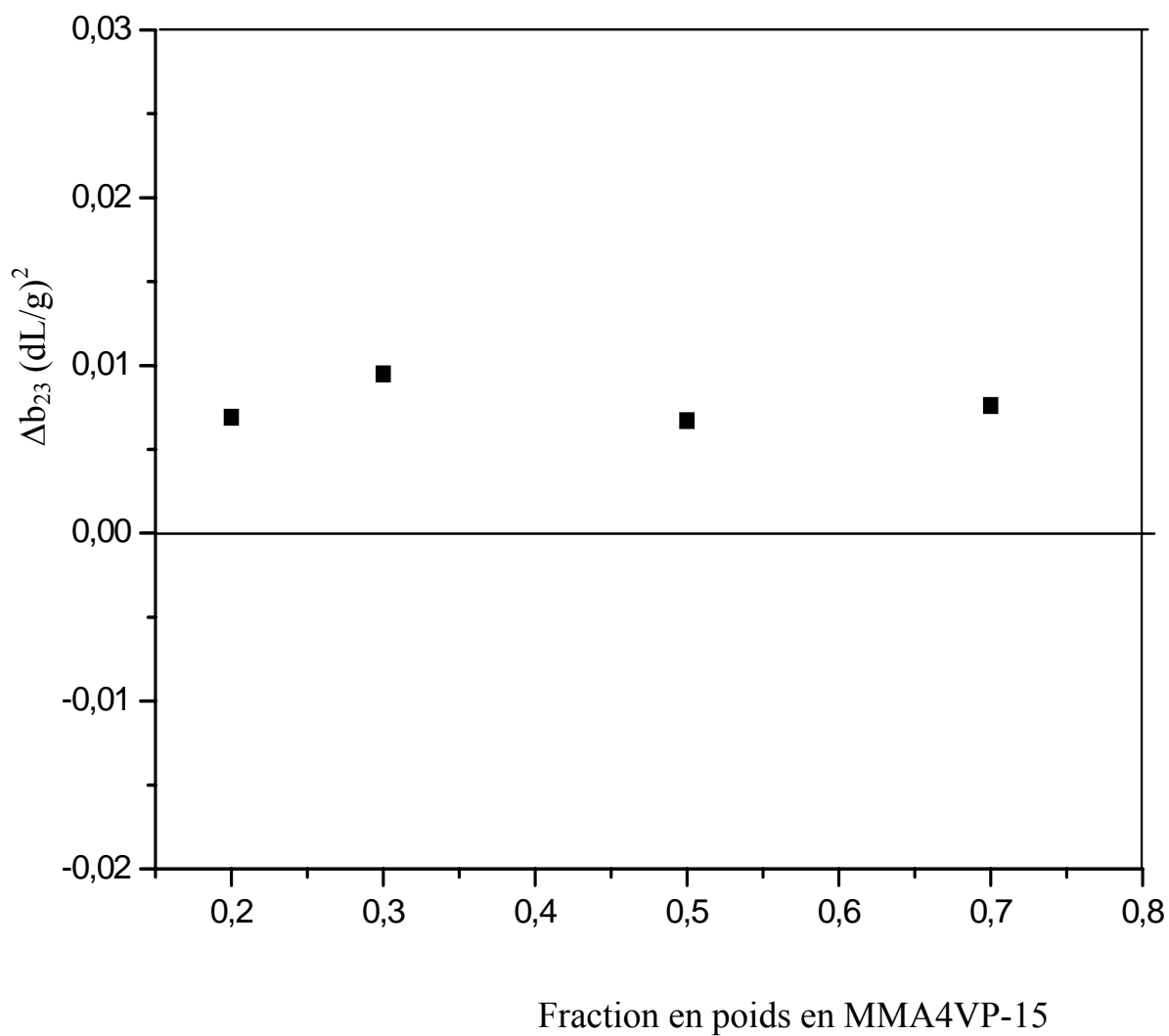


Figure : 3.4

Variation du paramètre  $\Delta b_{23}$  calculé par l'approche de Krigbaum-Wall en fonction de la fraction en poids du MMA4VP-15 dans le mélange PVC/MMA4VP-15.



Tableau (3.3): Caractéristiques viscosimétriques du système PVC/MMA4VP-15 à différentes compositions dans le THF à 25°C.

<b>Mélanges PVC/MMA4VP-15</b>	$[\eta]^{\text{exp}}$ (dL/g)	$b_m$ (dL/g)	$K_m$
<b>100/0</b>	0,589	0,124	0,357
<b>80/20</b>	0,505	0,154	0,145
<b>70/30</b>	0,471	0,165	0,287
<b>50/50</b>	0,403	0,185	0,295
<b>30/70</b>	0,590	0,206	0,394
<b>0/100</b>	0,637	0,238	0,587

Tableau (3.4) : Paramètres d'interaction viscosimétriques obtenus par application de l'approche de Krigbaum-Wall à 25°C, dans le THF.

<b>Mélange PVC/MMA4VP-15</b>	$b_{23}^{\text{exp}}$ (dl/g) <sup>2</sup>	$b_{23}^{\text{th}}$ (dl/g) <sup>2</sup>	$\Delta b_{23}$ (dl/g) <sup>2</sup>
<b>80/20</b>	0,184	0,178	0,0069
<b>70/30</b>	0,188	0,178	0,0095
<b>50/50</b>	0,185	0,178	0,0067
<b>30/70</b>	0,186	0,178	0,0076

### 3.2.2 Application de l'approche de K.K.Chee [74]

L'approche de K.K.Chee est basée sur l'évaluation de la différence  $\Delta B$  différence déterminée selon l'expression suivante:

$$\Delta B = \frac{b_m - \bar{b}}{2X_2 X_3} \quad (21)$$

Avec :

$$\bar{b} = X_2 b_{22} + X_3 b_{33} \quad (22)$$

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

Les résultats des prédictions théoriques obtenues en appliquant cette approche dans le THF, sont rassemblés dans le tableau (3.5).

Tableau (3.5): Résultats obtenus par application de l'approche de K.K.Chee à 25°C, Dans le THF.

Systemes considéré	$\bar{b}$ (dL/g) <sup>2</sup>	$\Delta B$ (dL/g) <sup>2</sup>
<b>80/20</b>	0,147	0,022
<b>70/30</b>	0,158	0,018
<b>50/50</b>	0,181	0,009
<b>30/70</b>	0,204	0,006

La figure (3.5) illustre les résultats obtenus. A partir de cette figure, nous déduisons que le mélange PVC/MMA4VP-15 à différents rapports est miscible.

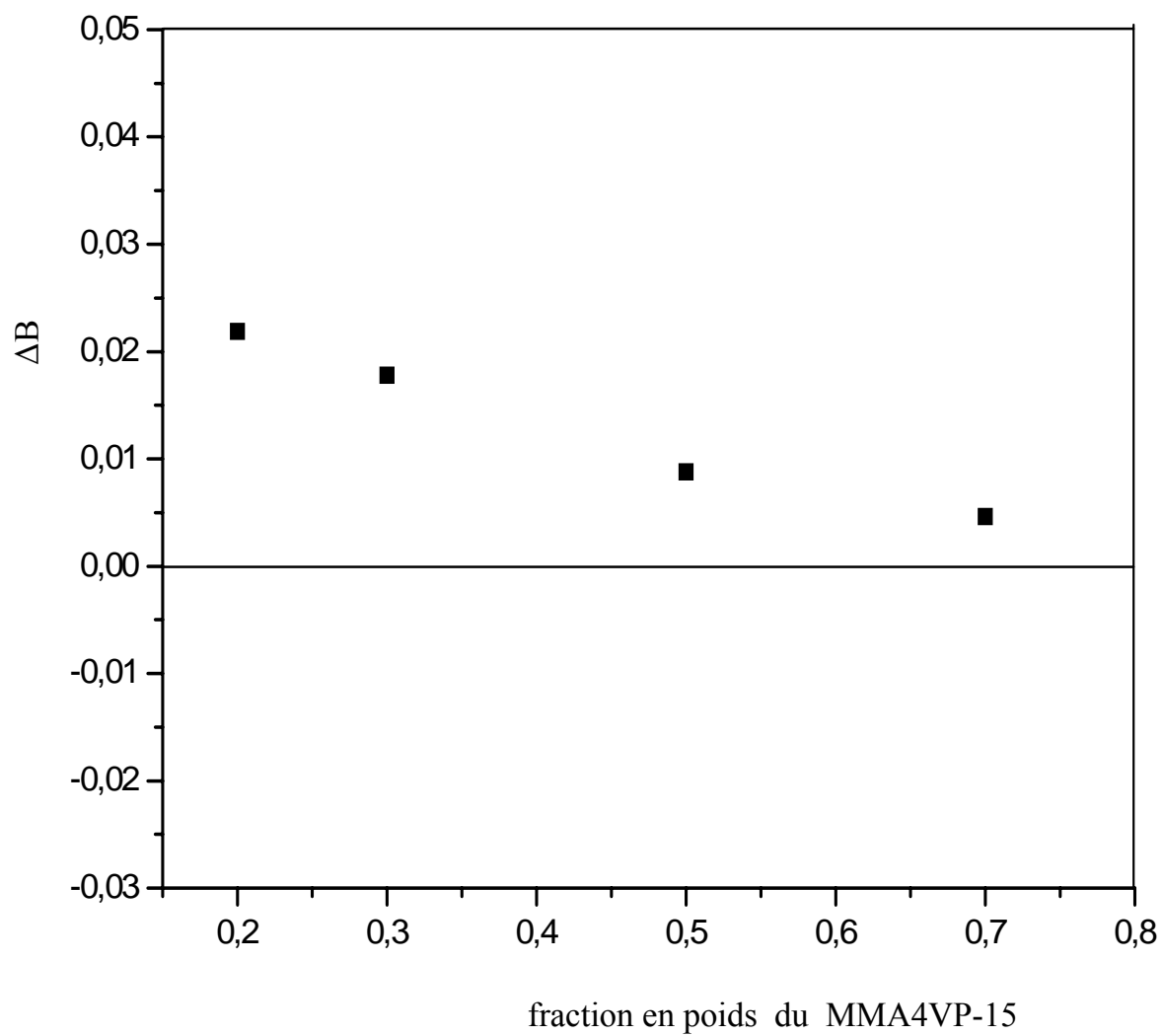


Figure : 3.5

Variation du paramètre  $\Delta B$  calculé par l'approche de K.K.Chee en fonction de la fraction en poids du MMA4VP-15.

### 3.2.3 Application de l'approche de Compos [75]

Dans le but de prédire la miscibilité d'un mélange polymère en solution, Compos a proposé deux critères.

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

$$b_m^{(id)} = b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (23)$$

Le système polymère est miscible lorsque  $\Delta b_m > 0$ , et il est non miscible dans le cas contraire.

Tel que :

$$\Delta b_m = b_m - b_m^{(id)} \quad (24)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3.6).

Tableau (3.6): Résultats obtenus par application de l'approche de Compos à 25°C, dans le THF

<b>Systèmes considérés</b>	<b><math>b_m^{(id)}</math></b>	<b><math>\Delta b_m</math></b>
<b>80/20</b>	0,089	0,065
<b>70/30</b>	0,082	0,083
<b>50/50</b>	0,090	0,095
<b>30/70</b>	0,128	0,079

Les valeurs positives des  $\Delta b_m$  traduisent l'existence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène et confirment ainsi la miscibilité du système PVC/MMA4VP-15 à différents rapports.

Le deuxième critère est basé sur la comparaison entre les valeurs de viscosité intrinsèque théorique  $[\eta]^{\text{th}}$  et expérimentale  $[\eta]^{\text{exp}}$  :

$$\Delta[\eta] = [\eta]_{\text{exp}} - [\eta]_{\text{th}} \quad (25)$$

$$[\eta]^{\text{th}} = [\eta]_2 X_2 + [\eta]_3 X_3 \quad (26)$$

Les valeurs négatives de  $\Delta[\eta]$  caractérisent un mélange de polymères miscibles. Dans notre cas les valeurs de cette différence qui sont regroupées dans le tableau (3.7) sont négatives, ceci est une indication de la miscibilité de notre système.

Tableau (3.7) : Viscosités intrinsèques expérimentales et théoriques ainsi que leur différences.

Constituants	$[\eta]^{\text{exp}}$	$[\eta]^{\text{th}}$	$\Delta[\eta]$
<b>PVC</b>	0,589		
<b>MMAV4P-15</b>	0,637		
<b>80 / 20</b>	0,505	0,598	-0,093
<b>70 / 30</b>	0,471	0,603	-0,132
<b>50 / 50</b>	0,403	0,613	-0,209
<b>30 / 70</b>	0,590	0,622	-0,032

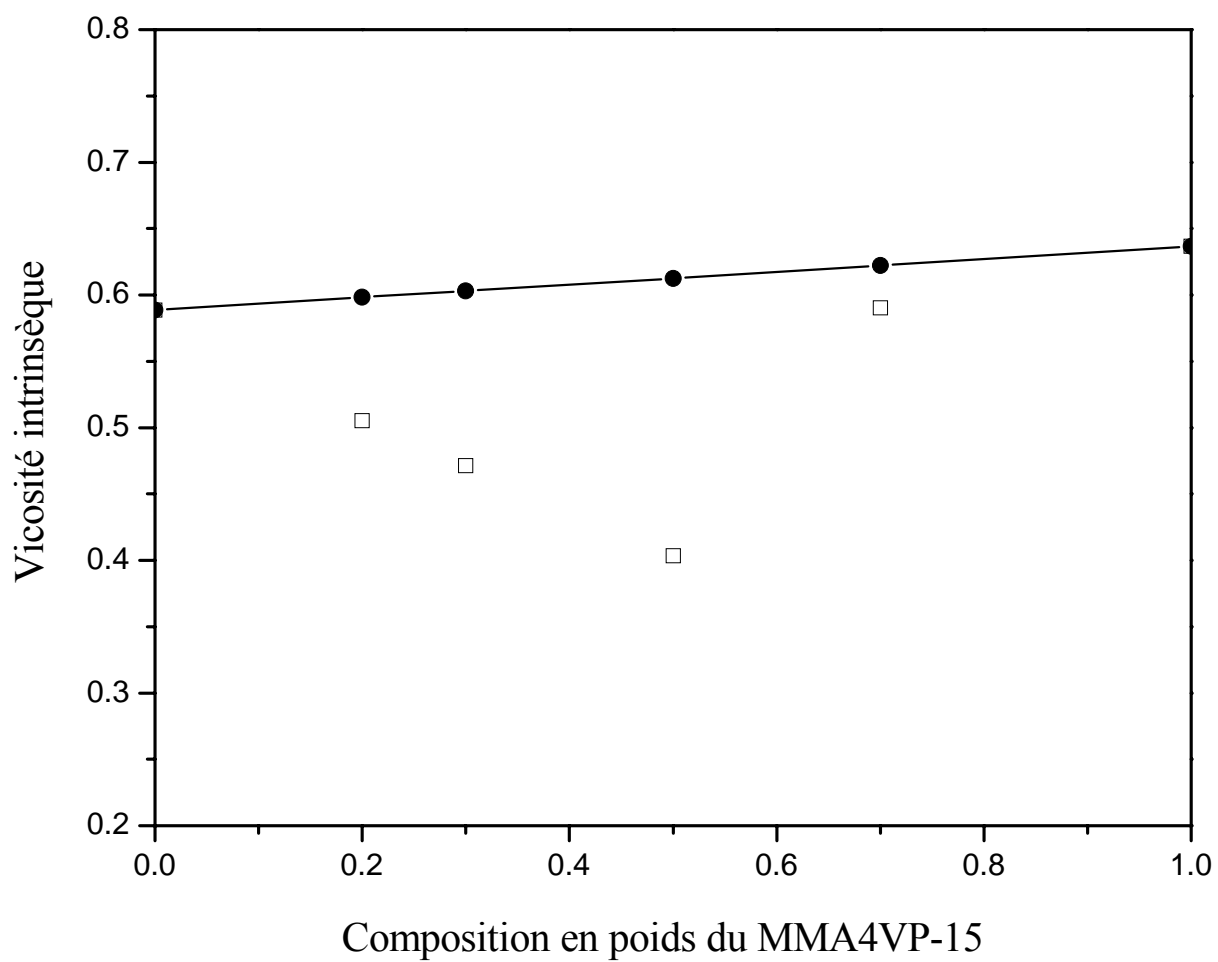


Figure : 3.6

Variation des viscosités intrinsèques expérimentales par rapport aux valeurs théoriques.

L'augmentation en groupement basique au sein des chaînes polymériques conduit à une meilleure miscibilité de ce système, comme le montre la figure (3.6), en observant une déviation négative des viscosités intrinsèques expérimentales par rapport aux valeurs théoriques.

### 3.3 Conclusion

A travers cette étude viscosimétrique nous déduisons que :

Le comportement des chaînes polymères en solution est affecté par la composition des mélanges des polymères utilisés. De plus, l'homogénéité d'un mélange dépend considérablement des interactions susceptibles de se développer entre les polymères.

Toutes les théories appliquées présentent certains critères pour étudier la miscibilité de deux polymères en solution. Elles supposent une variation linéaire des viscosités réduites correspondant à ces mélanges en fonction des concentrations vérifiant ainsi l'équation (15).

Utilisant la formule de Huggins, nous avons pu déterminer les constantes de Huggins ( $K_H$ ) caractéristiques d'interactions de type (polymère-solvant). Plus la valeur de la constante ( $K_H$ ) est proche de l'intervalle (0,3-0,4) plus le solvant est bon, donc on peut constater que le système PVC/THF est mieux solvato que le système MMA4VP-15/THF.

Les valeurs des paramètres d'interactions des systèmes binaires et ternaires obtenus confirment la miscibilité du PVC dans le THF, MMA4VP-15 dans le THF ainsi que la miscibilité du système PVC/MMA4VP-15/THF. Il est à noter que ces résultats corroborent bien avec les tests qualitatifs de miscibilité.

## **CHAPITRE 4**

### **ETUDE DES MELANGES DE POLYMERES**

#### **PAR DSC**

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode thermique très utilisée dans la caractérisation des polymères purs et l'étude des mélanges de polymères. L'échantillon à analyser est soit chauffé soit refroidi.

On note aussi que cette technique n'est valable que dans le cas où la différence des  $T_g$  des deux constituants purs est supérieure à  $20^\circ\text{C}$ , ceci est dû aux limites expérimentales de résolution des calorimètres [78,79].

L'existence d'une seule température de transition vitreuse, de valeur intermédiaire ou supérieure à celles des deux constituants purs d'un mélange binaire de polymères est une indication de la miscibilité de ce dernier [76,77]. Dans le cas où les thermogrammes manifestent deux  $T_g$ , ceci indique la non miscibilité d'un système binaire.

Dans ce travail, nous avons analysé par DSC les mélanges suivants : PVC/PMMA et PVC/MMA4VP-15 à différents rapports des deux constituants, dont la température de transition vitreuse de chacun diffère de plus de  $30^\circ\text{C}$ . Nous avons par la suite exploité quantitativement les résultats obtenus selon plusieurs approches théoriques afin de mettre en évidence les interactions spécifiques à l'origine de la miscibilité du système étudié.



#### 4.1 Etude du système PVC/PMMA

Le système PVC/PMMA a été étudié la première fois par J.W.Schurer et Coll[80]. En supposant que les deux polymères caractérisés par des valeurs similaires du paramètre de solubilité  $\delta$  ont plus de chance d'être miscibles, ces auteurs ont étudié la miscibilité du PVC/PMMA par DSC et analyse mécanique dynamique. Ils ont conclu que le PVC est partiellement miscible avec le PMMA atactique (PMMA-at) et syndiotactique (PMMAst) jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA mais non miscible avec le PMMA isotactique (PMMA-it).

H.Jager et Coll [81] ont montré l'influence de la méthode de préparation, spécifiquement la température, ainsi que les masses molaires sur la miscibilité des mélanges PVC/PMMA. E.J.Vorenkamp et Coll [82] ont montré qu'en choisissant différentes masses molaires pour les différents types de PMMA, il est possible d'obtenir des mélanges avec un même comportement. L'une des principales différences entre le PMMA-st et le PMMA-it est la plus grande flexibilité de ce dernier.

Le PMMA-it est miscible avec le PVC seulement pour les faibles masses moléculaires moyennes. Pour le PMMA-at et le PMMA-st, de plus grandes masses peuvent être tolérées. D.Dompas et Coll [83] confirment ces résultats obtenus. M.Jacek [84] a montré que la dispersion des constituants dépend des conditions de préparation et de la fraction volumique des deux constituants.

La Tg délimite en général la température d'utilisation d'un polymère car elle définit la transition entre un état vitreux et un état élastomère. Le diagramme d'état des matériaux macromoléculaires est représenté dans la figure (4.1)

Nos résultats obtenus par DSC corroborent avec ceux des tests usuels de miscibilité, à savoir la non miscibilité des mélanges de PVC/PMMA à partir de 70% en poids en PMMA dans le mélange.

La figure (4.2) montre les thermogrammes DSC du PVC, PMMA et PVC/PMMA à différents rapports. Les différentes valeurs des  $T_g$  sont regroupées dans le tableau (4.1).

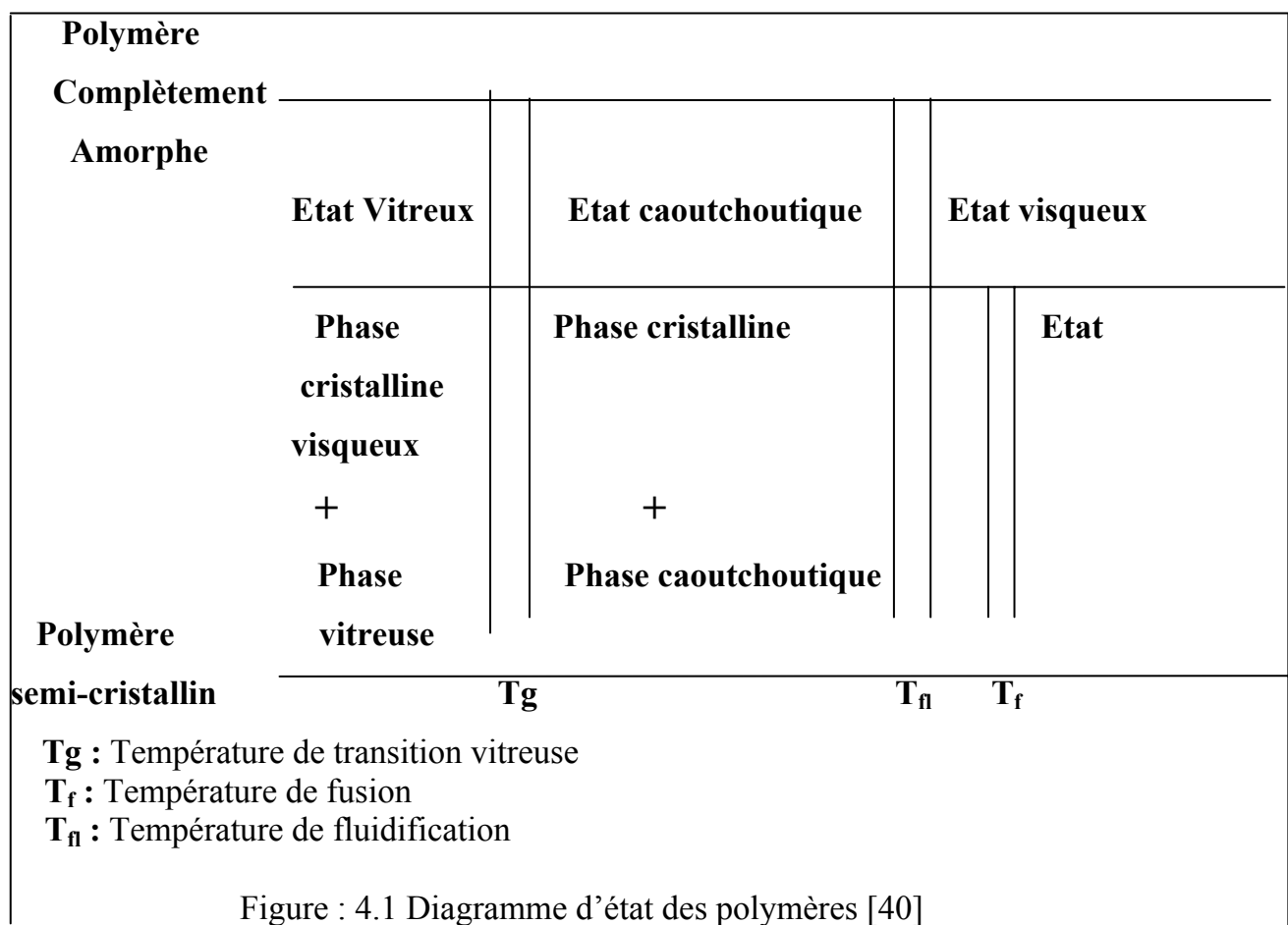


Tableau (4.1) :  $T_g$  des systèmes PVC, PMMA, et de leurs mélanges préparés dans le THF.

Systèmes	PVC	PMMA	(70/30)	(30/70)
<b>Températures de transition vitreuse (°C)</b>	81	117	92	90 ; 108

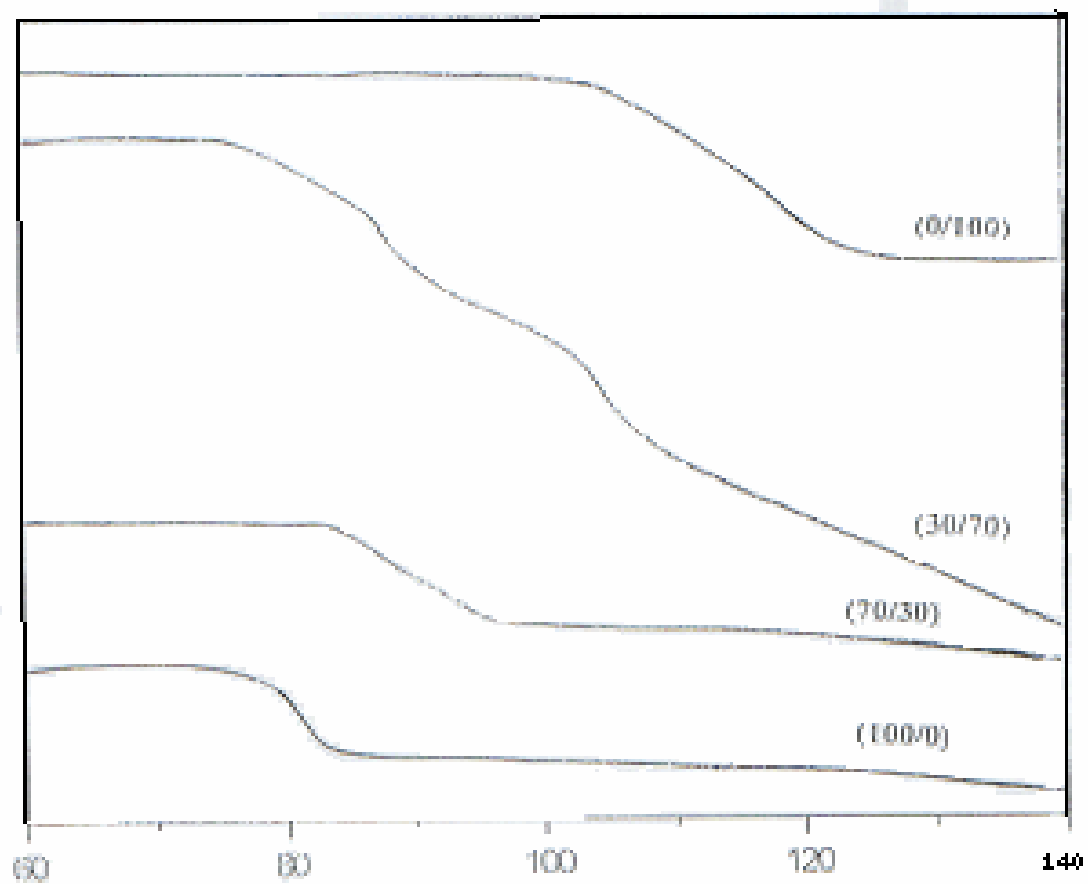


Figure : 4.2

Thermogrammes de DSC du mélange PVC/PMMA à différentes Compositions.

L'examen des thermogrammes de DSC regroupés dans la figure (4.2) permet de noter l'existence d'une seule température de transition vitreuse sur celui du mélange PVC/PMMA de rapport (70/30) et deux Tg sur le thermogramme du mélange de rapport (30/70) caractérisant un matériau hétérogène. Le système polymérique PVC/PMMA est alors partiellement miscible.

Plusieurs auteurs ont étudié la paire PVC/PMMA par DSC et ont observé l'existence de deux températures de transition vitreuse lorsque le PMMA est en excès dans le mélange [80,84-87].

#### 4.2 Etude du système PVC/MMA4VP-15

Les thermogrammes de DSC des constituants purs PVC et MMA4VP-15 et de leurs mélanges à différentes compositions sont regroupés en figure (4.3). L'observation d'une seule Tg avec ces mélanges confirme la miscibilité de ce système. Cette miscibilité serait dûe aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre l'hydrogène du PVC et l'azote de la 4VP.

Les valeurs des Tg déterminées graphiquement à partir des thermogrammes de DSC sont intermédiaires aux valeurs des Tg des constituant purs.

Le tableau (4.2) regroupe les valeurs des températures de transition vitreuse du mélange binaire PVC/MMA4VP-15 de différents rapports préparés dans le THF.

Kwei [88,89] a rapporté que dans le cas des mélanges binaires développant des interactions spécifiques de type liaison hydrogène l'observation de déviations positives des courbes de Tg en fonction de la composition, caractérise un système miscible [90,91].

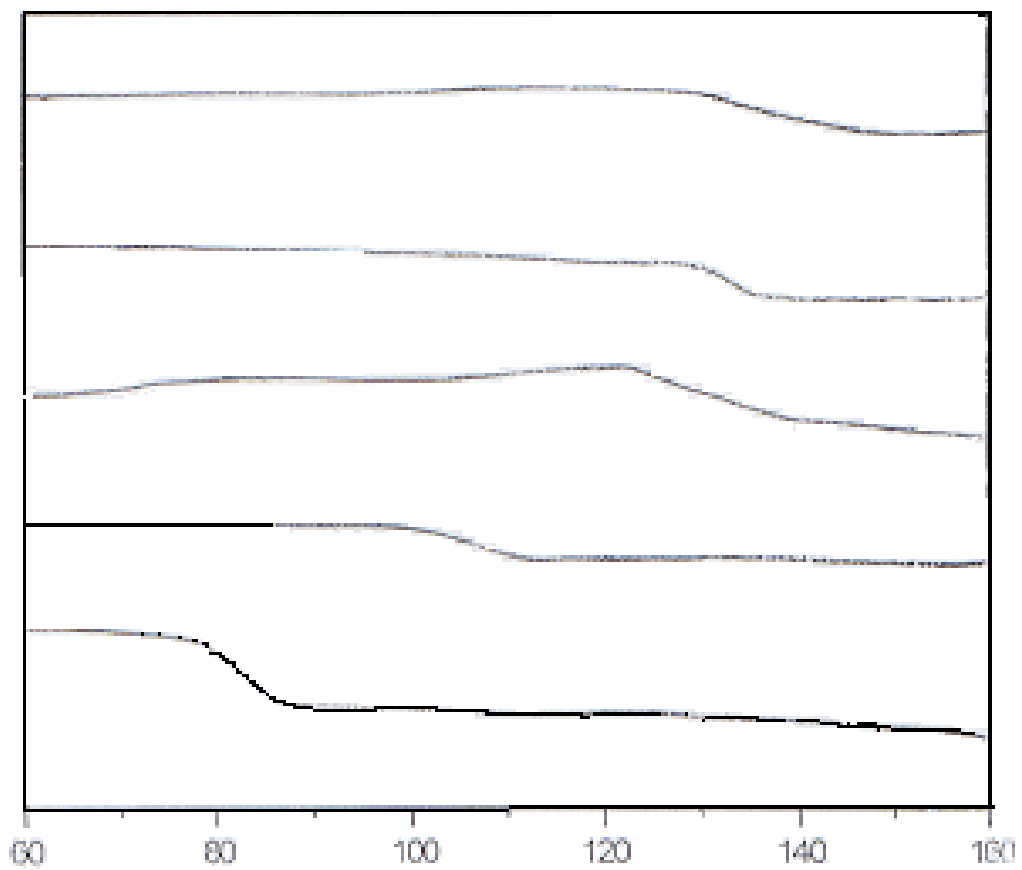


Figure :4.3

Thermogrammes de DSC du mélange PVC/MMA4VP-15 à différentes Compositions.

Tableau (4.2): Température de transition vitreuse des systèmes PVC, MMA4VP-15 et PVC/MMA4VP-15 à différents rapports dans le THF.

<b>Polymères</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>PVC</b>	81
<b>MMA4VP-15</b>	138
<b>70/30</b>	109
<b>30/70</b>	129
<b>20/80</b>	133

Comme illustrée en figure (4.4), la variation de la courbe des températures de transitions vitreuse de ces mélanges en fonction de la composition en poids du MMA-4VP présente une déviation positive par rapport à la moyenne arithmétique des Tg des constituants purs. Ceci traduit la présence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène. Ces interactions ont pour effet de réduire le volume libre et la mobilité des chaînes polymères, entraînant ainsi une augmentation des valeurs de Tg.

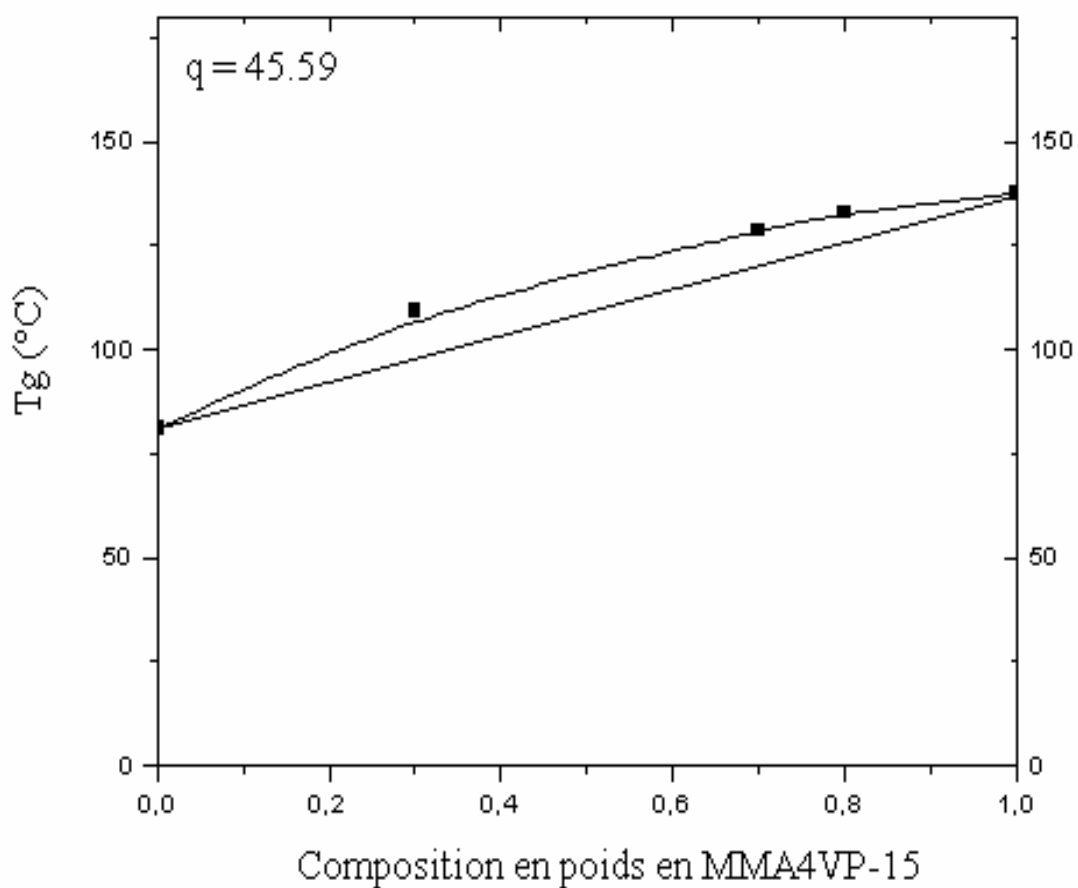


Figure : 4.4

Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en poids en copolymère MMA4VP-15 du mélange PVC/MMA4VP-15 préparé dans le THF.

### 4.3 Quantification des interactions

Afin d'évaluer l'intensité des interactions spécifiques d'un système polymérique miscible, plusieurs études ont été menées. On distingue :

#### 4.3.1 Equation de Couchman [92]

$$\text{LnTg}_m = \frac{W_2 \Delta C_{p2} \text{LnTg}_2 + W_3 \Delta C_{p3} \text{LnTg}_3}{W_2 \Delta C_{p2} + W_3 \Delta C_{p3}} \quad (27)$$

$Tg_m$  : Température de transition vitreuse du mélange

$Tg_2, Tg_3$  : Températures de transition vitreuse du constituant 2, 3, respectivement

$W_2, W_3$  : Fractions en poids des deux polymères, respectivement.

$\Delta C_{p2}, \Delta C_{p3}$  : Variation de la capacité calorifique entre l'état vitreux et l'état amorphe à la température  $Tg_2$  et  $Tg_3$ , respectivement.

#### 4.3.2 Xinya et Weiss [93]

Cette équation relie la Tg au paramètre d'interaction  $\chi_{23}$  :

$$Tg = \frac{W_2 Tg_2 + K W_3}{W_2 + K W_3} + \frac{A W_2 W_3}{(W_2 + K W_3) (W_2 + W_3 b) (W_2 + W_3 c)} \quad (28)$$

$$A = \frac{-\chi_{23} R (Tg_2 - Tg_3) C}{M_2 \Delta C_{p2}} \quad K = \frac{\Delta C_{p3} - W_2 \delta C_p^l}{\Delta C_{p2} - W_3 \delta C_p^g}$$

$$C = \rho_2 | \rho_3 \quad , \quad b = M_3 | M$$

$\rho_i$ : Densité du polymère i.

$M_y$ : Masse molaire des segments de chaînes.



$\Delta C_p$  : Changement des chaleurs spécifiques à  $T_{g_i}$ .

$\delta C_p^l$ ,  $\delta C_p^g$  : Changement de la chaleur spécifique due aux mélanges dans le liquide et dans l'état vitreux, respectivement.

$K$ ,  $A$  : Paramètres dépendant relativement de la force des interactions entre les constituants

$R$  : Constante des gaz parfaits.

#### 4.3.3 Equation de Fox [94]

$$\frac{1}{T_{g_m}} = \frac{W_2}{T_{g_2}} + \frac{W_3}{T_{g_3}} \quad (29)$$

$T_{g_m}$  : Température de transition vitreuse du mélange .

Nous avons calculé les valeurs des  $T_{g_m}$  à partir de l'équation de Fox. Des résultats indiqués dans le tableau (4.3), on constate que ces valeurs s'éloignent des valeurs des  $T_{g_m}$  expérimentales. Cette déficience est attribuée à l'absence d'un terme reflétant le rôle des interactions spécifiques entre les constituants des mélanges.

Tableau (4.3) : Valeurs des  $T_{g_M}$  expérimentales, théoriques du système PVC/MMA4VP-15 à différents rapports.

<b>Mélanges polymères PVC/MMA4VP-15</b>	<b><math>T_{g_m}</math> (°C) (expérimentales)</b>	<b><math>T_{g_m}</math> (°C) (Fox)</b>
<b>(20/80)</b>	133	120
<b>(30/70)</b>	129	114
<b>(70/30)</b>	109	93

#### 4.3.4 Equation de Taylor-Gordon

$$Tg_m = \frac{W_2 Tg_2 + K W_3 Tg_3}{W_2 + K W_3} \quad (30)$$

$$K = \frac{\Delta\alpha_3}{\Delta\alpha_2}$$

$\Delta\alpha_i$  : est le coefficient d'expansion thermique du polymère i.

#### 4.3.5. Equation de Kwei

Kwei[88] a modifié l'équation (30) de Taylor-Gordon [95], tout en tenant compte de l'effet des interactions spécifiques s'exerçant dans le système polymérique, il a abouti à :

$$Tg_m = W_2 \cdot Tg_2 + W_3 \cdot Tg_3 + q \cdot W_2 \cdot W_3 \quad (31)$$

q: un paramètre proportionnel à la force des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les deux constituants du mélange, et il est obtenu par lissage de la courbe Tg en fonction de la fraction en poids de l'un des constituants.

Berkner, Schneider et Cantow [96] ont eux aussi établi une équation (32), afin de confirmer l'existence d'interactions spécifiques au sein du mélange.

#### 4.3.6 Equation de Schneider

$$\frac{Tg_m - Tg_2}{(Tg_3 - Tg_2)W_{3C}} = (1+K_2) - (K_2 + K_3)W_{3C} + K_3 W_{3C}^2 \quad (32)$$

$$\text{Ou: } W_{3C} = \frac{K W_3}{W_2 + K W_3} \text{ et } K = \frac{\rho_2 Tg_2}{\rho_3 Tg_3}$$

$W_{3C}$ : Fraction en poids corrigée du constituant (3) ayant la température de transition vitreuse la plus élevée.

$K_2$  et  $K_3$  : sont des constantes proportionnelles à l'intensité des interactions moléculaires, elles dépendent des effets d'orientation. La première est thermodynamiquement favorable à la miscibilité. Elle traduit la contribution de l'interaction hétérogène, alors que la deuxième est due aux effets de l'entropie de mélange conformationnelle.

Pour des systèmes ne contenant pas des interactions spécifiques :

$$K_2 = K_3 = 0$$

On obtient :

$$\frac{T_{g_m} - T_{g_2}}{(T_{g_3} - T_{g_2})W_{3C}} = 1 \quad (33)$$

Cette équation indique que toute déviation positive par rapport à la droite horizontale d'ordonnée à l'origine égale à 1 est considérée comme étant une mise en évidence d'interactions spécifiques au sein des mélanges miscibles.

Le tableau (4.4) récapitule les valeurs  $(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) \cdot W_{3C}$  pour le système PVC/MMA4VP-15.

Tableau (4.4) : Valeurs de  $(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) \cdot W_{3C}$  pour le système PVC/MMA4VP-15.

<b>PVC/MMA4VP-15</b>	<b><math>W_2</math></b>	<b><math>W_3</math></b>	<b><math>W_{3C}</math></b>	<b><math>\frac{T_{g_m} - T_{g_2}}{(T_{g_3} - T_{g_2})W_{3C}}</math></b>
<b>20/80</b>	0.2	0.8	0,775	1,198
<b>30/70</b>	0.3	0.7	0,668	1,302
<b>70/30</b>	0.7	0.3	0,270	1,739

La figure (4.5) représente la variation de  $(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) \cdot W_{3C}$  en fonction de la fraction en poids corrigée du MMA4VP-15 du system PVC/MMA4VP-15.

Le tracé de la variation de  $(T_{g_m} - T_{g_2}) / (T_{g_3} - T_{g_2}) \cdot W_{3C}$  en fonction de la fraction en poids corrigée  $W_{3C}$  du MMA4VP-15 a révélé une déviation positive par rapport à la droite horizontale d'ordonnée 1 confirmant ainsi la présence d'interactions entre les deux polymères.

L'analyse enthalpique différentielle a permis de mettre en évidence la présence d'interactions spécifiques et d'interpréter la miscibilité des mélanges binaires PVC/MMA4VP-15.

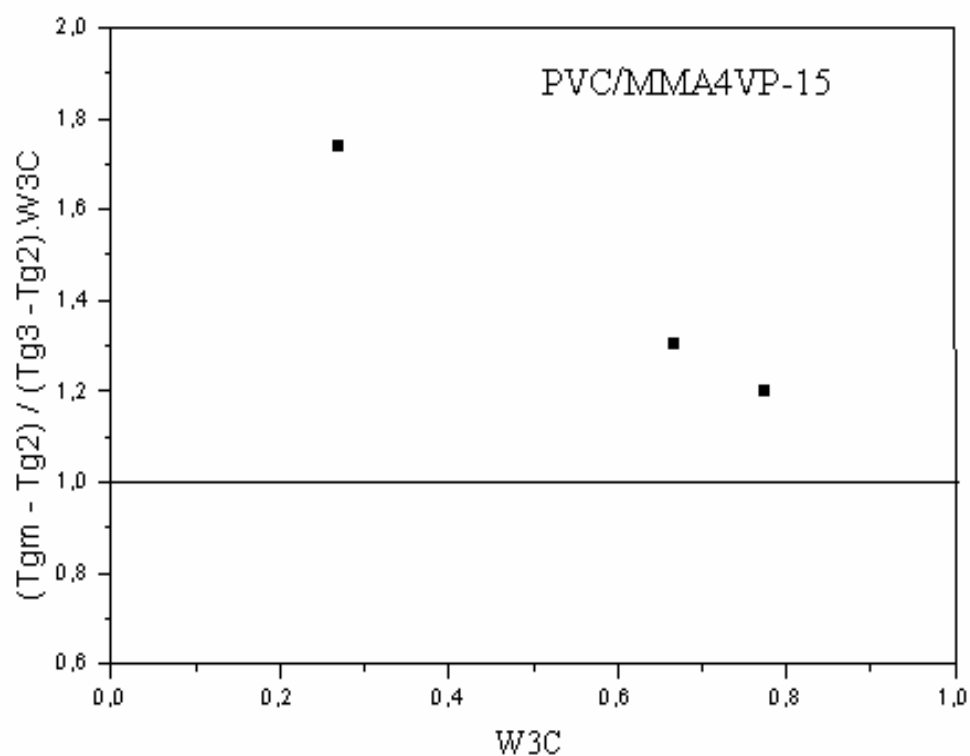


Figure (4.5) :

Variation de  $(T_{gm} - T_{g2}) / (T_{g3} - T_{g2}) \cdot W_{3C}$  en fonction de la fraction en poids  
Corrigée  $W_{3C}$  du MMA4VP-15 du système PVC/MMA4VP-15.

## CHAPITRE 5

### ETUDE DE LA MISCIBILITE DES MELANGES DE POLYMERES PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER FTIR

Il est connu que pour une entropie de mélange  $\Delta S_m$  faible et une enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  exothermique un mélange de polymères est miscible [97,98]. D'autre part, des interactions spécifiques sont à l'origine d'une valeur négative  $\Delta H_m$ . Cependant dans des systèmes binaires de polymères où l'un et/ou l'autre des constituants développent des liaisons hydrogène, il existe une possibilité d'enthalpie de mélange endothermique dans les mélanges miscibles de ces polymères. [10,13, 99-101].

Le comportement microscopique des systèmes PVC/PMMA et PVC/MMAV4P-15 dans le THF, a été étudié par FTIR afin de mieux comprendre le processus de la miscibilité du PVC avec le PMMA et le copolymère MMAV4P-15 respectivement.

L'utilisation de la technique de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier nous permet d'étudier:

1/ Qualitativement un mélange de polymères [102-104] par une comparaison entre les spectres des constituants purs avec ceux des mélanges. En cas de miscibilité d'un mélange, les différences entre les spectres se traduisent par : un déplacement, élargissement et rétrécissement et/ou l'apparition de nouvelles bandes.

2/ Quantitativement en estimant les interactions spécifiques de type liaisons hydrogène en utilisant la méthode de déconvolution par le calcul des fractions en

groupements fonctionnels libres (non associés) et (associés).

Nous avons dans le cadre de ce travail mené une étude qualitative et quantitative des mélanges PVC/MMA4VP-15 de rapport (70/30), (50/50) et (30/70) afin de mettre en évidence les interactions spécifique de type liaison hydrogène existant au sein des chaînes polymériques.

### 5.1 Caractérisation du système PVC/PMMA

Le mélange PVC/PMMA devient non miscible à partir de 70% en poids en PMMA dans le mélange. Pour certains auteurs cette partielle miscibilité est due essentiellement aux ponts d'hydrogène existant au sein de ces mélanges, entre le carbonyle ester du PMMA considéré comme donneur d'électrons et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC comme un accepteur d'électrons [56], illustré comme suit :

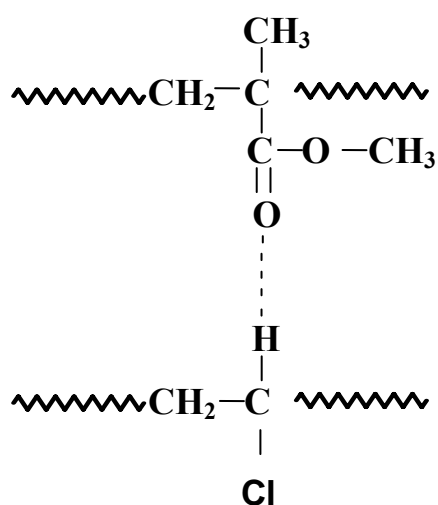


Figure (5.1) : de la liaison hydrogène entre le PVC et le PMMA.

L'examen des spectres FTIR des homopolymères PVC ainsi que celui du PMMA, représentés dans les figures (5.2, 5.3), montre les pics spécifiques des groupements fonctionnels de ces polymères.

Les différentes bandes caractéristiques du PVC et du PMMA sont illustrées dans les tableaux (5.1) et (5.2).

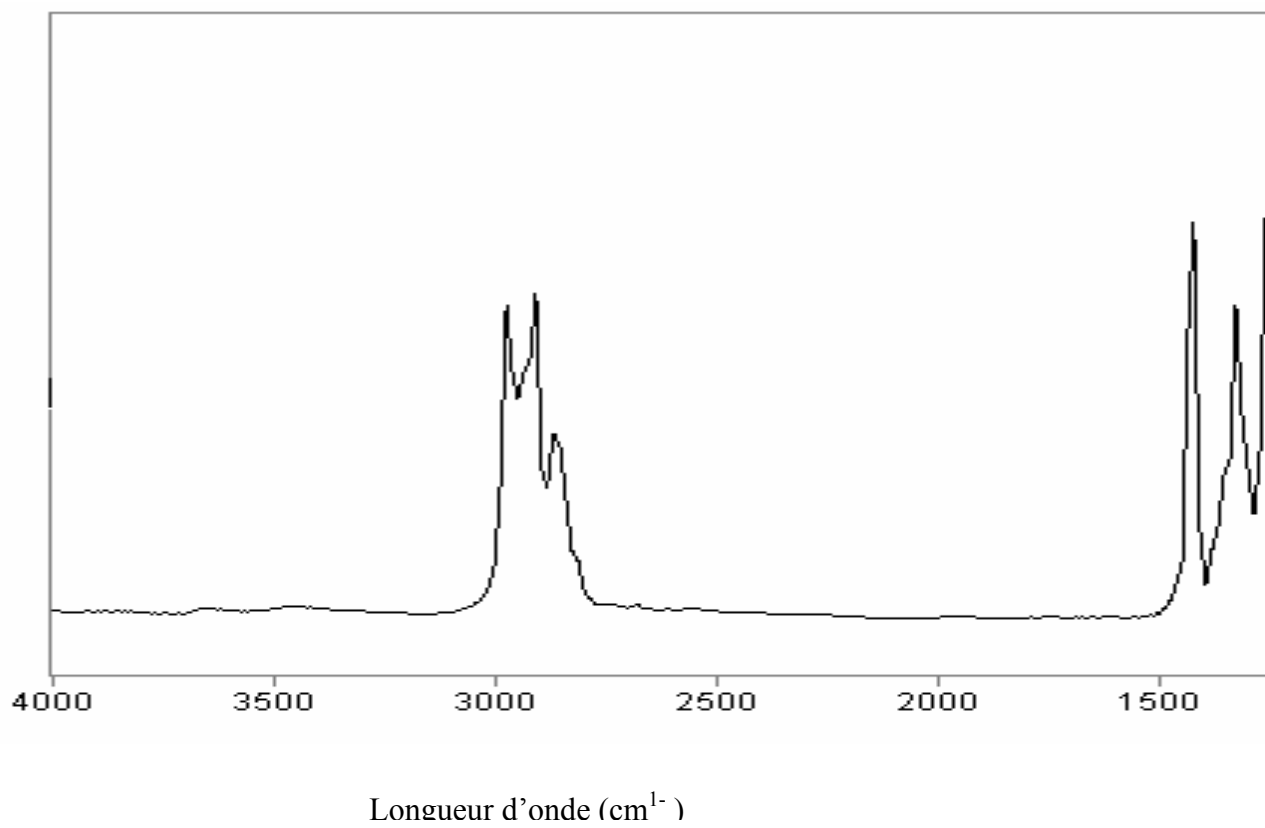


Figure :5.2  
Spectre IR du PVC ( Film)



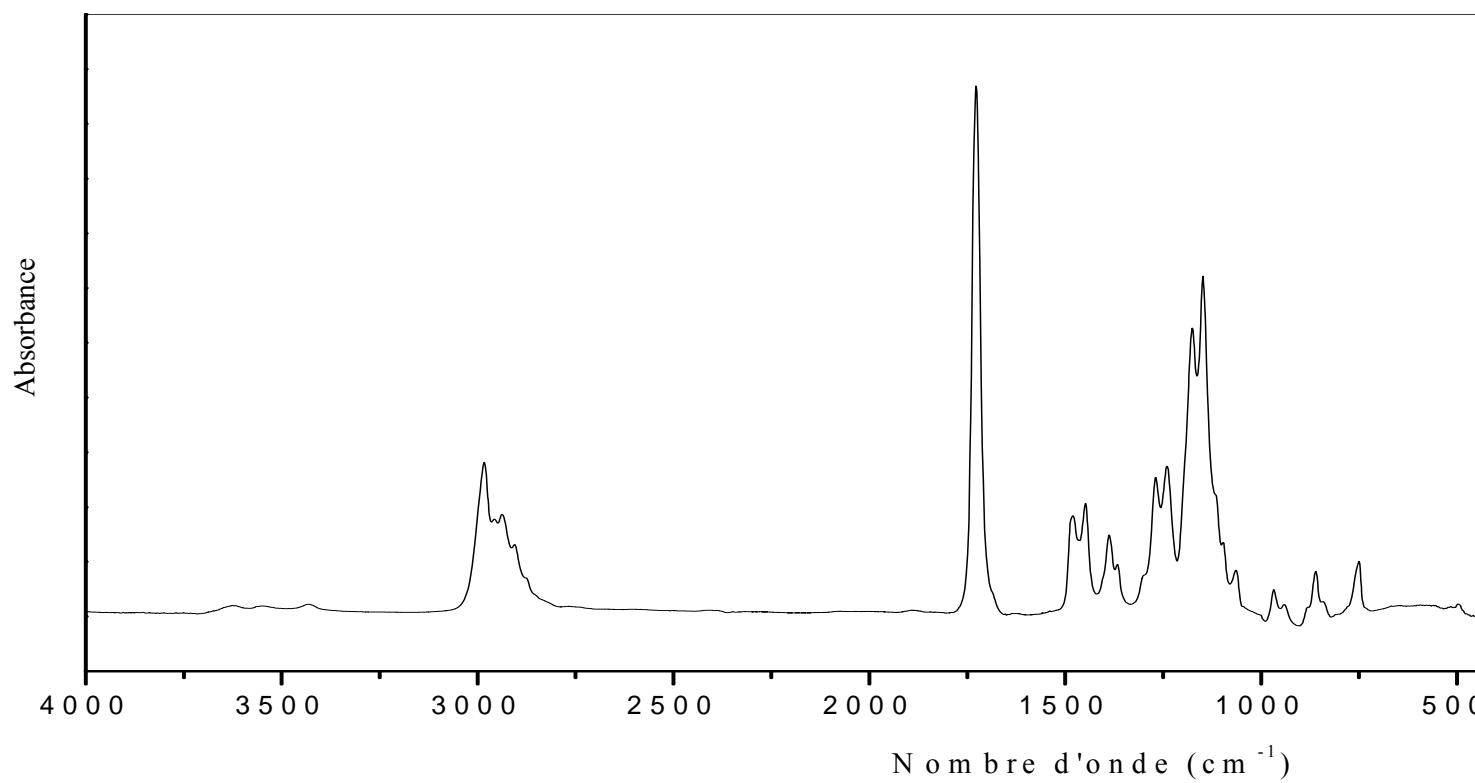


Figure : 5.3

Spectre FTIR du poly (méthacrylate de méthyle).

Tableau (5.1) : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC

<b>Bandes (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attributions</b>
600-700	Vibrations d'élongation de C-Cl
920-960	Vibrations de déformation de CH <sub>2</sub>
1033-1064	Vibrations d'élongation de C-C
1250-1350	Vibrations d'élongation des C-H dans le CHCl
1420-1480	Vibrations de déformation des liaisons -CH <sub>2</sub> -
2800-3000	Vibrations d'élongation de C-H des -CH <sub>2</sub> - et des -CH <sub>3</sub>

Il a été rapporté dans la littérature qu'un déplacement de la bande d'absorption des carbonyles vers les nombres d'ondes les plus bas reflète l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène [105-107].

D'autres travaux portant sur les mélanges du systèmes PVC/PBMA ont montré que la miscibilité dans ces mélanges est attribuée aux interactions spécifiques s'exerçant entre l'hydrogène acide du PVC et le groupement ester de PBMA [31,32], où un déplacement de 2cm<sup>-1</sup> de la bande ester est noté, ce déplacement engendre un élargissement de cette bande [108].

L'analyse des spectres FTIR normalisés des mélanges binaires PVC/PMMA à différents rapports, dans la région des carbonyles (1765-1690 cm<sup>-1</sup>) représentés dans les figures (5.4,5.5), a montré un léger déplacement vers les nombres d'ondes les plus élevés. Ce dernier est dû à la perturbation de la disposition des chaînes du méthacrylate de méthyle après introduction du PVC.

Tableau (5.2 ) : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PMMA.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
3444	Vibration d'élongation harmonique de C=O de l'ester
2996-22950	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique C-H des groupements CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> et CH
1730	Vibration d'élongation C=O d'ester
1481	Déformation des groupements méthylène -CH <sub>2</sub>
1445	Déformation des groupements CH à chaîne droite des -CH <sub>3</sub>
1388	Déformation des groupements CH aliphatiques à chaîne ramifiée -CH <sub>3</sub>
1271	Allongement C-O caractéristique d'un ester
1243	Vibration de déformation C-H dans le plan
1192-1150	Forme C-H trans et cis de groupement carbonyle de l'ester
750-990	Vibration d'élongation C-H des groupements CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> et CH hors plan

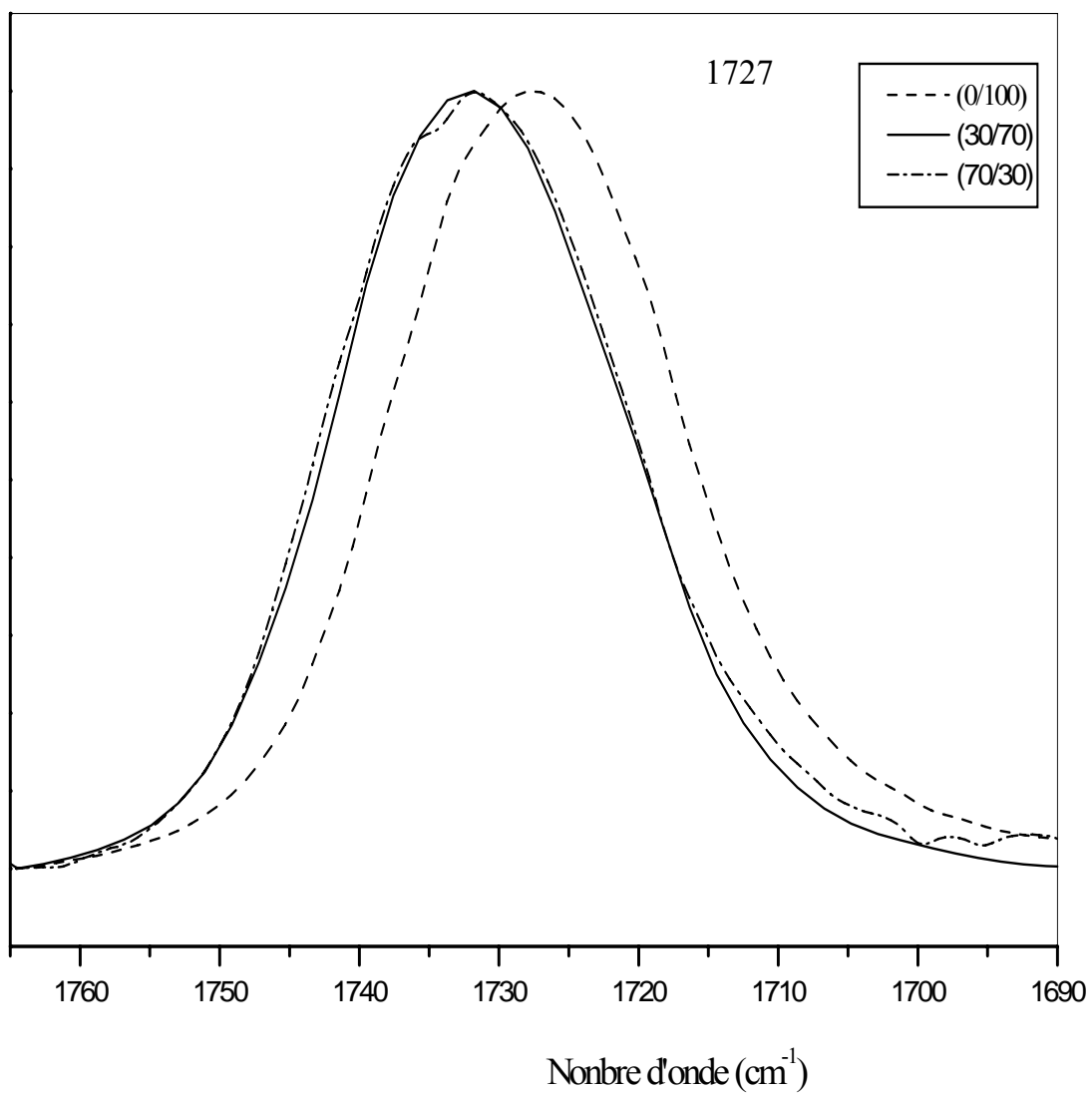


Figure : 5.4

Spectres normalisés du mélange PVC/PMMA à différents rapports, dans la région 1765-1690 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

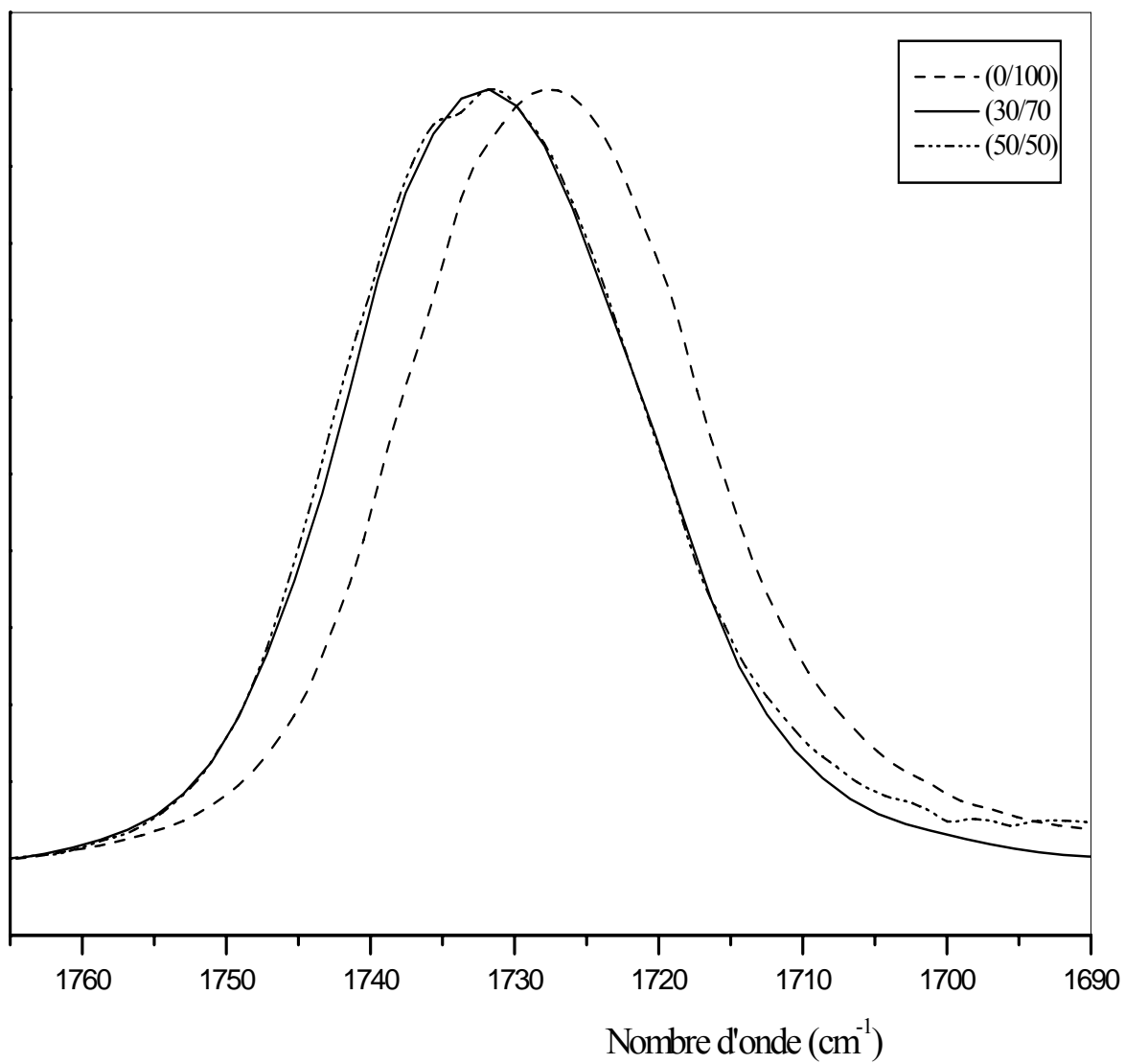


Figure :5.5

Spectres normalisés du mélange PVC/PMMA à différents rapports, dans la région 1765-1690 (cm<sup>-1</sup>).

L'introduction du PVC au sein du PMMA engendre un déplacement des bandes des carbonyles vers les nombres d'ondes les plus élevées, ceci indique la rupture des autoassociations intrachânes de ce dernier et éventuellement l'existence d'interactions moins fortes de type ester-hydrogène acide du PVC donnant lieu à un système partiellement miscible.

## 5.2 Etude des mélanges PVC/MMA4VP-15

Nous avons consacré une deuxième partie à l'étude du mélange Poly (chlorure de vinyle)/Poly (méthacrylate de méthyle-*co*-4-vinylpyridine) contenant 15% en moles du comonomère basique 4-vinylpyridine. Les bandes d'absorption caractéristiques dans ces mélanges sont essentiellement :

\*/ La bande centrée à  $1596\text{ cm}^{-1}$  traduisant l'absorption de la pyridine.

\*/ Une bande autour de  $1730\text{ cm}^{-1}$  représentant l'absorption des fonctions esters.

La figure (5.6) montre le spectre FTIR du copolymère MMA4VP-15, d'autre part les pics habituels caractérisant la structure du 4VP sont rassemblées dans le tableau suivant (5.3) :

Tableau (5.3) : Bandes caractéristiques du motif 4VP en infra-rouge.

<b>Bandes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Attribution</b>
<b>704-748</b>	Vibration de déformation angulaire C-H hors du plan.
<b>1430-1600</b>	Vibration d'élongation C=C et C=N du cycle.
<b>3010-3080</b>	Vibration d'élongation C-H harmonique.

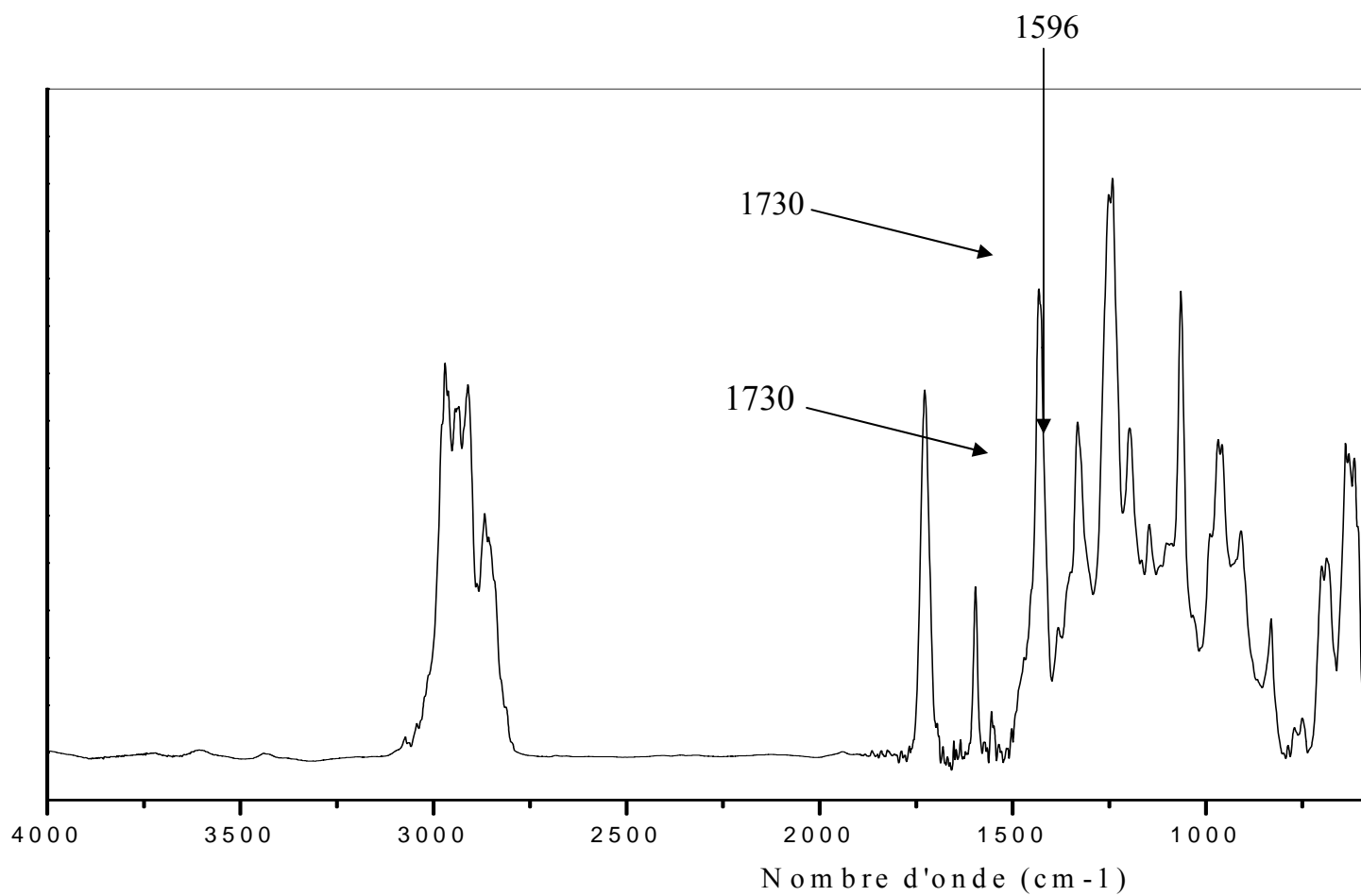


Figure : 5.6  
Spectre FTIR du copolymère MMA4VP-15.

La méthode Infra-rouge à Transformée de Fourier est très utilisée pour évaluer les interactions spécifiques dans un mélange miscible de polymères. Cependant ces interactions chimiques entre deux constituants provoquent des différences considérables entre les spectres des polymères purs et les spectres des mélanges [41,109].

### 5.2.1 Domaine des carbonyles

Un déplacement de la bande des carbonyles du MMA4VP-15 vers les nombres d'ondes les plus élevés par rapport au spectre du PMMA pur est observé dans le domaine 1765-1690  $\text{cm}^{-1}$  (fig 5.7). Ce déplacement reflète la perturbation des chaînes polymériques du PMMA par le comonomère basique 4VP, ceci traduit ainsi l'existence des interactions répulsives entre les groupements esters et les groupements pyridiniques.

Les interactions spécifiques mises en évidence par spectroscopie FTIR dans les mélanges PVC/MMA4VP-15 à différents rapports se traduisent par l'élargissement et le déplacement de la bande des carbonyles libres, comme illustré par la figure (5.7) vers les nombres d'ondes les plus bas, ce dernier est attribué aux interactions carbonyle-hydrogène acide du PVC. Des résultats similaires ont été obtenus dans l'étude du système PVC/BM4VP [39].

Quand le PVC est en excès, les chaînes de MMA4VP-15 se trouvent diluées dans celui-ci et les hydrogènes du PVC développent des interactions avec des groupements ester et/ou pyridine portés par les chaînes du copolymère MMA4VP-15. Un déplacement des bandes est observé de 2 à 5  $\text{cm}^{-1}$  en augmentant la fraction en poids en PVC dans le mélange. Figure (5.7).



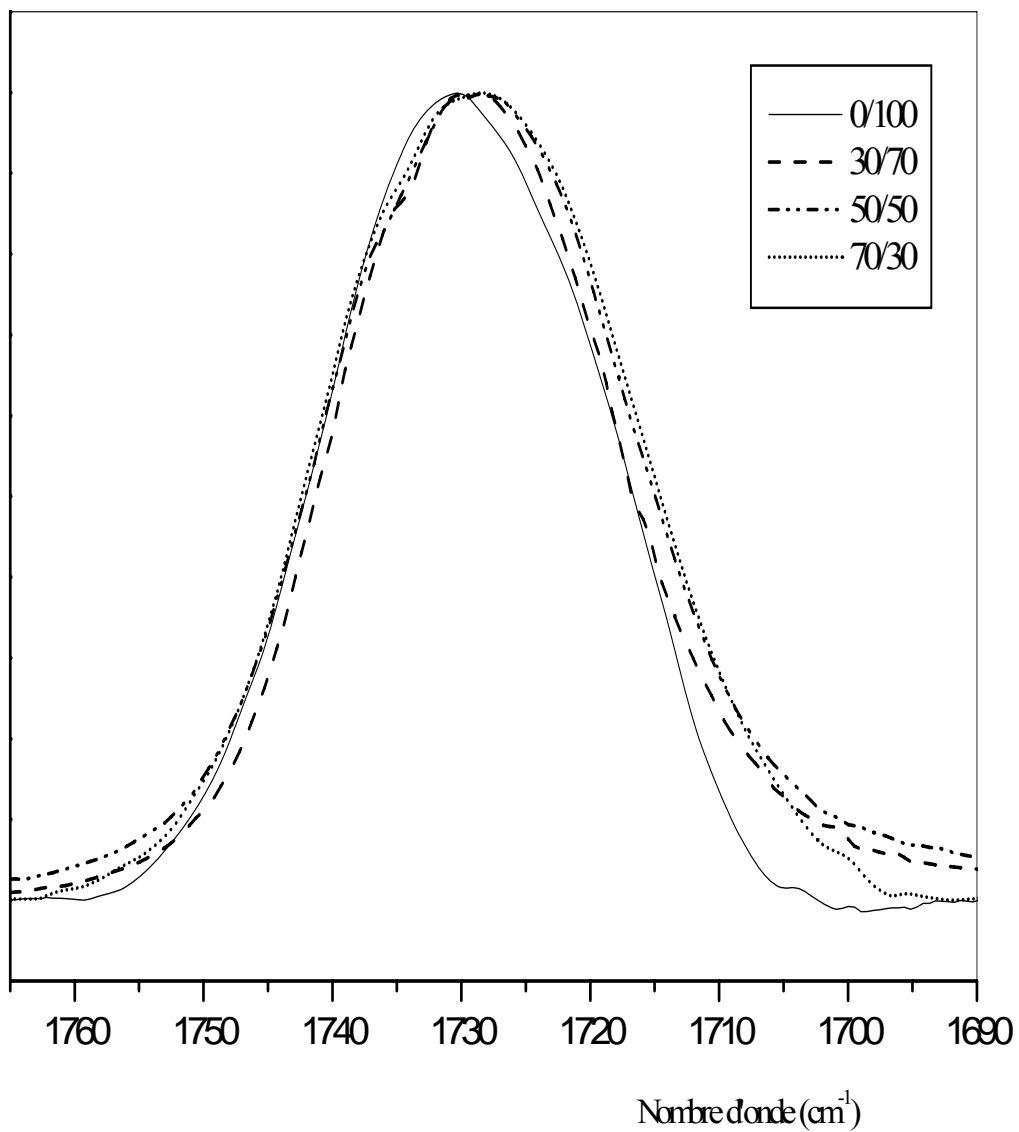


Figure: 5.7

Spectres normalisés du mélange PVC/MMA4VP-15 à différents rapports, dans la région 1765-1690 (cm<sup>-1</sup>).

Ces observations confirment qualitativement l'existence des interactions spécifiques de type liaison hydrogène au sein du système PVC/MMA4VP-15.

La quantification des interactions spécifiques entre les constituants du mélange a été effectuée par la méthode de déconvolution [110-112], afin de déterminer le nombre et la position des pics présents dans les spectres.

La déconvolution nous donne des valeurs rigoureuses des paramètres caractérisant la largeur à la mi-hauteur et la surface sous chaque pic qui serviront à la reconstitution du spectre initial.

Le traitement de ces spectres par déconvolution met en évidence la présence d'un pic aux alentours de  $1711 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux interactions carbonyle-hydrogène acide du PVC.

La fraction de carbonyles libres et associés a été calculée utilisant la relation suivante [101] :

$$F_l = \frac{A_l}{A_l + \frac{A_a}{\varepsilon}} \quad (34)$$

$A_a$  et  $A_l$  : représentent les surfaces relatives des bandes caractéristiques des carbonyles associés et libres respectivement.

$\varepsilon$  : est le rapport des absorptivités des deux bandes précédentes, dans le cas des carbonyles  $\varepsilon$  égal à 1,1 [113].

Les résultats de la déconvolution du système PVC/MMA4VP-15 dans le domaine des carbonyles sont regroupés dans le tableau (5.4), ces derniers nous ont permis de calculer les fractions en carbonyles libre et associé.

Tableau (5.4) : Résultats de la déconvolution du système PVC/MMA4VP-15 dans la région 1765-1690  $\text{cm}^{-1}$ .

Mélanges PVC/MMA4VP-15	Carbonyle libre		Carbonyle associé		$F_1$
	Nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$	largeur du pic $w(\text{cm}^{-1})$	Nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$	largeur du pic $w(\text{cm}^{-1})$	
<b>30/70</b>	1730	22	1712	27	0.86
<b>50/50</b>	1730	24	1712	29	0.84
<b>70/30</b>	1730	25	1711	32	0.78

En comparant avec les résultats obtenus de la déconvolution du système PVC/BM4VP et PVC/MMA4VP-15, on remarque que dans les deux systèmes la fraction de carbonyle associé évolue de la même manière, c'est à dire plus la fraction en poids en PVC augmente dans le mélange et plus la fraction de carbonyle associé augmente.

### 5.2.2 Domaine de la pyridine

La miscibilité du système PVC/MMA4VP-15 est essentiellement attribuée aux interactions spécifiques entre l'hydrogène acide du PVC et/ou ester, pyridine ou l'introduction du comonomère basique 4-vinylpyridine (4VP) au sein du méthacrylate de méthyle permet de remplacer des sites accepteurs de type carbonyle par des groupements pyridine susceptibles de former des liaisons hydrogène avec le PVC.

L'examen des spectres de notre système dans le domaine  $1620-1575\text{ cm}^{-1}$  figure (5.8) montre un déplacement de la bande centrée à  $1596\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'ondes les plus élevées, ce dernier est attribuée aux interactions pyridine-hydrogène acide du PVC qui deviennent de plus en plus intenses avec un excès de PVC. Le polychlorure de vinyle est transparent dans la région  $1620-1575\text{ cm}^{-1}$ .

Cependant dans le système PVC/BM4VP, dans la même région, l'apparition d'une nouvelle bande centrée à  $1607\text{ cm}^{-1}$  a été observée, cette dernière traduit l'existence de fortes interactions pyridine-hydrogène acide du PVC, Ces interactions sont plus fortes que celles de carbonyle-hydrogène acide du PVC d'une part et d'autre part elles sont plus intenses par rapport aux interaction pyridine-hydrogène acide du PVC existant dans le système PVC/MMA4VP-15, ceci est dû à la perturbation exercée par les groupements environnants les carbonyles.

L'étude quantitative des spectres du mélange PVC/MMA4VP-15 à différents rapports dans le domaine de la pyridine est menée à partir de la même relation utilisée précédemment dans le domaine des carbonyles, avec un  $\epsilon$  égal à 1.

Les fractions calculées de la pyridine libre et associée sont regroupés dans le tableau (5.5).

Les figures (5.9, 5.10) illustrent les résultats obtenus du lissage des spectres FTIR du mélange PVC/MMA4VP-15 aux rapports (50/50) et (70/30) respectivement, dans la région  $1620-1575\text{ cm}^{-1}$ .

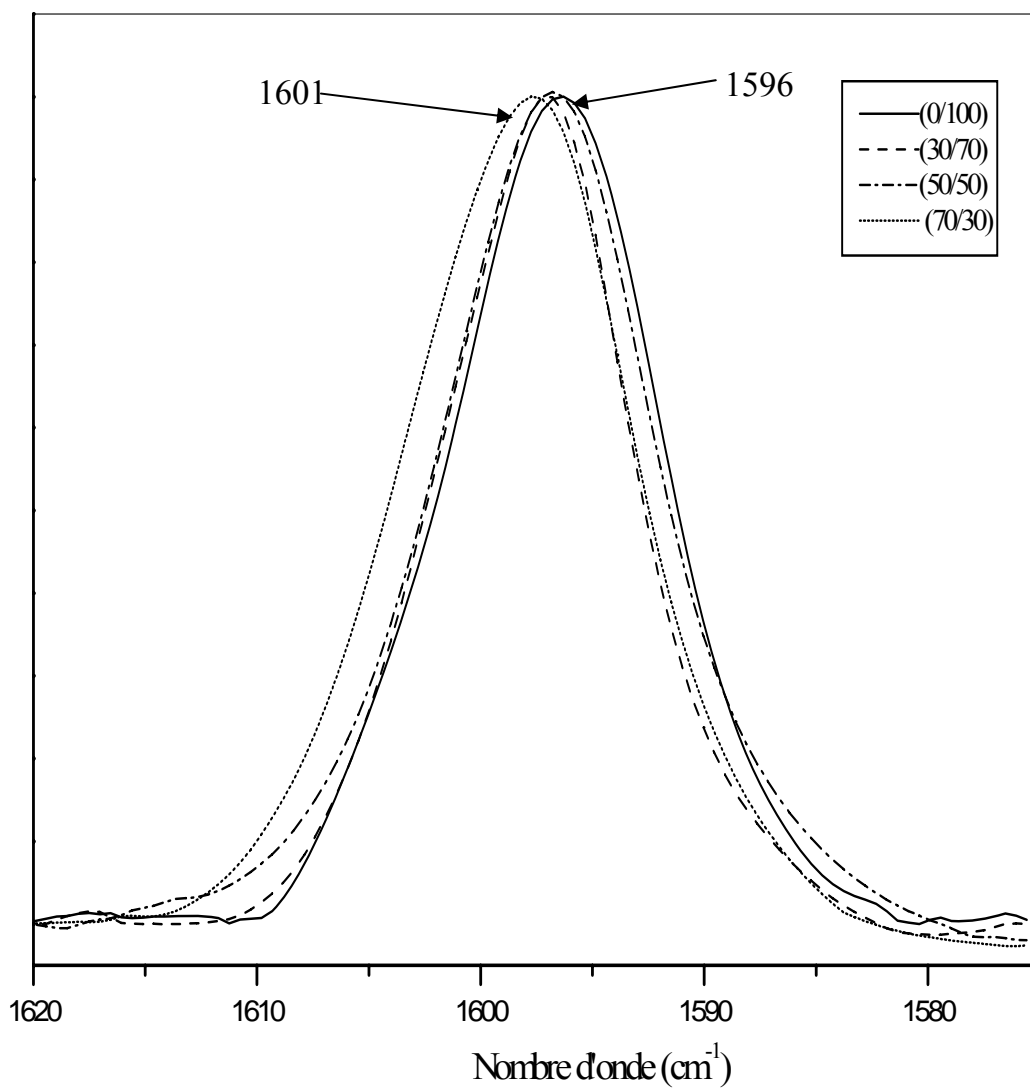


Figure : 5.8

Spectres normalisés du mélange PVC/MMA4VP-15 à différents rapports, dans la région 1620-1575  $\text{cm}^{-1}$ .

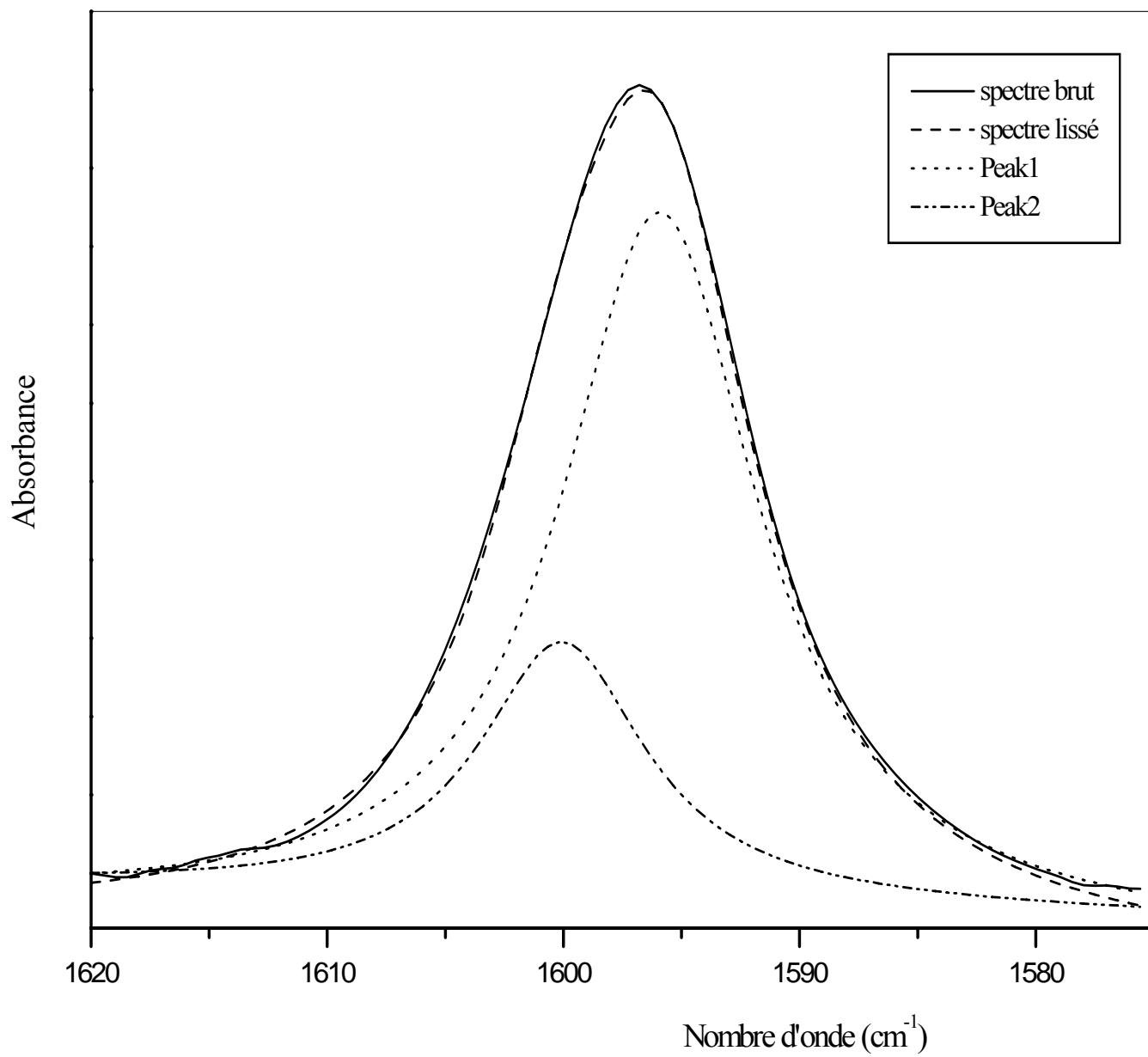


Figure : 5.9

Lissage du spectre FTIR du mélange PVC/MMA4VP-15 de rapport (50/50), dans la région 1620-1575 cm<sup>-1</sup>.

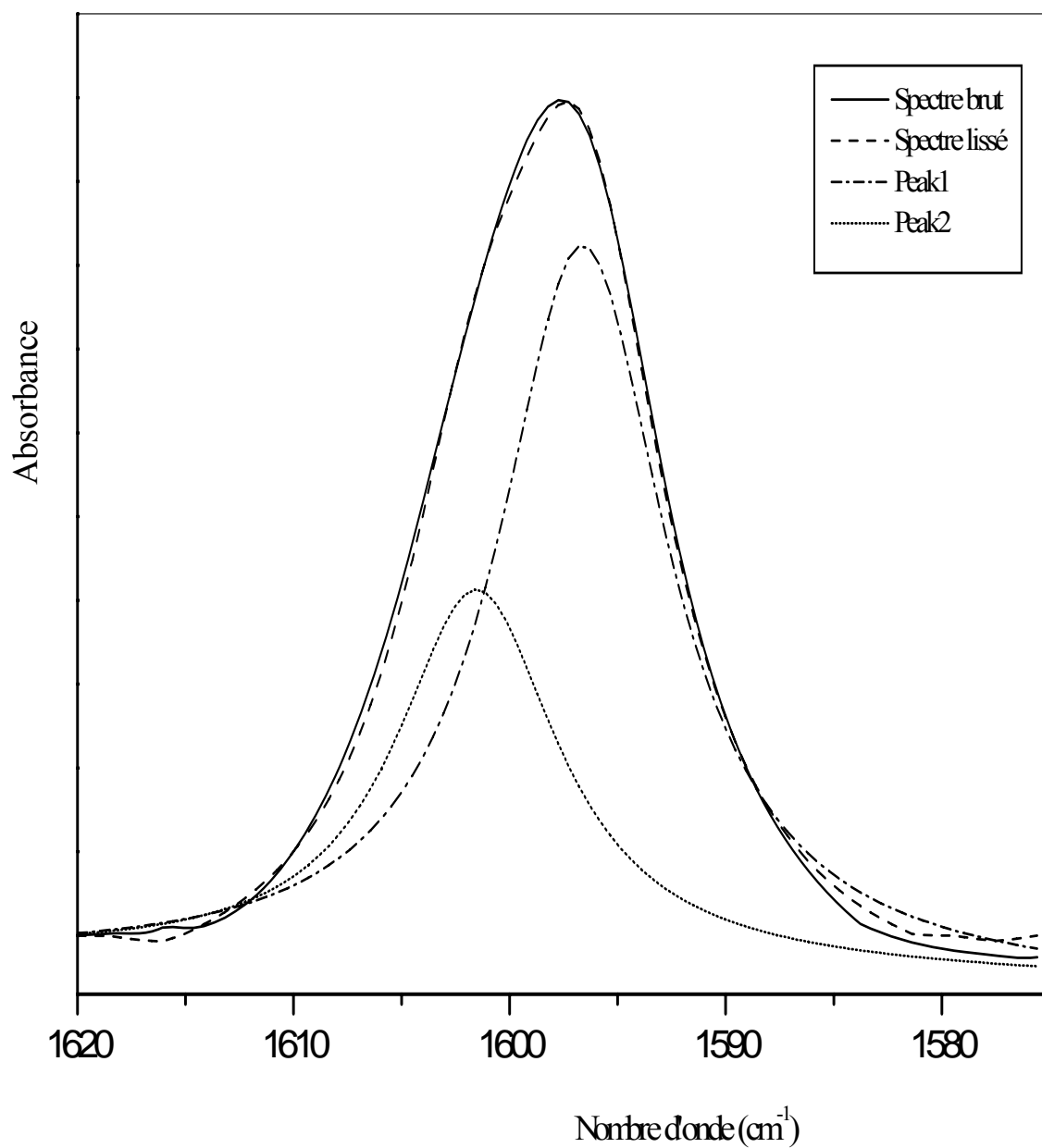


Figure : 5.10

Lissage du spectre FTIR du mélange PVC/MMA4VP-15 de rapport 70/30 dans la région 1620-1575 cm<sup>-1</sup>.

Tableau (5.5) : Résultats de la déconvolution du système PVC/MMA4VP-15 dans la région 1620-1575  $\text{cm}^{-1}$ .

Mélanges	Pyridine libre		Pyridine associée		Fpl
	Nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$	largeur du pic $w(\text{cm}^{-1})$	Nombre d'onde $\nu(\text{cm}^{-1})$	largeur du pic $w(\text{cm}^{-1})$	
<b>70/30</b>	1596	9	1601	9	0,63
<b>50/50</b>	1596	10	1601	8	0,76
<b>30/70</b>	1596	9	1601	7	0,84
<b>0/100</b>	1596	12	-	-	-

A titre de comparaison avec les résultats obtenus dans la déconvolution du système PVC/BM4VP dans ce domaine on constate que :

\*/ Les interactions spécifiques de type liaison hydrogène joue un rôle important dans la miscibilité d'un système polymérique contenant des groupements acido-basique.

\*/ L'existence de l'ester dans le mélange avec un minimum d'encombrement stérique autour du groupement carbonyle, crée une compétition entre ce dernier et les groupements basiques de la 4VP. Car dans le cas de l'étude du système PVC/BM4VP



Vu l'existence de gêne stérique de au *n*-butyle autour du carbonyle ceci favorise les interactions entre l'hydrogène acide du PVC et l'azote 4VP, qu'entre l'hydrogène et le carbonyle du BM [39]. Donc l'encombrement stérique dû aux groupements environnants les fonctions susceptibles de développer des interactions spécifiques, pourrait contribuer à une sélectivité interactive.

Cependant les valeurs obtenues des fractions de la pyridine libres, peuvent être expliquées par le faible taux de la 4VP utilisée. Ce dernier a été suffisant pour améliorer la miscibilité du système PVC/PMMA considéré comme partiellement miscible.

Enfin on peut conclure que les résultats obtenus par la technique FTIR laissent entrevoir la possibilité d'utiliser cette méthode spectroscopique pour comprendre la nature des interactions mises en jeu lors de l'étude de la miscibilité des systèmes polymères.

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'une part d'améliorer la miscibilité de la paire de polymères PVC/PMMA, et d'autre part d'obtenir un nouveau matériau doté de propriétés améliorées.

Pour cela, une étude a été menée en utilisant la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC), la viscosimétrie et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) afin de :

- Interpréter les phénomènes de miscibilité ou de non miscibilité des mélanges PVC/PMMA et PVC/MMA4VP-15.
- Evaluer tant qualitativement que quantitativement la capacité de ces mélanges à manifester des interactions spécifiques.

L'étude viscosimétrique, en utilisant différentes approches a révélé qu'en solution dans le THF les mélanges du système polymère PVC/MMA4VP-15 sont miscibles en toutes proportions.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a permis la mise en évidence de :

- La partielle miscibilité du système PVC/PMMA à partir de l'obtention de deux températures de transition vitreuse pour une composition supérieure à 70% en poids en PMMA.

- La miscibilité en toutes proportions du système PVC/MMA4VP-15, à partir de l'obtention d'une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celle des constituants purs.
- L'existence d'interactions spécifiques à l'origine de la miscibilité de ce mélange moyennant les approches de Kwei et de Schneider.

L'utilisation de la méthode spectroscopique FTIR nous a permis d'établir :

- Une étude qualitative des interactions présente aux seins des mélanges PVC/PMMA et PVC/MMA4VP-15 à partir des élargissements et déplacements des bandes de vibrations des groupements fonctionnels mis en jeu.
- Une étude quantitative afin de confirmer la présence des interactions spécifiques de type liaison hydrogène responsables de la miscibilité du mélange PVC/MMA4VP-15 en toutes proportions.

L'ensemble de ces résultats originaux conduit à de nouvelles recherches visant à approfondir la compréhension des interactions spécifiques de type liaison hydrogène, en plus du développement industriel des matériaux obtenus.

## REFERENCES

1. The Polymeric Materials, CRC Press, Inc 1996.
2. J. Liu, H. Yang and Y. C. Jean, *Macromolecules*, 28, 5774, 1995.
3. P. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca NY, 1953.
4. Lakshmi Sharma, Tatsumi Kimura and Hiro Matsuda, *Polym, Adv, Technol*, 13, 45, 2002.
5. A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem*, 57, 32, 1965.
6. L.Z. Zhou and A. Eisenberg, *J. Polymer. Sci, Polym. Lett. Ed*, 21, 223, 1983.
7. D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein and D.C. Wahrenmund, *Polym., Eng, Sci*, 18, 1225, 1978.
8. K. Abe, S. Haibara, Y. Itoh and S. Senoh, *Macromol. Chm*, 186, 1505, 1985.
9. F. Feraz, A.S. Hadj-Hamou, S. Djadoun, *Eur Polym. J*, 31, 665, 1995.
10. F. Metref and S. Djadoun, *Polym Bull*, 34, 485-491, 1995.
11. J.R. Isasi, E. Maurio, C. Cesteras, I. Katime, *Macromol. Chem. Phy*, 197, 641, 1996.
12. A.S. Hadj-Hamou, A. Habi and S. Djadoun, *Eur Polym. J*, 33, 1105, 1997.
13. I.S. Kochneva and V.P. Roshupkin, *Polymer Science*, 33, 2104, 1991.
14. S. Djadoun, R.N. Goldenberg, Morawetz, H. *Macromolecules*, 10, 1015, 1977.
15. E.Y. Chu et al. *Makromol. Chem. Rapi Commun.*, 1, 12, 1991.
16. D. Li, and J. Brisson, *Polymer*, 39, 793, 1998.
17. P. Perrin and R.E Prud'homme, *Acta Polymer*, 44, 307, 1993.
18. W.H. Jo and H. Kim, *Polymer Bulletin*, 27, 465, 1992.
19. Hongxi Zhang, D.E. Bhagwagar, J.F. Graf, P.C. Painter and M.M. Coleman, *Polymer*, 35, 5379, 1994.
20. Z. Benabdelghani, R. Belkiri and S. Djadoun, *Polym. Bull*, 25, 329, 1995.
21. C. Jserman, P.C. Painter and M.M. Coleman, *Polymer*, 32, 1053, 1991.
22. Z. Zhong, Q. Guo, *J. Polym, Sci : Poly Chem*, 36, 401, 1998.

23. S. Djadoun, F.E. Karasz and F. Metref, *Makromol. Chem. Macromol.* 1994, Sym., 78, 155,  
b) F. Metref and S. Djadoun, *Polymer Bulletin*, 34, 485-491, 1995.
24. S. Malik, P.K. Dhal and R.A. Mashelkar, *Macromolecules*, 28, 2159, 1995.
25. T.S. Ellis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys*, 31, 1109, 1993.
26. Z. Zhong and Q. Guo, *Polymer*, 39, 517, 1998.
27. D.Y. Son and T.M. Keller, *Macromolecules*, 28, 399, 1995.
28. O. Iguer, R. Bouyahia, F. Bouzouia, S. Djadoun, R. Legras, *Eur. Polym. J.*, 35, p1345, 1999.
29. J.M.G. Gowie, D. Docton, *Polymer*, 40, 227, 1998.
30. E.G. Crispim, I.T.A. Shuquel, A.F. Rubira, E.C. Muniz, *Polymer*, 41, 933, 2000.
31. P. Perrin and R.E. Prud'homme, *Macromolecules*, 32, 1468, 1991.
32. P. Perrin and R.E. Prud'homme, *Acta Polymer*, 44, 307, 1993.
33. J.C. Huarng, K. Min, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1085, 1988.
34. J.F. Parmer, L.C. Dickinson, J.C.W. Chien, R. Porter, *Macromolecules*, 22, 1078, 1989.
35. W. Lee, C. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 307, 1998.
36. H.J. Rhoo, H.T. Kim, J.K. Park, T.S. Hwang, *Electrochim. Acta*, 42, 1571, 1997.
37. A.M. Stephen, T.P. Kumar, N.G. Renganathan, S. Pitchumani, R. Thirunakaran, N. Muniyandi, *J. Power Sources*, 89, 80, 2000.
38. S.M.S. Neiro, D.C. Dragunski, A.F. Rubira, E.C. Muniz, *Eur. Polym. J.*, 36, 583, 2000.
39. O. Iguer, « Etude des interactions spécifiques dans les mélanges binaires et ternaires de polymères », Thèse de Magister 1998 à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne USTHB.
40. D. BENDIABLALLAH, « Contribution à l'étude de système binaires de poly (méthacrylate de méthyle) et poly(méthacrylate d'éthyle) modifiés », Thèse de Magister, USTHB (1999).
41. M. Coleman, J.F. Graf, P.C. Painter, « Specific interactions and the Miscibility of polymer Blends », Technomic Publishing Co. Lancaster, Pa. 1991.
42. P.A. Small. *J. Appl. Chem*, 3, 71, 1953.
43. M.M. Coleman et al. *Polymer*, 31, 1187, 1990.

44. H.L. Huang, S.H. Goh, A.T.S. Wee, *Polymer*, 43, 2861, 2002.
45. S.W. Kuo, F.C. Chang, *Polymer*, 42, 9848, 2001.
46. J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, NY, 1950.
47. R.J. Roc, D. Rigby, *Adv. Polym. Sci*, 82, 103, 1987.
48. G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The hydrogen bond*, W.H. Freeman, San Francisco, CA, 1960.
49. Hadzi, D. *Pure and Applied. Chem*, 11, 435, 1965.
50. E.P. Ting, E.M. Pearce, and T.K. Kwei, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed*, 18, 201, 1980.
51. E.M. Pearce, T.K. Kwei, and B.Y. Min, *J. Macromol. Sci. Chem*, 21, 1181, 1984.
52. M. Jiang, *Macromol, Symp.*, 118, 377, 1997.
53. M.M. Jiang, M.Li. Liu, M. Xiang, L. Zhu, *Macromol. Symp.*, 124, 135, 1997.
54. S.H. Goh, W.W.Y. Lau, C.C. Lee, *Polym. Bull.*, 29, 521, 1992.
55. Y. Jiang, J.M.J. Frechet, *Polym. Prepr. (Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem.)*, 30, 127, 1989.
56. J.W. Schurer, A. deBoer and G. challa, "Stuy of PVC/PMMA blends", *Polymer*, 16, 201-204, 1975.
57. W.A. Burchard, *Adv. Poly. Sci*, 113, 143, 1999.
58. M.L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716, 1942.
59. R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 15, 157, 1940.
60. A.K. Kulshreshta, B.P. Sing, and Y.N. Sharma, *Eur. Polym.J.*, 24, 29, 1988.
61. A. Danait, and D.D. Deshpande, *Eur. Polym. J.*, 31, 1221, 1995.
62. K.K. Chee., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1323, 1985.
63. T.A. Orofino, and F. Wenger, *J. Phys. Chem.*, 67, 566, 1963.
64. B.M. Zimm and R.W. Kilb., *J. Polym. Sci.*, 19, 27, 1959.
65. Z. Sun., W. Wang, and Z. Feng., *Eur. Polym. J.*, 28, 1259, 1992.
66. P.P. Lizymol, and S. Thomas, *Eur. Polym. J.*, 30, 1135, 1994.
67. A. Dondos, H. Benoit, *Mackromol. Chem.*, 176, 3441, 1975.
68. W. Lee, C. Lai, *J.Appl.Polym.Sci.* 66, 761, 1997.
69. G. Akovali, S.Aslan, *J.Appl.Polym.Sci*, 50, 1747, 1993.
70. E.O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem*, 30, 1200, 1938.

71. I. Dort, *Polymer*, 29, 491, 1988.
72. W.R. Krigbaum, F.T. Wall, *J. Polym. Sci.*, 5, 505, 1950.
73. N. Cherifi, Thèse de Magister, 2002 à l'USTHB.
74. K.K. Chee, *Eur. Polym. J.*, 26, 423, 1990.
75. R. Garcia, O. Melad, C.M. Gomez, J.E. Figueruelo, A.Compos, *Eur. Polym. J.*, 35, 47, 1999.
76. A.K. Nandi, B.M. Mandal and S.N. Bhattacharyya, *Macromolecules*, 18, 1454, 1985.
77. A. Stroeks, R. Paquaiji and E. Nies, *Polymer*, 32, 2653, 1991.
78. S.H. Goh, K.S. Siow and S.Y. Lee, *Eur. Polym. J.*, 27, 921, 1991.
79. M.K. Neo, S.Y. Lee and S.H. Goh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1301, 1991.
80. J.W.Schurer, A.deBoer and G.Challa, « Study of PVC/PMMA blends », *Polymer*, 16, pp201-204, 1975.
81. H. Jager, E.J. Vorenkamp and G. Challa."LCST behaviour in blends of PMMA with PVC". *Polymer. Comm.*, 24, 290-293, 1983.
82. E.J. Vorenkamp and G. Challa, "Influence of the tacticity of PMMA on the miscibility with PVC". *Polymer .Vol.*, 26, 1725-1732, 1985.
83. D. Dompas and G. Groeninckx, "Miscibility behaviour of blends of PVC with poly (methyl methacrylate-co-styrene) copolymers".*Polymer ..Vol.*, 38, 421-429, 1997.
84. M. Jacek, "The PVC-PMMA system. Structure and proprieties".31<sup>ieme</sup> meting de Prage sur le Macromolécule du 18 au 21 Juillet 1989.
85. A. Bedda, « Etude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA », Thèse de Magister, EMP (1999).
86. E.J. Vorenkamp and G. Challa, « Influence of chlorination of PVC on Miscibility with PMMA », *Polymer*, Vol, 29, 86-92, 1988.
87. E.J. Vorenkamp, J.G. Meyer, J. Hoesktra and G. Challa, « Interdiffusion and adhesion of PVC and PMMA », *Polym. Comm.*, Vol, 30, 116-120, 1989.
88. T.K. Kwei, *J. Polym. Sci. Lett. ed.*, 22, 307, 1984.
89. T.K. Kwei et al .*Macromolecules*, 20, 1174, 1987.
90. M. Aubin, and Prud'homme, R.E., *Macromolecules*, 21, 295, 1988.
91. H.A. Schneider, *Polymer*, 30, 771, 1989.
92. P.R. Couchman and F.E. Karasz, *Macromolecules*, 11, 117, 1978.
93. L. Xinya, R.A. Weiss, *Macromolecules*, 25, 3242, 1992.
94. T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 , 1956.

95. M. Gordon and J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 493, 1952.
96. M.J. Brekner, M.A. Schneider, H.J. Canlow, *Polymer*, 29, 78, 1988.
97. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1833, 1965 ; *Discuss Faraday Soc*, 7, 49, 1970.
98. I.C. Sanchez "Polymer Blends" ( D.F. Paul and S. Newman, Vol.1, ch.3,)Academic Pres, New York, 1978.
99. E.P. Douglas, K. Sakurai and W.J. MacKnight, *Macromolecules* 24, 6776, 1991.
100. J.M.G. Cowie and A.A.N. Reilly, *Eur. Polym. J.*, 29, 455, 1993.
101. J. Lee, P.C. Painter, M.M. Coleman, *Macromolecules*, 21, 954, 1988.
102. X.Luo, S.H.Goh, S.Y.Lee, *Macromol.Chem.Phys.*, 200, p399, 1999.
103. X.D.Huang, S.H.Goh, *Macromolecule*, 33, p8894, 2000.
104. J.Dai, S.H.Goh, S.Y.Lee, K.S.Siow, *J.Appl. Polym. Sic.*, 53, p 837, 1994.
105. L.C. Cesteros, E. Meaurio, I. Katime, *Macromolecules*, 26, 2323, 1993.
106. L.C. Cesteros, J.R. Isasi, I. Katime, *Macromolecules*, 26, 7256, 1993.
107. G. Socrates, "Infrard characteristic group frequencies", John Wiley and Sons. New York, 1980.
108. S. Shen, J.M. Torkelson, *Macromolecules* 25, 712, 1992.
109. M.M. Coleman, P.C. Painter, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 20, p 225, 1984.
110. Ioannis G. Economou, Y. Cui and M.D. Donohue, *Macromolecules* 24, 5058, 1991.
111. L.Wu. Musto, F.E. Karasz and W.J. MackNight, *Polymer* 32, 3, 1991.
112. W.F. Madams, *Applied. Spectroscopy* 34, 3, 1980.
113. A.M. Lichkus, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Macromolecules* 21, 2636, 1988.



