

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Diagramme de phases des mélanges PS/PVME à l'état stagnant :

-Effet de la masse moléculaire :

Le diagramme de phase pour différentes masses moléculaires est déterminé par la technique LLT (Laser Light Transmission) pour le mélange de PS/PVME [24,25] ayant un comportement LCST (en anglais Lower Critical System Temperature). La figure (III.1) montre le diagramme de phase du mélange PS/PVME pour différentes masses moléculaires de PS. D'une manière générale le point critique du diagramme de phase diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire du PS. Ceci est attribué à l'augmentation des enchevêtrements entre les chaînes de polymères qui diminuent la contribution entropique de l'énergie libre totale du mélange. D'autre part l'augmentation de la masse moléculaire du PS fait déplacer la composition critique vers les faibles concentrations en raison de l'augmentation de la symétrie entre le PS et le PVME.

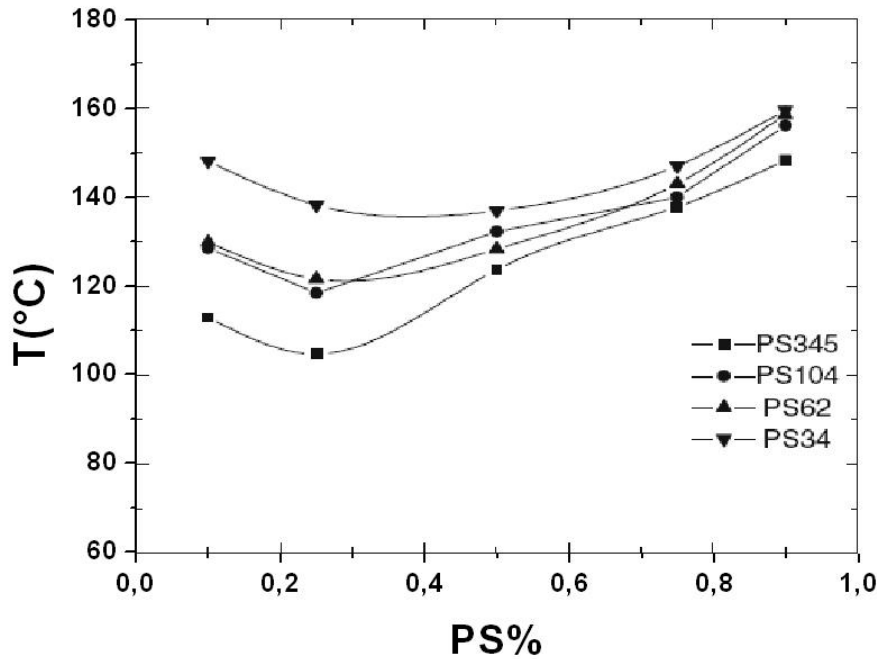


Fig. III.1 : Effet de la masse moléculaire du PS sur le diagramme de phase du mélange PS/PVME à l'état stagnant

Le comportement de phase du mélange PS / PVME peut être décrit par le modèle statistique simple de Flory Huggins [20], ainsi l'énergie libre du mélange s'écrit :

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = \left[\frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{v_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{v_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} / v_r \quad (\text{III.1})$$

Où :

V est le volume total du mélange, R, la constante des gaz, T, la température, φ_i , la fraction volumique du composant i, v_i , le volume molaire de la ième chaîne polymère. v_r est volume molaire d'un segment spécifique. M_i et ρ_i sont respectivement la masse moléculaire et la masse volumique du composant i, χ_{12} , étant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

L'équation de Flory-Huggins peut être décrite en fonction de la masse moléculaire M_i et la masse volumique ρ_i par :

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = \left[\frac{\rho_1 \varphi_1 \ln \varphi_1}{M_1} + \frac{\rho_2 \varphi_2 \ln \varphi_2}{M_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} / v_r \quad (\text{III.2})$$

Lors d'une première approximation, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins peut être supposé dépendre seulement de la température

$$\chi = A + B/T \quad (\text{III.3})$$

A et B sont des constantes décrivant la nature du mélange. Selon la théorie, les deux équations suivantes proviennent de l'équilibre de l'égalité des potentiels chimiques des composants A et B dans les deux phases ($\mu'_A = \mu''_A$ et $\mu'_B = \mu''_B$) [26].

$$\chi = \ln (\varphi'_A / \varphi''_A) + \left(1 - \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \right) (\varphi'_B - \varphi''_B) / \left(\frac{M_1}{\rho_1} \right) (\varphi''_B{}^2 - \varphi'_B{}^2) \quad (\text{III.4})$$

$$\chi = \ln (\varphi'_B / \varphi''_B) + \left(1 - \frac{M_2 \rho_1}{M_1 \rho_2} \right) (\varphi'_A - \varphi''_A) / \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right) (\varphi''_A{}^2 - \varphi'_A{}^2) \quad (\text{III.5})$$

Le paramètre d'interaction est calculé pour les quatre mélanges de différentes masses moléculaires en fonction de la température. Les coefficients A et B sont extrapolés à partir de l'équation (III.3) comme le montre la figure (III.2) dans le cas du PS/PVME (PS 34).

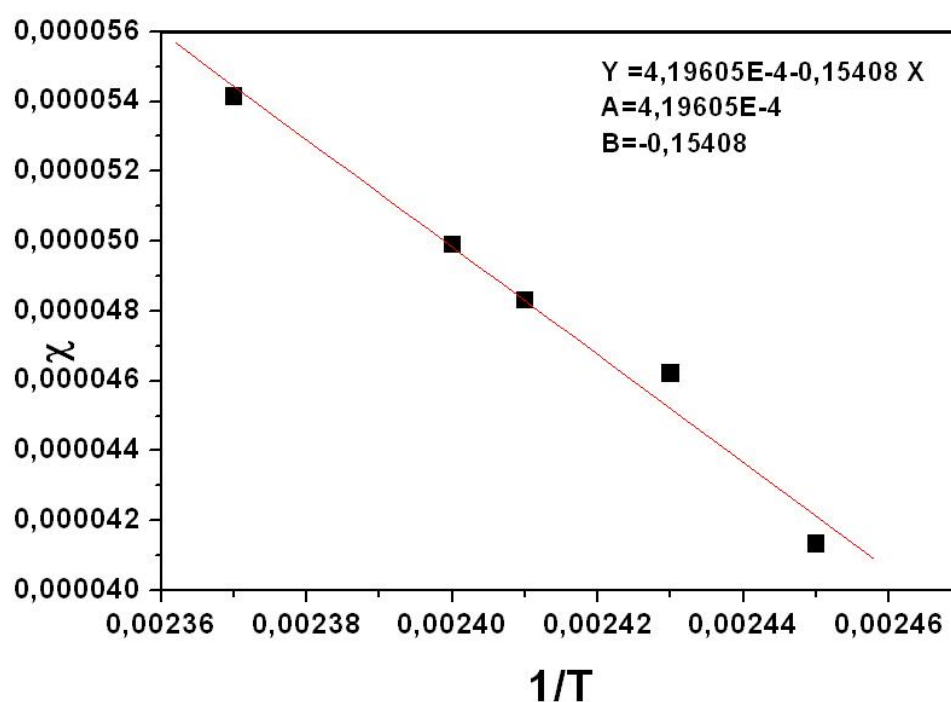


Fig. III. 2 : Evolution du paramètre d'interaction en fonction de $1/T$ pour le mélange PS/PVME (PS 34)

Les valeurs de A et B pour différentes masses moléculaires sont données dans le tableau III 1.

PS/PVME (masse moléculaire)	A	B (K)
PS (34)/PVME (90)	$4.19605E^{-4}$	-0.15408
PS (62)/PVME (90)	$1.05004E^{-4}$	-0.02732
PS (104)/PVME (90)	$0.658411E^{-4}$	-0.01544
PS (345)/PVME (90)	$0.479018E^{-4}$	-0.01312

Tableau III.1 : Valeurs de A et B déterminées pour les différentes masses moléculaires du PS dans le mélange PS/PVME

Le diagramme de phase, représenté par la binodale, est calculé pour les quatre systèmes d'après les relations (III.4- III.5). Les spinodales sont déterminées par la deuxième dérivée de l'énergie libre :

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P}}{RTV} = \left[\frac{\rho_1}{\phi_1 M_1} + \frac{\rho_2}{\phi_2 M_2} \right] - 2\chi_{12}/v_r = 0 \quad (\text{III.6})$$

Les figures III 3-III 6 montrent les binodales et les spinodales des mélanges considérés.

Le diagramme de phase du mélange PS/PVME avec une masse moléculaire de 34 kg/mole en PS est illustré sur la figure III 3, la binodale et la spinodale correspondantes ont un point critique à 62% de PS et une température critique $T_c=135^\circ\text{C}$.

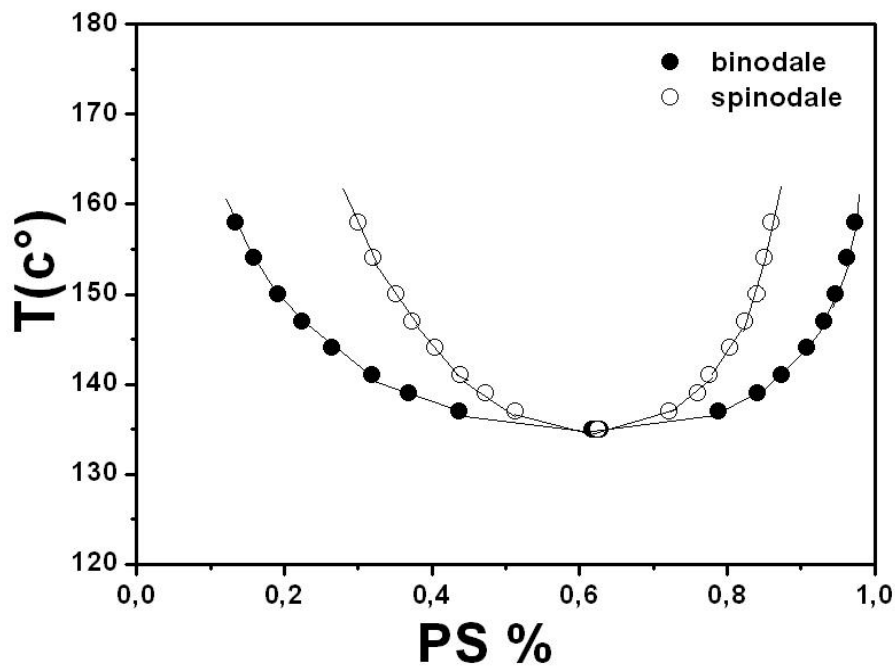


Fig. III. 3 : Diagramme de phase du mélange PS/PVME (PS 34)

Le diagramme de phase du mélange PS/PVME avec la masse 62 kg/mole en PS est donné sur la figure III.4, la binodale et la spinodale correspondantes ont un point critique plus bas par rapport à celui du mélange PS/PVME (PS 34). Le diagramme de phases des mélanges PS (62) montre un déplacement du point critique vers les faibles concentrations par rapport au cas précédent.

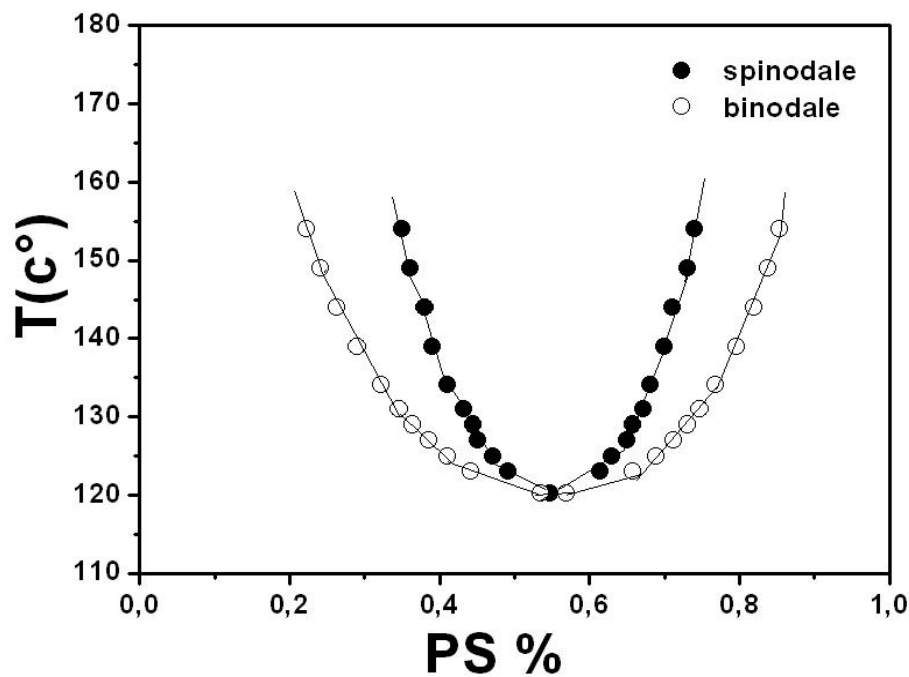


Fig. III. 4 : Diagramme de phase du mélange PS/PVME (PS 62)

Le mélange avec une masse de 104 kg/mole de PS, illustré sur la figure III 5, montre une binodale et une spinodale avec un point critique encore plus bas et décalé vers les plus petites compositions.

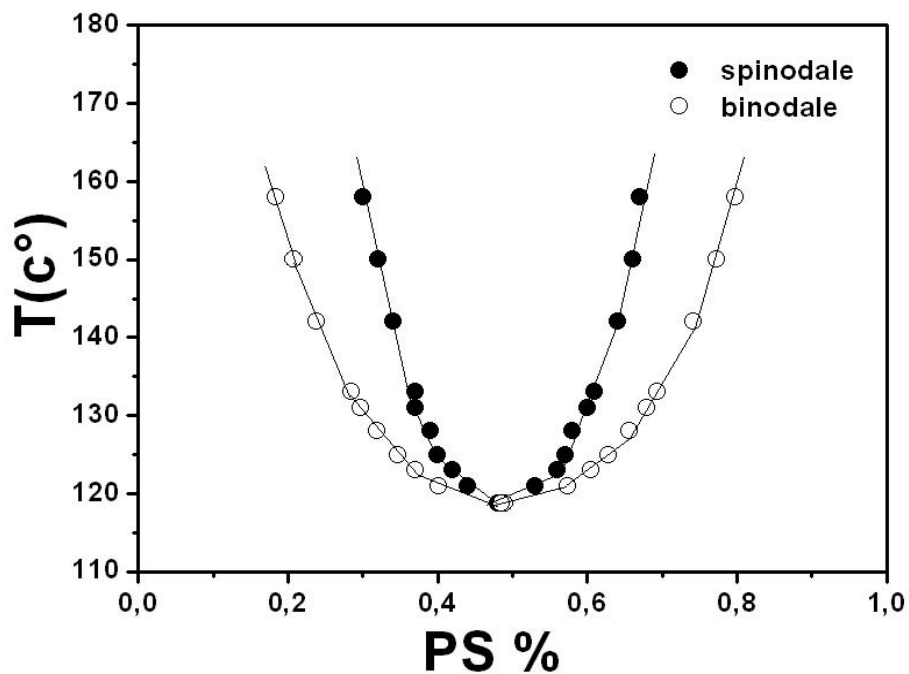


Fig. III.5: Diagramme de phase du mélange PS/PVME (PS 104)

Le mélange avec une masse de 345 kg/mole en PS, donné dans la figure III 6, montre une binodale et une spinodale avec un point critique plus bas que les point critiques précédant des mélanges PS34-PS62et PS104 et décalé vers les plus petites compositions.

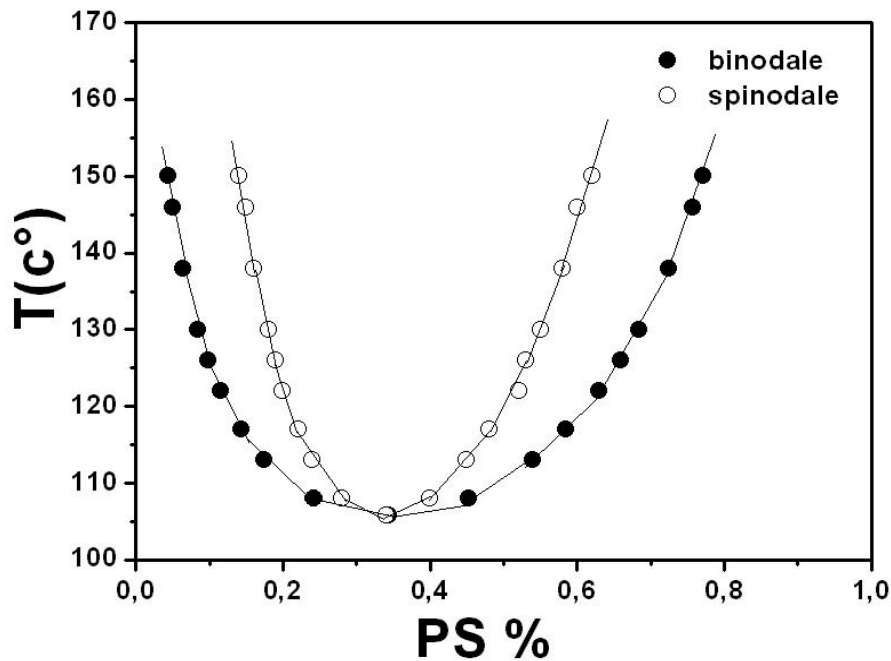


Fig. III.6 : Diagramme de phase du mélange PS/PVME (PS 345)

On remarque d'une manière générale qu'avec l'augmentation de la masse, le point critique se déplace vers les faibles concentrations en PS et les basses températures. Ceci est bien observé pour les quatre masses moléculaires PS(34), PS(62), PS(104) et PS(345), ce qui justifie une augmentation de la symétrie entre le PS et le PVME.

III. 2 Diagrammes de phase du mélange PS/PVME sous l'effet d'un écoulement :

Pour étudier l'effet du cisaillement sur la séparation de phase, le système *PS104/PVME* avec une masse de 104 kg/mole de PS a été choisi comme un mélange modèle. Le système est soumis à taux de cisaillement donné entre 0 et 24 s^{-1} et à une température croissante avec une vitesse de chauffe de $2\text{C}/\text{min}$. Tandis que l'échantillon est soumis simultanément à un écoulement de cisaillement et à un chauffage, la technique *LLT* est mise en marche pour observer la température critique lors de la chute brusque de l'intensité de la

lumière. La figure III 7 montre les points troubles à différentes concentrations et pour des taux de cisaillement variant de 1 à 24 s⁻¹.

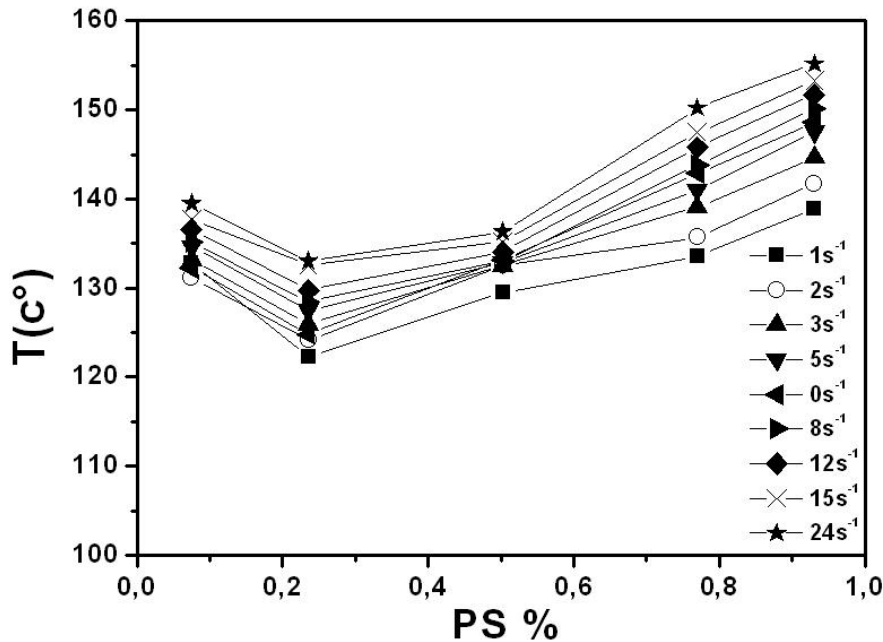


Fig. III.7: Diagramme de phase du mélange PS/PVME pour différents taux de cisaillement

Pour mieux déterminer le taux de cisaillement critique, on définit un paramètre adimensionnel

$$D = (T_c(\dot{\gamma}) - T_c(0))/T_c(0) \quad (\text{III.7})$$

Où :

$T_c(\dot{\gamma})$ est la valeur de la température critique en présence du taux du cisaillement, $T_c(0)$, la température critique aux conditions de repos. Le paramètre D est tracé en fonction du taux de cisaillement comme l'indique la figure III 8. Pour $D < 0$, l'effet de cisaillement induit une immiscibilité (SID, en anglais Shear Induced Demixing) et pour $D > 0$, l'effet de cisaillement induit une miscibilité (SIM, anglais Shear Induced Mixing). Il est clair que pour toutes les compositions étudiées le SID est observé en premier lieu suivi du SIM pour les taux de

cisaillement élevés. Le taux critique est déterminé par une horizontale à $D=0$ pour chaque composition. Le taux critique pour le passage du SID au SIM se situe vers 8 s^{-1} pour la composition critique PS 25 PVME 75.

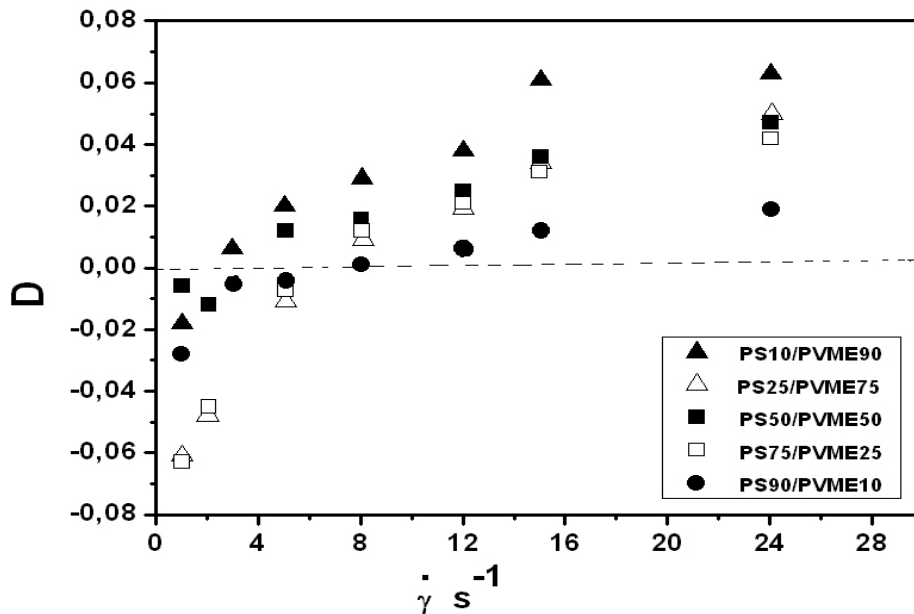


Fig. III. 8: Evolution de D en fonction du taux de cisaillement pour différentes compositions de mélange PS/PVME

Diagrammes de phase sous l'effet du cisaillement :

Le diagramme de phase sous l'effet de l'écoulement est calculé d'après les relations III 4 et III 5 pour la binodale, et la relation III 6 pour la spinodale. Les figures III 10 et III 11 illustrent respectivement les binodales et les spinodales pour différents taux de cisaillement. Le paramètre d'interaction χ est déterminé à partir de la relation III 3 et les coefficients A et B sont déduits de la même manière que dans le cas du mélange à l'état de repos. Un exemple de détermination de A et B est donné sur la figure III 9.

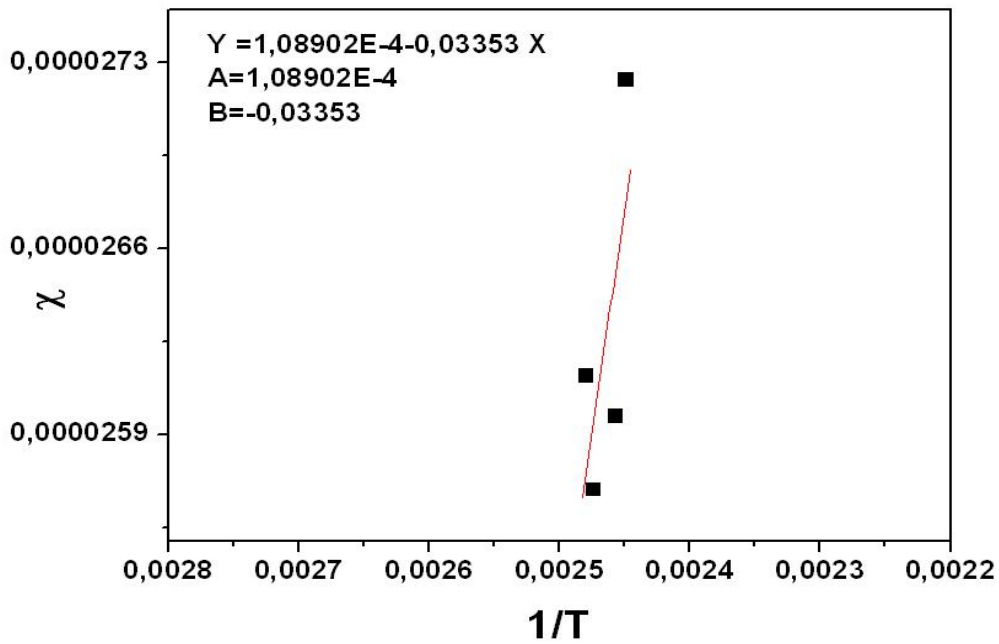


Fig. III. 9 : Evolution du paramètre d'interaction en fonction de $1/T$ pour le mélange PS/PVME au taux de cisaillement 8 S^{-1}

Le tableau III 2 récapitule les coefficients A et B de la relation III 3 du paramètre d'interaction sous l'effet de l'écoulement dans le cas de la binodale.

Taux de cisaillement $\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$	A	B (K)
0	1.08212E^{-4}	-0.03375
1	0.316038E^{-4}	-0.00181
5	0.647254E^{-4}	-0.01556
8	1.08902E^{-4}	-0.03353
15	0.677347E^{-4}	-0.0173
24	1.04627E^{-4}	-0.03237

Tableau III. 2 : Evaluation de A et B à différents taux de cisaillement

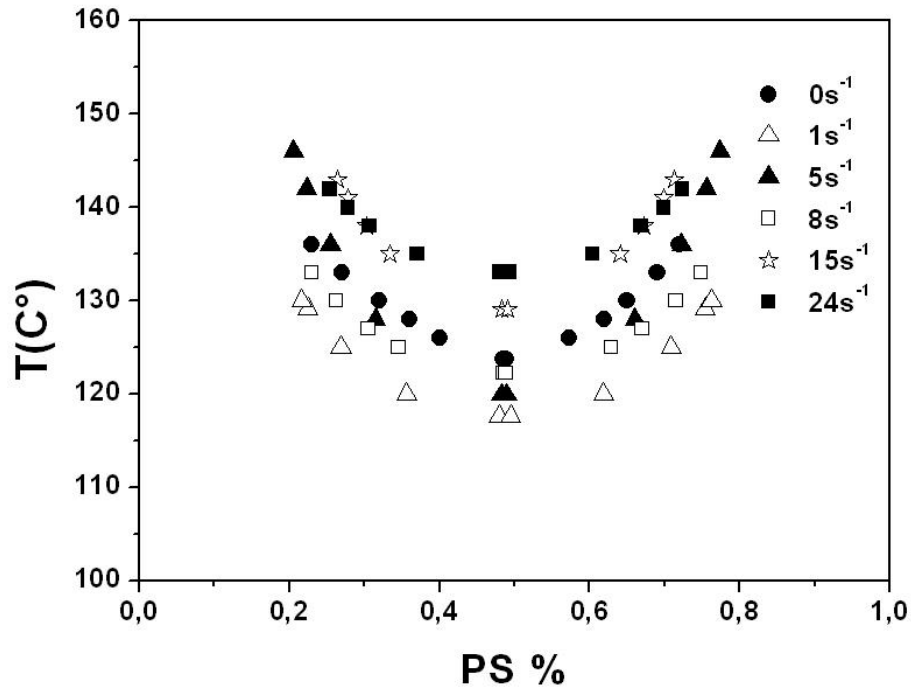


Fig. III.10: Diagramme de phase (binodale) du mélange PS/PVME à différents taux de cisaillement

La température critique diminue pour le taux $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à 120°C environ montrant une séparation de phase puis, remonte avec l'augmentation du taux de cisaillement jusqu'à 135°C pour un taux de $\dot{\gamma}=24 \text{ s}^{-1}$ induisant ainsi une miscibilité comme l'indique les figures III 10 pour la binodale et III 11 dans le cas de la spinodale.

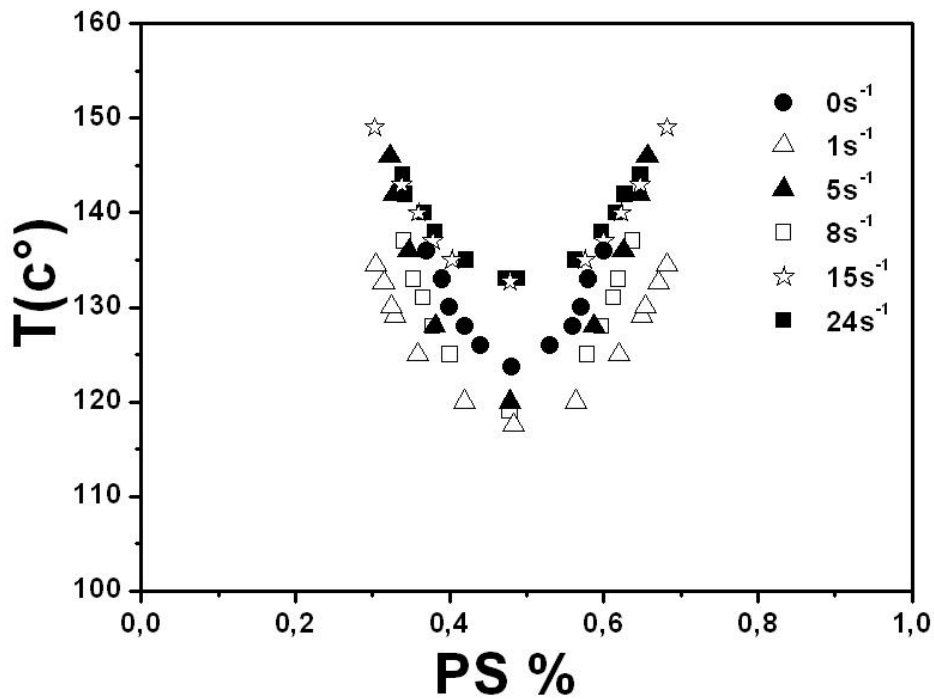


Fig III.11: Diagramme de phase (spinodale) du mélange PS/PVME à différents taux de cisaillements

Le taux de cisaillement critique peut être déterminé pour chaque composition par une horizontale à $D=0$. On s'est limité uniquement au point critique pour contourner la dépendance du paramètre d'interaction de la composition qui a été supposé dépendre uniquement de la température.

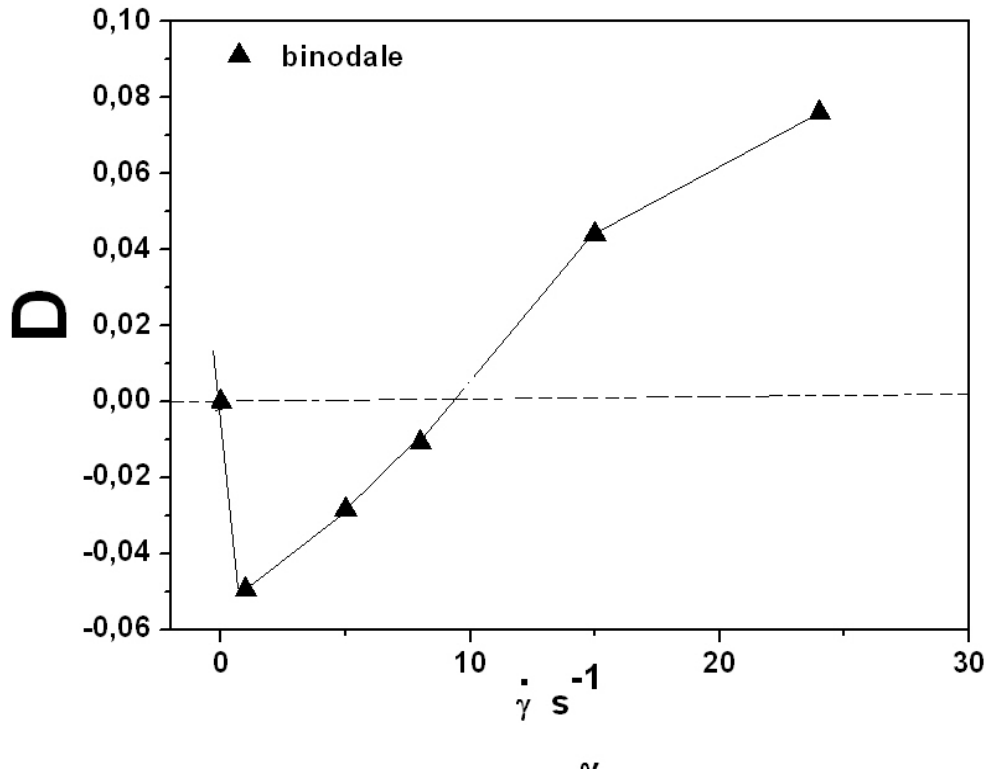


Fig III.12: Evolution de D en fonction de taux de cisaillement dans le cas de la binodale

La figure III 12 montre l'évolution de D en fonction du taux de cisaillement pour la composition critique PS/PVME (25/75) avec un taux critique situé aux environs de 10 s^{-1} ce qui est en bon agrément avec l'expérience où le taux critique est de 8 s^{-1} .

Pour $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ le cisaillement provoque une immiscibilité (SID) et pour $\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$ une amélioration de la miscibilité est observée (SIM) [27,28]. La théorie d'Onuki et Kawasaki [29] montre que ce paramètre critique sépare le domaine des faibles et forts cisaillements.