

## **I. CONCEPTS GENERAUX SUR LE MELANGE POLYSTYRENE/POLYVINYLMETHYLETHER (PS/PVME)**

### **I. 1 Introduction :**

Dans ce travail, nous nous intéressons au mélange de polymères aux propriétés mécaniques très différentes : le polystyrène (PS), polymère fragile et le polyvinylméthyléther (PVME), polymère très visqueux. Ce système PS / PVME présente un comportement LCST (Lower Critical Solution Temperature) caractérisé par une température critique inférieure de démixtion. Nous allons particulièrement présenter les méthodes expérimentales et théoriques pour la détermination de la séparation de phase des mélanges de polymères.

### **I. 2 Méthodes de caractérisation de la séparation de phase :**

Les méthodes décrites ci dessous ne fournissent pas de données pour la détermination de la binodale, de la spinodale, ou de la valeur du paramètre d'interaction, mais elles donnent une information générale sur la miscibilité du mélange polymère/polymère. Toutefois, les informations qui en découlent peuvent être utilisées, par exemple, la construction d'une carte de miscibilité ou un diagramme de phase simplifié.

#### **I. 2.1 La méthode calorifique (DSC) :**

Cette analyse consiste à observer le comportement thermique d'un matériau polymère lors de son chauffage ou refroidissement entre sa nature rigide qu'on appelle vitreuse, et sa nature molle appelée caoutchoutique élastique. Cette transition, lors d'un chauffage, se produit avec une chute brusque de la rigidité (généralement de  $10^9$  à  $10^6$  Pa) pour une dizaine de degrés Celsius. Cette région du polymère est appelée transition vitreuse, caractérisée par la température de la transition vitreuse  $T_g$ . Ainsi, l'état vitreux est un phénomène de non équilibre, néanmoins, la plupart des traitements théoriques le considèrent comme un pseudo-état d'équilibre avec la température  $T_g$  comme une transition de deuxième ordre.

La chaleur spécifique  $C_p$  des mélanges de polymères exhibe une variation avec la température lors du passage de la transition vitreuse et un maximum de  $dC_p/dT$ .

L'existence d'une seule  $T_g$  révèle que le mélange est miscible tandis que plusieurs  $T_g$  sur un thermogramme indiquent une séparation de phase.

### **I. 2.2 La méthode dilatométrique :**

Les transitions de l'état vitreux de polymère ont beaucoup de caractéristiques semblables aux transitions du deuxième ordre en thermodynamique. En ce qui concerne le changement de volume on observe une discontinuité dans le taux de changement de volume avec la température dans la région de la transition vitreuse. Les méthodes dilatométriques, pour déterminer la transition vitreuse d'un polymère, étaient parmi les analyses les plus utilisées avant qu'elles soient supplantées par les méthodes mécaniques.

Dans un mélange de deux polymères séparés, le comportement est déterminé par deux discontinuités dans la courbe  $dV/dT$  -température correspondant à la  $T_g$  des phases respectives.

### **I. 2.3 Les méthodes mécaniques (DMA):**

Les méthodes mécaniques pour la détermination du comportement transitoire des mélanges de polymères sont citées plus fréquemment que les autres techniques afin d'être discutées. Les propriétés élastiques et viscoélastiques comme le module de cisaillement, sont déterminés en soumettant les polymères à la déformation cyclique de faible amplitude. L'évolution de ces paramètres avec la fréquence et la température fournit des informations importantes concernant les transitions survenant sur les données à l'échelle moléculaire. Dans un mélange de polymère en séparation de phases, le comportement transitoire des composants individuels ne sera pas modifié. De même, dans un mélange miscible, une transition simple et unique correspond à la transition vitreuse du mélange. Les paramètres essentiels de cette technique sont: le module élastique  $G'$  caractérisant l'énergie emmagasinée, le module de perte  $G''$ , caractérisant l'énergie perdue par dissipation et la perte mécanique,  $\tan \delta$  définie comme  $G''/G'$ .

### I. 2. 4 Les méthodes diélectriques :

Les propriétés diélectriques des polymères sont analogues aux propriétés mécaniques où la constante diélectrique  $\epsilon'$ , est similaire à la complaisance  $J'$  qui est l'inverse de la rigidité élastique  $G'$ . Le facteur de perte diélectrique  $\epsilon''$ , est similaire à la complaisance de perte  $J''$  qui est l'inverse au module de perte  $G''$ , et la rigidité diélectrique est analogue à résistance à la traction. Le facteur de perte diélectrique  $\epsilon''$  et le facteur de dissipation  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  sont d'un intérêt primordial car ils sont couramment utilisés pour déterminer les transitions polymériques telles que la transition vitreuse. L'avantage d'obtenir des données expérimentales de transition diélectrique par rapport aux essais mécaniques dynamiques est la facilité de changer la fréquence. Le principal inconvénient est la difficulté dans la détermination des transitions en polymères non polaires, il faudra généralement de légères modifications, telles que les oxydations pour fournir des polarités suffisantes pour résoudre de manière adéquate les transitions secondaires ainsi que des transitions vitreuses dans les mélanges. Pour les polymères polaires, si l'on représente le dipôle par un temps de relaxation unique  $\tau$ , les constituants de la constante diélectrique complexe  $\epsilon^*$ , sont définis comme :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (I.1)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (I.2)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (I.3)$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  sont respectivement, les limites de  $\epsilon'$  à la fréquence nulle et la fréquence infinie. Le facteur de perte passe par un maximum quand  $\omega\tau=1$ .

### I. 2. 5 La méthode de la transmission de la lumière couplée avec un rhéomètre (Rhéoptique) :

La température de séparation de phase est détectée en employant la technique LLT (Laser Light Transmission). Un faisceau laser avec une longueur d'onde de 670 nm passe à travers un échantillon placé entre deux plans parallèles en quartz. L'intensité de la lumière transmise est mesurée à différentes températures par un détecteur de photodiode placé au-

dessous de l'échantillon. La température de l'échantillon est commandée par la convection à air forcé dans la chambre à atmosphère contrôlée d'un rhéomètre. L'augmentation ou la diminution de la température s'effectue avec un taux de chauffage ou de refroidissement fixé au préalable. Ainsi on peut observer les points troubles des mélanges.

## **I. 2. 6 La méthode microscopique :**

Des confirmations directes visuelles de la présence de deux phases ont été utilisées plus souvent que toutes les autres méthodes, comme une indication préliminaire du degré de miscibilité dans un système polymère-polymère. Plusieurs savants se sont tournés vers la microscopie pour déterminer non seulement la présence mais les connectivités des phases. On peut observer directement à l'aide d'un microscope polarisant les points troubles d'un mélange de polymères en chauffant ou en refroidissant le mélange.

## **I. 3 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DES POLYMERES :**

### **I. 3.1 Introduction :**

La performance des mélanges de polymères repose sur les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot «thermodynamique» amène inmanquablement à l'esprit "miscibilité." Toutefois, la thermodynamique a une utilisation plus large pour les praticiens de la science des polymères et des technologies que pour la prévision de la miscibilité.

Le but de cette partie est de décrire la façon à mesurer, interpréter et de prévoir les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères. La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins ou le paramètre d'interaction binaire,  $\chi_{12}$  est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des dangers de dégradation.

### I. 3. 2 les Relations thermodynamiques :

La relation qui régit les mélanges de polymères constitués d'éléments dissemblables 1 et 2 est:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (I.4)$$

$\Delta G$  est l'énergie libre de mélange,  $\Delta H$  est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange) et  $\Delta S$  est l'entropie de mélange. La miscibilité se produit pour  $\Delta G < 0$  qui est une condition nécessaire, mais pas suffisante, pour cela, l'expression suivante doit être également satisfaite.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (I.5)$$

Les valeurs négatives de l'équation (I.5), (même si  $\Delta G < 0$ ) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant 1 et une phase riche en composant 2. Pour les matériaux à faible poids moléculaire, l'augmentation de la température conduit généralement à accroître la miscibilité.

Le terme  $T\Delta S_m$  augmente, donnant ainsi une impulsion  $\Delta G$  à des valeurs plus négatives. Pour les moléculaires de poids moléculaires plus élevées, le terme  $T\Delta S_m$  est petit et d'autres facteurs peuvent dominer et conduire au comportement inverse, à savoir, la miscibilité diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, les mélanges liquide-liquide et polymère-solvant (qui sont à la limite de miscibilité) montrent habituellement une température critique haute. Généralement les mélanges de polymères montrent un comportement LCST (en anglais Lower Critical System Temperature) avec une température critique basse.

*Un diagramme de phase* est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés[16].

*La décomposition spinodale* est un processus par lequel un mélange de deux constituants ou plus peut se séparer en régions distinctes avec des concentrations des matériaux différentes. Ce processus diffère de la nucléation en ce que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit à travers tout le matériau, et non uniquement au niveau de sites de nucléation.

La *décomposition binodale* est caractérisée par la courbe binodale qui est connue comme la courbe de coexistence indiquant l'état au cours de laquelle deux phases distinctes peuvent coexister. En général, la binodale est définie par la condition à laquelle le potentiel chimique de tous les composants de la solution a la même valeur dans toutes les phases. L'extremum de la température dans la courbe binodale coïncide avec la courbe spinodale, c'est le point critique [17, 18,19].

La courbe spinodale est déterminée par la relation:

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_i^2)_{T,P} = 0 \quad (\text{I.6})$$

La courbe binodale est liée à la limite d'équilibre des phases entre la phase unique et la région où les phases se sont séparées. Dans un système binaire, cela est lié à l'égalité dans les deux phases du potentiel chimique d'un composant individuel, ce qui est exprimé par les relations suivantes :

$$\Delta \mu_1^a = \Delta \mu_1^b \quad (\text{I.7})$$

$$\Delta \mu_2^a = \Delta \mu_2^b \quad (\text{I.8})$$

Où 1, 2 représente les deux polymères et a, b, les deux phases.

La figure I.1 illustre un exemple de courbes binodale et spinodale dans le comportement LCST et UCST pour les mélanges de polymères.

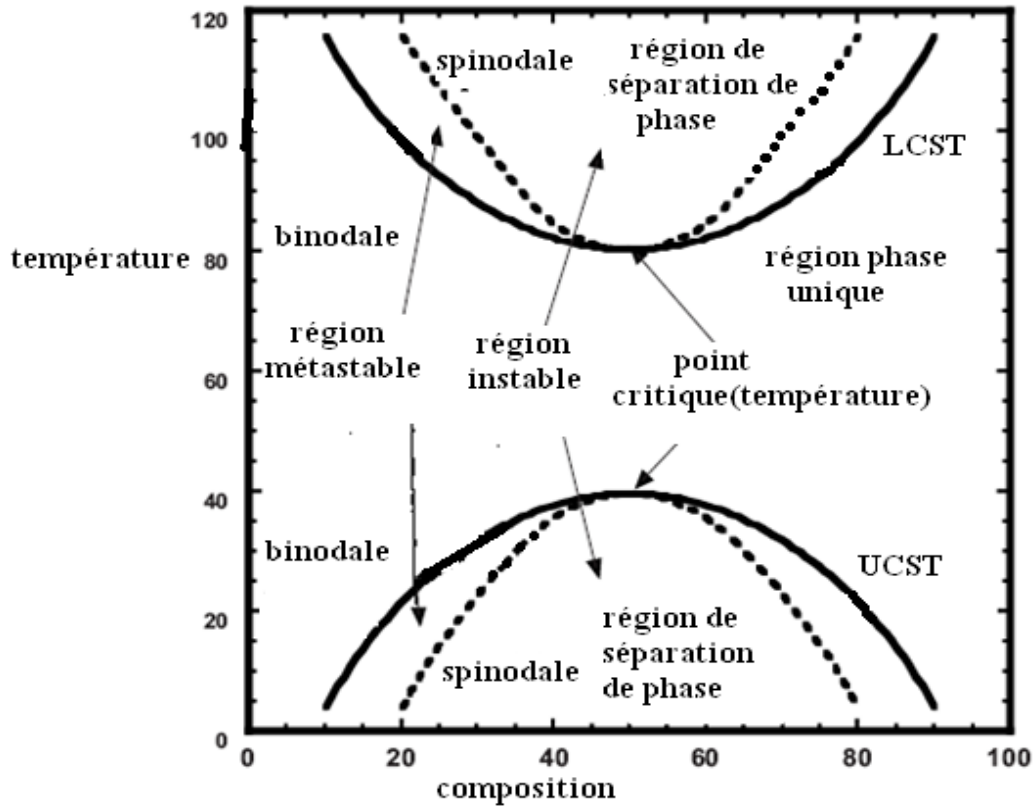


Fig. I. 1 : Diagramme de phase du comportement LCST et UCST  
Pour les mélanges de polymères

### I. 3. 3 La théorie du Flory Huggins :

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires de polymères est la théorie de Flory-Huggins [20]. Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory [21] et Huggins [22] et se présente sous la forme :

$$\Delta G_m = RTV \left[ \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} \right] + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} RTV / V_r \quad (I.9)$$

Où  $V$  est volume total,  $R$ , la constante des gaz,  $T$ , la température,  $\phi_i$ , la fraction volumique du composant  $i$ ,  $v_i$ , le volume molaire du la  $i$ ème chaîne polymère,  $v_r$ , le volume molaire moléculaire d'un segment spécifique, et  $\chi_{12}$ , le paramètre d'interaction du Flory-Huggins.

Les parties entropique et enthalpique satisfaisant à :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Sont :

$$-T\Delta S_m = RTV \left[ \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{V_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{V_2} \right] \quad (\text{I.10})$$

$$\Delta H_m = \frac{\varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} RTV}{V_r} = \varphi_1 \varphi_2 B_{12} V \quad (\text{I.11})$$

Avec :  $B_{12} = \chi_{12} RT/V_r$

Comme  $V_i = M_i / \rho_i$  , l'expression suivante est aussi couramment utilisée :

$$\Delta G_m = RTV \left[ \frac{\rho_1 \varphi_1 \ln \varphi_1}{M_1} + \frac{\rho_2 \varphi_2 \ln \varphi_2}{M_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 B_{12} V \quad (\text{I.12})$$

Où  $M_i$  et  $\rho_i$  sont le poids moléculaire et la densité du composant  $i$ . En divisant par le volume et en assumant  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ , l'équation (I.12) donne l'expression suivante :

$$\Delta G_m/V = \rho RT \left[ \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{M_2} \right] + \varphi_1 \varphi_2 B_{12} \quad (\text{I.13})$$

Pour que la condition spinodale soit satisfaite, la seconde dérivée de l'équation (I.6) devient :

$$\left( \partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_i^2 \right)_{T,P} = RTV \left[ \frac{\rho_1}{\varphi_1 M_1} + \frac{\rho_2}{\varphi_2 M_2} \right] - 2B_{12} V = 0 \quad (\text{I.14})$$



Les valeurs du paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  présentent des valeurs croissantes (négatif à positif) avec l'augmentation de la température [23]. La dépendance de la température de  $\chi_{12}$  est souvent exprimée par :

$$\chi_{12} = A + B/T \quad (\text{I.15})$$

Avec A et B, des constantes dépendant de la nature des composants