

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE HASSIBA BENBOUALI-CHLEF  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master Académique  
Domaine : Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux Organiques

Par : **BOURAHLA KHADIDJA**

Thème :

**Etude des propriétés thermodynamiques de blends  
polymériques**

Soutenu publiquement le 14 Juin 2016, devant le jury composé de :

Dr BELHADJ Fatima	Maitre de conférence B, UHBC	Président
Mme DJAHNIT Leila	Maitre assistant A, UHBC	Encadreur
Mlle MADAOUY Yemouna	Maitre assistant A, UHBC	Examineur
Mme CHAOUCH Nawel	Maitre assistant A, UHBC	Examineur

Année Universitaire 2015-2016.

## *Remerciements :*

*Ce mémoire de Master est le résultat d'un travail de recherche de plusieurs mois. Je tiens avant tout à remercier Le miséricordieux le tout puissant, car sans son aide et sa bienveillance, rien de cela n'aura pu être possible.*

*En préambule, je souhaite adresser tous mes remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur soutien et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire de recherche.*

*Tous d'abord, de grand remerciements à mon directeur de mémoire, M<sup>me</sup> **DJAHNIT Leila**, pour sa grande disponibilité, son aide précieuse, le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et pour ses encouragements tout au long de la rédaction de ce mémoire. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé au cours de cette année. J'ai beaucoup appris de votre contact, tant sur le plan scientifique que humain.*

*Merci à M<sup>me</sup> **BELHADJ Fatima** de m'avoir fait l'honneur d'être présidente de mon jury, ainsi que M<sup>lle</sup> **MADAOUI Yemounaet** M<sup>me</sup> **CHAOUCH Nawel** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Mr **MOUMENA Abd Allah** et Mme **BEN TOUTA Karima**, ingénieurs des laboratoires de chimie pour leur aide, et les conseils qu'ils m'ont donnés. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à **Ibtissèm** technicienne de laboratoire de physico-chimie des hauts polymères au département de génie des procédés, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Farhat Abbes, Sétif, dont j'ai pu faire la caractérisation par FTIR.*

*J'adresse de chaleureux remerciements à mes enseignants et enseignantes du département pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec eux.*

# *Dédicace :*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la mémoire de ma très chère mère, qui a été toujours là pour moi. Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Dieu miséricordieux, le tout puissant, te bénisse.*

*A mon très cher père, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai pour toi.*

*Je suis redevable à vous d'une éducation dont je suis fier.*

*A mon cher petit frère Mohamed, mes sœurs Nesrine et Asma ; les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.*

*A mes tantes, oncles et toute ma famille pour leur encouragement.*

*A mes meilleures amis Nesrine, Sara et Othman pour leur soutien inconditionnel et leur encouragement.*

*A mes chers collègues vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter.*

*Khadidja.*

# Résumé

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie, cependant la plus part des mélanges sont immiscibles. Ce travail vient dans ce contexte, nous avons étudié la miscibilité des blends théoriquement par le modèle d'association de Painter-Coleman.

Et par la suite, nous avons élaboré les blends (PS/PMMA), (PCL/PS), (PMMA/PCL) et (PVPh/POM) à différents pourcentages par la méthode de mélange en solution.

Les techniques de caractérisation utilisées sont : la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La spectroscopie FTIR et MEB, mettent en évidence les changements effectués dans la morphologie et la structure de la matrice polymérique utilisée, qui confirme la miscibilité ou le non miscibilité.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour la détermination des températures de dégradation des différents polymères et de leurs mélanges, et pour étudier la stabilité de ces derniers.

**Mots clés** : mélange, miscible, PCAM, PS, PMMA, PCL, PVPh, POM, FTIR, ATG, MEB.

## **Abstract:**

The polymer blends development as new materials became more and more important in the industry, however, most part of them are immiscible mixture. This work comes in that context, we have to study the miscibility mixtures theoretically by Painter Coleman-association model.

And thereafter we have developed blends (PS / PMMA) (PCL / PS) (PMMA / PCL) and (PVPH / POM) to different percentages by the solution blending method.

Characterization techniques used are: infrared spectroscopy fourier transform (FTIR), the thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM).

FTIR spectroscopy and SEM, put in evidence the changes made in the morphology and structure of the polymer matrix, which confirms the miscibility or immiscibility.

Thermogravimetric analysis (TGA) is used for the determination degradation temperature of Polymers and Their Different mixtures, and for the study of the stabilisation of these mixtures.

**Keywords:** blend, miscible, PCAM, PS, PMMA, PCL, PVPh, POM, FTIR, ATG, MEB.

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
<b>Partie I : Les mélanges polymériques</b>	
I-I-1-Introduction.....	3
I-I-2-Définitions.....	3
I-I-3- Intérêt des mélanges de polymères.....	4
I-I-4- Méthodes de préparation des mélanges.....	4
I-I-4-1-Mélange mécanique.....	4
I-I-4-2-Mélange en solution.....	5
I-I-4-3-Mélange du latex .....	5
I-I-5- La morphologie des mélanges de polymères .....	5
I-I-5-1- Morphologies nodulaire à fibrillaire .....	5
I-I-5-2- Morphologie co-continue .....	6
I-I-6- Thermodynamique des blends polymériques .....	6
I-I-6-1- La théorie de Flory-Huggins .....	7
I-I-6-2- Classification des mélanges .....	9
I-I-6-2-1- Mélange miscible.....	9
I-I-6-2-2- Mélange partiellement miscible.....	9
I-I-6-2-3-Mélange non miscible.....	9
I-I-7- Les différentes méthodes de compatibilisation .....	10
I-I-7-1- Compatibilisation par création de liaisons physiques .....	11
I-I-7-2- Compatibilisation par création de liaisons chimiques.....	11
I-I-8- Objectif de la compatibilisation .....	11
I-I-9 Conclusion.....	11
<b>Partie II : Les blends à base de biopolymères</b>	
I-II-1-Introduction.....	12
I-II-2-Définitions.....	12

I-II-2-1- Biodégradation.....	12
I-II-2-2- Biodégradable .....	12
I- II-2-3- Biodégradabilité.....	12
I-II-2-4- Compostable .....	13
I- II-2-5- Biopolymère.....	13
I-II-3- Etapes de la biodégradation .....	14
I-II-3-1 La fragmentation .....	14
I-II-3-2- La bioassimilation .....	14
I-II-3-3- La minéralisation .....	14
I-II-4- Classification des polymères biodégradables.....	15
I-II-4-1- Les polymères issus de la biomasse .....	16
I-II-4-2- Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction .....	16
I- II-4-3- Les polymères issus de la biotechnologie .....	16
I-II-4-4- Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique.....	16
I-II-5- Acteurs et facteurs de la biodégradation .....	17
I-II-5-1- Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation.....	17
I-II-5-2- Microbiologie du milieu de biodégradation.....	17
I-II-5-3- Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation.....	17
I-II-6- Mécanismes de dégradation des polymères biodégradables.....	18
I-II-7-Evaluation de la biodégradabilité des polymères.....	18
I-II-7-1-Le changement d'aspect du matériau .....	18
I-II-7-2-La perte de masse .....	18
I-II-7-3-L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques.....	18
I-II-7-4-La distribution des masses molaires.....	18
I-II-7-5-La consommation en oxygène.....	18
I-II-7-6-L'émission de CO <sub>2</sub> .....	19
I-II-8-Interet des polymères biodégradables.....	19
I-II-9-Conclusion.....	19

## **Partie III-Le modèle d'association de Painter-Coleman**

I-III-1-Introduction .....	20
I-III-2-Les limites de la théorie de Flory et Huggins .....	20
I-III-3-Types d'interactions possibles dans un mélange de polymères.....	22
I-III-3-1-Les interactions physiques .....	22
I-III-3-2-Les interactions chimiques .....	22
I-III-4-Modèle d'association de Painter-Coleman .....	23
I-III-5-Stoechiométrie de la liaison hydrogène .....	24
I-III-5-1-Définition de liaison hydrogène.....	24
I-III-5-2-Types de liaison hydrogène.....	24
I-III-5-3-Equilibre dynamiques .....	25
I-III-6-Détermination des paramètres de la liaison hydrogène par FTIR .....	26
I-III-6-1-Constantes d'auto-association .....	26
I-III-6-2-Constante d'inter-association.....	27
I-III-6-3-Contribution des interactions spécifiques à l'enthalpie libre de mélange .....	27
I-III-7-Etude de la miscibilité de différents mélanges de polymères par le modèle PCAM en utilisant un programme d'ordinateur.....	28
I-III-7-1-Etude théorique de la miscibilité du blend PA/PVPh.....	28
I-III-7-2-Etude théorique de la miscibilité du blend PS/PMMA .....	32
I-III-8-Conclusion.....	33

## **Chapitre II : La partie expérimentale**

II-I-Introduction.....	34
II-II- Matériels et méthodes .....	34
II-II-1- Polymères utilisés .....	34
II-II-1-1-Polyméthacrylate de méthyle .....	34
II-II-1-2-Polystyrène.....	34
II-II-1-3-Polycaprolactone.....	35
II-II-1-4- Poly (4-vinylphénol).....	35
II-II-1-5- Polyoxyméthylène.....	36



II-II-2-Les solvants utilisés.....	37
II-III-Protocoles expérimentaux.....	37
II-III-1-Elaboration des blends binaires : (PS/PMMA), (PCL/PS), (PMMA/PCL).....	37
II-III-2-Elaboration du blend binaire (PVPh/POM) .....	39
II-IV-Caractérisation des blends polymériques.....	40
II-IV-1-Caractérisation par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier .....	40
II-IV-2-Analyse thermogravimétrique (ATG).....	41
II-IV-3-Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III-1-Introduction .....	44
III-2-Caractérisation des matériaux élaborés par FTIR.....	44
III-2-1-Caracérisation du système PS/PMMA par FTIR .....	44
III-2-2- Caractérisation du système PCL/PS par FTIR .....	47
III-2-3- Caractérisation du système PMMA/PCL par FTIR .....	47
III-2-4- Caractérisation du système PVPh/POM par FTIR.....	48
III-3-Caractérisation du blend PVPh/POM par ATG .....	50
III-3-Caractérisation du mélange (PVPh-POM) avec MEB .....	51
<b>Conclusion générale</b> .....	53
<b>Références bibliographiques</b>	

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I-III-1</b> : types d'interactions dans les molécules ou les polymères.....	22
<b>Tableau II-II-1</b> -Caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle.....	34
<b>Tableau II-II-2</b> -Caractéristiques du polystyrène.....	35
<b>Tableau II-I-3</b> -Caractéristiques du polycaprolactone .....	35
<b>Tableau II-II-4</b> -Caractéristiques du poly (4-vinylphénol) .....	36
<b>Tableau II-II-5</b> -Caractéristiques du Polyoxyméthylène.....	36
<b>Tableau II-II-6</b> : Caractéristiques des Solvants Chloroformes et DMF.....	37
<b>Tableau II-III-1</b> -conditions opératoires de l'élaboration des mélanges de polymère.....	40
<b>Tableau III-1</b> - Les bandes caractéristiques de la structure du PS.....	45
<b>Tableau III-2</b> -Les bandes caractéristiques de la structure du PMMA.....	46
<b>Tableau III-3</b> -Les bandes caractéristiques de la structure du PVPh.....	49

## Liste des figures :

<b>Figure I-I-1</b> : image AFM d'un film du blend PS/PMMA traité à 210 °C 30 min.....	3
<b>Figure I-I-2</b> : un malaxeur interne à gauche et une extrudeuse doubles vis.....	4
<b>Figure I-I-3</b> : différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich .....	6
<b>Figure I-I-4</b> : <i>Diagramme de phase enthalpie libre <math>\Delta G_m</math> en fonction de la composition d'un mélange de polymères</i> .....	8
<b>Figure I-I-5</b> : différent Tg dans les trois cas de mélange polymérique .....	10
<b>Figure I-II-1</b> : Comportement typique d'un sac biodégradable abandonné dans l'environnement ....	13
<b>Figure I-II-2</b> : Structure de la cellulose.....	16
<b>Figure I-II-3</b> : Structure du poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB). .....	16
<b>Figure I-II-4</b> : Structure du poly (acide lactique) (PLA).....	16
<b>Figure I-II-5</b> : Structure du poly ( $\epsilon$ -caprolactone) ( <i>PCL</i> ) .....	17
<b>Figure I-III-1</b> : type de liaison hydrogène : (a) auto-association, (b) inter association.....	25
<b>Figure I-III-2</b> : courbes données par le programme PCAM du mélange PA/PVPh représente : (a) l'énergie libre, (b) la seconde dérivé de l'enthalpie de l'énergie libre, (c) la fraction de liaison hydrogène, (d) la fraction de groupement libre dans le mélange en fonction de la concentration du PVPh dans le mélange.....	31
<b>Figure I-III-3</b> -vérification de la miscibilité du mélange PS/PMMA par le programme « miscible polymer blend ».....	32
<b>Figure I-III-4</b> : courbe de l'enthalpie de l'énergie libre du mélange PS/PMMA et sa dérivé seconde selon le programme « Miscible Polymer Blend ».....	33
<b>Figure II-II-1</b> : Formule semi-développé du PMMA.....	34
<b>Figure II-II-2</b> : Formule semi-développée du PS.....	35
<b>Figure II-I-3</b> : Formule semi-développée du PCL.....	35
<b>Figure II-II-4</b> : Formule semi-développée du PVPh.....	36
<b>Figure II-II-5</b> : Formule semi-développée du POM.....	36
<b>Figure II-III-1</b> -Elaboration des blends binaires par la méthode de mélange en solution.....	37
<b>Figure II-III-2</b> -Films du mélange PMMA/PCL à différents pourcentages.....	38

<b>Figure II-III-3</b> -Montage à reflu de l'élaboration du blend PVPh/POM.....	39
<b>Figure II-IV-1</b> : Appareil de spectromètre d'absorption IR a transformée de Fourier.....	41
<b>Figure II-IV-2</b> : Microscope électronique à balayage.....	43
<b>Figure III-1</b> - Spectre d'absorption FTIR du PS vierges.....	44
<b>Figure III-2</b> - Spectre d'absorption FTIR du PMMA vierges .....	45
<b>Figure III-3</b> : Spectre d'absorption FTIR des mélanges PMMA/PS avec différentes Compositions.....	46
<b>Figure III-4</b> : Spectre d'absorption FTIR des mélanges PCL/PS avec différentes compositions.....	47
<b>Figure III-5</b> : Spectre d'absorption FTIR des mélanges PCL/PMMA avec différentes compositions.....	48
<b>Figure III-6</b> : Spectre d'absorption FTIR du PVPh vierge.....	48
<b>Figure III-7</b> : Spectre d'absorption FTIR des mélanges PVPh/POM avec différentes compositions.....	49
<b>Figure III-8</b> -Thermogramme ATG du blend PVPh/POM avec différentes compositions (90/10), (80/20),(60/40), (50/50) et (20/80).....	50
<b>Figure III-9</b> - Micrographes MEB du blend PVPh/POM.....	51

## Liste des schémas

<b>Figure I-II-1-</b> Les étapes de la biodégradation .....	14
<b>Schéma I-II-2-</b> Classification des polymères biodégradables.....	15
<b>Schéma I-III-1:</b> Etapes pour prédire la miscibilité du blend PA/PVPh par le programme « Miscible Polymer Blend ».....	29
<b>Schéma I-III-2:</b> Les étapes pour tracer les courbes qui indique la miscibilité d'un blend par le programme d'ordinateur « Miscible Polymer Blend ».....	30

## Liste des Abréviation

**AFM** : Microscope à Force Atomique

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**CEN** : Communiqué Européen de Normalisation

**CES** : Chromatographie d'Exclusion Stérique

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de Carbone

**DMF** : Diméthylformamide

**mm** : millimètre

**M<sub>n</sub>** : masse moléculaire moyenne en nombre

**nm** : nanomètre

**T** : Température

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse

**UV** : Ultra-Violet

**PC** : Polycarbonate

**PCAM** : Modèle d'Association de Painter Coleman

**PCL** : Polycaprolactone

**PE** : Polyéthylène

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**PHB** : Poly (β-hydroxybutyrate)

**PHBV** : Poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate)

**PHV** : Poly (hydroxyvalérate)

**PLA** : Poly (acide lactique)

**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle

**POM** : Polyoxyméthylène

**PS** : Polystyrène

**PVPh** : Poly (4-vinylphénol)

**PVC** : Polychlorure de vinyle

# **Introduction générale**



# Introduction générale

---

## **Introduction générale :**

L'évolution des mélanges de polymères est devenu de plus en plus important dans l'industrie, cependant la plus part des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases. Mélanger deux polymères est une technique économique et écologique, son intérêt est d'améliorer les propriétés des polymères purs et d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées à bas prix <sup>[1,2]</sup>.

La plupart des paires de polymères ne se mélangent pas en absence d'interactions spécifique ; ce qui limite leur élaboration <sup>[4-7]</sup>.

L'objectif de notre travail est l'étude thermodynamique (théoriquement et expérimentalement) des mélanges polymériques pour pouvoir prédire leur miscibilité.

Il s'agit dans un premier temps d'appliquer le model d'association de Painter-Coleman sur les mélanges étudiés. Ce modèle est basé sur le principe de la séparation de l'effet des interactions physiques non favorables à la miscibilité, et l'effet des interactions chimiques favorables à la miscibilité dans la formulation de l'enthalpie libre de mélange.

Dans le but de faire une étude expérimentale nous avons élaborés plusieurs blends de polymères via la méthode de mélange en solution, avec différents pourcentages en poids puis on a caractérisés ces dernier par :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétriques (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le travail présenté dans ce mémoire commence par une introduction générale.

Il se présente sous forme de trois chapitres.

-Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, il est composé de trois parties.

-Dans la première partie on présente en premier lieu des généralités sur les mélanges polymères, leurs méthodes de préparation et leurs morphologies. En second lieu, on présente la thermodynamique des blend et leur classification.

-Dans la deuxième partie, on s'intéresse au blends à base de biopolymères, leur définition, classification, mécanismes de biodégradation et en fin leur application.

## Introduction générale

---

-Dans la troisième partie, on va présenter le modèle d'association de Painter-Coleman puis on va faire une étude théorique de la miscibilité des mélanges polymériques avec un modèle théorique.

-Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales, utilisées dans cette étude et il présente en détail les matériaux étudiés ainsi que leur élaboration.

-Dans le troisième chapitre, les résultats seront exposés et discutés.

Enfin, une conclusion générale, dans laquelle on résume les résultats obtenus et on présente les perspectives des futurs travaux.

# **CHAPITRE I :**

## **Etude bibliographique**

# **PARTIE I :**

## **Les mélanges polymériques**

**I-I-1-Introduction :**

Au cours des dernières décennies, les mélanges polymériques ont fait l'objet de plusieurs recherches à cause de leurs diverses applications dans l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés désirés<sup>[8]</sup>, par la combinaison de deux ou plusieurs polymères.

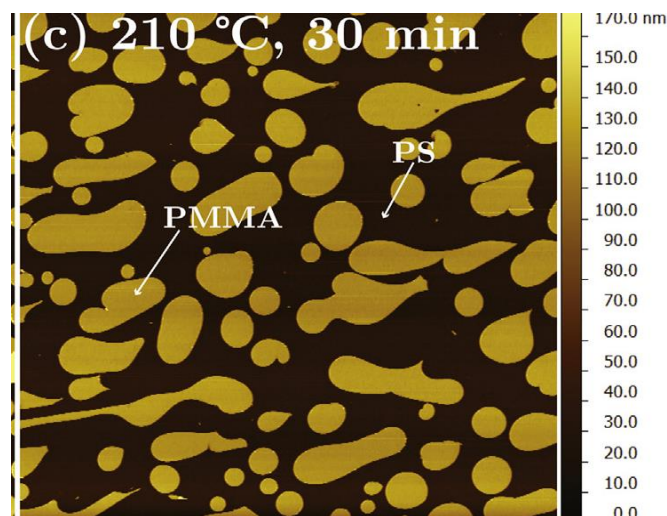
Les blends polymériques représentent une grande importance du point de vue économique et écologique, et donnent naissances à un matériau avec des propriétés supérieures à celles des polymères nets<sup>[9]</sup>.

Malheureusement du point de vue thermodynamique, expérimentalement la grande majorité des polymères ne sont pas miscibles entre eux<sup>[8], [10], [7]</sup>.

**I-I-2-Définitions des Mélanges Polymériques :** on distingue trois définitions :

- Les blends polymériques sont des mélanges physiques de deux ou plusieurs polymères de nature chimique différente, avec ou sans liaison chimique entre eux<sup>[11,12]</sup>
- mélange macroscopiquement homogène de deux ou plusieurs espèces différentes de polymère<sup>[13]</sup>, pour créer un nouveau matériau ayant des propriétés physiques différentes<sup>[9], [14]</sup>
- Les mélanges de polymères ou blends (en anglais), sont parfois appelés alliages. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire<sup>[15]</sup>.

Exemple d'un blend étudié par la technique AFM



**Figure I-I-1 :** image AFM d'un film de 134 nm d'épaisseur du blend PS/PMMA traité à une température de 210 °C pendant 30 min<sup>[16]</sup>.

**I-I-3-L'intérêt des mélanges de polymères :**

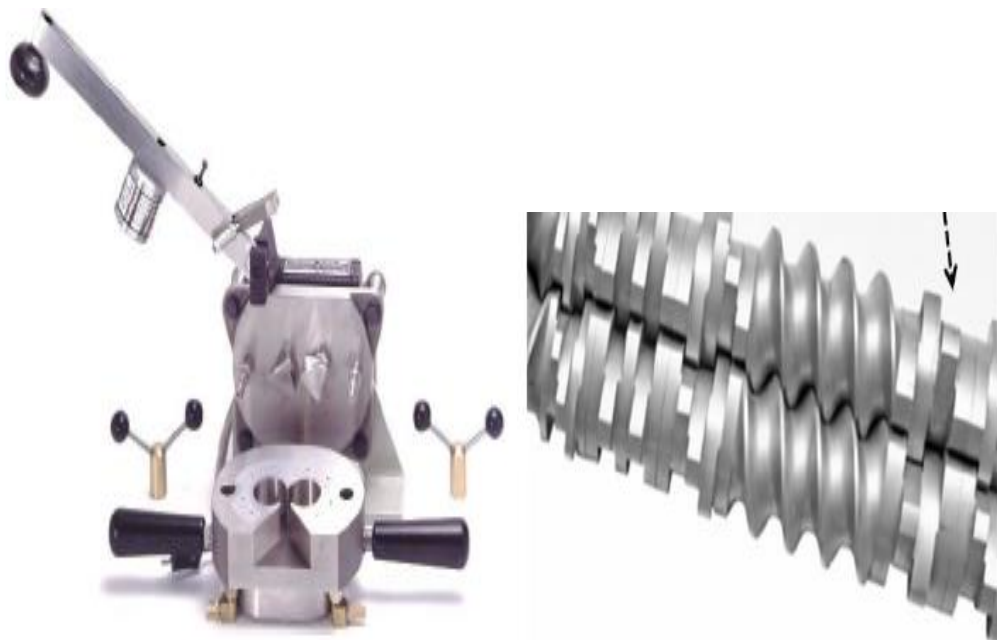
- Les mélanges de polymères ont d'abord été développés, pour améliorer la résistance à l'impact des polymères fragiles: PVC, PS, PMMA, PC,... [17].
- Ils permettent aussi de développer des produits avec une large gamme de propriétés mécaniques, en améliorant les propriétés spécifiques telles que l'impact, la rigidité, la flexibilité, les propriétés barrières et la résistance chimique, etc.... [18, 19].
- En plus, l'amélioration de la performance du produit au besoin, tout en minimisant les coûts de production (recycler les rejets plastiques industriels et municipaux par le biais d'une compatibilisation adéquate) [19].

**I-I-4-Méthodes de préparation des mélanges :**

Les principales méthodes d'élaboration des mélanges de polymères sont :

**I-I-4-1- Mélange mécanique**

Le mélange des polymères à l'état fondu est une technique largement répandue dans l'industrie, qu'il s'agisse du cas des polyoléfines ou de la fabrication des pneumatiques. A petit échelle, on utilise assez souvent une extrudeuse double vis, un malaxeur à deux cylindres ou un malaxeur interne [20].



**Figure I-1-2- :** un malaxeur interne à gauche et une extrudeuse doubles vis à droite [21].

Dans cette méthode, la température de transformation doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Les forces de cisaillement engendrées par malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle du mélange <sup>[20]</sup>.

#### **I-I-4-2 -Mélange en solution**

Cette méthode a été utilisée intensivement dans la préparation des mélanges à deux phases.

Le mélange peut être réalisé à partir de la mise en solution des deux polymères dans un même solvant. Si les deux solutions sont miscibles, le mélange se fait dans des conditions idéales. Si ce n'est pas le cas, les viscosités des deux solutions doivent être proches, le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par évaporation du solvant ou par co-précipitation <sup>[22]</sup>.

#### **I-I-4-3- Mélange du latex**

Pour les mélanges issus de latex la dispersion des constituants est aisée à obtenir cependant, la forte proportion des additifs introduits pour stabiliser les émulsions, amené ceux-ci à jouer un rôle de barrière et empêche une bonne cohésion entre les phases <sup>[23]</sup>.

#### **I-I-5-La morphologie des mélanges de polymères :**

Les mélanges de polymères conduisent généralement à des systèmes multiphasiques dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des différentes phases. En effet, le type de morphologie formée et le dimensionnement de chaque phase déterminent les propriétés finales du matériau (propriétés mécaniques, thermiques, propriétés de transport ...)

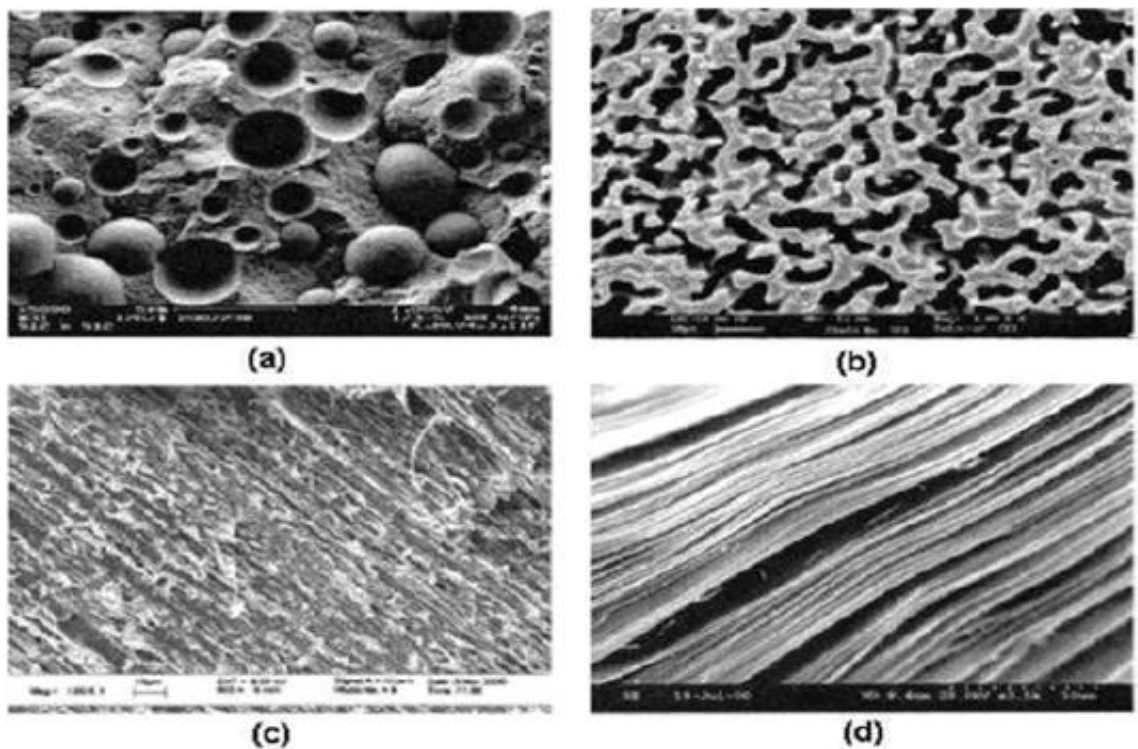
Différents types de morphologies peuvent être obtenus lors du mélange de polymères non-miscibles selon la nature des polymères (tension interfaciale, viscosité et rapport de viscosité des deux polymères), la fraction volumique des deux polymères et les conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, etc.)

Deux types de morphologies peuvent être observés lors du mélange de deux polymères non-miscibles en fonction de leurs proportions relatives :

**I-I-5-1- Morphologies nodulaire à fibrillaire:** lorsqu'un des deux polymères est fortement minoritaire, il est dispersé sous forme d'inclusions dans la matrice constituée du polymère majoritaire. Selon les paramètres et les propriétés des polymères du mélange, les nodules

peuvent présenter une structure sphérique, cylindrique ou lamellaire (de type sandwich) (*Figure I-1-3, a, c, d*).

**I-1-5-2- morphologie co-continue** : lorsque la fraction volumique de la phase minoritaire augmente, une structure composée de deux phases continues est observée par percolation des nodules de chacune des phases. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale, dans le cas où tous les nodules coalescent formant deux phases continues distinctes (*Figure I-1-3, b*). Les phases sont complémentaires et chacune représente exactement le négatif de l'autre.



*Figure I-1-3* : Les différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich) <sup>[24]</sup>.

#### **I-1-6-Thermodynamique des blends polymériques :**

Par simple mélange des deux polymères la probabilité de trouver un blend miscible est extrêmement faible. Afin de prédire si une paire donnée de polymères est miscible, il est nécessaire de déterminer l'énergie libre de mélange en fonction de leur composition à une température donnée <sup>[12]</sup>.

L'équation de l'énergie libre classique a été dérivée par Flory- Huggins



**I-I-6-1-La théorie de Flory-Huggins :**

Il y a deux critères nécessaires qui doivent être remplies afin de former une seule phase d'un mélange de deux polymères ou copolymères.

- Tout d'abord, l'énergie libre de mélange,  $\Delta G_m$ , doit être inférieure à zéro (négatif):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0. \quad (\text{I-1})$$

Avec :  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement les variations de l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange.

- En second lieu, la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange par rapport à la composition doit être supérieure à zéro (positif) qui est la condition spinodale.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right) > 0 \quad (\text{I-2}) \quad [12], [14] .$$

L'équation la plus simple pour décrire l'énergie libre de mélange de deux (co) polymères a été obtenue à la fois par Flory et Huggins, et elle peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[ \frac{\Phi_1}{M_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{M_2} \ln \Phi_2 \right] + \Phi_1 \Phi_2 \chi \quad (\text{I-3}) \quad [11-12].$$

Avec :

**R** : constante des gaz parfaits

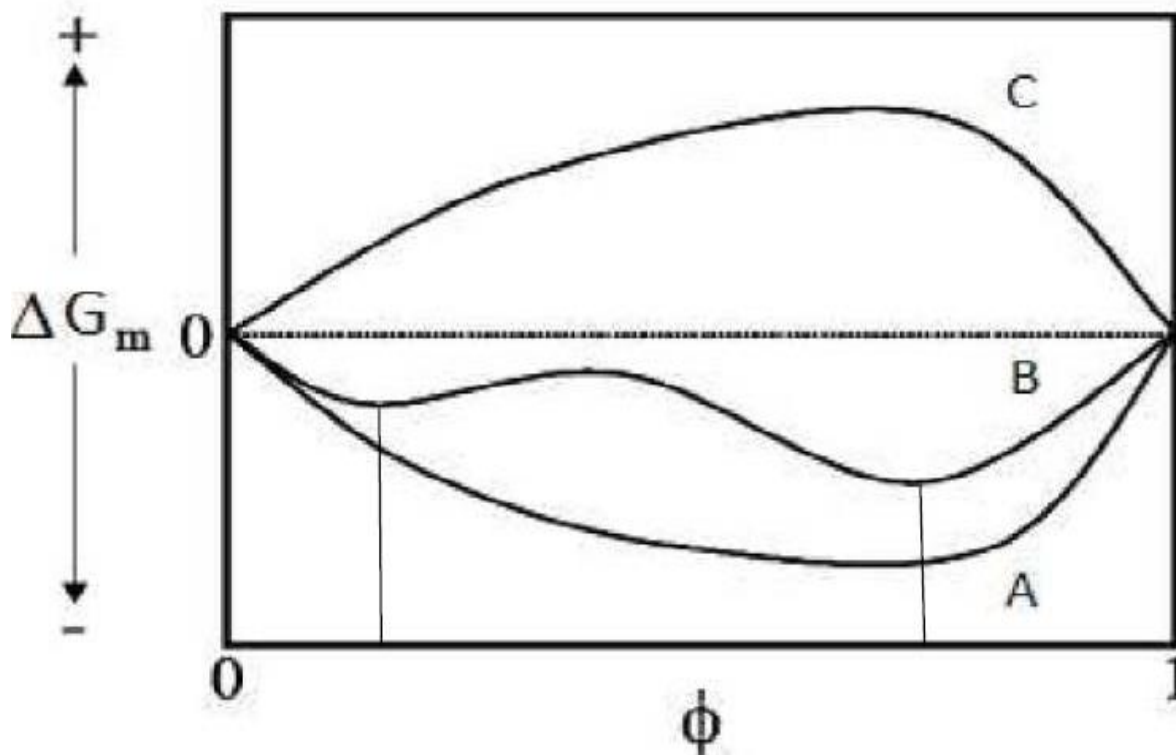
**T** : température absolue

$\Phi_1 \Phi_2$  : Fractions volumiques du constituant 1 et 2

**M<sub>1</sub> M<sub>2</sub>** : degré de polymérisation des polymères 1 et 2

$\chi$  : Paramètre d'interaction binaire

Le diagramme de phase énergie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes :



*Figure I-I-4 : Diagramme de phase enthalpie libre  $\Delta G_m$  en fonction de la composition d'un mélange de polymères  $\phi$ .*

➤ **Courbe A** : Cas de miscibilité totale.

Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'énergie libre du mélange est négative ( $\Delta G_m < 0$ ) et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans l'équation (I-1),  $\Delta S_m$  permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement :  $\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$ . Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles <sup>[26]</sup>.

➤ **Courbe B** : cas de miscibilité partielle.

Le mélange devient partiellement miscible (séparation de phases). Dans ce diagramme, la trajectoire présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion.

➤ **Courbe C** : cas de non miscibilité / immiscibilité totale.

Toutes les valeurs de  $\Delta G_m$  sont positives <sup>[11]</sup>.

### **I-I-6-2-Classification des mélanges :**

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase.

Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physicochimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface <sup>[11]</sup>.

Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants, selon le niveau de ces interactions différents types de mélanges sont rencontrés :

#### **I-I-6-2-1-mélange miscible :**

Mélange de polymère capable de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition. Son comportement est celui d'un homopolymère. Les propriétés de mélange varient avec la composition suivant une loi de mélange simple <sup>[27]</sup>. Ce type de mélanges présentant une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui est entre les températures de transition vitreuse des composants du mélange. Comme dans le cas du mélange polystyrène avec poly (oxyde de phénylène) (PS /PPO) <sup>[13]</sup>.

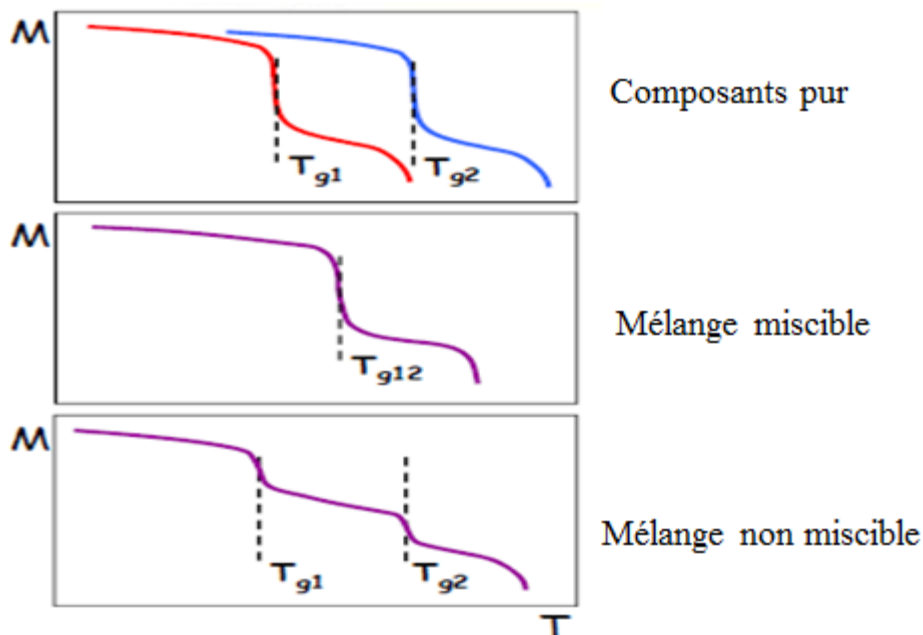
#### **I-I-6-2-2-mélange partiellement miscible :**

Une petite partie d'un des composants du mélange est dissous dans l'autre. Ce type de mélange, qui présente une morphologie de phase fine et des propriétés satisfaisantes est désignée comme étant compatible. Les deux phases du mélange sont homogènes, et ont leur propre  $T_g$ . Les deux  $T_g$ s sont décalés à partir des valeurs pour les constituants du mélange pur vers la  $T_g$  du composant de mélange. On peut citer à titre d'exemple le mélange de polystyrène avec le Polycarbonate (PS/PC) <sup>[28]</sup>.

#### **I-I-6-2-3-mélange non miscible :**

Mélange caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants ce qui se traduit par des propriétés mécaniques très faibles <sup>[29]</sup>. Ces mélanges possèdent différentes  $T_g$

correspondant à la  $T_g$  du composant polymères. Un exemple de mélanges totalement immiscibles le blend polychlorure de vinyle avec polyéthylène (PVC/PE) <sup>[30]</sup>.



*Figure I-I-5 : dérivé  $T_g$  dans 3 cas de mélange polymérique*

Pour que deux polymères soient complètement miscibles au niveau sub-moléculaire, les exigences optimales sont : une polarité similaire, un poids moléculaire bas et des ponts hydrogènes. Ces pendant, la plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas ces exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent ils tendent à se séparer en deux phases <sup>[31]</sup>.

Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une compatibilisation est nécessaire. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présents

#### **I-I-7-Les différentes méthodes de compatibilisation :**

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables :

**I-I-7-1.compatibilisation par création de liaisons physiques :** par l'ajout d'un troisième composant, qui est compatible avec les polymères de départ

**I-I-7-2.compatibilisation par création de liaisons chimiques :** en induisant une réaction chimique, qui conduit à la modification de l'interface du polymère.

Ces méthodes peuvent faire appel à la synthèse préalable de compatibilisants ou à des modifications de polymères au cours du mélange <sup>[27]</sup>.

**I-I-8-Objectif de la compatibilisation :**

Les trois effets principaux recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont :

- 1- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion.
- 2- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle –ci au cours d'étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau.
- 3- Augmentation de l'adhésion entre phases et donc amélioration des propriétés mécaniques des mélanges.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus au moins bien atteint.

**I-I-9-Conclusion :**

Les mélanges de polymères sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. En effet, l'un des secteurs les plus en croissance dans la science des matériaux polymères. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs. Par exemple, en associant le caractère élastomère du poly (éther vinylique) et la rigidité du polyacrylate ou du poly époxyde, on obtient un matériau dur et flexible à la fois qui présente une bonne résistance aux chocs <sup>[32]</sup>.

# **PARTIE II :**

## **Les blends à base de biopolymères**

**I-II-1-Introduction :**

Au cours des dernières années, la pollution de l'environnement est devenue une grande préoccupation en raison de l'impact élevé de déchets en plastique dans utilisation quotidienne [33]. Par ailleurs, la valorisation classique des déchets plastiques présente des inconvénients.

La valorisation énergétique, par exemple, lorsqu'elle est mal maîtrisée, génère des émissions toxiques telles que l'émission de dioxine. La valorisation matière, pour sa part, rencontre des limitations liées aux difficultés de trouver des débouchés économiquement viables. Ainsi, l'utilisation de polymères à longue durée de vie pour des applications de courte durée, comme l'emballage, la restauration, la chirurgie ou l'hygiène n'est pas adéquate, et nécessite la recherche d'autres ressources de polymères à courte durée de vie, et renouvelables [34].

L'une des solutions possibles à ce problème consiste à remplacer les matières premières polymères synthétiques avec des polymères biodégradables qui sont facilement sensibles à l'action microbienne [35].

**I-II-2-Définitions:****I-II-2-1- Biodégradation :**

- La biodégradation est la décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. Les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse.
- Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), le terme « biodégradation » est décrit comme suit [36] : « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau »

**I-II-2-2-Biodégradable :**

Le matériau doit présenter une biodégradabilité ultime de 90% au bout de 6 mois dans différents milieux test (L'eau douce, l'eau salée et les soles). De plus, les résidus de la biodégradation ne doivent présenter un effet toxique.

**I-II-2-3-biodégradabilité :**

La capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>,

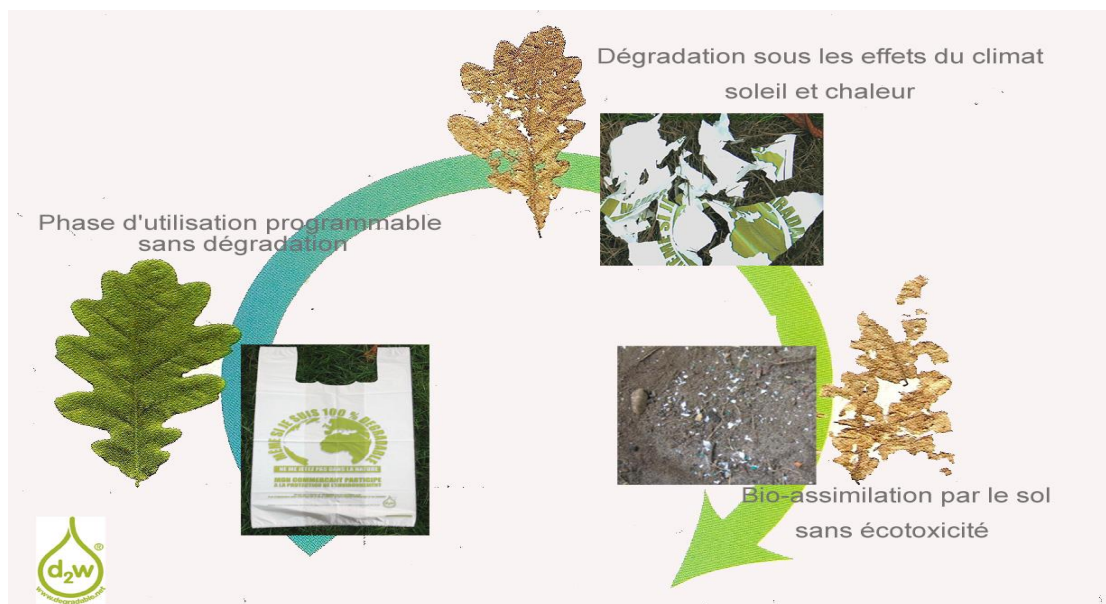
H<sub>2</sub>O, chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [37,38].

#### I-II-2-4-Compostable :

Le matériau doit être dégradé à 90 % de sa masse initiale au bout de 6 mois dans un milieu compost industriel. La taille des résidus doit être inférieure à 2 mm au bout de 3 mois de compostage ce qui équivaut à une perte totale de visibilité dans le compost. L'absence des effets écotoxique doit être démontrée ainsi que la qualité du compost obtenu [27].

#### I-II-2-5-Biopolymère :

- Le terme " biopolymère " désigne des polymères qui sont à base biologique, biodégradable ou les deux [39].
- Les polymères biodégradables sont des matériaux qui peuvent être converties en des composés naturels tels que l'eau, du CO<sub>2</sub>, du méthane et d'autres composants biologiques, par action de micro-organismes tels que les champignons, les bactéries, les algues et d'autres agents naturels [40].
- les biopolymères rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles [25].



**Figure I-II-1 :** Comportement typique d'un sac biodégradable abandonné dans l'environnement [41].



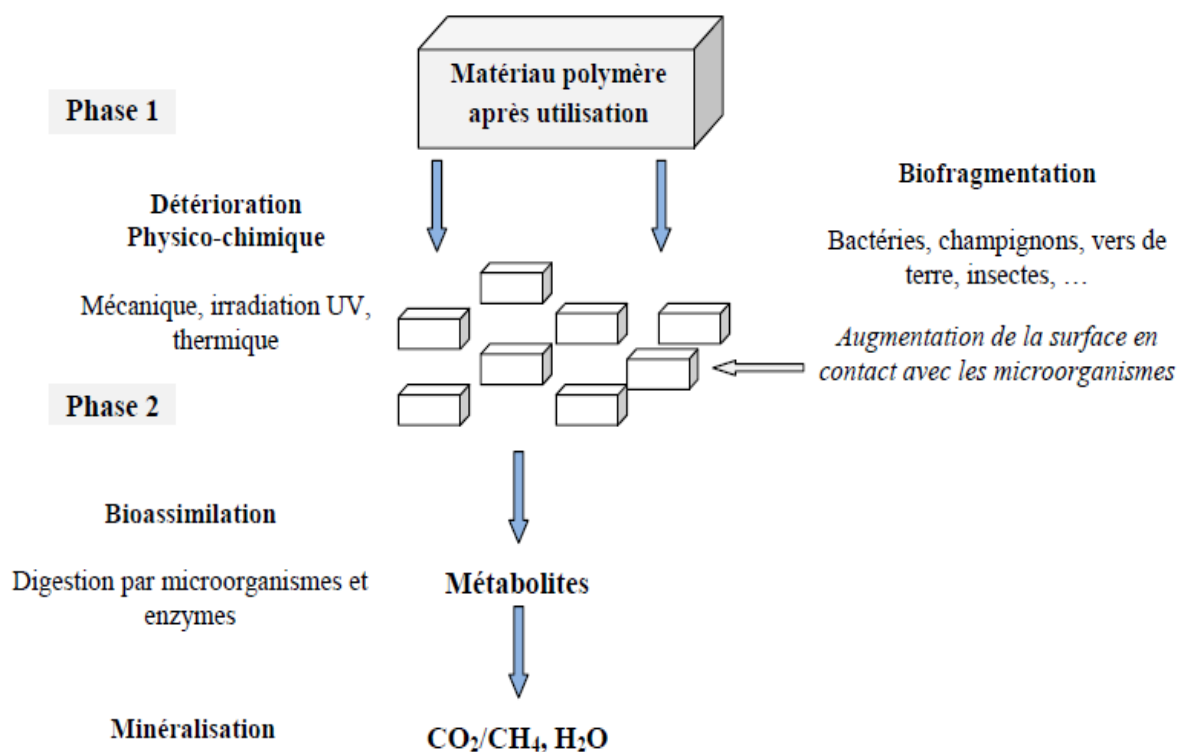
**I-II-3- Etapes de la biodégradation :**

La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes :

**I-II-3-1-La fragmentation :** qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier.

**I-II-3-2-La bioassimilation :** définie comme le phénomène par lequel la (micro) faune et/ou la (micro) flore, constituants élémentaires de la biomasse, utilise(nt) un matériau comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des micro-organismes.

**I-II-3-3-La minéralisation :** au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés, ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies<sup>[42]</sup>.

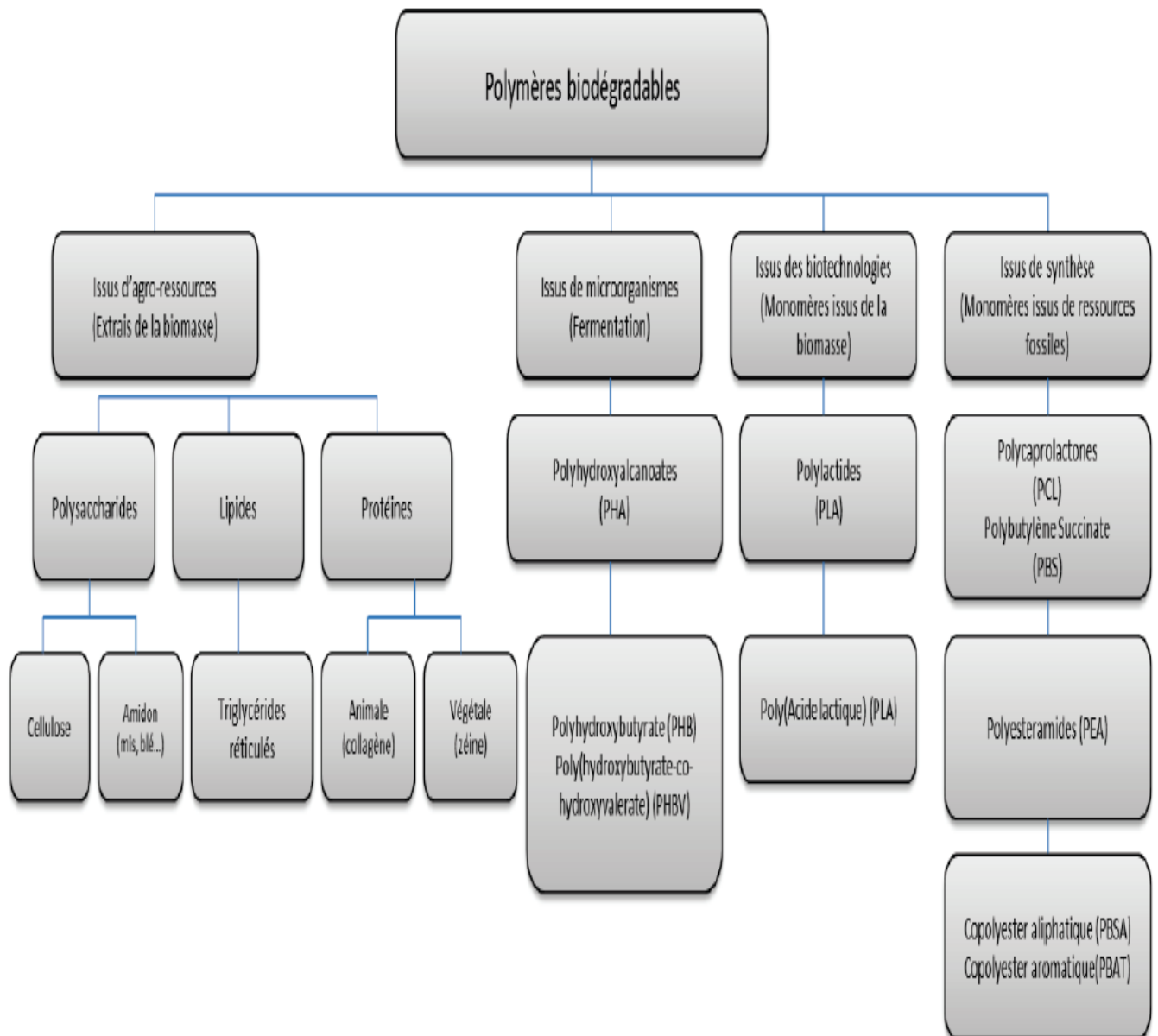


*Schéma I-II-1 : Les étapes de la biodégradation*<sup>[43]</sup>.

**I-II-4-Classification des polymères biodégradables :**

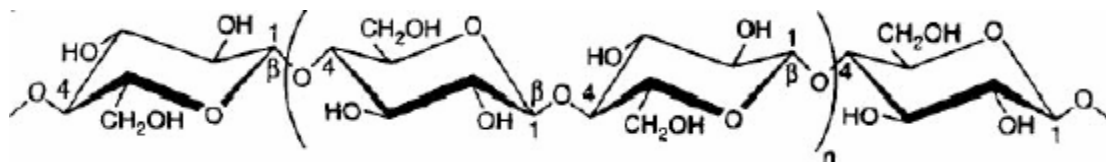
Les polymères biodégradables peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

*Le schéma I-II-1* résume les 4 catégories des polymères biodégradables :



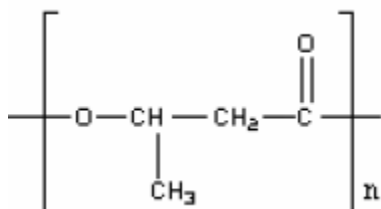
*Schéma I-II-2 : Classification des polymères biodégradables* <sup>[44]</sup>.

**I-II-4-1-les polymères issus de la biomasse**, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose (**Figure I-II-2**), la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.



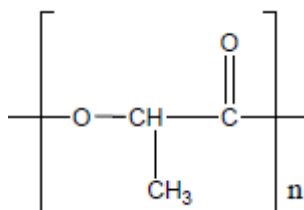
**Figure I-II-2:** Structure de la cellulose

**I-II-4-2-les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction** : les plus connus sont le poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate), PHB (**Figure I-II-3**), le poly (hydroxyvalérate), PHV et le poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate), PHBV



**Figure I-II-3:** Structure du poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB).

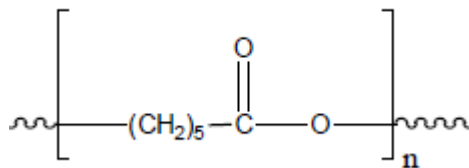
**I-II-4-3- les polymères issus de la biotechnologie**, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme l'acide polylactique (PLA). (**Figure I-II-4**)



**Figure I-II-4 :** Structure du poly (acide lactique) (PLA).

**I-II-4-4-Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique** : il s'agit par exemple de polyesters tels que le poly ( $\epsilon$ -

caprolactone) (*Figure I-II-5*), les polyesteramides et les polyesters ou copolyestersaliphatiques ou aromatiques <sup>[45]</sup>.



*Figure I-II-5: Structure du poly (ε-caprolactone) (PCL)*

### **I-II-5-Acteurs et facteurs de la biodégradation :**

Trois grands facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau <sup>[46, 47]</sup> à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

#### **I-II-5-1-Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation**

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments <sup>[48]</sup>.

#### **I-II-5-2-Microbiologie du milieu de biodégradation**

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

#### **I-II-5-3-Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation**

Etant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sa biodégradabilité <sup>[49, 50]</sup>.

**I-II-6-Mécanismes de dégradation des polymères biodégradables :**

Les deux principaux mécanismes mis-en en jeu lors de la dégradation d'un matériau sont l'oxydation et l'hydrolyse. L'oxydation chimique est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou biologique.

**I-II-7-Evaluation de la biodégradabilité des polymères :**

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus.

Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies <sup>[55]</sup> :

**I-II-7-1-Le changement d'aspect du matériau :**

Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optique, électronique ou à force atomique.

**I-II-7-2-La perte de masse :**

L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.

**I-II-7-3-L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques :**

L'évolution des propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $T_f$ ,...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc... sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

**I-II-7-4-La distribution des masses molaires :**

Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.

**I-II-7-5-La consommation en oxygène :**

C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, ...).

#### **I-II-7-6-L'émission de CO<sub>2</sub> :**

Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO<sub>2</sub> est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO<sub>2</sub>. En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie, ..). Le rendement de transformation du carbone en CO<sub>2</sub> n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO<sub>2</sub> produit doit être ramené à la quantité de CO<sub>2</sub> total qui aurait pu être produit à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO<sub>2</sub> théorique total.

#### **I-II-8-Interet des polymères biodégradables :**

Les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines aussi variés que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée comme le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...). Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile. L'impact environnemental d'un polymère ne doit en effet pas être considéré qu'en regard de sa biodégradabilité mais en prenant également en compte sa recyclabilité <sup>[52]</sup>.

#### **I-II-9-Conclusion :**

Au cours des dernières années beaucoup de recherches ont été effectués pour remplacer d'une manière rentable les produits plastiques à base de pétrole par des matériaux biodégradables offrant des propriétés mécaniques compétitives. A cet effet, les Biopolymères ont été considérés comme matériaux les plus prometteurs. Cependant, ils présentent généralement des propriétés mécaniques médiocres ce qui limite leur utilisation <sup>[55]</sup>.

# **PARTIE III :**

## **Le Modèle D'association de Painter-Coleman**

**I-III-1-Introduction :**

Par un simple mélange de deux polymères au hasard, la probabilité de trouver un blend miscible est extrêmement faible <sup>[56]</sup>. Afin de prédire si une paire de polymères est miscible, il est nécessaire de déterminer l'énergie libre de mélange en fonction de la composition à une température donnée. Dans ce but, Flory et Huggins ont démontré l'équation de l'énergie libre classique, qui a été développé par Painter et Coleman.

**I-III-2-Les limites de la théorie de Flory et Huggins :**

La théorie de Flory-Huggins constitue une première approche pour l'étude de la miscibilité des mélanges polymères <sup>[57,58]</sup>. Elle repose sur proposition d'absence d'interactions spécifiques entre les polymères constituant un blend.

Pour un système binaire constitué par deux polymères 1 et 2, de degré de polymérisation  $M_1$  et  $M_2$ , l'enthalpie libre de mélange est donnée par l'expression :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[ \frac{\Phi_1}{M_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{M_2} \ln \Phi_2 \right] + \Phi_1 \Phi_2 \chi \quad (\text{I-III-1})$$

Où :  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont les fractions volumiques des constituants 1 et 2, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Les deux premiers termes entre crochets correspondent à l'entropie de configuration qui est inversement proportionnelle au degré de polymérisation. Elle est très petite mais favorable à la miscibilité puisqu'elle est négative. Le dernier terme indique la présence de forces «physiques» dans le mélange qui sont généralement défavorable à l'énergie libre du mélange. Le  $\chi$  représente le paramètre d'interaction de Flory.

Ce paramètre pourrait être relié aux paramètres de solubilité d'Hildebrand <sup>[59]</sup> par la relation :

$$\chi = \frac{V_r}{RT} [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{I-III-2})$$

Où :  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  sont les paramètres de solubilité des constituants 1 et 2 et  $V_r$  est le volume de référence.

Pour des molécules simples, le paramètre de solubilité est directement calculé à partir de l'enthalpie de vaporisation par la relation :



$$\delta = \left[ \frac{\Delta E_v}{V} \right]^{0.5} \quad (\text{I-III-3})$$

Par contre, dans le cas de macromolécules, il est indirectement déterminé à partir des mesures du pouvoir gonflant d'un gel faiblement réticulé du polymère, par des solvants de paramètre de solubilité connus.

Par ailleurs, une méthode proposée par Small <sup>[60]</sup>, permet d'évaluer le paramètre de solubilité, exprimée par :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad (\text{I-III-4})$$

Où  $i$  représente un groupement élémentaire constituant le motif répétitif de la chaîne polymérique,  $F$  sa constante d'attraction moléculaire et  $V$  son volume molaire.

En examinant l'équation de Flory- Huggins, il est immédiatement clair pourquoi la plupart des polymères ne sont pas miscibles entre eux.

Dans la plupart des mélanges polymère de haut poids moléculaire, l'entropie de configuration est trop petite pour compenser le terme  $\Phi_1\Phi_2\chi$  (interaction physique) qui est défavorable à la miscibilité.

En effet, pour qu'un mélange soit miscible la valeur critique de  $\chi$  doit être inférieure à 0.002 pour les non- polaires polymères de haut poids moléculaire (on autre termes la différence entre les valeurs critiques des paramètres de solubilité de chaque polymère soit très petits <sup>[61]</sup>.

$$\Delta\delta = 0.1[\text{cal. cm}^{-3}]^{0.5}$$

En réalité, la plupart des mélanges de polymères ne répondent pas à ces critères et donc ils sont immiscibles.

En général, il est plus probable que deux polymères seront miscibles entre eux, si ils contiennent des substituants polaires qui sont capables de former des interactions spécifiques telles que forces dipôle-dipôle, des liaisons hydrogène, des interactions ioniques, etc. <sup>[62,63]</sup>.

La présence de telles interactions contribue une enthalpie d'interactions chimiques favorable à l'énergie libre de mélange qui peut conduire à la miscibilité <sup>[64,65]</sup>.

La théorie de Flury-Huggins ne tient pas en compte ces types d'interactions.

**I-III-3-Types d'interactions possibles dans un mélange de polymères :**

Les interactions les plus fréquemment rencontrées entre les molécules ou les segments de polymère sont illustré dans le *Tableau I-III-1* :

*Tableau I-III-1 : types d'interactions dans les molécules ou les polymères*

Type de molécule/polymère	Type d'interaction	Force de la liaison
apolaire	physique	faible
Faiblement polaire		
Fortement polaire	Physique et chimique	Moyenne
Liaison hydrogène	Chimique	forte
Complexe de transfert de charge		
ion		

**I-III-3-1-Les interactions physiques :**

Ce sont des interactions de faibles intensités entre atomes ou molécules, ils représentent des liaisons électriques comme toutes les liaisons mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer. Ce sont des liaisons secondaires et faibles.

**I-III-3-2-Les interactions chimiques :**

Les interactions chimiques sont généralement fortes, spécifique et orienté. Dans un mélange de polymères, nous sommes le plus intéressé par les forces intermoléculaires ou inter-segmental suivantes :<sup>[66]</sup>

- Fortes dipôles
- Complexe de transfert de charge
- Les interaction ioniques dans les monomères qui possèdent un ion.
- Liaison hydrogène

#### I-III-4-Modèle d'association de Painter-Coleman :

Le modèle d'association de Painter-Coleman, est une extension de la théorie de Flury-Huggins pour l'étude des systèmes impliquant des interactions spécifiques <sup>[5], [67,68]</sup>.

Painter et Coleman ont développé une équation théorique de l'énergie libre de mélange qui prend en considération la contribution de l'énergie libre favorable à la miscibilité attribué à la présence des interactions spécifiques tel que la liaison hydrogène. Cette approche repose sur le principe de séparation des interactions physiques, non favorables à la miscibilité, et les interactions chimiques, favorables à la miscibilité. Selon ce modèle, l'enthalpie libre de mélange d'un système binaire de polymères de haut poids moléculaire capables de former des interactions spécifiques peuvent être exprimées comme suit : <sup>[8], [69]</sup>.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[ \frac{\Phi_1}{M_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{M_2} \ln \Phi_2 \right] + (1 - \gamma) \Phi_1 \Phi_2 \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad \text{(I-III-5)}$$

Entropie de configuration      Interactions physiques      Interactions chimiques

Cette équation est similaire à celle de Flory - Huggins, mais avec un terme supplémentaire ( $\Delta G_H/RT$ ) qui représente l'effet des interactions chimiques

Cette équation (I-III-5) est composée de trois contributions majeures :

- ✓ La contribution du terme représente l'entropie de configuration, est négative. Ceci pourrait être mis à profit pour induire la miscibilité en minimisant les degrés de polymérisation des constituants du mélange.
- ✓ La contribution des interactions physiques est toujours défavorable à la miscibilité par une valeur positive du paramètre d'interaction de Flory. Néanmoins sa valeur varie inversement avec la température. De ce fait, la miscibilité est induite à haute température. Le paramètre  $\gamma$  est un terme correctif qui prend en considération l'effet écran.

- ✓ La contribution des interactions chimiques est généralement favorable à la miscibilité, et provient des modifications de la répartition des liaisons hydrogène dans le mélange par rapport aux polymères purs.

Son amplitude peut être calculée par méthode spectroscopique à partir de constantes d'équilibre, qui décrivent la stœchiométrie de la liaison hydrogène dans le mélange<sup>[70]</sup>.

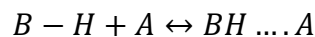
### I-III-5-Stoechiométrie de la liaison hydrogène :

#### I-III-5-1-Définition de liaison hydrogène:

Une liaison hydrogène est formée dans certaines circonstances. Quand un atome d'hydrogène qui est déjà lié à un atome est attiré par un autre atome. La force d'une telle liaison est de l'ordre 1-10 Kcal/mole<sup>[71]</sup>.

#### I-III-5-2-Types de liaison hydrogène :

L'équilibre établi lors de la formation d'un complexe par liaison hydrogène est représenté par :



Sa constante d'équilibre est de la forme :

$$K = \frac{[BH \dots A]}{[B - H][A]}$$

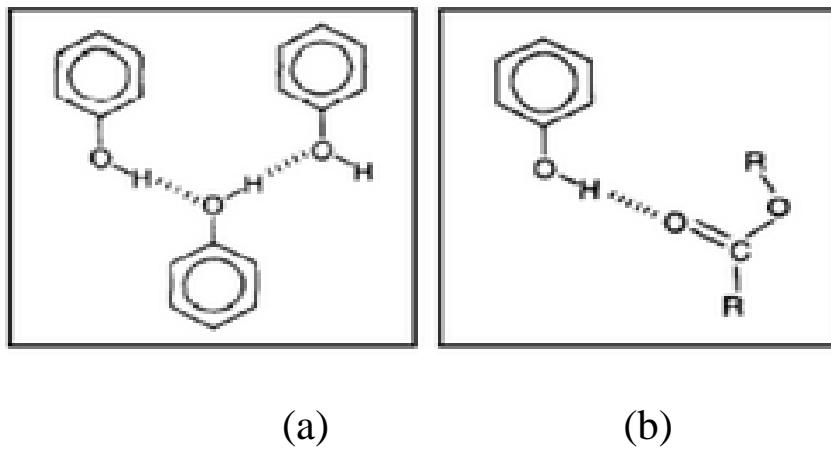
Cette constante d'équilibre K peut être déterminée à partir des concentrations initiales des espèces données et de l'utilisation de la spectroscopie FTIR qui permet de calculer la fraction de l'espèce libre [B - H] ou [A].

Les groupements spécifique susceptible de développé de telles interactions sont de deux types : les groupements donneurs de protons et qui peuvent s'auto-associer, tels que, phénol, alcool, acide<sup>[72,73]</sup> et les groupements accepteurs de protons, tels que, ester, éther, pyridine<sup>[74-76]</sup>.

Les équilibres dynamiques décrivant les interactions spécifiques de type liaison hydrogène sont de deux types :

- **Auto-association:** deux molécules ou monomères libres forment, réversiblement des dimères ou même des multimères.

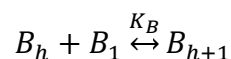
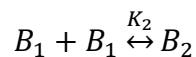
- **Inter-association:** deux groupement fonctionnel des molécules ou atomes d'espèce chimique différente se relier entre eux pour former un nouveau complexe.



*Figure I-III-1: type de liaison hydrogène : (a) auto-association, (b) inter association.*

### I-III-5-3-Equilibre dynamiques :

Afin d'étudier un système de mélange de polymères par le modèle PCAM, on considère que un des constituants et de bas poids moléculaire (monomère) avec un seul groupement fonctionnel capable de former une liaison hydrogène. Cette molécule marquée « B » peut s'auto-associer à l'état pure par une liaison hydrogène pour former des dimères ou multimères, selon les réactions suivantes :

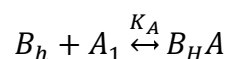


Avec :

$$K_2 = \frac{\Phi_{B_2}}{\Phi_{B_1}^2} \left[ \frac{1}{2} \right] \quad (\text{I-III-6})$$

$$K_B = \frac{\Phi_{B_{h+1}}}{\Phi_{B_h} \Phi_{B_1}} \frac{h}{h+1} \quad (\text{I-III-7})$$

Une molécule de « B » est mélangé avec une molécule de « A » qui est un monomère n'est pas capable de s'auto-associer mais possède un groupement fonctionnel accepteur de proton et qui peut faire une inter-association avec le groupement donneur de la molécule « B » selon la réaction :



$$\text{Avec : } K_A = \frac{\Phi_{BhA} h.r}{\Phi_{Bh} \Phi_{A1} h+r} \quad (\text{I-III-8})$$

Où :  $\Phi_i$  est la fraction volumique de l'espèce chimique  $i$  présent dans le mélange,  $h$  nombre des mères présents et  $r$  rapport des volumes molaires ( $V_A/V_B$ ).

### I-III-6-Détermination des paramètres de la liaison hydrogène par FTIR :

Pour prendre en considération l'effet des interactions spécifiques de types liaison hydrogène sur la miscibilité des mélanges de polymères, il est nécessaire de relier le nombre et le type de ces interactions à la thermodynamique de ces mélanges.

Coleman et ses collaborateurs ont développé un modèle selon lequel, la description de la liaison hydrogène en termes de constantes d'équilibre, permet de faire un lien direct entre les données spectroscopiques en FTIR et l'enthalpie libre de mélange<sup>[77]</sup>.

#### I-III-6-1-Constantes d'auto-association :

Les constantes d'équilibre pour l'auto-association des polymères contenant des groupes hydroxyle sont généralement déterminés à partir des analogues appropriés de faible poids moléculaire, qui ont une structure chimique identique à celle des unités répétitive du polymère. Par exemple,  $K_2$  et  $K_B$  pour le poly (4-vinyl phénol) (PVPh) a été déterminée à partir de composés de bas poids moléculaire tels que le phénol ou le 4-vinyl phénol.<sup>[78-81]</sup> Une fois qu'un appropriée composé de faible poids moléculaire est choisi, les spectres infrarouges sont obtenus en fonction de la concentration dans un solvant inerte tel que le cyclohexane<sup>[82-84]</sup>. A partir de ces spectres, la fraction de monomères libres présents,  $f_m^{OH}$  est mesurée à chaque concentration par la relation :

$$f_m^{OH} = \frac{I}{I_0} \quad (\text{I-III-9})$$

Avec :  $I$  : Intensité de la bande de monomère

$$I_0 = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Les constantes d'équilibre  $K_2$  et  $K_B$  sont déduit par la méthode des moindres carrés.

La relation qui relie les constantes d'auto-association avec la fraction des monomères libres

$$\text{est : } f_m^{OH} = \left( \frac{1}{\left[ \left( 1 - \frac{K_2}{K_B} \right) + \left( \frac{K_2}{K_B} \right) \left( \frac{1}{1 - K_B \Phi_{B_1}} \right)^2 \right]} \right) \quad (\text{I-III-10})$$

Les constantes d'équilibres sont estimées à partir de molécules analogues de bas poids moléculaire par ce que les polymères comme le(PVPh) ne sont pas miscible dans les solvants inerte comme le cyclohexane. On a supposé que ces constantes d'équilibre déterminé à partir d'analogues de bas poids moléculaire peuvent être réduites directement aux polymères sur la base de leur volume molaire respectif tel que décrit par l'équation suivante: [85-86]

$$K_i^{Polymère} = \frac{V_i^{Modèle}}{V_i^{Polymère}} K_i^{Modèle} \quad (\text{I-III-11})$$

Où :  $K_i^{Polymère}$  et  $K_i^{Modèle}$  sont les constantes d'équilibre du polymère et son analogue respectivement.  $V_i^{Polymère}$  et  $V_i^{Modèle}$  Sont les volumes molaires du polymère et son analogue de bas poids moléculaire.

#### I-III-6-2-Constante d'inter-association :

L'inter-association est due à la formation de liaison hydrogène entre les groupements fonctionnel dans deux déférentes molécules, comme le groupement hydroxyle (OH) du vinyle phénol et le groupement carbonyle (C=O) de l'acétate de vinyle. Ces deux monomères sont mélangé dans un solvant inerte à déférentes concentration de l'acétate de vinyle, l'analyse par FTIR montre deux bondes de la liaison carbonyle une libre et l'autre associer.

La fraction des groupements carbonyle inter-associer est mesuré à partir de l'intensité relative de cette dernière à différentes températures.

La constantes d'inter-association  $K_A$  est déterminé par la méthode des moindre carrées, l'équation qui relire le  $K_A$  avec la fraction des groupements carbonyle associer par liaison hydrogène est donnée par :

$$f_{LH}^{C=O} = 1 - \left[ \frac{1}{1 + K_A \Phi_{B_1} \left[ \left( 1 - \frac{K_2}{K_B} \right) + \left( \frac{K_2}{K_B} \right) \left( \frac{1}{1 - K_B \Phi_{B_1}} \right)^2 \right]} \right] \quad (\text{I-III-12})$$

Sachant que  $K_2$  et  $K_B$  sont prédéfinies.

### I-III-6-3-Contribution des interactions spécifiques à l'enthalpie libre de mélange :

Une fois que les constantes d'équilibre sont déterminées la contribution des interactions chimique est directement calculée par la relation suivantes :<sup>[87-89]</sup>

$$\frac{\Delta G_H}{RT} = \Phi_B \ln \left( \frac{\Phi_{B_1}}{\Phi_{B_1}^0} \right) + \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_{A_1} + \Phi_B \left[ \Phi_{B_1}^0 (1 + K_2 \Phi_{B_1}^0) \right] - \Phi_{B_1} (1 + K_2 \Phi_{B_1}) - \left[ \Phi_B \ln \Phi_B + \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_A \right] \quad (\text{I-III-13})$$

Où :  $\Phi_A, \Phi_B$ : les fractions volumiques du constituants A et B dans le mélange ;  $\Phi_{A_1}, \Phi_{B_1}$  : les fractions volumiques des espèces libres (l'exposant <sup>0</sup> indique le polymère pure) ; r : le rapport des volumes molaires.

### I-III-7-Etude de la miscibilité de différents mélanges de polymères par le modèle PCAM en utilisant un programme d'ordinateur :

Afin de faire une étude théorique de la miscibilité des blends polymériques, nous allons utiliser « Miscible Polymer Blend », qui est un programme d'ordinateur présenté par Painter et Coleman susceptible de prédire la miscibilité des mélanges polymères par la détermination des paramètres de solubilité, l'énergie libre de mélange, la second dérivé de l'enthalpie de l'énergie libre de mélange, la fraction de la liaison hydrogène, le diagramme de phase...etc.

Différents mélanges de homopolymère ont été étudié :

- Polystyrène/polyméthacrylate de méthyl (PS/PMMA)
- Polyacétal/poly (4-vinylphénol) (PA/PVPh)

#### I-III-7-1-Etude théorique de la miscibilité du blend PA/PVPh :



Vérification de la miscibilité : on doit passer par ces étapes :

**1- Choisir la fenêtre appropriée**

**2- Parmi les options appuyé sur « deux homopolymères »**

**3- Entrer la structure de chaque segment puis appuyé sur « Run miscibility tester »**

**4- Sélectionné le type d'interaction et appuyé sur test**

	PA	PVPh
<b>Solubility Parameter</b>	10.5	10.6
<b>Molar Volume</b>	21.6	100

**TYPE OF INTERACTION**

**SPECIFIC INTERACTIONS**

- Strong
- Medium to Strong
- Medium
- Weak to Medium
- Weak
- Polar Forces
- Dispersive Forces

**MISCIBILITY is predicted.**

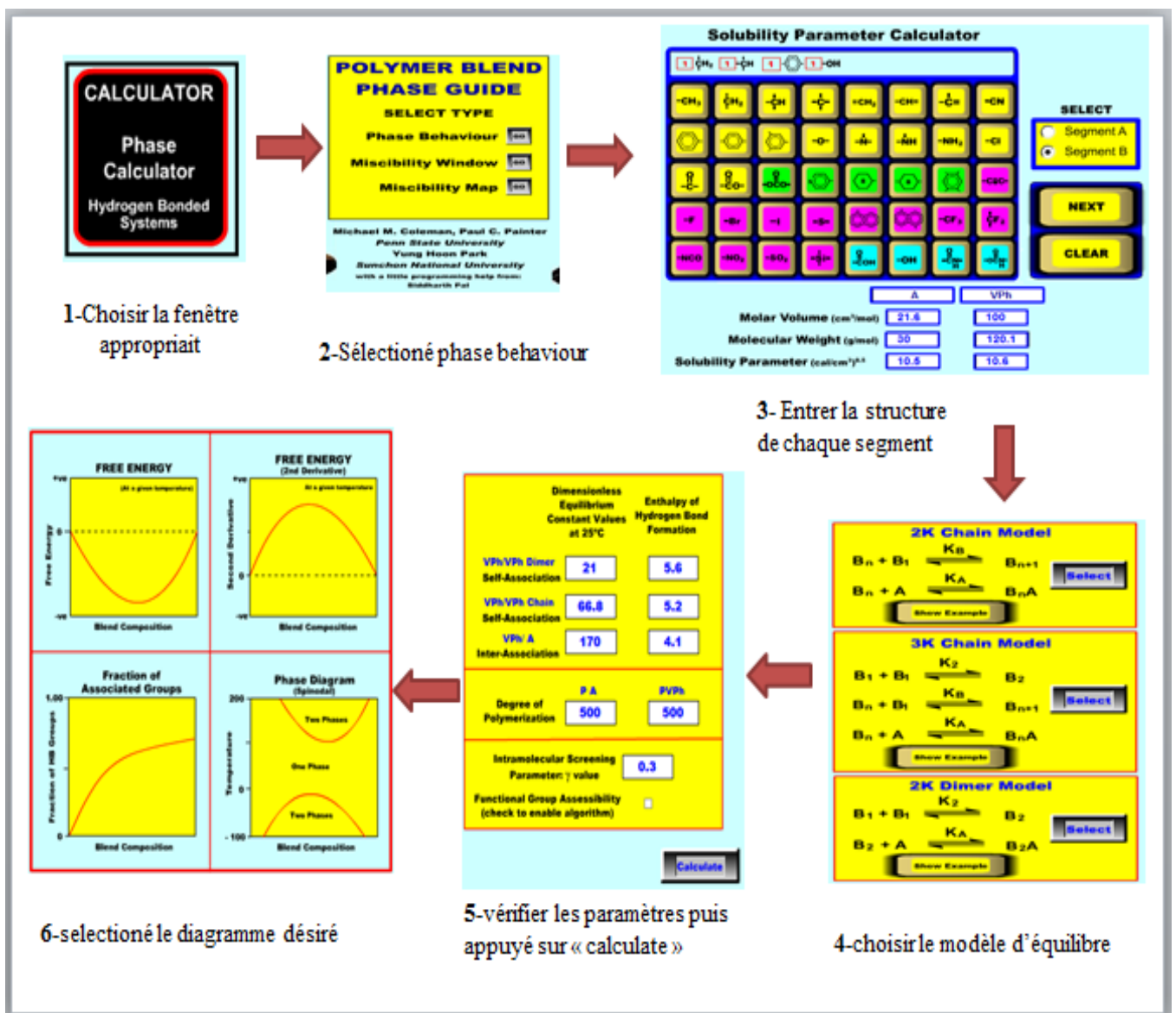
**RESET**

Schéma I-III-1: étapes pour prédire la miscibilité du blend PA/PVPh par le programme « Miscible Polymer Blend »

Ce procédé nous permet de prédire si le mélange polymère est miscible ou non. Il se base sur trois facteurs :

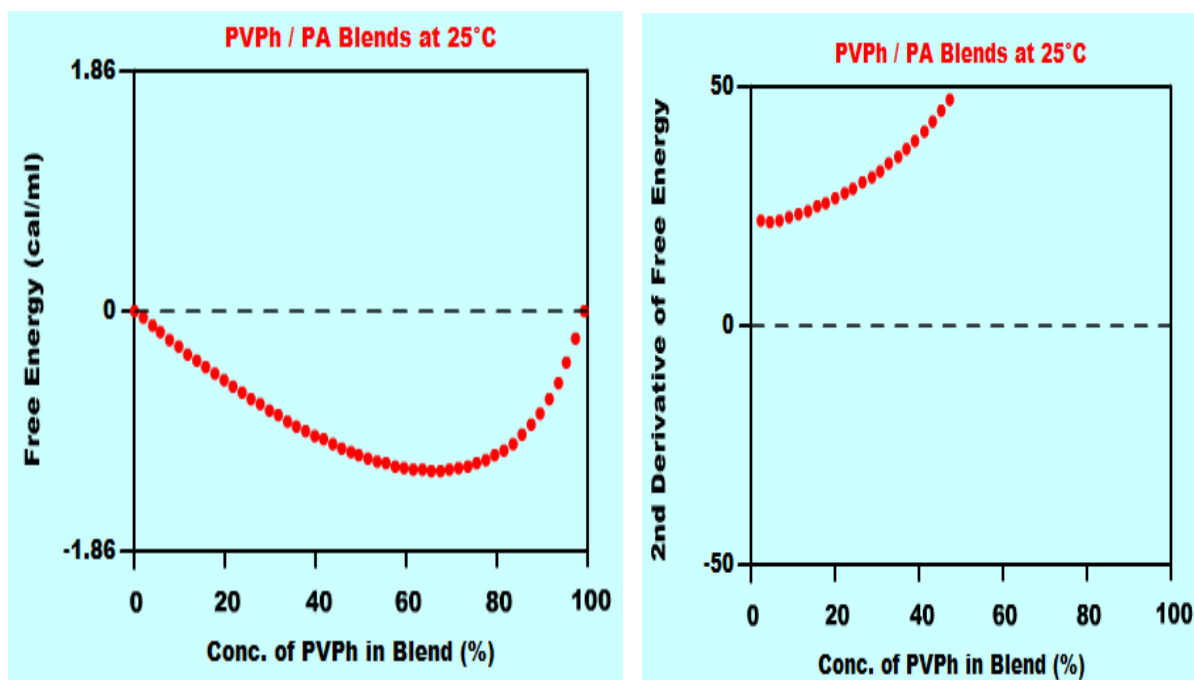
- ✚ la différence entre les valeurs critiques des paramètres de solubilité de chaque polymère soit très petite  $\Delta\delta = 0.1[cal.cm^{-3}]^{0.5}$
- ✚ la présence de forces intermoléculaire
- ✚ le nombre de site interactif par unité de volume.

**Diagrammes qui indiquent la miscibilité:** afin de tracer les courbes de l'enthalpie de l'énergie libre de mélange, sa seconde dérivée, la fraction de liaison hydrogène et la fraction de groupement libre on doit passer par ces étapes :



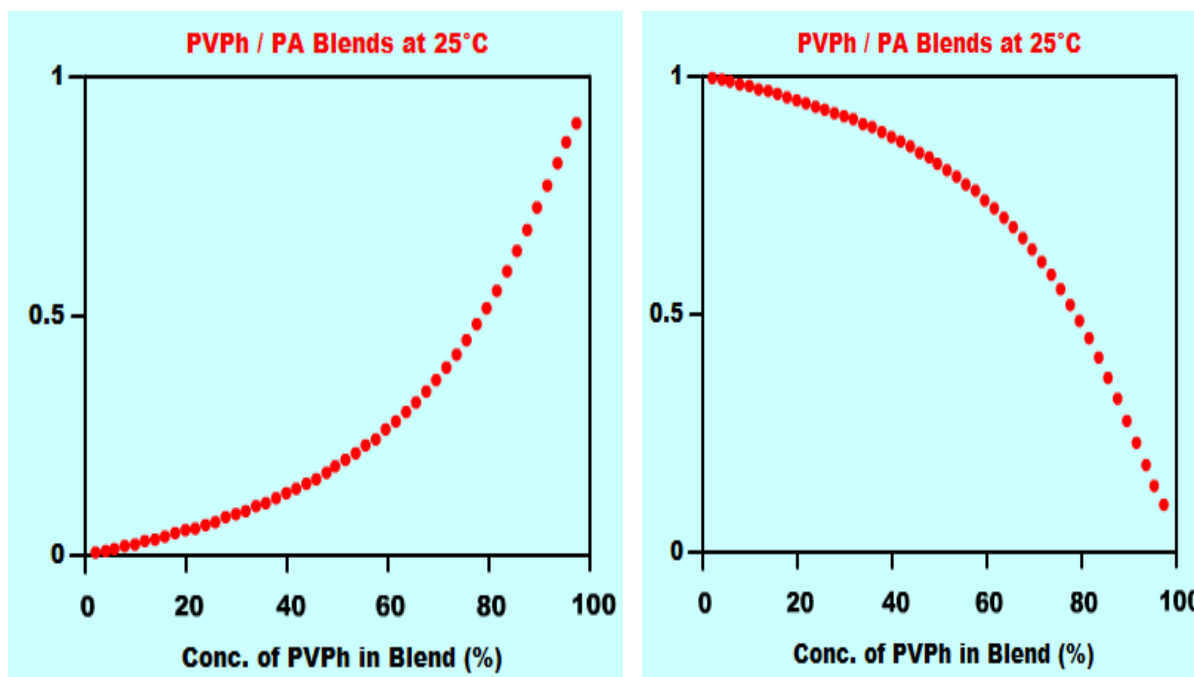
*Schéma I-III-2: Les étapes pour tracer les courbes qui indique la miscibilité d'un blend par le programme d'ordinateur « Miscible Polymer Blend »*

Pour le mélange PA/PVPh on obtient les diagrammes suivant :



(a)

(b)



(c)

(d)

**FigureI-III-2:** courbes données par le programme PCAM du mélange PA/PVPh représente : (a) l'énergie libre, (b) la seconde dérivé de l'enthalpie de l'énergie libre, (c) la fraction de liaison hydrogène, (d) la fraction de groupement libre dans le mélange en fonction de la concentration du PVPh dans le mélange.

On peut conclure selon ce programme que le blend (PA/PVPh) est miscible par ce que la variation d'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$  est négative et sa dérivée seconde par rapport à la composition du mélange est positive, en plus la fraction de liaison hydrogène augmente. Par contre, la fraction des groupements libre qui diminue en augmentant la concentration du PVPh.

### I-III-7-2-Etude théorique de la miscibilité du blend PS/PMMA :

Vérification de la miscibilité : On passe par tous les étapes précédentes et on obtient la *Figure I-III-3*

	PS	PMMA
<b>Solubility Parameter</b>	9.5	9.1
<b>Molar Volume</b>	93.9	84.9

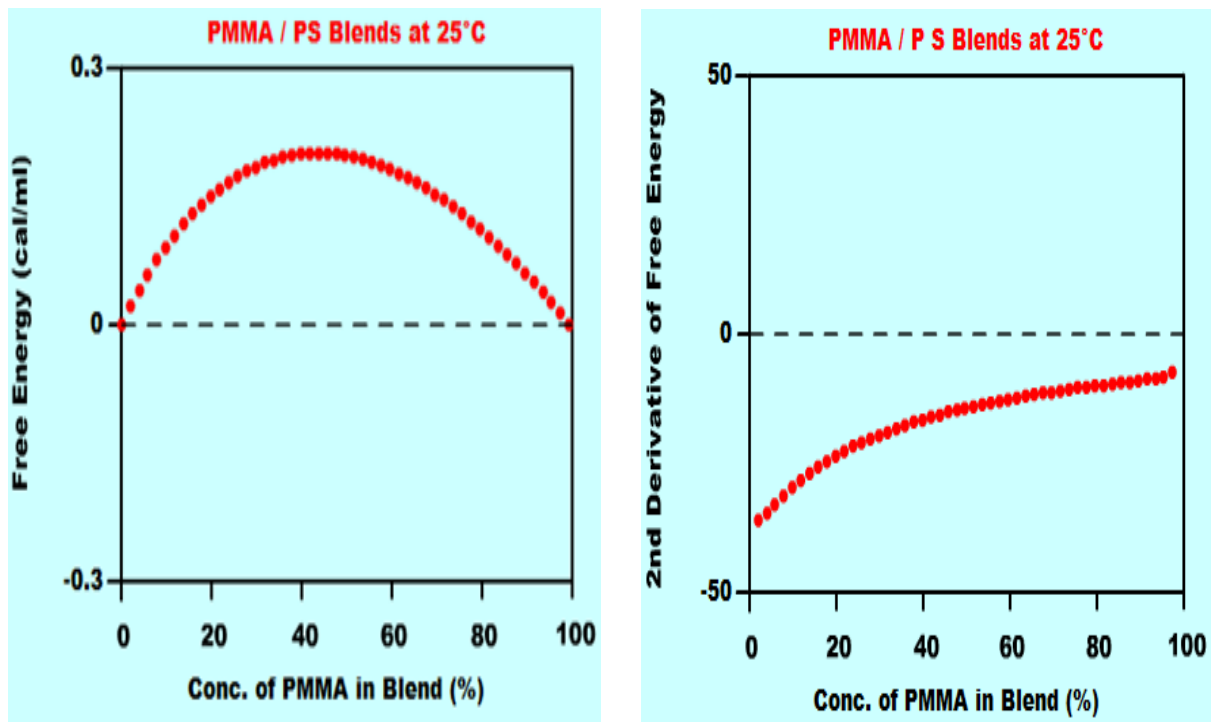
TYPE OF INTERACTION	
<input type="checkbox"/>	Strong
<input type="checkbox"/>	Medium to Strong
<input type="checkbox"/>	Medium
<input type="checkbox"/>	Weak to Medium
<input type="checkbox"/>	Weak
<input type="checkbox"/>	Polar Forces
<input checked="" type="checkbox"/>	Dispersive Forces

**The two polymers are most likely to be IMMISCIBLE**

*Figure I-III-3-vérification de la miscibilité du mélange PS/PMMA par le programme « miscible polymer blend ».*

Les courbes de l'enthalpie de l'énergie libre du mélange et sa seconde dérivée: pour tracer ces courbes les mêmes étapes sont suivies, et on aura la *Figure I-III-4*



*Figure I-III-4 : courbe de l'enthalpie de l'énergie libre du mélange PS/PMMA et sa dérivée seconde selon le programme « Miscible Polymer Blend »*

Selon ce programme le mélange PS/PMMA est immiscible.

#### **I-III-7-Conclusion :**

Il est bien connu que la plupart des paires de polymères sont immiscibles, car l'entropie de mélange de polymères est généralement faible le Modèle d'association de Panter-Coleman a prouvé que l'introduction d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les deux constituants du mélange est une méthode pour améliorer leur miscibilité.

# **CHAPITRE II :**

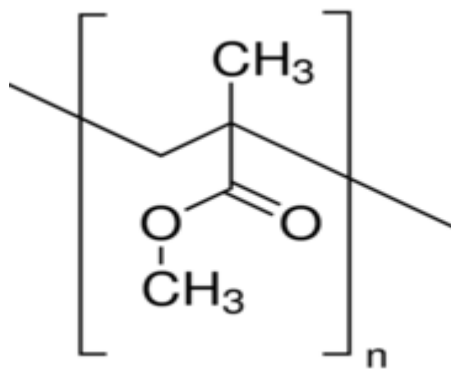
## **Partie expérimentale**

**II-I-Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les produits utilisés. Puis, l'élaboration des blends polymériques via la méthode du mélange en solution. Par la suite les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des différents matériaux élaborés.

**II-II- Matériels et méthodes :****II-II-1-Polymères utilisés :****II-II-1-1-Polyméthacrylate de méthyle :**

Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent de formule  $(C_5H_8O_2)_n$  obtenu par polyaddition dont le monomère est le méthacrylate de méthyle  $C_5H_8O_2$  <sup>[82]</sup>.



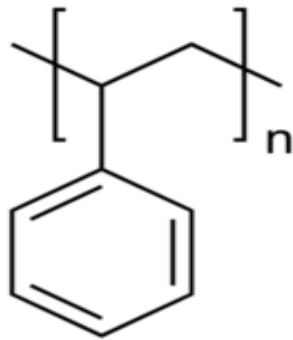
*Figure II-II-1 : Formule semi-développé du PMMA.*

*Tableau II-II-1- Caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle.*

Polymère	Tg (°C)	Mn (Kg/Mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
PMMA	105-125	21.4	1,18

**II-II-1-2-Polystyrène :**

Polystyrène PS est un polymère de formule  $-(CH_2-CH(Ph))_n-$  obtenu par polymérisation du monomère styrène  $CH_2=CH-Ph$ .



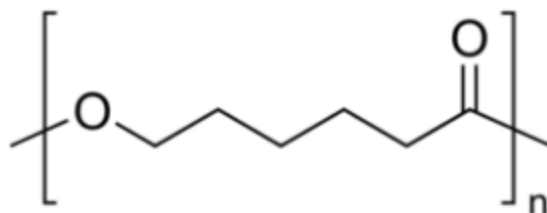
**Figure II-II-2:** Formule semi-développée du PS.

**Tableau II-II-2-**Caractéristiques du polystyrène

Polymère	Tg (°C)	Mn (Kg/Mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
PS	98-100	48.1	1,04

### II-II-1-3-Polycaprolactone :

La polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable de structure chimique  $(C_6H_{10}O_2)_n$ . Obtenue par polymérisation par ouverture de cycle de  $\epsilon$ -caprolactone, avec utilisation d'un catalyseur.



**Figure II-I-3:** Formule semi-développée du PCL.

**Tableau II-I-3-**Caractéristiques du polycaprolactone :

Polymère	Tg (°C)	Mn (Kg/Mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 25 °C
PCL	-60	70-90	1.145

### II-II-1-4- Poly (4-vinylphénol) :





**II-II-2-Les solvants utilisés :***Tableau II-II-6 : Caractéristiques des Solvants Chloroformes et DMF.*

Solvant	Formule	Densité g/cm <sup>3</sup>	Masse molaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	1,49	119,38	61,2	-63,5
N, Ndiméthylformamide (DMF)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	944	73,09	153	-61

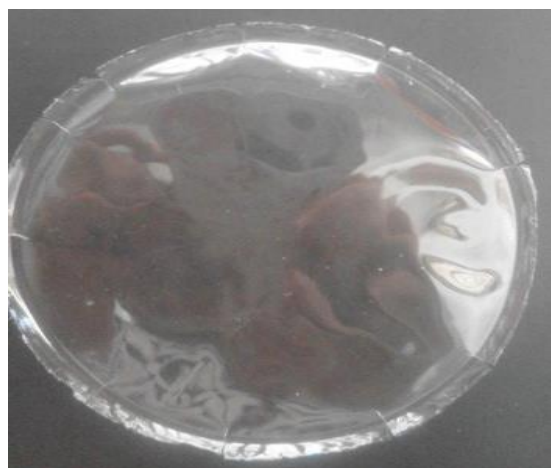
**II-III-Protocoles expérimentaux :**

Nous avons élaboré quatre blends (PS/PMMA), (PCL/PS), (PMMA/PCL) et (PVPh/POM) avec onze différents rapports de chaque un des polymères (100/0), (90/10), (80/20), (70/30), (60/40), (50/50), (40/60), (30/40), (20/80), (10/90) et (0/100) en poids, via la méthode de mélange en solution, avec des conditions opératoire identiques sauf dans le mélange (PVPh/POM) elles sont déférentes.

**II-III-1-Elaboration des blends binaires : (PS/PMMA), (PCL/PS), (PMMA/PCL) :**

Nous avons élaboré ces mélanges dans le chloroforme sous agitation pendant 24 h à température ambiante, les solutions obtenues ont été étalées sous forme des films dans des plaques en verre, Puis séchées a l'air libre pendant 24h.

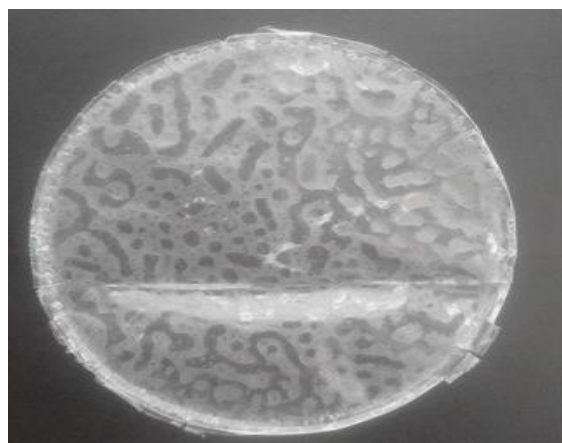
**Figure II-III-1-Elaboration des blends binaires par la méthode de mélange en solution.**



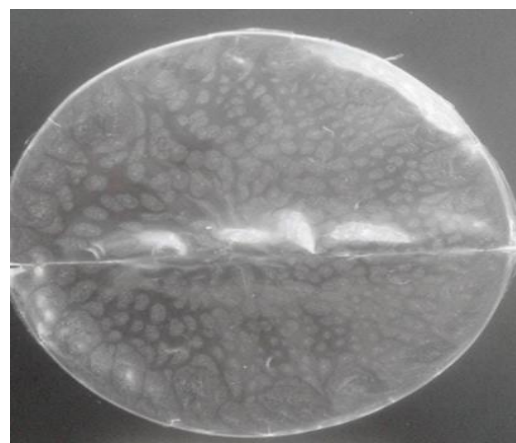
(100/0)



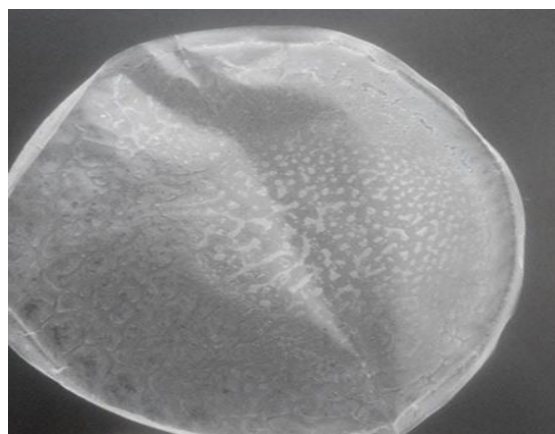
(80/20)



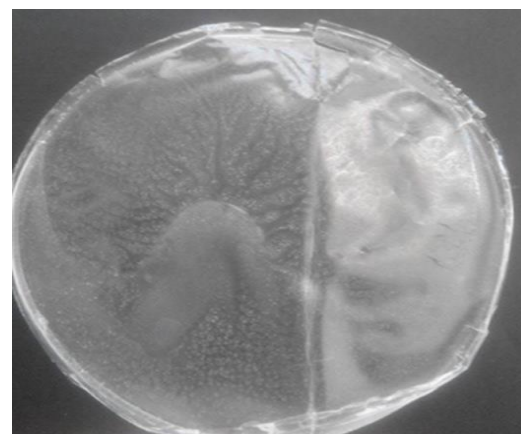
(70/30)



(50/50)



(30/70)



(10/90)

**Figure II-III-2-Films du mélange PMMA/PCL à différents pourcentages.**

**II-III-2-Elaboration du blend binaire (PVPh/POM) :**

Nous avons élaboré ce mélange à reflux dans le DMF dans un bain d'huile à 140°C sous agitation pendant 1h, puis agitation à température ambiante 24h, les solutions obtenues ont été étalées sous forme des films dans des boites a pétri en verre ,Puis séchées a l'air libre pendant 24h, et dans l'étuve à 55°C pendant 48h, et enfin recuit dans un four à 140 °C pendant 1h.



*Figure II-III-3-Montage à reflux de l'élaboration du blend PVPh/POM.*

Le *Tableau II-III-1* résume les conditions opératoires pour l'élaboration des blends.

*Tableau II-III-1-conditions opératoires de l'élaboration des mélanges de polymère.*

Blend	Solvant	Volume du solvant (ml)	Température d'agitation (°C)	Temps d'agitation (h)	Température de séchage (°C)	Temps de séchage (h)
PS/PMMA	Chloroforme	50	25	24	25	24
PCL/PS	Chloroforme	50	25	24	25	24
PMMA/PS	Chloroforme	50	25	24	25	24
PVPh/POM	DMF	100	140-25	1-24	25-55-140	24-48-1

#### **II-IV-Characterisation des blends polymériques :**

Nous présentent ici les techniques de caractérisation structurale telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), thermique telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et morphologique en utilisant La microscopie électronique à balayage (MEB) couramment utilisées dans la littérature.

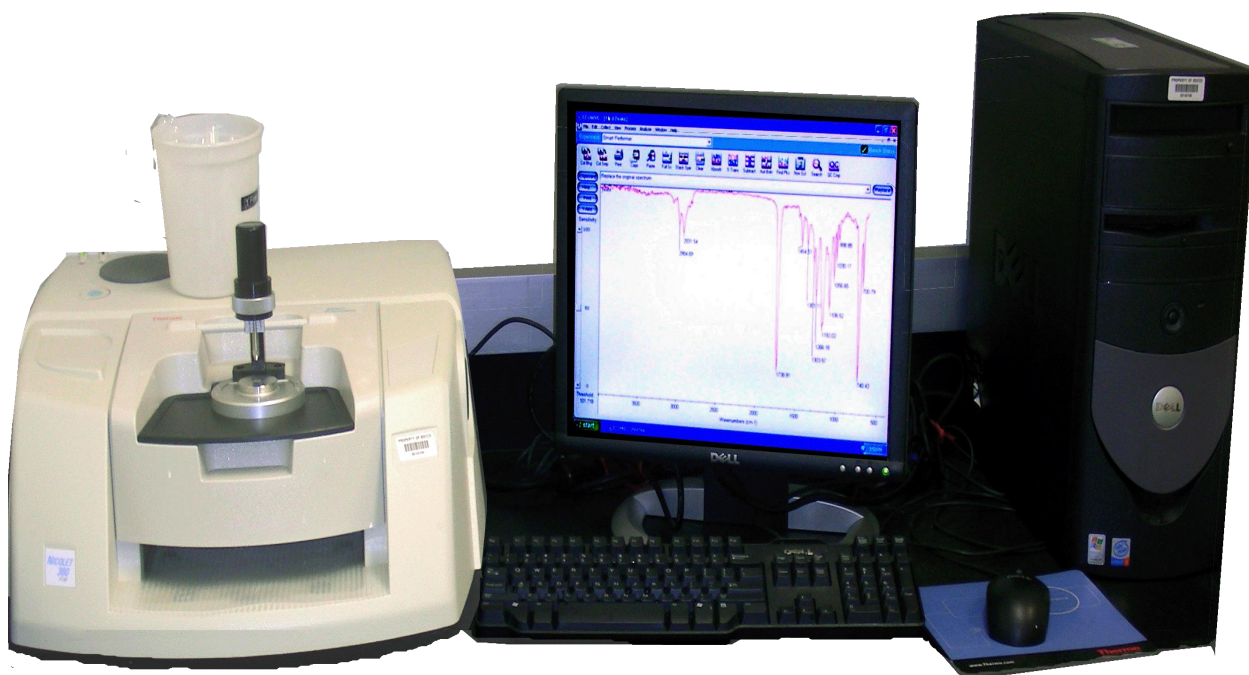
#### **II-IV-1-Characterisation par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge est l'une des outils spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation des molécules. Elle est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. La spectroscopie Infrarouge à

Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption <sup>[84]</sup>. Elle permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide.

On observe une absorption qui se traduit sous forme de pic. Chaque pic correspond à un mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Le domaine le plus utilisé en FTIR est l'infrarouge moyen ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ).

Nous avons testé la présence et le décalage des pics caractéristiques des groupements fonctionnel des mélanges polymères par la spectroscopie infrarouge; l'appareil utiliser de marque **Perkin Elmer**. Les spectres infrarouges ont tous été accumulés avec 32 balayages à la résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Les analyses FTIR ont été faites dans laboratoire de physico-chimie des hauts polymères au département de génie des procédés, faculté des sciences de l'ingénieur, Université Farhat Abbes, Sétif.



*Figure II-IV-1 : Appareil de spectromètre d'absorption IR à transformée de Fourier.*

#### **II-IV-2-Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

L'Analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesuré la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique, en fonction de la température et (ou) du temps <sup>[85]</sup>. Les courbes ATG



peuvent fournir de nombreuses informations relatives aux réactions chimiques : thermodynamique/cinétique, mécanismes, produits intermédiaires et finaux, etc. Elles fournissent aussi des informations sur la stabilité thermique des matériaux <sup>[86]</sup>.

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique, **TA-Q500 TA Instruments**.

Cette ATG est couplé d'analyseur de masse **Pfeiffer ThermoStar Vacuum** pour analyser les produits de décomposition de l'échantillon. L'appareil dispose d'une chambre de température qui permet des changements qui étudient dans la structure cristalline d'un matériau deux conditions isothermes et dynamiques dans une plage de température de -80 ° C allant jusqu'à 250 ° C.

La TGA est définie comme étant la technique dans laquelle le changement de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température est mesuré, tout en étant soumis à un programme de température contrôlée dans une atmosphère spécifique.

Le programme de température peut être:

- **Isotherme**: maintient une température constante pendant un certain temps.

- **Dynamique**: chauffage à une vitesse constante.

L'atmosphère dans laquelle les étapes peuvent être inertes (N<sub>2</sub>, He), un oxydant (air, oxygène) ou réductrice (H<sub>2</sub>).

### **II-IV-3-Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electronic Microscopy) consiste un excellent moyen pour l'étude de la morphologie.

C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Un faisceau d'électrons ayant de faibles énergies est focalisé sur la surface conductrice d'un échantillon <sup>[87]</sup>. Si l'échantillon est peu ou pas conducteur, une fine couche d'un matériau conducteur est déposée à sa surface par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique <sup>[88]</sup>. Cette opération s'appelle la métallisation.

L'appareil utilisé est de type **PHILIPS: Modèle XL30 filament de tungstène.**



*Figure II-IV-2 : Microscope électronique à balayage.*

Les analyses ATG et MEB ont été réalisés au laboratoire du centre national de la chimie organique, Madrid, Espagne.



# **CHAPITRE III :**

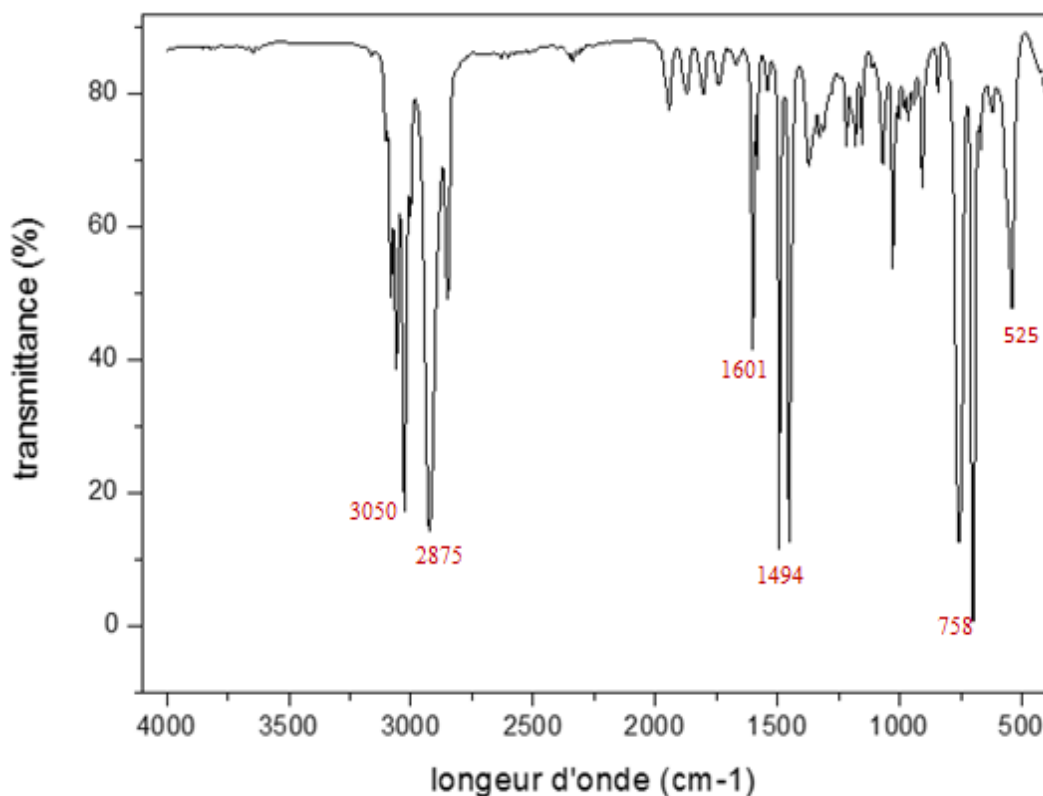
## **Résultats et discussions**

### III-1-Introduction :

On a utilisé la spectroscopie (FTIR) pour nous renseigner sur les liaisons entre les éléments des groupements chimiques ainsi sur les interactions qui peut exister et qui favorisent la miscibilité, Il est bien connu que la présence de différents groupes chimiques dans les mélanges de polymères conduit souvent à plusieurs types d'interactions répulsives et / ou attractifs. Pour cette raison, la plupart du temps FTIR est utilisé pour explorer ces types d'interactions. Il est particulièrement adapté pour la détection spécifique des Polymères. L'analyse thermogravimétriques a été réalisé afin de déterminer la température de transition vitreuse, une Tg unique intermédiaire entre celles des composés indique la miscibilité du mélange, en outre l'ATG nous renseigne sur les étapes de dégradation, En fin la microscopie électronique à balayage (MEB) nous permet d'identifier la morphologie des blends, la présence d'une seule phase est une preuve de miscibilité.

### III-2-Characterisation des matériaux élaborés par FTIR :

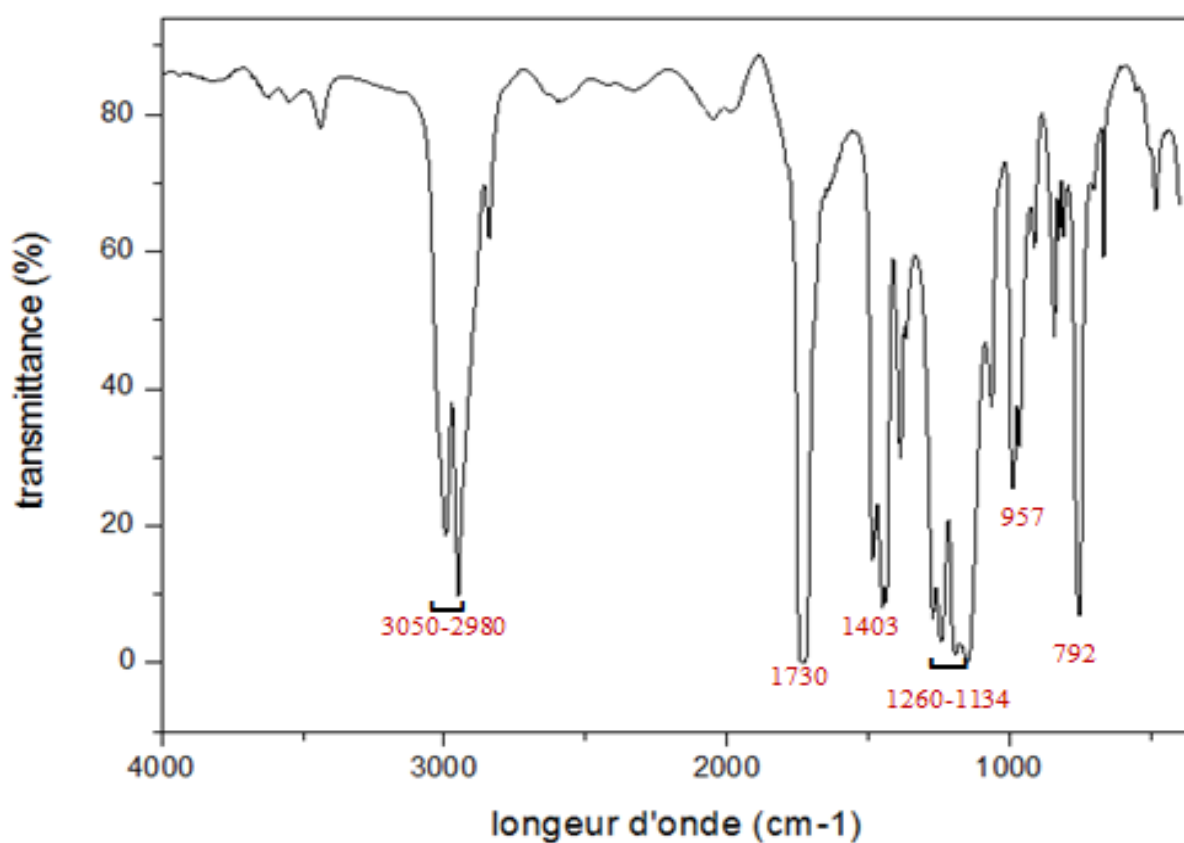
#### III-2-1-Characterisation du système PS/PMMA par FTIR :



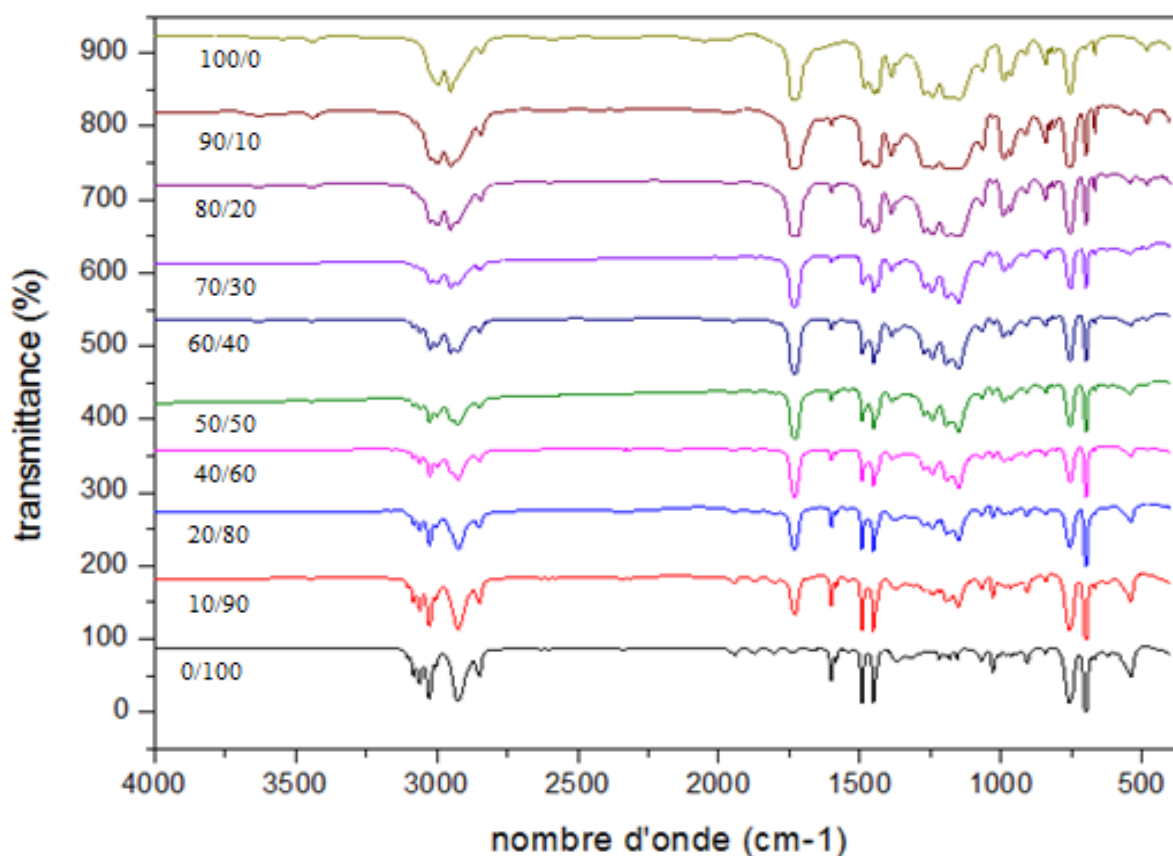
*Figure III-1- Spectre d'absorption FTIR du PS vierges*

**Tableau III-1-**Les bandes caractéristiques de la structure du PS <sup>[89], [90]</sup>.

<i>Nombre d'onde <math>cm^{-1}</math></i>	<i>Attribution</i>
525	<i>C-H Déformation du cycle</i>
758	<i>C-C élongation du cycle</i>
1494	<i>C-H déformation de la chaîne aliphatique</i>
1601	<i>C=C élongation</i>
2875	<i>C-H Elongation de la chaîne aliphatique</i>
3050	<i>C-H Elongation du cycle</i>

**Figure III-2-** Spectre d'absorption FTIR du PMMA vierges**Tableau III-2-**Les bandes caractéristiques de la structure du PMMA.

<i>Nombre d'onde <math>cm^{-1}</math></i>	<i>Attribution</i>
792	<i>C-C élongation</i>
957	<i>C-O déformation</i>
1260-1134	<i>C-O élongation</i>
1403	<i>C-H déformation</i>
1730	<i>C=O élongation</i>
3050-2980	<i>C-H élongation</i>



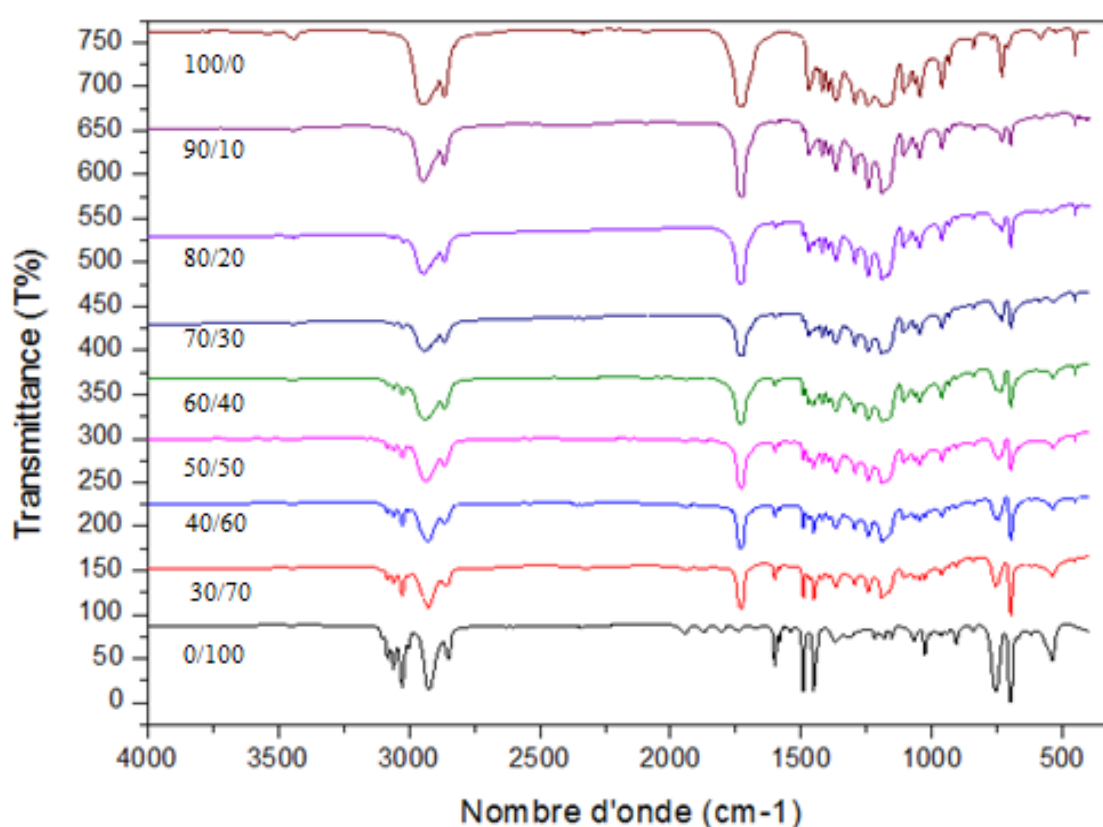
**Figure III-3** : Spectre d'absorption FTIR des mélanges PMMA/PS avec différentes compositions (100/0), (90/10), (80/20), (70/30), (60/40), (50/50), (40/60), (20/80), (10/90) et (0/100).

D'après la **Figure III-3** on remarque une diminution de l'intensité des fréquences de vibration correspond aux pics C=Oélg, C-Oélg et C-Odéf en augmentant le pourcentage de PS dans le

mélange, par contre la diminution de pourcentage du PMMA dans le mélange augmente l'intensité du pic caractéristique de la liaison C-H déformation du cycle. Ce qui confirme la formation d'un blend polymérique.

Pour qu'un mélange de polymère soit miscible il faut avoir des interactions physique, ces dernières cause un décalage dans certains pics, ou l'apparition de nouveaux pics. Dans le spectre FTIR du blend PS/PMMA il n'y a aucun changement dans les positions des pics, ce qui confirme que ce mélange est non miscible.

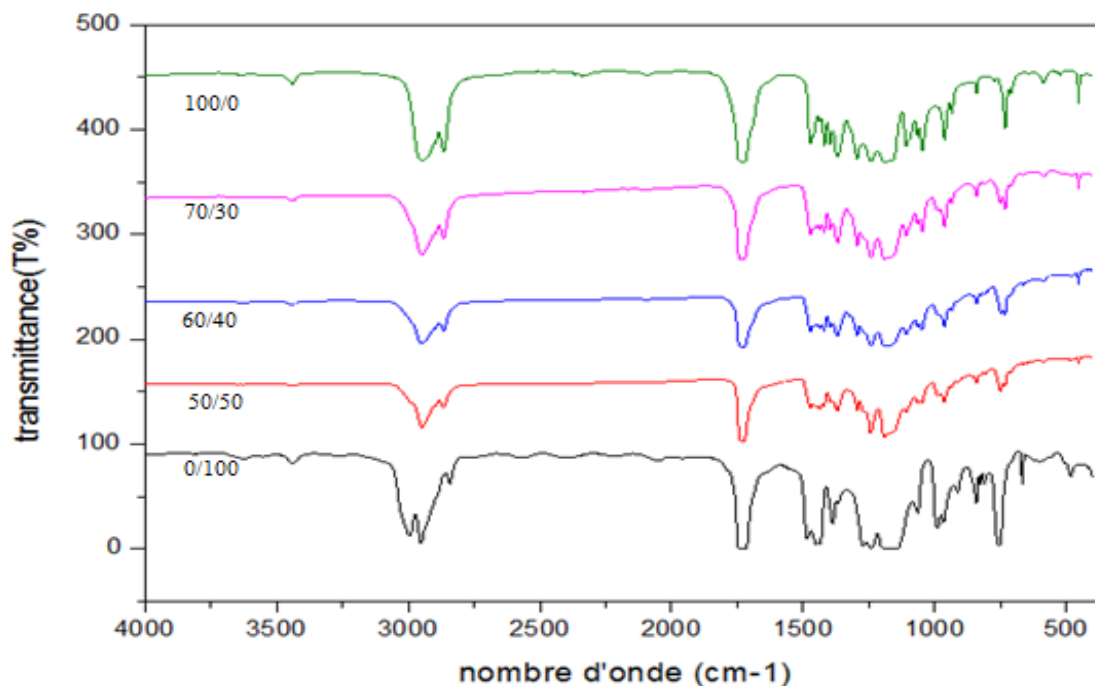
### III-2-2- Caractérisation du système PCL/PS par FTIR :



**Figure III-4 :** Spectre d'absorption FTIR des mélanges PCL/PS avec différentes compositions (100/0), (90/10), (80/20), (70/30), (50/50), (40/60), (30/70) et (0/100).

D'après les spectres on remarque la diminution de l'intensité de certains pics mais sans aucun changement de position. Qui veut dire qu'un mélange immiscible de PCL/PS a été formé.

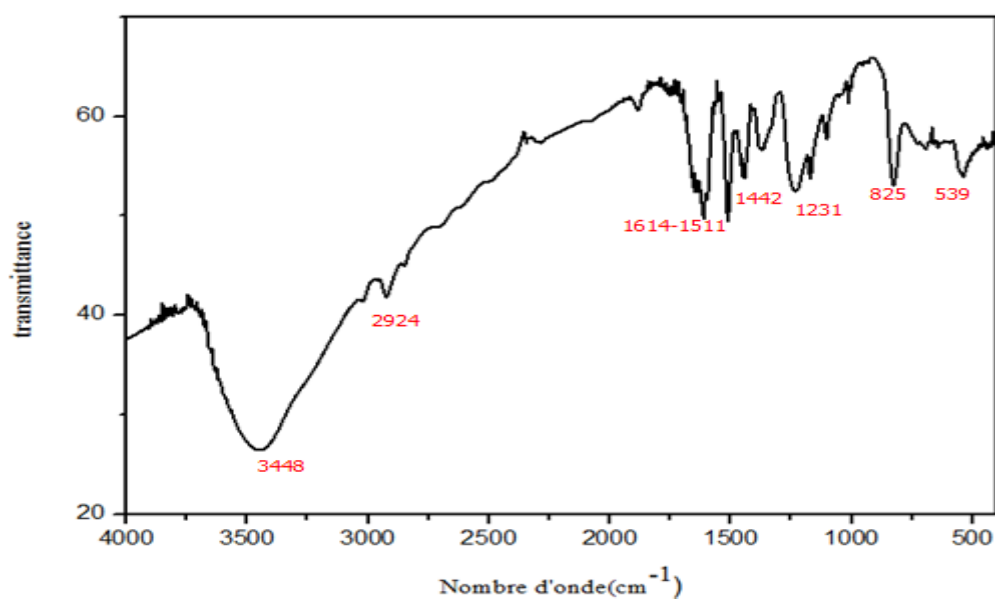
### III-2-3- Caractérisation du système PMMA/PCL par FTIR :



**Figure III-5 :** Spectre d'absorption FTIR des mélanges PCL/PMMA avec différentes compositions (100/0), (70/30), (60/40), (50/50) et (0/100).

On remarque presque le même spectre pour le différent pourcentage en poids des deux polymères, avec de petites changement dans l'intensité de quelques pics, ceci veut dire que le système est immiscible, les différentes phases des deux polymères sont complètement séparées, il y a pas des interactions physiques qui favorisent la miscibilité.

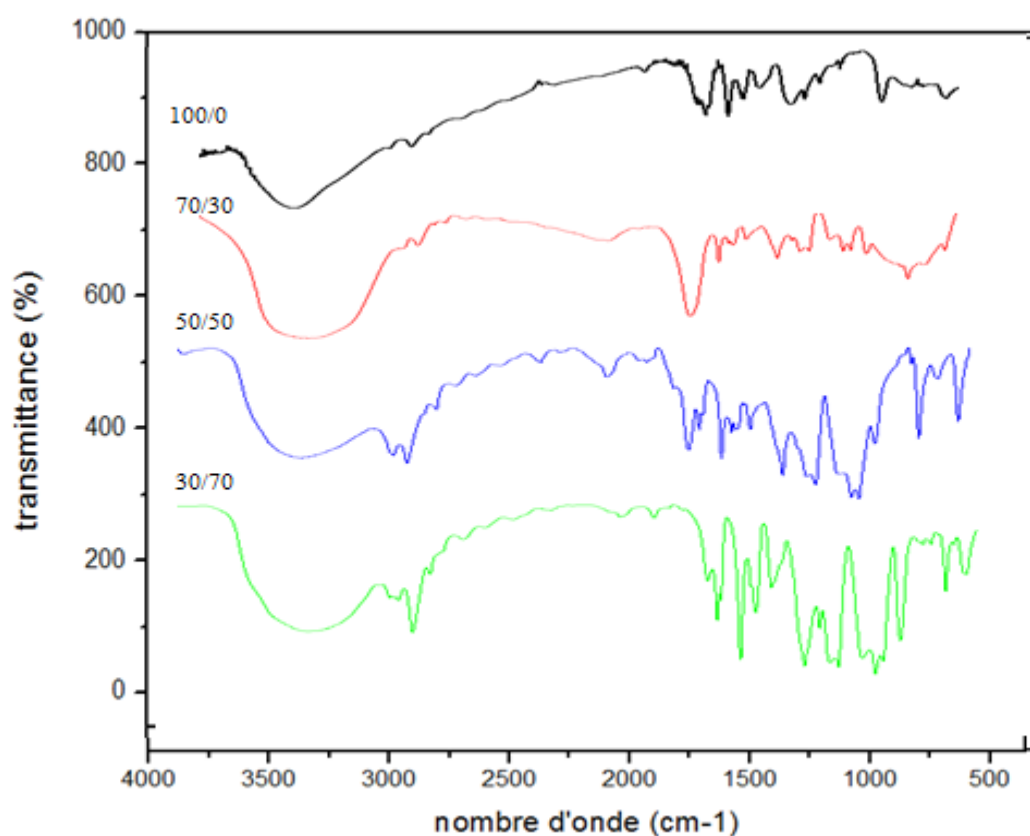
#### III-2-4- Caractérisation du système PVPh/POM par FTIR :



**Figure III-6 :** Spectre d'absorption FTIR du PVPh vierge.

**Tableau III-3-**Les bandes caractéristiques de la structure du PVPh.

<i>Nombre d'onde <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>Attribution</i>
539	<i>C-H Déformation du cycle</i>
825	<i>C-C élongation</i>
1231	<i>C-O élongation</i>
1442	<i>C-H déformation de la chaîne aliphatique</i>
1614-1511	<i>C=C élongation</i>
2924	<i>C-H Elongation de la chaîne aliphatique</i>
3448	<i>O-H libre d'élongation</i>

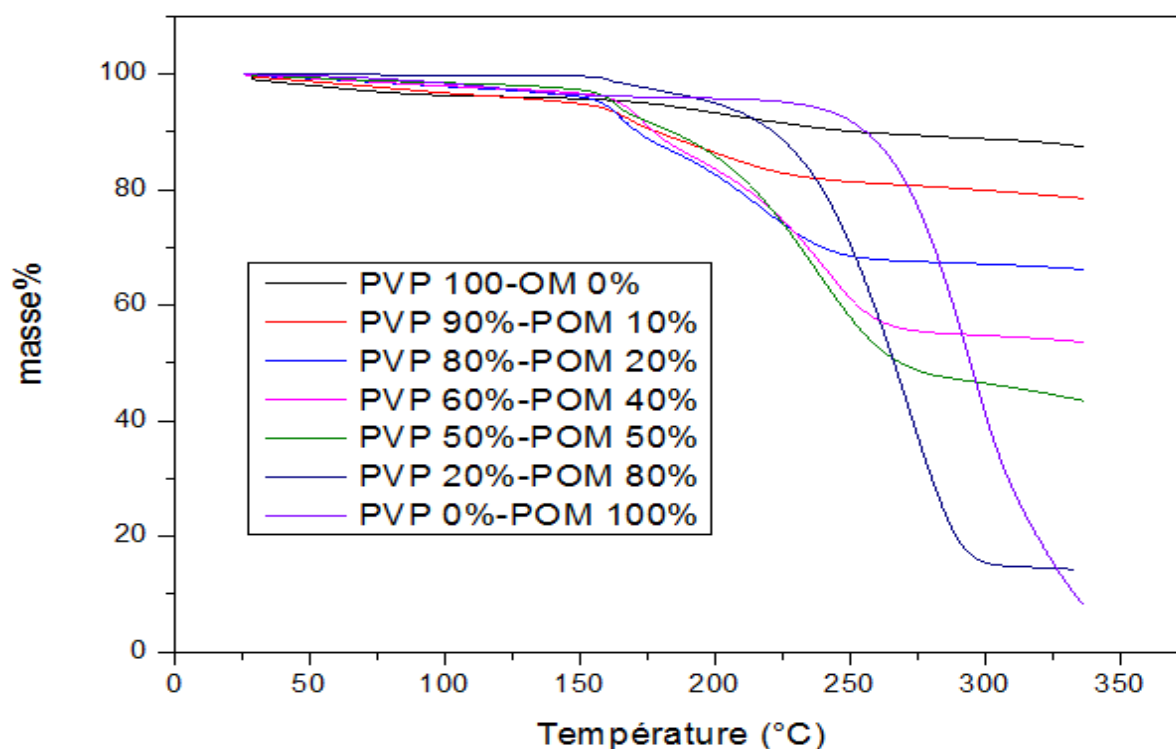
**Figure III-7 :** Spectre d'absorption FTIR des mélanges PVPh/POM avec différentes compositions (100/0), (70/30), (50/50) et (30/70).

Le spectre FTIR des blends PVPh/POM, montre la présence d'une nouvelle bande d'absorption vers  $2867\text{ cm}^{-1}$ , correspond à la fréquence de vibration d'élongation du groupement  $\text{OH}_{\text{Associé}}$ . Ce pic est spécifique aux interactions intermoléculaires entre l'oxygène du POM et le proton de groupement hydroxyle du PVPh.

L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de pourcentage de POM dans le mélange.

Tous cela confirme que le blend PVPh/POM est totalement miscible, il possède des liaisons physique de type liaison hydrogène entre l'oxygène et le groupement hydroxyle de PVPh. Sans oublier les interactions de type liaisons hydrogène toujours entre les groupements hydroxyle du PVPh.

### III-3-Caractérisation du blend PVPh/POM par ATG :

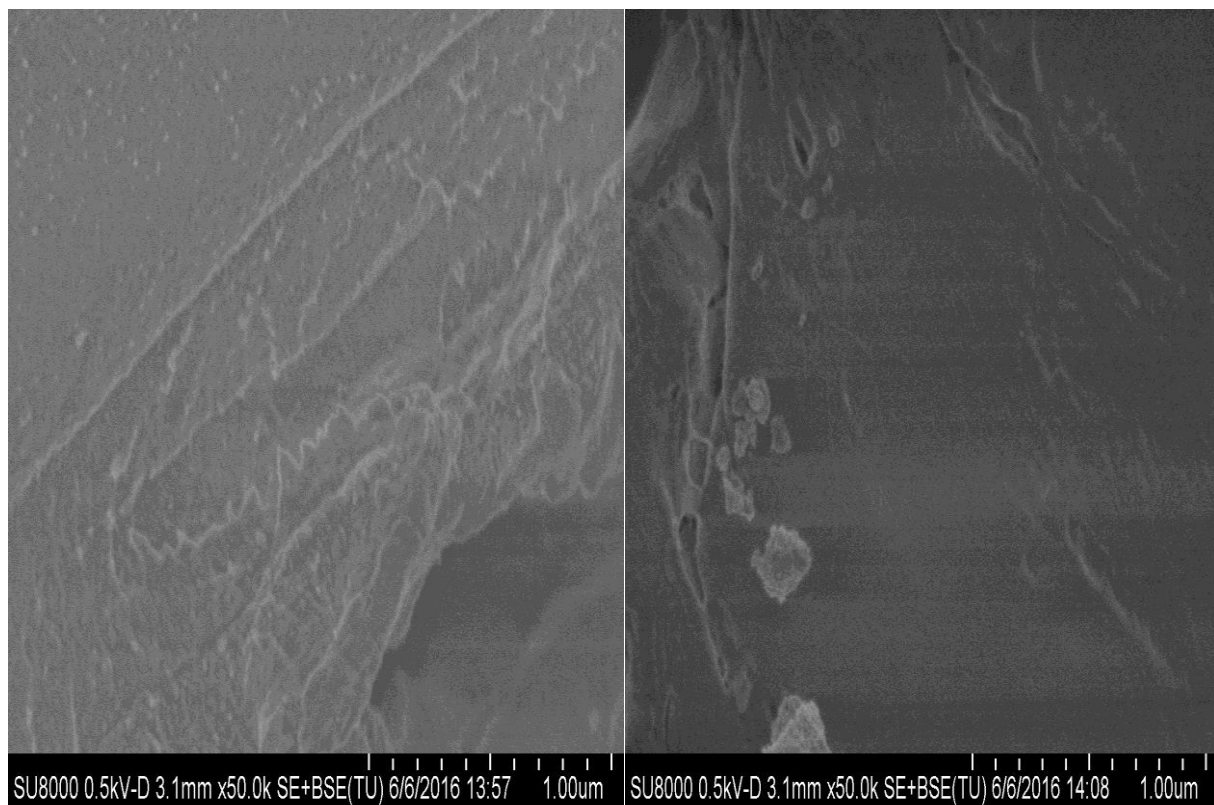


**Figure III-8**-Thermogramme ATG du blend PVPh/POM avec différentes compositions (100/0), (90/10), (80/20), (60/40), (50/50), (20/80) et (0/100).



On remarque dans les thermogrammes ATG que le PVPh apporte plus de stabilité au polyoxyméthylène puisque ce dernier peut se dépolymériser à une température plus au supérieure à 150°C, on enregistre une amélioration prononcée et l'apparition d'une première zone de décomposition qui augmente avec l'augmentation du à la quantité en poids du POM, cela est probablement dû au dégagement de gaz formaldéhyde lors de la décomposition du POM, ce dernier qui peut jouer le rôle d'un agent de réticulation pour le PVPh, reste à prouver par l'augmentation de la température de dégradation.

### III-3-Caractérisation du mélange (PVPh-POM) avec MEB :



(a)

(b)

**Figure III-9-** Micrographes MEB du PVPh (a) et du blend PVPh/POM. (50/50) (b)

La **Figure III-9** montre les micrographes MEB du mélange PVPh/POM la morphologie des deux systèmes PVPH / POM dans le rapport en poids de (50/50), a été Examiné par microscopie électronique à balayage. Les micrographies électroniques à balayage des surfaces fracturées et qui sont indiquées sur la figure confirment, sans ambiguïté, l'homogénéité de ces mélanges qui peut être considérée comme une preuve de leur miscibilité. Cependant, la

progressive addition de la quantité de PVPh en mélange conduit à une plus fine et plus encore une bonne dispersion des phases, ce qui suggère qu'une structure homogène des mélanges est formée, on voit clairement que les deux polymères forment une seule phase à cause de la présence d'interactions physiques de type liaison hydrogène. Ces images confirment les analyses FTIR et ATG de ce mélange.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

L'objectif principal de ce travail était d'étudier la miscibilité des mélanges polymériques binaires par une application du Modèle d'Association de Painter-Coleman

Une simulation a été faite sur les systèmes binaires (PVPh/POM) et (PS/PMMA) par ce dernier. Le mélange (PVPh/POM) est estimé d'être miscible à cause de la présence des interactions spécifiques entre les deux polymères constituant ce mélange. Et que le deuxième blend est suggéré immiscible en raison de l'absence de ce genre d'interactions spécifiques. Remplacés par des interactions répulsives.

Afin de confirmer ces résultats, une étude expérimentale a été faite. Différents films de polymères ont été élaborés via la méthode de mélange en solution. La caractérisation de ces films a été faite par FTIR, ATG et MEB.

Les mélanges : (PS/PMMA), (PCL/PS) et (PMMA/PCL) ont été caractérisés par FTIR.

Qui a montré des variations dans l'intensité de quelques pics caractéristiques des deux constituants avec la variation des pourcentages de chaque polymère. Ce qui indique la formation d'un mélange. Mais l'absence d'un décalage remarquable ou l'apparition d'un nouveau pic dans ce mélange confirme que ces blends sont immiscibles.

Donc le seul mélange estimé miscible qui est le (PVPh/POM) a été caractérisé par différentes techniques: FTIR, ATG et MEB.

L'analyse FTIR indique la présence d'une nouvelle bande d'absorption dans les environs de  $2867\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la fréquence de vibration d'élongations du groupement  $\text{OH}_{\text{Associé}}$ , l'intensité de ce pic augmente avec la diminution du pourcentage de PVPh dans le blend. Ce qui confirme que le système (PVPh/POM) forme un mélange miscible, due à la présence de liaison hydrogène entre le proton du groupement hydroxyle de PVPh et l'oxygène du POM.

L'analyse thermogravimétrique du blend indique que le PVPh apporte plus de stabilité au polyoxyméthylène.

La microscopie électronique à balayage montre que les deux polymères forment une seule phase homogène. Une indication sur leur miscibilité.

Les analyses FTIR, ATG et MEB de ces mélanges ont confirmé les résultats obtenus par le Modèle d'Association de Painter-Coleman.

# **Références bibliographiques**

## Références Bibliographiques

---

### Références Bibliographiques :

- [1]: Yoo, T.W.; Yoon, H.G.; Choi, S.J.; Kim, M.S.; Kim Y.H.; Kim, W.N. *Macromolecular Research*, **2010**, 18, 583-588.
- [2]: Nalin, P.; Panuwat, S.; Duangduen, A.; Chiravoot, P. *Energy Procedia*, **2014**, 56, 201-210.
- [3]: Buthaina, A.; Ibrahim, K.; Kadum, M. *Modern Applied Science*, **2010**, 4, 157-161.
- [4]: Elmiloudi, K.; Hadj Hamou, A. S.; Djedoun, S. *Polymer engineering and science*, **2008**, 10, 458-466.
- [5]: Nalini, R.; Pandurangan, A.; Abdul Majeed, S. S. M. *J Polym Res*, **2007**, 14, 441-447.
- [6]: He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1021.
- [7]: Jeong, Y. G.; Ramalingam, S.; Archer, J.; Hsu, S. L.; Paul, C.W. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 2541.
- [8]: Huang, J.M.; Cheng, H.J.; Wu, J.S.; Chang, F.C. *J. Applied Polymer Science.* **2003**, 89, 1417-1477.
- [9]: Cimmino, S.; Karasz, F. E.; Macknight, W. J. *J Polym Sci Polym Phys.* **1992**, 30, 49
- [10]: Flury, P.J. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660..
- [11]: Bouterfa, M. *Thèse de Magistère*, **2011**, Université Ferhat ABBAS, Sétif, Algérie.
- [12]: Guigley, K. *Thèse de Doctorat*, **2001**, Pennsylvania State University, Etats Unis.
- [13]: Work, W. J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R. F. T. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 11.
- [14]: Jyotishkumar, P.; Sabu, T.; Yves, G. *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities*; Wiley-VCH Verlag, **2015**.
- [15]: Maou, S. *Mémoire de Magister*, **2012**, Université KasdiMerbah- Ouargla. Algérie.
- [16]: Zheng, Z.; Zhen, W.; Yifu, D. *polymer.* **2014**, 55, 4150-4155.
- [17]: François, B. *Thèse De Doctorat d'état*, **2013**, École Nationale Supérieure Des Mines De Paris. France.

## Références Bibliographiques

---

- [18]: Boudraa, K. E. *Mémoire de Magister*, **2006**, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen, Algérie.
- [19]: Pierre, L.C. *Mémoire de Maîtrise En Sciences Appliquées*, **2010**, Université De Montréal, Canada.
- [20]: L. LEIBLER, Thèse de doctorat, Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, **2003**, Paris, France.
- [21]: Taghizadeh, A. *Thèse de PhilosophiaeDoctor*,**2012**, Ecole polytechnique, Montréal, Canada.
- [22]:Nauman, E. B. *J. Sci. Eng.* 2002, 27.
- [23]: G. CHAMPETIER, *Chimie macromoléculaire*, **1972**, Tome 2, Herman, Paris, France.
- [24]: Pötschke, P.; Paul, D. R., *Journal of Macromolecular Science*, **2003**, 43, 87-141.
- [25]: Khalil, F. *Thèse de Doctorat*,**2015**, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- [26]: Utracki, L. A. *Polym. Eng. and Sci.* **1983**.123. 602.
- [27]: Djellali, S. *Thèse de doctorat*, **2014**, Université de Sétif, Algérie.
- [28]: Chaui, C. Z.; Almadal, K.; Johannsen, I. *Poly. Eng. Sci.* 2002, 42, 961-968.
- [29]:Macosko, C. W.; *Rhealogy : Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH , New York, **1994**.
- [30]:Olabisi, O. ;Roberson, L. M.; Shaw, M. T. OLABISI, L. M. *Academic Press*, New York, **1979**.
- [31]: Brown, R. P. *Handbook of Polymer testing-Short-Term Mechanical Tests*, Rapra Technology, Shropshire, **2002**.
- [32]: Chaoui, A.; Cherfi, A. *Thèse de master*, **2015**, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef, Algérie.
- [33]: Melissa GurgelAdeodato, M.G. ; Altenhofen, M.; dos Santos, L.O. *EuropeanPolymer Journal*. **2011**, 47, 254–263.

## Références Bibliographiques

---

- [34]: Avérous, L.; *Journal of Macromolecular Science*, **2004**, 44, 231-274.
- [35]: A.K.Mattaa, A. K.; UmamaheswaraRaob, R.; Sumana, K.N.S.; Rambabuc, V. *Procedia Materials Science*, **2014**, 6, 1266 – 1270.
- [36]: Leonowicz, A.; *Journal of Basic Microbiology*, **2001**, 41, 185-227.
- [37]: Tsuji, H.; Miyauchi, S. *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 597-604.
- [38]: Li, S.M. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 67, 85-90.
- [39]: Imre, B.; Pukánszky, B. *European Polymer Journal*, **2013**, 49, 1215–1233.
- [40]: Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol Rapid Comm*, **2002**, 21, 117–132.
- [41]: <http://degradable.fr/environmental/d2w/pourquoi-oxo-biodegradable.php>. Consulté le 11-05-2016.
- [42]: Saadi, S. *Thèse de doctorat*, **2008**, Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques, France.
- [43]: Lehman, R.; Idol, J.; Nosker, T. *WO Patent*, **2003**, 10, 29-35.
- [44]: Averous, L.; Moro, L.; Dole, P. *Polymer*, **2000**, 41, 4157-4167.
- [45]: Cao, H.; Lin, G. ; Jones, A. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42, 1053-1067.
- [46]: Van der Zee, M. *Thèse de doctorat*, **1997**, l'université de Twente. Pays-Bas.
- [47]: Mayer, J.M. *The American Chemical Society*, **1993**, 205, 466.
- [48]: Li, S.M.; McCarthy, S. *Biomaterials*, **1999**, 20, 35-44.
- [49]: Eldsater, C. *Polymer*, **2000**, 41, 1297-1304.
- [50]: Cavalier-Smith, T. *Biological Reviews*, **1998**, 73, 203-266.
- [51]: Clarinval, A.M. ; Montfort Windels, F. *Les polymères biodégradables*, **2003**.
- [52]: Bonhomme, S. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 81, 441-452.
- [53]: Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. *Specific Interactions and the Miscibility of*



## Références Bibliographiques

---

*Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA.; **1991**.

[54]: Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y.; **1953**

[55]: Huggins, M. L. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440

[56]: Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA.; **1991**.

[57]: Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y.; **1953**

[58]: Hildebrand, J. H.; Scott, R.L. *The miscibility of Non-Electrolytes*; 3<sup>rd</sup> Ed., ACS Monograph Series, **1950**

[59]: Small, P.A. *J. Appl. Chem.* **1953**, 3, 71.

[60]: Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. E. and Painter, P. C., *Polymer*, **1990**, 31, 1185.

[61]: Krause, S., *J. Macromol. Sci. - Rev., Macromol. Chem.*, **1972**, C7, 251.

[62]: Garton, A., *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*, Hanser Publishers, New York, **1992**.

[63]: Kinson, P. and Witenhafer, D., *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, Technomic, Lancaster, PA, **1980**.

[64]: Coleman M. M., and Painter, P. C., *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 1.

[65]: Painter, P. C., Veytsman, B. and Coleman, M. M., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1994**, 32, 1189.

[66]: Su, A.C. ; Fried, J.R. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 1657.

[67]: Chen-Chi, M.Ma. ; Hew-Der, W.; Peter, P. *Macromolecules*, **1997**, 30, 5443-5449.

[68]: Kinson, P. and Witenhafer, D., *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*,

## Références Bibliographiques

---

Technomic, Lancaster, PA, **1980**.

[69]: Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. Painter, P. C., *Polymer*, **1990**,31,1185.

[70]: Chen, C. T. and Morawetz, H., *Macromolecules*, **1989**, 22, 159

[71]: Lau, C. ; Mi, L.Y. *Polymer*. **2002**, 43, 823.

[72]: Flory, P.J. *J.Chem. Phys.* **1944**, 12, 425.

[73]: Kuo, S.W.; Chan, S.C.; Chang, F.C. *Macromolecules*. **2003**, 36, 6653.

[74]: Zhang, S.H. ; Jin, X. ; Painter, P.C. *Macromolecules*. **2003**, 36, 5710.

[75]: Habi, A. ; Djadoun, S. *Thermochimica Acta*, **2008**, 469, 1

[76]: El-Miloudi, K. *Thèse de doctorat*, **2008**, USTHB, Alger, Algerie.

[77]: Coleman, M. M., Yang, X., Stallman, J. B. and Painter, P. C., *Makromol. Symp.*,  
**1995**, 94, 1.

[78]: Paul, D. R. and Barlow, J. W., *Polymer*, **1984**, 25, 487.

[79]: Whetsel, K. B. and Lady, J. H., *in Spectrometry of Fuels*, Friedel, H., Ed., Plenum,  
London, **1970**.

[80]: Xu, Y., Painter, P. C. and Coleman, M. M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 127.

[81]: Coleman, M. M., Guigley, K. S. and Painter, P. C., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**,  
200, 1167

[82]: Pardos, F. *Techniques de l'ingénieur*, **2013**, France.

[83]: <https://www.sigmaaldrich.com>. Consulter le 28-05-2016.

[84]: Rouessac, F.; Rouessac, A.; Cruché, D.; *Analyse chimique*, 6<sup>ème</sup> Ed. **2004**, Paris, France.

[85]: Lynch, J.; *Caractérisation physico-chimique descatalyseurs industriel*, TECHNIC, **2001**,  
Paris, France.

## Références Bibliographiques

---

[86]: Sandler, S. R.; Karo, W.; Bonensteel, J.; Pearce, E. M. *Laboratory Manual*, Academic Press. **1998**, London.

[87]: Bogner, A.; Jouneau, P. H.; Thollet, G. *towards wet-STEM imaging microscope*, **2007**, *38*, 390-401.

[88]: Dupeux, M.; *Mémoire Science des Matériaux*, Dunod, **2005**, Paris, France.

[89]: Kaniappan, K.; Latha, S.; *International Journal of ChemTech Research*, **2011**, *3*, 2, 708-817.

[90]: Mohammad Saleem, K.; Raina Aman, Q.; Mian Said, W.; *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **2008**, *2*, 4, 41-45.