

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : DE GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

SYNTHESES DE POLYMERES ET
DE COPOLYMERES. CARACTERISA-
TIONS. ETUDE DE LA COMPATI-
BILITE DE LEURS MELANGES.

Proposé par : S. DJADOUN
Maitre de Conférences

Etudié par : M. BENACHOUR

Dirigé par :



PROMOTION : JANVIER 1984

-o- D E D I C A C E S -o-

A mon père

A ma mère

A mes frères

A ma soeur

Je dédie ce modeste travail.



Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur DJADOUN Saïd, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B et Directeur de recherches au laboratoire de chimie macromoléculaire.

Je le remercie sincèrement pour son grand aide, ses conseils précieux et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigué tout au long de ce projet.

Je remercie Mr AIT OUYAHIA, Professeur associé à l'E.N.P, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également Mr BELLABES, Professeur à l'E.N.P, Mme MEFTHI et Mme CHARCHARI, Maître-Assistantes à l'E.N.P, d'avoir accepté de siéger à ce jury.

Je remercie tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, en particulier Mr LASSOUED Abdelghani, Maître-Assistant à l'U.S.T.H.B pour le climat qu'il a su créer lors des manipulations effectuées au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'U.S.T.H.B.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages
<u>INTRODUCTION:</u> -----	1
<u>GENERALITES:</u> -----	5
1) Classification des polymères -----	5
2) Polymérisation Radicalaire -----	8
3) Copolymérisation Radicalaire -----	11
4) Autres Voies de polymérisation -----	13
5) Méthodes de Polymérisation -----	15
<u>RAPPELS THEORIQUES:</u> -----	18
1) Théorie classique de FLORY-HUGGINS -----	18
2) Applications de la théorie classique de FLORY-HUGGINS aux systèmes ternaires de deux polymères et un solvant -----	22
3) Applications de la théorie de FLORY-PRIGOGINE aux systèmes ternaires de deux polymères et un solvant -----	24
<u>PARTIE EXPERIMENTALE:</u> -----	26
1) Purification des monomères et de l'amorceur -----	26
2) Solvants et précipitants' -----	28
3) Préparations d'homopolymères -----	28
4) Préparations de copolymères -----	31
5) Caractérisations des copolymères MB et SA -----	33
6) Calculs des taux de réactivité -----	38



7) Tests de compatibilité -----	42
8) Viscosimétrie -----	47
9) Chromatographie sur gel perméable -----	61
<u>CONCLUSIONS</u> : -----	70
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> : -----	72

-o- N O T A -o-

1) Les chiffres en exposant renvoient à la partie bibliographique.

2) Les abréviations utilisées sont les suivantes:

PS : Polystyrène

PMMA : Polymethacrylate de methyle

SA : Copolymère Styrene-Acide methacrylique

MB : Copolymère Methacrylate de methyle-Vinyle 4 -
 Pyridine

MMA : Methacrylate de methyle

V-4P : Vinyle 4 - Pyridine

MA : Acide methacrylique

AIBN : Azu bis isobutyronitrile

I N T R O D U C T I O N

Il existe actuellement plus d'une quarantaine de familles de matériaux plastiques (divisés en deux classes : thermoplastiques et thermodurcissables), disponibles sur le marché international. Nul ne peut ignorer l'importance grandissante de ces matériaux et leur tendance à remplacer dans de nombreuses applications des matériaux inorganiques.

La consommation annuelle mondiale de ces matières plastiques dépasse aujourd'hui largement les 50 millions de tonnes; elle est presque du même ordre de grandeur que celle du fer. Insignifiante en Algérie, elle est de l'ordre de 7 Kg par an par habitant.

Chaque famille diffère d'une autre par les propriétés particulières, les conditions de mise en oeuvre et l'aspect économique de ses constituants. La combinaison de tous ces facteurs fait de chaque famille idéale pour certaines applications bien spécifiques. Le plastique idéal serait celui pour lequel la majorité des propriétés sont désirables et à bon marché. Ceci est malheureusement très rare : les polymères ou macromolécules (constitués par l'enchaînement de motifs structuraux souvent simples, identiques, périodiques et liés entre eux par des liaisons covalentes), constituants principaux de la matière plastique sont très souvent dégradables

sous l'effet des différents paramètres de l'environnement, tels que chaleur, lumière, oxygène etc., sont la plupart du temps stabilisés par d'autres agents (de petites molécules ou macromolécules) afin de remédier à leur instabilité.

Avant la crise de pétrole de 1973, le prix des monomères était très bas, ce qui avait permis à un certain nombre de chercheurs de proposer une amélioration des propriétés particulières de polymères à partir de la synthèse de copolymères séquencés ou greffés bien que la technique même de préparation de ces derniers soit assez laborieuse. Cette approche devenue très coûteuse est de plus en plus abandonnée.

Compte tenu de ces contraintes, une approche d'actualité permettant d'améliorer les propriétés de polymères préparés industriellement par des procédés bien établis, est la tendance à utiliser plutôt des mélanges de polymères que de synthétiser de nouveaux polymères aux propriétés optimales.

Malheureusement, de nombreux travaux auparavant⁽¹⁻⁵⁾ ont montré que deux polymères de nature chimique différente, dissous dans un même solvant dans lequel ils sont séparément solubles, sont incompatibles. Cette incompatibilité de polymères se traduit en solution par la formation de deux phases, chacune d'elles riche en l'un des deux polymères; et à l'état solide par l'obtention de films opaques après évaporation du solvant.

Du point de vue thermodynamique, cette incompatibilité peut s'expliquer par un mélange endothermique des polymères.

En effet, il a été montré⁽⁶⁻⁷⁾ que par unité de poids, la variation d'entropie de mélange de deux polymères est faible, comparée à celle de petites molécules ; le facteur prédominant permettant de prédire la compatibilité ou l'incompatibilité de paires de polymères est plutôt la variation d'enthalpie de mélange : si celle-ci est positive (même faiblement), comme il en est le cas de la plupart des paires de polymères ces derniers seraient alors incompatibles. Ce phénomène d'incompatibilité de polymères affecte le plus souvent les propriétés résultantes du mélange qui sont inférieures aux propriétés moyennes désirées.

Une approche à ce problème permettant d'améliorer la compatibilité de paires de polymères, qui consiste à introduire des interactions spécifiques entre les chaînes polymériques de nature différente a été proposée par un certain nombre de chercheurs⁽⁸⁻¹²⁾.

Le polystyrène est un polymère largement utilisé dans diverses applications ; il est facilement transformable, présente certaines bonnes propriétés mais il est attaqué par plusieurs solvants et ne résiste pas aux intempéries. Afin d'améliorer ses propriétés néfastes selon l'utilisation désirée, des copolymères de styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, etc., ont été préparés⁽¹³⁻¹⁵⁾. Les polyacrylates ou polyméthacrylates possèdent plusieurs propriétés communes à celles du polystyrène et en plus sont bien connus par leur

excellente transparence, très bonne résistance aux intempéries et une résistance chimique plutôt modérée.

Dans le cadre de ce projet très limité par le temps et les moyens nécessaires de mener à bien une étude plus complète, nous nous sommes finalement contentés d'étudier la compatibilisation du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle par introduction d'interactions spécifiques entre les chaînes de ces derniers.

Nous avons alors préparé par voie radicalaire d'abord des homopolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle, puis deux séries de copolymères de types styrène-acide méthacrylique et méthacrylate de méthyle-vinyle-4-pyridine.

Les compositions en comonomères dans les deux séries de copolymères ont été déterminées par spectroscopie Ultra-Violet.

Les techniques de chromatographie sur gel perméable et de viscosimétrie nous ont permis de caractériser tous les polymères et copolymères préparés.

Afin de mettre en évidence qualitativement la compatibilité, nous avons étudié différentes paires de polymères ou copolymères en solution et avons établi les diagrammes de phases correspondants; et à l'état solide à partir des films de ces différentes paires.

GENERALITES

Le choix d'un polymère en vue d'une application bien particulière dépend des propriétés attendues de ce dernier; or les propriétés physiques d'un polymère sont étroitement liées à sa structure, laquelle à son tour dépend essentiellement de la voie (radicalaire ou ionique) et de la méthode de préparation (en masse, solution, suspension ou émulsion).

Nous nous proposons de rappeler brièvement une classification des polymères selon leur structure, les différentes voies et méthodes de polymérisations industrielles; et comme nos polymères et copolymères ont été préparés par voie radicalaire, nous élaborerons un peu plus sur celle ci.

1) CLASSIFICATION DES POLYMERES:

Une classification des polymères selon leur structure permet de distinguer les polymères linéaires ou monodimensionnels des polymères tridimensionnels.

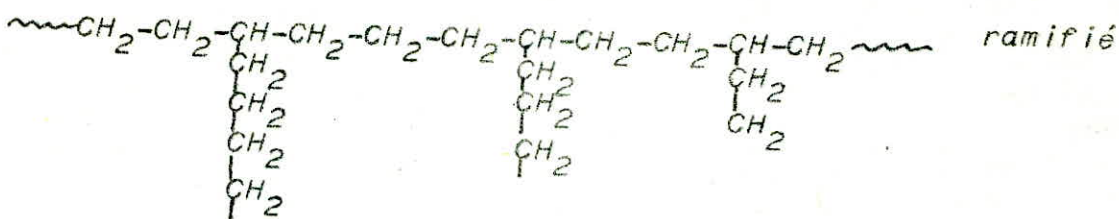
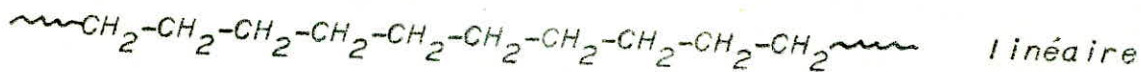
a) Polymères linéaires:

Ils représentent environ 70 % des polymères préparés industriellement, possèdent de nombreuses propriétés remarquables en particulier leur souplesse et ou élasticité et se subdivisent principalement en deux classes selon leur composition en homopolymères et en copolymères.

1) CLASSIFICATION DE...

- les homopolymères:

Ils existent sous forme de polymères linéaires ou ramifiés: exemple du polyéthylène qui selon le procédé de préparation peut exister sous forme purement linéaire (haute densité) ou ramifié (basse densité)



- les copolymères:

Les chaînes sont constituées de deux ou plusieurs monomères de nature chimique différente. Selon la répartition de ces monomères dans la chaîne polymérique on obtient différents types de copolymères:

1) copolymères statistiques:

Ce sont les plus répandus dont la disposition des motifs est aléatoire et la méthode de préparation la plus facile. Les propriétés de ces copolymères sont en général une moyenne des propriétés de leurs constituants. Si A et B sont des monomères de structure différente (styrène et isoprène), il en résulte un copolymère statistique de chaîne macromoléculaire suivante:



B) Polymères tridimensionnels:

Cette classe de polymères tridimensionnels ou réticulés représente environ 30 % des polymères utilisés industriellement. Elle regroupe principalement les familles des phénoliques, des résines époxy, des mélamines, des polyesters thermodurcissables, des silicones et des polyuréthanes. A l'inverse des polymères thermoplastiques recyclables sous l'effet de la température et de la pression, les polymères tridimensionnels, une fois réticulés ne peuvent être réutilisés et maintiennent une forme permanente avec la température jusqu'à ce que celle-ci soit suffisante pour causer leur dégradation. Par leur rigidité, stabilité dimensionnelle et d'autres propriétés ces polymères sont très souvent utilisés comme adhésifs et même dans le domaine de la construction (mousses phénoliques de l'unité de transformation plastique de CHLEF).

II) POLYMERISATION RADICALE:

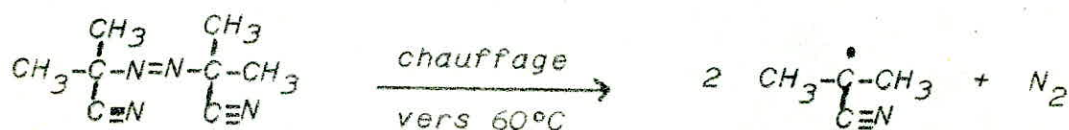
De nombreux monomères vinyliques se polymérisent par une réaction en chaîne avec comme agent de croissance de la chaîne polymérique un radical libre.

Le mécanisme de cette polymérisation est bien connu et depuis bien longtemps, comprend trois étapes distinctes : une phase d'amorçage, suivie d'une réaction de propagation et diverses terminaisons⁽¹⁷⁾.

a) Phase d'amorçage:

L'amorçage peut être obtenu par introduction dans le milieu réactionnel de molécules susceptibles de se décomposer en radicaux libres sous l'effet de la température. Les radicaux libres ainsi formés amorcent la réaction en se fixant sur la liaison double du monomère vinylique et un nouveau centre actif le plus stable est alors formé.

Parmi les différents composés, peroxydes, systèmes rédox, et azotés, l'azo-bis isobutyronitrile est l'amorceur le plus efficace et le plus souvent utilisé à l'échelle de laboratoire. Sa décomposition à partir de 60°C conduit à:



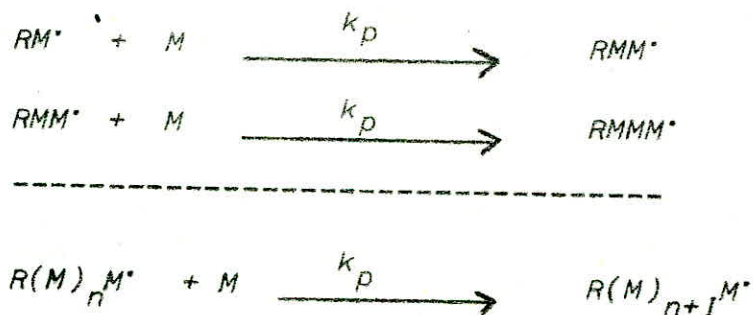
Le radical formé se fixe sur une molécule monomérique pour donner:



L'efficacité d'un amorceur dépend de la recombinaison des paires des radicaux libres, celle-ci étant faible dans le cas des composés azoïques. Entre 60 et 100 % des radicaux formés initient des chaînes polymériques.

b) Phase de propagation:

Dans cette phase, le nouveau radical symbolisé par RM^* croît par additions successives de molécules monomériques selon le même mécanisme d'attaque de la liaison multiple:



Dans ces réactions successives, la constante k_p est supposée être constante, la réactivité des radicaux libres est alors indépendante de la longueur de la chaîne.

La propagation devrait ainsi permettre la fixation de tout le monomère présent sur des molécules amorcées, mais il intervient simultanément des réactions concurrentes de transfert et de terminaison.

c) Phase de terminaison:

Les radicaux libres macromoléculaires sont détruits principalement par deux types de réactions (en plus des réactions secondaires de transfert intramoléculaire ou à la présence de molécules de solvant) :

- par combinaison: cette terminaison conduit généralement à des chaînes macromoléculaires de masse élevée, et contenant à chaque extrémité des restes de l'amorceur.

- par dismutation:

Dans ce type de terminaison, il se produit un transfert de H d'une espèce radicalaire à une autre donnant deux macromolécules inactives:



chaque espèce macromoléculaire contiendra dans ce cas une seule molécule de l'amorceur.

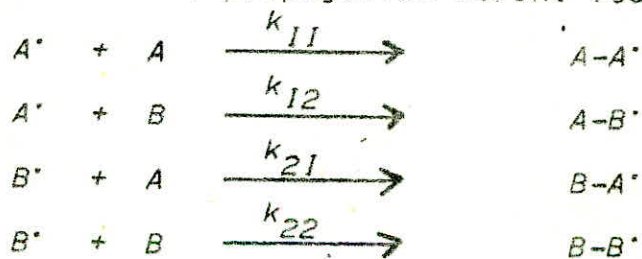
L'étude cinétique montre que la vitesse et le degré de polymérisation moyen sont proportionnels à la concentration en monomère. La vitesse de polymérisation croît avec la concentration en amorceur, alors que le degré de polymérisation évolue en sens inverse.

Une augmentation de la température favorise la vitesse de polymérisation mais réduit le degré de polymérisation.

III) COPOLYMERISATION RADICALE:

Nous examinerons le cas le plus simple de deux monomères A et B qui donneront lieu à deux radicaux libres A[•] et B[•].

Les réactions de propagation seront les suivantes:



Les vitesses de disparition des monomères A et B s'écriront:

$$-\frac{dA}{dt} = k_{11} (A^\bullet) (A) + k_{21} (B^\bullet) (A)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_{22} (B^\bullet) (B) + k_{12} (A^\bullet) (B)$$

Les termes entre parenthèses représentent les concentrations en monomères ou radicaux libres.

En appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire: la vitesse d'apparition des radicaux libres A[•] et B[•] est égale à leur vitesse de disparition :

$$k_{12} (A^\bullet) (B) = k_{21} (B^\bullet) (A)$$

et en posant que

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

l'équation générale de copolymérisation s'écrira :

$$\frac{dA}{dB} = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{r_1 (A) + (B)}{r_2 (B) + (A)} = \frac{r_1 (A)/(B) + 1}{r_2 (B)/(A) + 1}$$

Les rapports r_1 et r_2 sont appelés rapports de réactivité (ou taux de réactivité) et traduisent la préférence d'un radical pour l'addition d'un monomère de son type ou de l'autre.

IV) AUTRES VOIES DE POLYMERISATION:

La plupart des polymères obtenus par voie radicalaire en particulier à des taux de conversions élevés sont souvent ramifiés et ont une structure atactique et cependant non cristallins (l'arrangement des substituants est aléatoire); ceci affecte énormément les propriétés et limite les applications de ces polymères. De plus certains monomères ne peuvent se polymériser par voie radicalaire (leur structure ne le favorise pas), ce qui a permis à un certain nombre de chercheurs de s'orienter vers d'autres mécanismes de polymérisation: cationique, anionique ou par coordination.

a) Polymérisation cationique:

La polymérisation cationique procède par un mécanisme d'attaque électrophile avec comme centre actif un carbocation chargé positivement. Les catalyseurs typiques de la polymérisation cationique sont des acides donneurs de protons tels que : H_2SO_4 , $HClO_4$, etc., des acides de LEWIS tels que : $AlCl_3$, BF_3 etc., et des sels à carbocation stable.

Le mécanisme de polymérisation cationique est beaucoup moins connu que celui de la polymérisation radicalaire; en effet chaque système, catalyseur, monomère , solvant et température est un cas particulier tant du point de vue cinétique (réactions très rapides) que du point de vue degré de polymérisation.

b) Polymérisation anionique:

La polymérisation anionique procède par un mécanisme d'attaque nucléophile provoquant l'ouverture d'une liaison ou d'un cycle. L'amorçage peut être monofonctionnel (butyllithium) ou difonctionnel (par le naphthalène métal alcalin). Ce dernier type d'amorçage conduit à la formation de "polymère vivant" ou "Living polymer", utilisé comme presque unique méthode de préparation de copolymère en bloc "block copolymer".

L'avantage le plus important de cette voie de polymérisation est l'obtention de polymères de masse élevée et de très faible polydispersité, (indice de polydispersité très voisin de 1).

c) Polymérisation par coordination:

Cette dernière voie de polymérisation dont le mécanisme n'est d'ailleurs pas connu définitivement a été développée par ZIEGLER et NATTA en 1954. Cette méthode a permis la synthèse de polymères stéréoréguliers ou cristallins tels que le polyéthylène haute densité ou cristallin, le polypropylène cristallin, améliorant ainsi les propriétés de ces derniers. Il faut noter que les polymères tels que le polypropylène préparé par d'autres voies ne trouvait aucune application avant le développement de cette polymérisation par coordination.

V) METHODES DE POLYMERISATION:

Il existe à l'échelle industrielle quatre méthodes fondamentales de polymérisation : en masse, en solution, en émulsion et en suspension. Les polymères préparés peuvent avoir des structures et propriétés différentes selon la méthode de préparation.

Nous nous proposons de rappeler brièvement ces méthodes, leurs avantages et inconvénients.

a) Polymérisation en masse:

Cette méthode consiste à utiliser le monomère pur avec un catalyseur soluble dans ce monomère ; la polymérisation se produit par simple chauffage à la température de décomposition de l'initiateur.

Cette réaction est exothermique et limite les rendements du fait que seul le monomère est susceptible d'absorber la chaleur dégagée. Ce procédé, bien que conduisant à un polymère pur, n'est utilisé à l'échelle industrielle qu'avec les réactions de condensation (réactions moyennement exothermiques) ou à l'exception de quelques monomères vinyliques tels que le polyméthacrylate de méthyle ou le polystyrène.

b) Polymérisation en solution:

Le monomère et le catalyseur sont dissous dans un solvant inerte et dans lequel le polymère est soluble.

Cette méthode permet le contrôle des réactions exothermiques grâce à la présence du solvant ; l'élimination de ce dernier après polymérisation est nécessaire sauf dans certaines applications telles que vernis ou adhésifs.

La réaction est généralement lente et conduit à des masses moléculaires peu élevées, du fait des réactions de transfert causées par le solvant.

c) Polymérisation en suspension:

Le monomère est dispersé dans un liquide (souvent de l'eau) qui est un non solvant aussi bien du monomère que du polymère. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation mécanique en présence d'un stabilisant; le monomère forme alors une suspension de gouttelettes de diamètre variable selon les conditions opératoires.

Cette polymérisation est assez lente, ne permet pas l'obtention de polymères de masses très élevées. Le polymère obtenu contient des traces d'agent émulsifiant et de diluant qu'il faut éliminer. La réaction ayant lieu en milieu aqueux permet non seulement le contrôle des réactions exothermiques mais également le coût de l'opération. Le polymère obtenu est sous forme de granulés facile à isoler.

Cette méthode est utilisée industriellement pour préparer des polymères tels que le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polychlorure de vinyle et le polyacrylonitrile.

d) Polymérisation en émulsion:

Dans ce procédé, le monomère est dispersé dans un milieu continu (généralement l'eau) : le catalyseur utilisé soluble dans ce milieu et ajouté à un agent émulsionnant (sels sodiques), puis le monomère est dispersé par agitation et la polymérisation est réalisée par simple chauffage aux températures de décomposition du catalyseur.

Cette méthode, utilisée industriellement dans différents domaines tels que la fabrication de peinture à base d'eau etc., est une réaction rapide, permet le contrôle de la température de réaction et la préparation de polymères de masses élevées. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite certaines opérations de purification du polymère obtenu (séparation du diluant et de l'agent émulsionnant).

RAPPELS THEORIQUES

De grands efforts sont actuellement déployés du point de vue industriel dans la recherche de paires de polymères compatibles et du point de vue académique dans la compréhension de ces phénomènes.

Certains modèles classiques^(6,7) ou améliorés^(18,19) ont tenté d'interpréter ces phénomènes de compatibilisation de paires de polymères dans un solvant commun.

Il est qualitativement admis que la compatibilisation des quelques dizaines de paires de polymères parmi les centaines de paires étudiées, est principalement due à certaines interactions spécifiques entre les chaînes polymériques de nature différente; mais à notre connaissance, aucun de ces modèles, basés sur de nombreuses restrictions, ne rend compte quantitativement des interactions spécifiques.

Nous nous proposons de rappeler brièvement certains de ces modèles et leurs limites d'applications à l'étude des systèmes ternaires de deux polymères et un solvant.

1) THEORIE CLASSIQUE DE FLORY-HUGGINS:

Ces auteurs^(6,7) ont appliqué à une solution polymérique le modèle simple du réseau semi-cristallin et ont calculé l'entropie configurationnelle par un formalisme statistique et l'équation de Boltzmann, reliant la variation

d'entropie de mélange au nombre de configurations donnée par la relation:

$$\Delta S_M = - R(n_1 \text{Log } \phi_1 + n_2 \text{Log } \phi_2)$$

où n_1 , n_2 sont respectivement les nombres de moles de solvant et de polymères, ϕ_1 , ϕ_2 les fractions de volume du solvant et du polymère et R , la constante des gaz.

D'après ce même modèle, l'enthalpie de mélange pour une solution régulière est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\Delta H_M = RT n_1 \phi_2 \chi_{12}$$

où χ_{12} est un paramètre mesurant l'intensité des interactions polymère-solvant ou connu sous le nom de "paramètre d'interaction de FLORY".

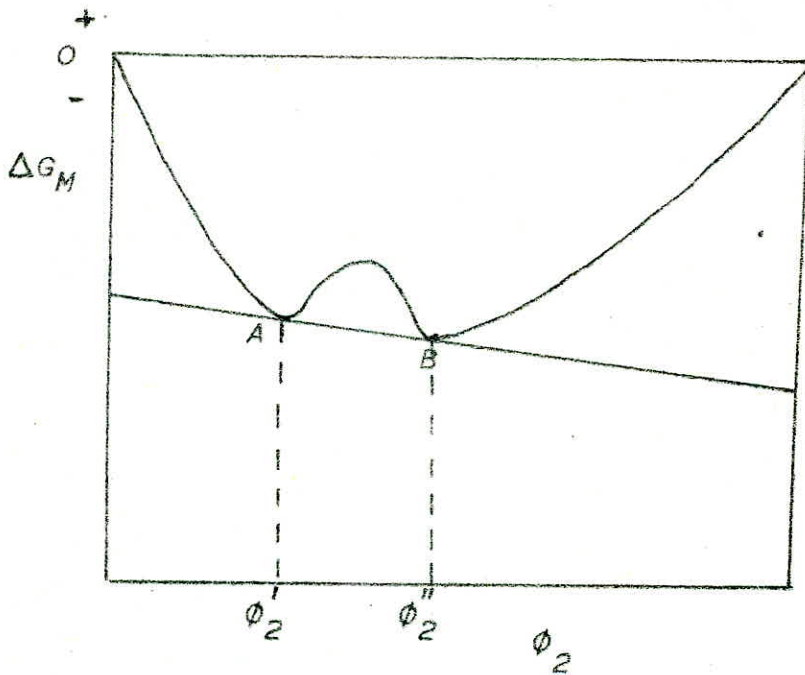
L'enthalpie de mélange d'une telle solution est alors donnée par:

$$\Delta G_M = RT (n_1 \text{Log } \phi_1 + n_2 \text{Log } \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12})$$

La dissolution d'un polymère dans un solvant est conditionnée par une valeur négative de ΔG_M .

Si dans un système binaire, il se produit une séparation de phases, les conditions d'équilibre entre les deux phases sont décrites par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Ceci se traduit

sur le diagramme suivant: $\Delta G_M = f(\phi_2)$ ayant une forme permettant à deux points d'avoir une tangente commune. Les points A et B de cette courbe déterminent les compositions ϕ_1' et ϕ_1'' des deux phases. Les systèmes stables formant une seule phase sont ceux pour lesquels $\phi_2 < \phi_2'$ et $\phi_2 > \phi_2''$, alors que chaque système avec une composition telle que $\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$ se séparerait en deux phases.



Comme pour les polymères, la variation d'entropie de mélange est généralement positive et faible, la dissolution d'un polymère dans un solvant dépendra principalement du signe et de la valeur de ΔH_M ou encore de la valeur du paramètre d'interaction de FLORY.

Pour un système binaire d'un polymère dans un solvant, les valeurs critiques du paramètre d'interaction et de la composition déduites sont telles que:

$$\chi_{10} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{x^{0,5}} \right)^2$$

$$\phi_{20} = \frac{1}{1 + x^{0,5}}$$

Comme le degré de polymérisation x , est élevé, le paramètre d'interaction critique est égale à 0,5.

Dans leur modèle, FLORY et HUGGINS supposent que la solution polymérique est divisée en un nombre de cellules unitaires de mêmes tailles, chacune occupée par une et une seule molécule de solvant ou segment de chaîne (de même volume qu'une molécule de solvant). Ils imposent une certaine flexibilité de la chaîne polymérique, ce qui permet à une molécule de solvant et à un segment de chaîne d'échanger de positions. Ils supposent également une répartition aléatoire et homogène des motifs unitaires dans le système polymère-solvant; ceci n'est malheureusement justifié que pour des solutions concentrées.

D'après la théorie classique de FLORY-HUGGINS, le paramètre d'interaction est indépendant de la composition et inversement proportionnel à la température. Ceci n'est vérifié que pour certains systèmes non polaires et d'une certaine flexibilité tels que : Caoutchouc naturel-benzène polyisobutylène-cyclohexane⁽²⁰⁾. Cette même théorie classique ne rend pas compte de l'existence d'une température critique de dissolution inférieure observée avec certains

systemes et ne peut interpreter la valeur non nulle du parametre d'interaction pour une solution athermique.

2) APPLICATIONS DE LA THEORIE CLASSIQUE DE FLORY-HUGGINS
AUX SYSTEMES TERNAIRES DE DEUX POLYMERES ET UN SOLVANT:

SCOTT⁽²¹⁾ et TOMPA⁽²²⁾ ont applique la theorie classique de FLORY et HUGGINS aux systemes ternaires de deux polymeres et un solvant. Leur analyse du cas particulier (le plus simple) de deux polymeres de meme degre de polymerisation et de meme affinite pour le solvant a permis de deduire les conditions critiques. Ils supposent donc que:

$$\chi_{31} = \chi_{21} = \chi \quad \text{et} \quad x_2 = x_3 = x$$

ou χ_{31} , χ_{21} sont respectivement les parametres d'interactions des systemes polymere(3)-solvant (1) et polymere (2)-solvant (1) et x_2 et x_3 leurs degres de polymerisation.

Les conditions critiques permettent alors d'ecrire:

$$\phi_1 = \left(1 - \frac{2}{x \chi_{23}} \right)$$

$$\phi_{2c} = \phi_{3c} = \frac{1}{x \chi_{23}}$$

$$\chi_{23} = \frac{2}{x(1 - \phi_{1c})}$$

avec χ_{23} le parametre d'interaction polymere(2)-polymere(3).

Nous remarquons d'après ce qui précède que la concentration en polymères à partir de laquelle une séparation de phases serait observée (polymères incompatibles), est faible compte tenu d'un degré de polymérisation x élevé (comme il est le cas des polymères). De plus, la séparation de phases dépend uniquement du paramètre d'interaction polymère-polymère χ_{23} , ou en d'autres termes, indépendante du solvant (de χ_{31} et χ_{21}). Ceci a été remis en cause par plusieurs auteurs⁽²³⁻²⁵⁾

Différentes techniques telles que la diffusion de la lumière, la viscosimétrie et la chromatographie inverse⁽²⁶⁻³⁰⁾ ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interactions et ont montré que le solvant joue un rôle important dans la compatibilisation de paires de polymères.

Patterson et al.⁽³¹⁻³³⁾ montrent que l'incompatibilité de paires de polymères est due plutôt à une différence importante de $\chi = \chi_{21} - \chi_{31}$ et à une valeur positive de χ_{23} . L'exemple le plus connu et qui a fait l'objet de nombreuses études, est celui de la paire de polymères: polystyrène-poly(vinyl méthyle ether), compatible dans le toluène, benzène (en toute proportion) mais incompatible dans des solvants tels que le chloroforme, le dichlorométhane.

Des théories plus récentes, principalement basées sur la théorie classique de FLORY-HUGGINS ont permis dans certains cas une meilleure compréhension de certains phénomènes non expliqués par la théorie de FLORY-HUGGINS.

3) APPLICATIONS DE LA THEORIE DE FLORY-PRIGOGINE AUX SYSTEMES TERNAIRES DE DEUX POLYMERES ET UN SOLVANT:

FLORY-PRIGOGINE⁽¹⁸¹⁹⁾ ont assez récemment développé une théorie "de l'équation d'état", qui a permis de mieux interpréter la double dépendance du paramètre d'interaction de la température et de la composition, observée expérimentalement. Ils ont adapté la fonction de partition du corps pur (qui rend compte des effets de structures des composés purs et de l'énergie intermoléculaire) à l'étude des propriétés des mélanges de polymère et de solvant. Ils ont évalué des constantes caractéristiques de pression, de volume et de température et ont défini des fonctions universelles en termes de variables réduites pour la solution polymérique.

Le paramètre d'interaction ainsi déduit, dépend d'un terme énergétique et des propriétés du corps pur et montre bien que pour des solutions athermiques, sa valeur est différente de zéro.

Cette théorie rend également compte de l'existence d'une température critique de dissolution inférieure.

Cette théorie de l'équation d'état a été étendue aux systèmes ternaires de deux polymères et un solvant par MCMASTER⁽³⁴⁾ et PATTERSON et al.⁽³⁵⁾ et explique qualitativement dans certains cas quelques résultats expérimentaux tels que la compatibilité du poly(méthacrylate de méthyle) et du polyéthylène chloré⁽³⁶⁻³⁷⁾, l'existence de deux

températures de dissolution inférieure et supérieure, observées avec le système: polystyrène-poly(o-chlorostyrène)⁽³⁸⁾.

La détermination des paramètres réduits est très souvent difficile, et comme ces paramètres doivent être précis, ceci limite parfois l'application de cette théorie.

Des travaux très récents menés par A. AIT KACI⁽³⁹⁾ ont montré que la théorie de FLORY-PRIGOGINE ne se vérifie pas même pour des mélanges moléculaires simples non polaires.

Jusqu'à ce jour, aucune théorie établie ne tient compte de l'effet de l'entropie non combinatoire, d'une importance non négligeable surtout pour les systèmes à interactions spécifiques tels que les nôtres où il faudra tenir compte des orientations préférentielles d'un polymère par rapport à l'autre.

Des travaux très récents⁽⁴⁰⁾ menés par A. LASSOUED et S. DJADOUN ont montré que la théorie de FLORY-HUGGINS ne pouvait expliquer l'effet important de la température et de la composition sur la compatibilisation (par interactions spécifiques) de paires de polymères. Leurs résultats montrent qu'une interprétation du point de vue enthalpique uniquement ne suffisait pas pour expliquer la stabilité du complexe formé dans l'intervalle de température considéré, et que les orientations préférentielles entre les chaînes polymériques sont au moins équilibrées par une entropie de désolvatation. Ces auteurs n'ont pas tenté d'appliquer la théorie de FLORY-PRIGOGINE, du fait que les paramètres caractéristiques varient avec la température.

PARTIE EXPERIMENTALE

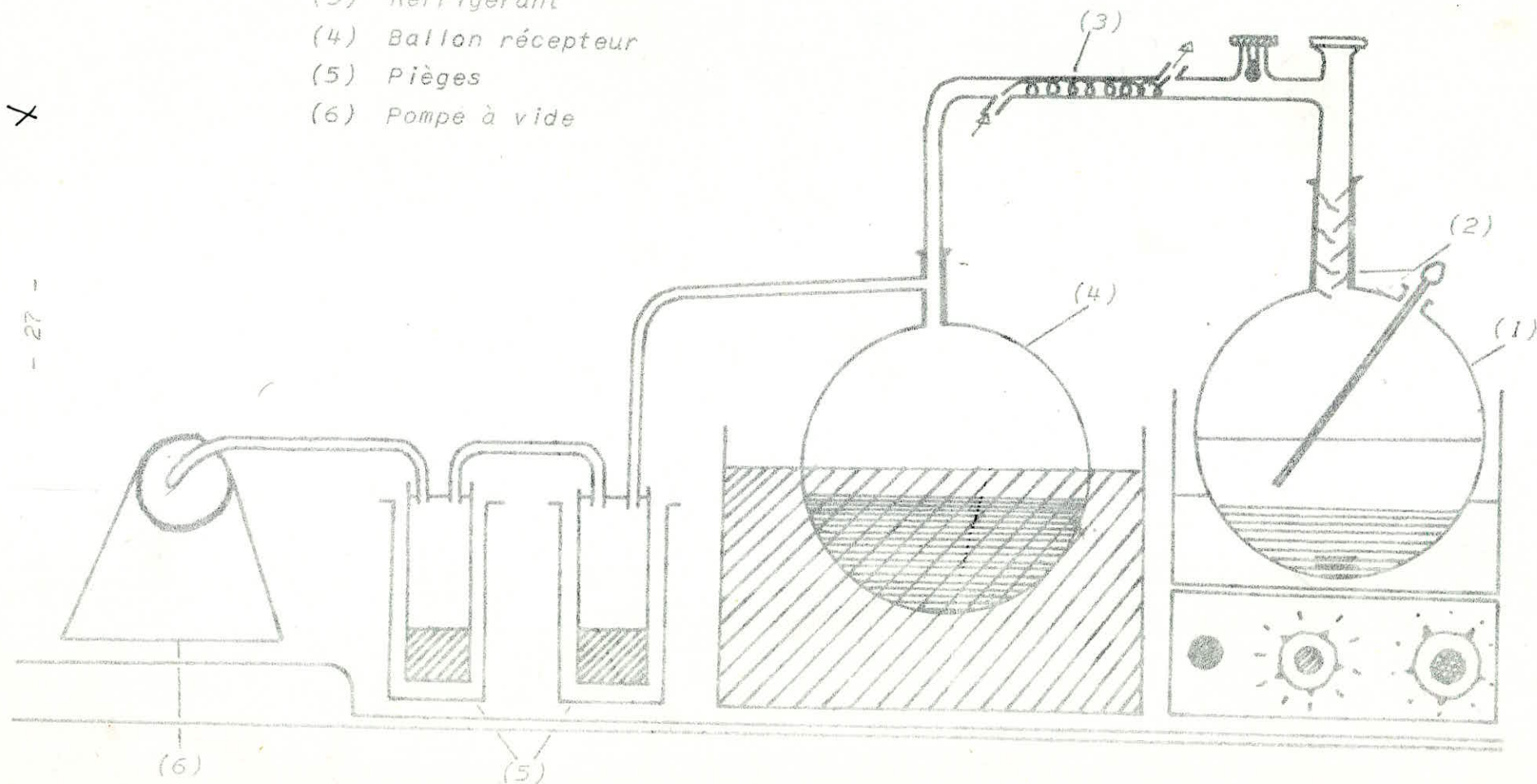
1) PURIFICATIONS DES MONOMERES ET DE L'AMORCEUR:

Les monomères de styrène, de méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et du vinyle-4-pyridine sont stabilisés par des inhibiteurs pour éviter toute polymérisation thermique; l'élimination de ces derniers s'avère indispensable. Afin de minimiser des pertes, éventuellement dues à des transformations de monomères en polymères sous l'effet de la température et à pression atmosphérique, nous avons procédé à une purification de ces monomères à des pressions réduites dont le montage est décrit par la figure (1). Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant:

Monomères	température d'ébullition	pression corres- pondante (mn Hg)
Styrène	34	10
Méthacrylate de méthyle	24	32
Acide méthacrylique	60	12
Vinyle-4-pyridine	59	12

Figure (1): Montage de distillation

- Légende:
- (1) Ballon de stockage
 - (2) Colonne Vigreux
 - (3) Réfrigérant
 - (4) Ballon récepteur
 - (5) Pièges
 - (6) Pompe à vide



X

L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est l'amorceur le plus utilisé en polymérisation radicalaire à l'échelle laboratoire; il se décompose à partir de 60°C et est soluble dans la plupart des monomères et solvants. Cet amorceur a été purifié par recristallisation dans le méthanol et a servi d'initiateur pour la préparation de nos homopolymères et copolymères.

2) SOLVANTS ET PRECIPITANTS:

Tous les solvants et précipitants utilisés dans notre étude : dioxanne, chloroforme, butanone-2, tétrahydrofurane, hexane, heptane, toluène, méthanol et éther de pétrole n'ont subi aucune purification préalable. Certains d'entre eux ont été recyclés et réutilisés.

3) PREPARATIONS D'HOMOPOLYMERES:

Les homopolymères de styrène et méthacrylate de méthyle ont été préparés en solution (dans le dioxanne pour le polystyrène et dans la butanone-2 pour le polyméthacrylate de méthyle) par voie radicalaire à 60°C en utilisant l'AIBN comme initiateur.

Dans un ballon de un litre, muni de réfrigérant, de thermomètre et d'arrivée d'azote (figure 2), des quantités appropriées de monomère, d'initiateur et de solvant ont été introduites. Le ballon est ensuite maintenu sous courant d'azote pendant plus de 30 minutes afin d'éliminer par

barbotage les traces d'oxygène susceptibles d'inhiber la réaction. Le ballon est enfin introduit dans un bain d'eau thermostaté et maintenu sous faible débit d'azote pendant les temps de polymérisation.

Les polymères sont obtenus par précipitation de la solution polymérique relativement visqueuse dans un excès de non solvant (le méthanol): 5 à 7 fois le volume de la solution polymérique. Les polymères obtenus sont purifiés par reprecipitation, séchés sur buchner d'abord puis dans une étuve à vide à 50°C. Le tableau ci-dessous montre les conditions de préparations de ces deux homopolymères.

(Tableau 2 : Préparations des homopolymères à 60°C. X

	Styrène	methacrylate de methyle
Monomère (g)	350	350
AIBN (g)	0,35	0,35
Temps (h)	7	2
Solvant (l)	Dioxanne (0,35)	Butanone (0,35)
Précipitant	Méthanol	Méthanol

Les réactions de polymérisation sont arrêtées par refroidissement et précipitation immédiate aux temps appropriés de manière à avoir des rendements inférieurs à 20%. Des rendements élevés peuvent conduire à des polymères ramifiés.

- Légende:
- (1) Azote gaz
 - (2) Réacteur de polymérisation
 - (3) Réfrigérant
 - (4) Piège
 - (5) Bain thermostaté

X

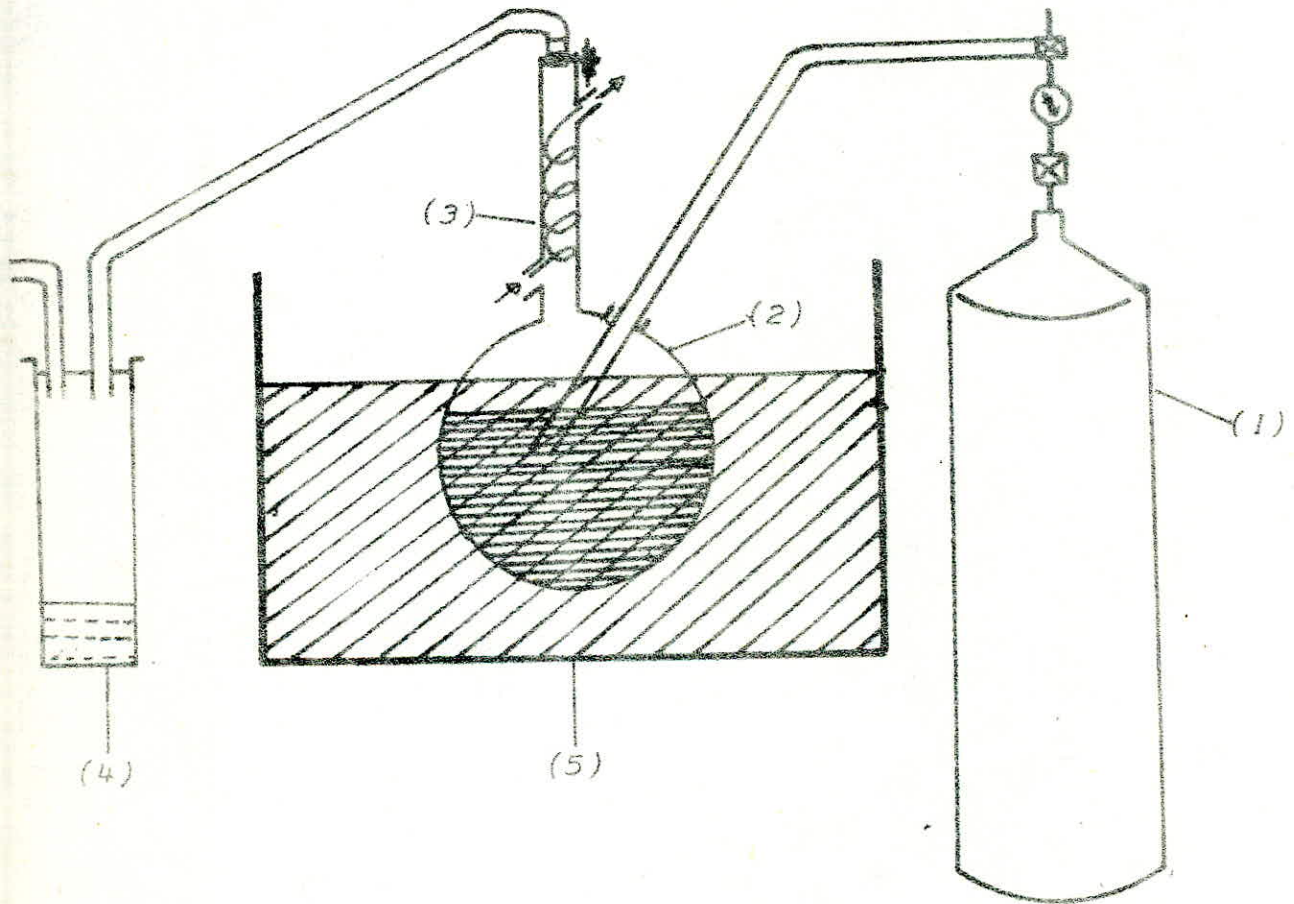


Figure (2) : Montage de polymérisation

4) PREPARATIONS DE COPOLYMERES:

Par la même voie radicalaire et en utilisant le même montage que précédemment, nous avons préparé deux séries de copolymères statistiques en faisant varier la composition en comonomères.

a) Copolymères de type styrène-acide méthacrylique (SA):

Dans les mêmes conditions que celles du polystyrène (quantité et nature de solvant, temps de polymérisation et quantité totale en poids du mélange en comonomères), nous avons synthétisé trois copolymères de ce type dont les conditions opératoires sont décrites dans le tableau 3.

Tableau 3: Synthèse des copolymères SA. à 60°C .

Copolymère	Styrène (g)	Acide méthacrylique (g)	AIBN (g)
SA-1	332,5	17,5	0,350
SA-2	313	37	0,350
SA-3	297,5	52,5	0,350

Ces trois copolymères sont précipités et purifiés de la même manière que le polystyrène dans l'hexane, l'heptane et l'ether de pétrole respectivement.

b) Copolymères du méthacrylate de méthyle-vinyle-4-pyridine:

Ces copolymères (MB) ont été également préparé de la même manière. Le tableau 4 regroupe les conditions de leurs préparations.

Tableau 4: Synthèse des copolymères MB à 60°C. X

	MNA	MB-1	MB-2	MB-3
Méthacrylate de méthyle (g)		332,5	315	297,5
Vinyle-4-pyridine (g)	VVP	17,5	35	52,5
AIBN (g)		0,350	0,350	0,350
Temps (h)		1,5	1,5	1,5
Solvant		Dioxanne	0	0
Précipitant		Méthanol	Ether de pétrole	

5) CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES MB ET SA:

a) copolymères méthacrylate de méthyle-vinyle-4-pyridine:

Le pourcentage en moles du vinyle-4-pyridine (V4P) dans les copolymères de méthacrylate de méthyle-vinyle-4-pyridine a été déterminé par spectroscopie U.V. à partir du maximum d'absorption du copolymère ($\lambda = 256 \text{ nm}$), sachant que dans cet intervalle d'absorption, le méthacrylate de méthyle est transparent.

D'après la loi de BEER-LAMBERT, l'absorbance A est reliée à la concentration par l'équation suivante:

$$A = \epsilon C l$$

où C est la concentration exprimée en moles/litre, l, le chemin optique en cm et ϵ le coefficient d'extinction.

Ce coefficient d'extinction au maximum d'absorption $\lambda = 256 \text{ nm}$ est déduit de la courbe d'étalonnage du poly-(vinyle-4-pyridine) montrée en figure (3) qui montre bien que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée dans cet intervalle de concentration.

Le pourcentage en moles du méthacrylate de méthyle dans ces copolymères est obtenu par simple différence.

Toutes les mesures ont été effectuées dans une cellule de 1 cm et à température ambiante.

Le coefficient d'extinction ainsi déduit⁽⁴¹⁾ est de 1650 litre / mole-cm .

Des solutions de ces copolymères dans le dioxanne ont été préparées et les densités optiques (absorbances) correspondantes déterminées sont montrées dans le tableau 5. A partir de la courbe d'étalonnage et ces densités optiques, les compositions en comonomères dans les copolymères sont alors déterminées.

b) Copolymères Styrène-acide méthacrylique (SA):

De la même manière, par spectroscopie U.V., nous avons déterminé le pourcentage de styrène dans les copolymères SA à partir du maximum d'absorption du copolymère ($\lambda = 262 \text{ nm}$), sachant que l'acide méthacrylique n'absorbe pas dans cette région. La Figure (4) montre la courbe d'étalonnage du polystyrène à $\lambda = 262 \text{ nm}$ et permet de déduire le coefficient d'extinction égal à 254,2 litres/moles-cm. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 5 : Analyse des copolymères MB

Copolymères	C (g/l)	Absorbance	% en moles du V-4P	% en moles du MMA
MB-1	0,485	0,310	3,85	96,15
MB-2	0,395	1,009	15,60	84,40
MB-3	0,450	1,560	21,20	78,80

Tableau 6 : Analyse des copolymères SA.

Copolymères	C (g/l)	Absorbance	% en moles du MA	% en moles de styrène
SA-1	0,300	0,670	9,90	90,10
SA-2	0,301	0,550	28,70	71,30
SA-3	0,300	0,482	38,50	61,50

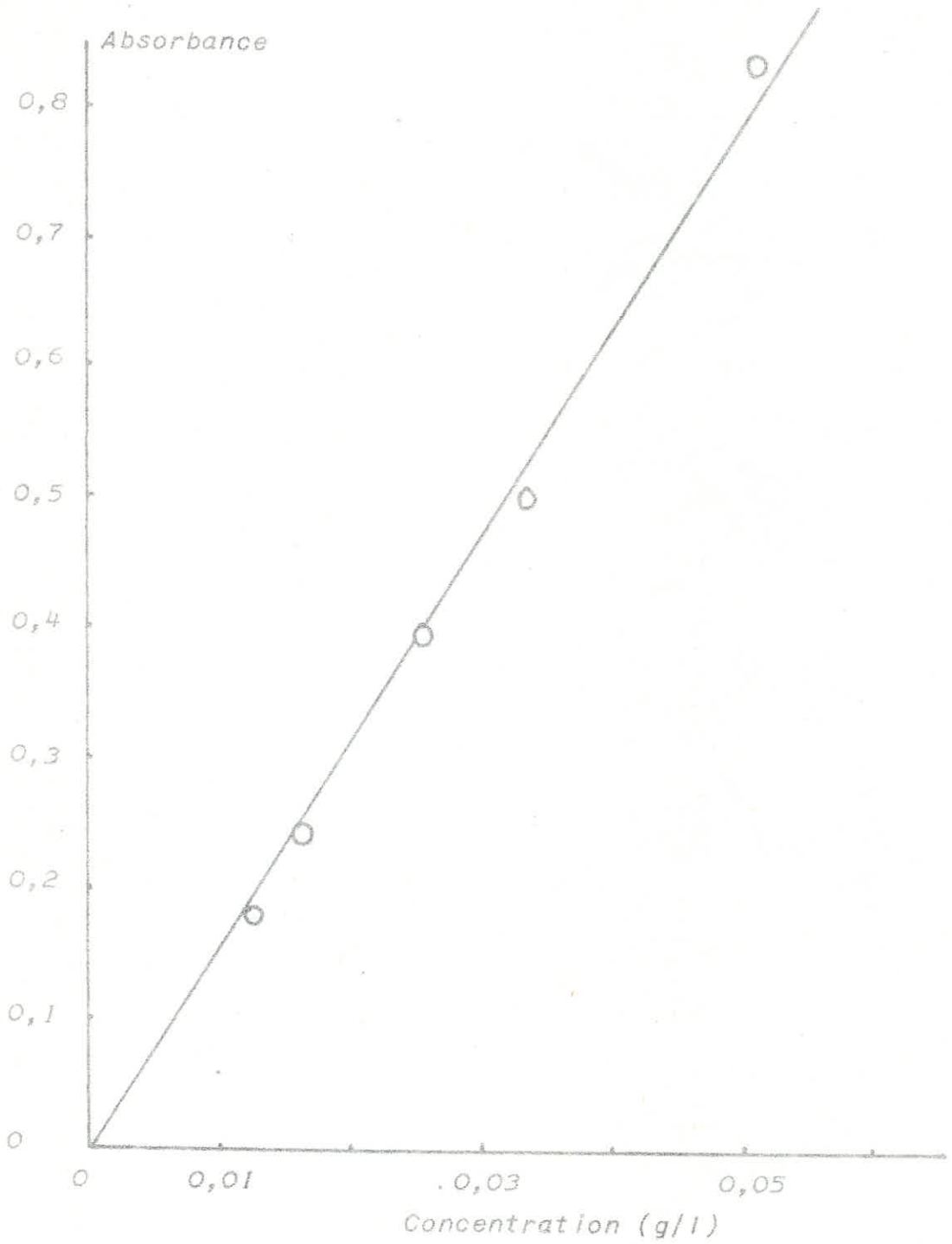


Figure (3) : Courbe d'étalonnage du poly(vinyle-4-pyridine)
à $\lambda = 256 \text{ nm}$.

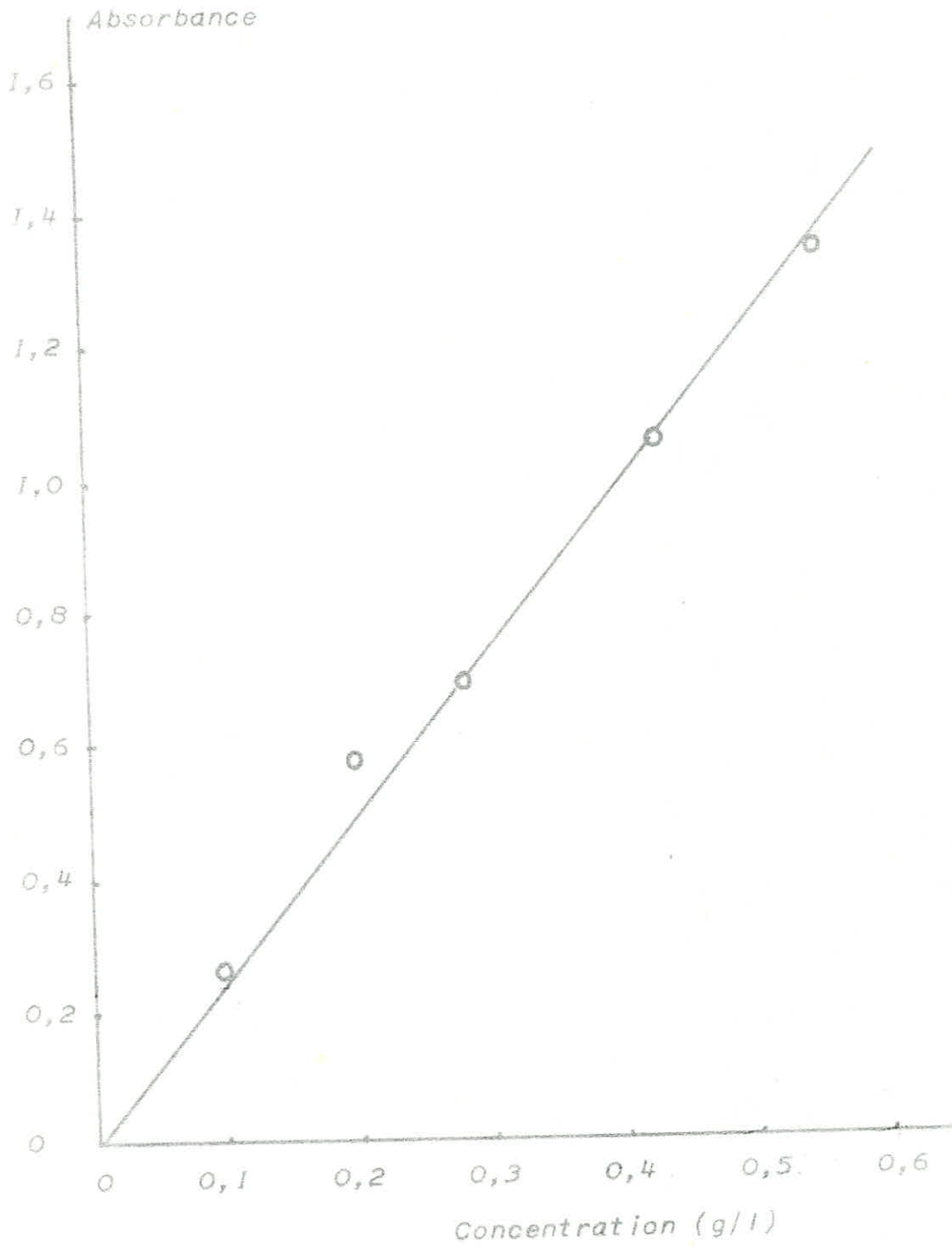


Figure (4) : Courbe d'étalonnage du Polystyrène à $\lambda = 262$ nm.

6) CALCULS DES TAUX DE REACTIVITE:

A partir de l'équation de copolymérisation, les taux de réactivité peuvent être calculés. Nous avons appliqué la méthode de FINEMAN et ROSS⁽⁴²⁾ et avons tenté de déterminer les taux de réactivité pour les deux types de copolymères préparés bien que toute la gamme de copolymères nécessaires à la détermination de ces derniers ne soit en notre possession.

Cette méthode de FINEMAN et ROSS transforme l'équation générale de copolymérisation en :

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad \times \textcircled{1}$$

où $f = (m_1/m_2)$ et $F = (M_1/M_2)$ sont respectivement les rapports molaires des comonomères 1 et 2 dans les copolymères et dans le mélange réactionnel; r_1 et r_2 sont les taux de réactivité.

Le graphe de $(F/f)(f-1)$ en fonction de (F^2/f) donnerait r_1 comme pente et $-r_2$ comme intercepte.

Comme nous n'avons préparé que trois copolymères de chaque type et que les proportions en vinyle-4-pyridine ou acide méthacrylique sont faibles, on ne peut déterminer correctement qu'un seul taux de réactivité: celui obtenu intercepte, en l'occurrence r_2 .

Tableau 7 : Calculs des taux de réactivité des copolymères méthacrylate de méthyle-vinyle-4-pyridine.

	MB-1	MB-2	MB-3
Vinyle-4-pyridine dans mélange réactionnel (% en moles)	4,75	9,55	14,26
Vinyle-4-pyridine dans copolymères(% en moles)	3,85	15,60	21,20
F	0,0498	0,1056	0,1663
f	0,0400	0,1848	0,2685
$f - 1$	- 0,9599	-0,8152	- 0,7314
$\frac{F(f - 1)}{f}$	- 1,1953	-0,4656	- 0,4530
$\frac{F^2}{f}$	0,0620	0,0603	0,1029

Tableau 8 : Calculs des taux de réactivité des copolymères styrène-acide méthacrylique.

	SA-1	SA-2	SA-3
Acide méthacrylique dans mélange réactionnel (% en moles)	5,98	12,50	17,50
Acide méthacrylique dans copolymères (% en moles)	9,90	28,70	38,50
F	0,0636	0,1429	0,2121
f	0,1098	0,4025	0,6260
$f - 1$	- 0,8901	- 0,5974	- 0,3739
$\frac{F(f - 1)}{f}$	- 0,5155	- 0,2120	- 0,1267
$\frac{F^2}{f}$	0,0368	0,0507	0,0718

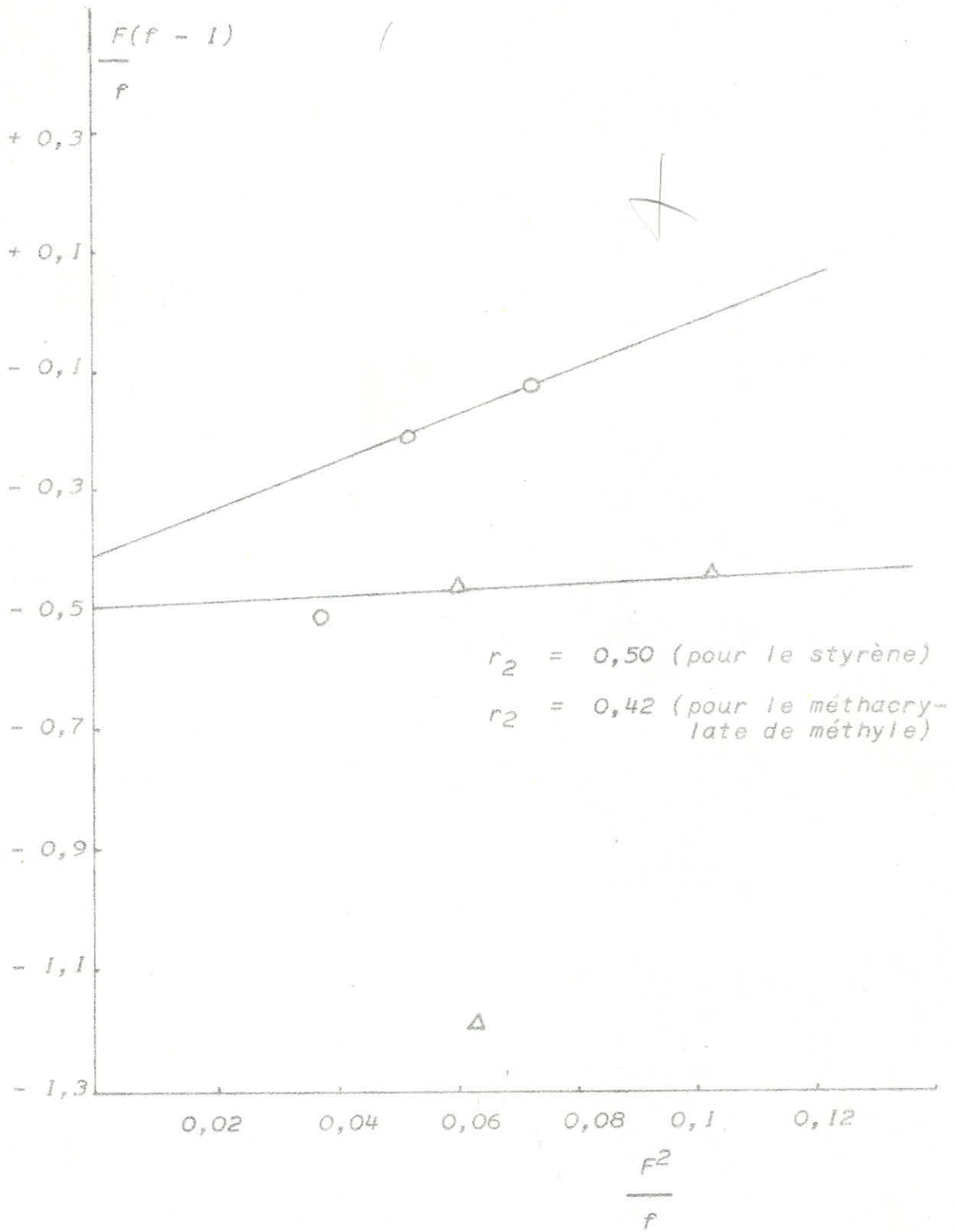


Figure () : Variation de $(F/f)(f - 1)$ en fonction de (F^2/f) (Δ) pour les copolymères MB et (O) pour les copolymères SA.

7) TESTS DE COMPATIBILITE:

Une étude qualitative de la compatibilité des différentes paires de polymères ou copolymères: PS/PMMA, MB-1/SA-1, MB-2/SA-2, MB-3/SA-3, a été menée en solution dans le dioxanne, et à l'état solide par la préparation de films.

D'une façon générale, il est admis que la formation d'une seule phase homogène en solution et d'un film transparent à partir de mélanges de polymères ou copolymères, est une toute première indication de la compatibilité; alors que l'incompatibilité de ces derniers se caractérise par l'obtention de films opaques à l'état solide, et par la formation de 2 phases diluées, chacune riche en l'un des deux polymères.

Nous avons introduit dans des tubes de 20 ml, des quantités appropriées des deux polymères et de solvant. Après dissolution totale des deux polymères ou copolymères nous avons maintenu ces solutions polymériques à température ambiante jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (de quelques heures jusqu'à parfois quelques jours). Les Tableaux 9, 10 montrent nos observations. Nous remarquons que:

- les trois paires de copolymères (ci-dessus) formaient une seule phase homogène dans le dioxanne, des solutions les plus diluées aux solutions relativement concentrées.

- comme attendu, la paire d'homopolymères n'était compatible qu'à partir de certaines concentrations en polymères (solutions diluées ou très riches en l'un des polymères).

Nous avons alors établi expérimentalement les courbes binodales pour ce système dans le dioxanne et le chloroforme, délimitant la compatibilité de ces derniers. Nous avons préparé des solutions concentrées en polymères (de différents rapports) et avons rajouté les quantités appropriées de solvant jusqu'à l'obtention de phases homogènes. La Figure (6) montre ces courbes binodales : tout mélange au dessus de chacune de ces courbes conduit à la formation d'une seule phase homogène. Nous remarquons que les deux polymères sont relativement plus compatibles dans le dioxanne que dans le chloroforme: la concentration totale en polymères ayant permis la formation d'une seule phase homogène est plus grande dans le dioxanne que dans le chloroforme.

Nous avons également préparé des films à partir des mélanges de polymères ou copolymères (de rapport 1:1) dans le dioxanne et avons observé après évaporation de ce dernier des films transparents avec les paires de copolymères MB-2/SA-2 et MB-3/SA-3 et des films opaques avec la paire d'homopolymères et la paire de copolymères MB-1/SA-1.

Tableau 9: Système PS/PMMA/DIOXANNE

Mélanges	PS (g)	PMMA (g)	DIOXANNE (g)	OBSERVATIONS
1	0,403	0,400	5,150	<i>incompatible</i>
2	0,403	0,400	8,24	<i>phase homogène</i>
3	0,800	0,400	10,30	<i>incompatible</i>
4	0,800	0,400	12,36	<i>phase homogène</i>
5	1,200	0,400	12,36	<i>incompatible</i>
6	1,200	0,400	16,48	<i>phase homogène</i>
7	0,200	0,600	5,15	<i>incompatible</i>
8	0,200	0,600	8,24	<i>phase homogène</i>
9	0,400	2,000	5,15	<i>incompatible</i>
10	0,400	2,000	20,60	<i>phase homogène</i>

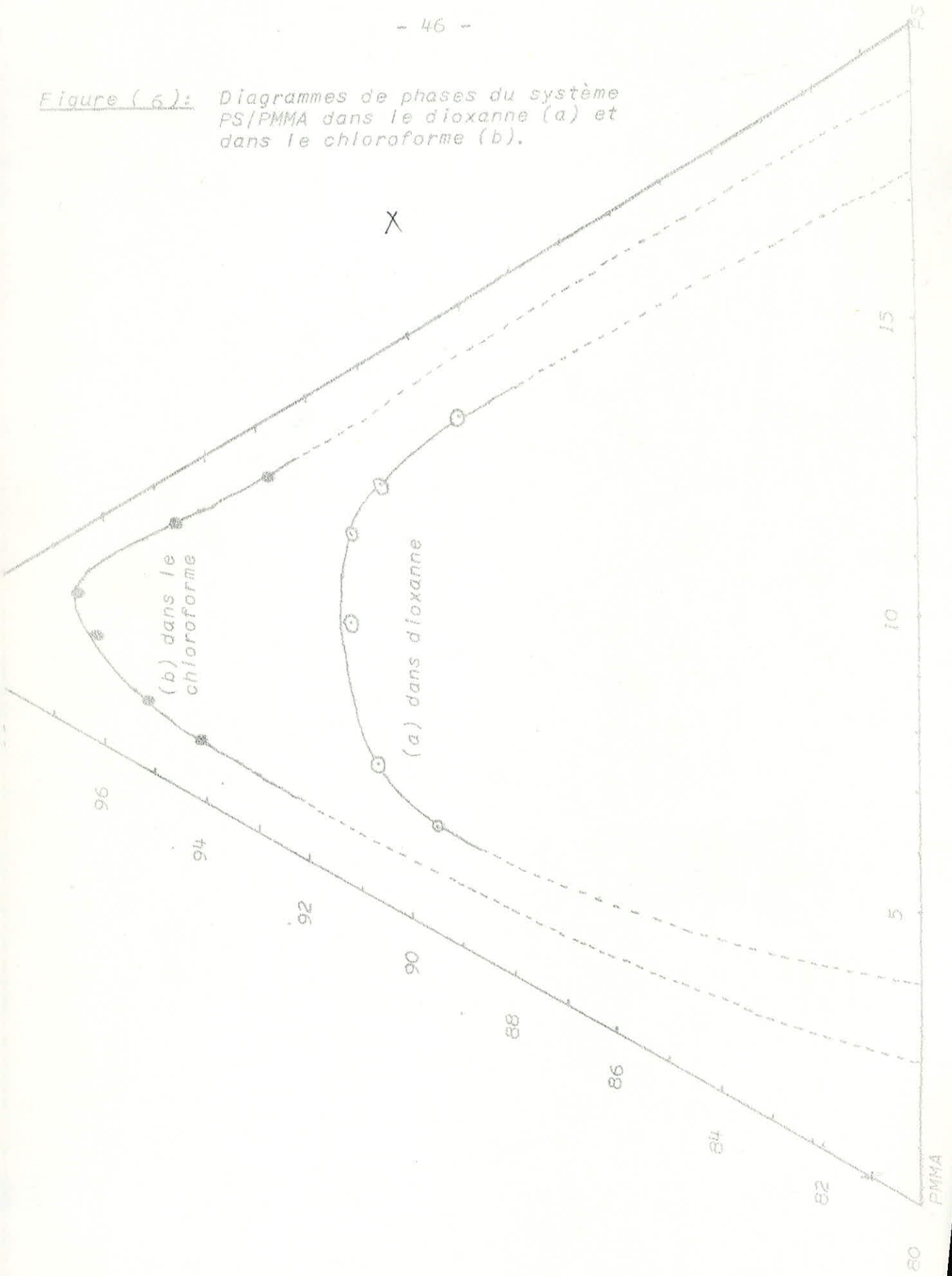
Tableau 10 : Système PS/PMMA/CHLOROFORME :

Mélanges	PS (g)	PMMA (g)	CHLOROFORME (g)	OBSERVATIONS
1	0,400	0,400	7,350	<i>incompatible</i>
2	0,400	0,400	21,315	<i>phase homogène</i>
3	0,200	0,600	10,290	<i>incompatible</i>
4	0,200	0,600	15,435	<i>phase homogène</i>

Tableau 10 (suite)

Mélanges	PS (g)	PMMA (g)	CHLOROFORME (g)	OBSERVATIONS
5	0,600	0,200	7,350	<i>incompatible</i>
6	0,600	0,200	24,255	<i>phase homogène</i>
7	0,100	0,500	7,350	<i>incompatible</i>
8	0,100	0,500	9,555	<i>phase homogène</i>
9	0,500	0,100	9,555	<i>phase homogène</i>
10	0,500	0,100	7,350	<i>incompatible</i>

Figure (6): Diagrammes de phases du système PS/PMMA dans le dioxanne (a) et dans le chloroforme (b).



8) VISCOSIMETRIE:

Les propriétés des polymères et leur mise en oeuvre dépendent énormément de la masse moléculaire (ou degré de polymérisation) et de l'indice de polydispersité (rapport de la masse moléculaire moyenne en poids et de la masse moléculaire moyenne en nombre) de ces derniers.

Différentes techniques permettent une information sur les masses moléculaires moyennes des polymères. L'osmométrie, l'ébulliométrie, la cryométrie et la tonométrie fournissent la masse moléculaire moyenne en nombre. La diffusion de la lumière permet de connaître la masse moléculaire moyenne en poids.

Parmi toutes ces techniques, la viscosimétrie est actuellement la plus répandue dans le domaine des polymères. C'est une technique simple, rapide, et dont l'appareillage n'est pas très onéreux. Elle permet d'évaluer non seulement la masse moléculaire moyenne viscosimétrique (assimilable le plus souvent à la masse moyenne en poids) mais également les dimensions des chaînes polymériques et le paramètre d'interaction polymère-solvant à partir de la détermination expérimentale de la viscosité intrinsèque d'une solution polymérique diluée.

Contrairement aux autres techniques, chacune possédant une limite inférieure ou supérieure dans la détermination des masses moléculaires, la viscosimétrie couvre toute la

gamme des masses.

La viscosité intrinsèque d'un polymère dans un solvant est déterminée à partir de l'équation de HUGGINS (43)

$$\eta_r = [\eta] + k C [\eta]^2 \quad \times \quad (6)$$

où $[\eta]$ et η_r sont respectivement les viscosités intrinsèques et réduite, k la constante de HUGGINS exprimant la solvation des chaînes polymériques et C la concentration du polymère en g/dl.

La viscosité réduite est définie par la relation suivante:

$$\frac{t - t_0}{t_0 C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \times \quad (3)$$

où η, η_0 sont les viscosités de la solution et du solvant respectivement, t et t_0 leurs temps d'écoulement.

La viscosité intrinsèque est définie comme étant la limite de la viscosité réduite quand la concentration tend vers zéro. Elle est déduite comme intercept du graphe de la viscosité réduite en fonction de la concentration, comme établie par la relation de HUGGINS ci-dessus. A partir de cette même relation, la constante de HUGGINS est déterminée.

Nous avons préparé des solutions contenant 0,5 g/dl de polymères ou copolymères dans le dioxanne ou chloroforme, ces solutions ont été filtrées et des aliquotes de 10 ml sont introduites dans un viscosimètre UBBELOHDE automatique de type FICA, (figure 7) et les temps d'écoulements sont enregistrés à l'aide d'une imprimante. Les concentrations inférieures à 0,5 g/dl sont obtenues par dilution automatique à l'aide d'un module de dilution. Toutes les mesures viscosimétriques ont été effectuées à une température de $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique est déterminée à partir de la relation de MARK-HOUWINK⁽⁴⁴⁾

$$[\eta] = K M^a \times \left(\frac{M}{M_0} \right)$$

où K et a sont des constantes qui dépendent du couple polymère-solvant, et de la température.

Les mesures viscosimétriques effectuées dans le chloroforme nous ont permis de calculer les masses des deux homopolymères, du fait que dans ce solvant les valeurs des constantes de MARK-HOUWINK K et a sont données dans la littérature⁽⁴⁵⁾

Polymères	Solvant	Température	$K \times 10^5 \text{ dl/g}$	a
PS	CHCl_3	25 °C	7,16	0,76
PMMA	CHCl_3	25 °C	4,8	0,80

Les viscosités intrinsèques de ces deux homopolymères dans le chloroforme déduites des graphes montrés sur la figure sont respectivement de 1,675 et 0,670 dl/g pour le PMMA et le PS. Les masses viscosimétriques calculées correspondantes sont :

$$\times M_{PMMA} = 477000 \text{ et } M_{PS} = 168000 \times \textcircled{A}$$

Nous avons également calculé les paramètres d'interactions χ (polymère-solvant) des deux homopolymères dans le dioxanne et le chloroforme à partir de leurs viscosités intrinsèques dans ces deux solvants (Figures 8, 9), de leurs masses déjà calculées et des viscosités intrinsèques dans des solvants θ données par les relations⁽⁴⁶⁾ suivantes:

$$[\eta]_{\theta} = 8,2 \times 10^{-4} M^{0,5} \text{ dl/g} \text{ pour le PS et } \times \textcircled{B}$$

$$[\eta]_{\theta} = 4,8 \times 10^{-4} M^{0,5} \text{ dl/g} \text{ pour le PMMA. } \times \textcircled{C}$$

Ces viscosités intrinsèques dans les conditions θ sont de 0,3315 et 0,33609 dl/g pour le PMMA et PS respectivement.

Sachant que le coefficient d'expansion α est donné par la relation suivante⁽⁵⁰⁾:

$$\alpha = ([\eta]/[\eta]_{\theta})^{1/3} \times \textcircled{D}$$

et que selon FLORY⁽⁴⁷⁾, ce coefficient d'expansion est relié au paramètre d'interaction χ par:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 c_M (0,5 - \chi) M^{0,5} \times \textcircled{E}$$

où C_M est donné par:

$$C_M = 0,137 \frac{\bar{V}^2}{V_1} \left(\frac{M_0}{C_{\infty}} \right)^{3/2} \times \text{(N°)}$$

avec \bar{V} , le volume partiel spécifique du polymère, V_1 , le volume molaire du solvant, M_0 , la masse du monomère résiduel et C_{∞} un rapport caractéristique⁽⁴⁸⁾ de valeur 10,2 et 6,9 respectivement pour le PS et le PMMA. Les volumes partiels spécifiques des deux homopolymères dans les deux solvants à 25 °C sont tels que⁽⁴⁹⁾:

	PS	PMMA
Dioxanne	0,9270	0,8181
Chloroforme	0,9207	0,7942

Nos calculs regroupés dans le Tableau II montrent les valeurs des viscosités intrinsèques, des coefficients d'expansion et des paramètres d'interactions de ces deux polymères dans le dioxanne et le chloroforme.

Tableau II:

Polymère	Dioxanne			Chloroforme		
	χ	α	$[\eta]$	χ	α	$[\eta]$
PS	0,471	1,243	0,645	0,469	1,258	0,670
PMMA	0,444	1,516	1,155	0,381	1,716	1,675

Nos résultats montrent:

- Le PMMA et le PS sont mieux solvatés dans le chloroforme que dans le dioxanne (plus faible valeur de χ).
- Les deux solvants ont une meilleure affinité pour le PMMA que pour le PS.
- La valeur de ΔI est relativement plus grande pour la paire d'homopolymères dans le chloroforme que dans le dioxanne. Ceci explique que ces derniers sont incompatibles dans le chloroforme que dans le dioxanne et confirme les observations qualitatives (diagrammes de phases).

Les figures (10, 11) montrent les variations des viscosités réduites en fonction de la concentration des copolymères SA et MB. Le tableau 12 regroupe les valeurs expérimentales de $[\eta]$ et de k (constante de HUGGINS) des deux séries de copolymères SA et MB.

Tableau 12 :

Copolymères	SA-1	SA-2	SA-3	MB-1	MB-2	MB-3
$[\eta]$	0,495	0,600	0,345	1,390	1,150	1,500
b	0,133	0,166	0,090	0,419	0,830	1,900
k	0,543	0,461	0,756	0,217	0,627	0,844

sachant que b est la pente de la courbe $\eta_{\text{réd.}} = f(C)$.

Nous constatons que les copolymères SA et MB se désolvent au fur et à mesure que les compositions en comonomères acides ou basiques augmentent (augmentation de k).

Comme les valeurs de K et a ne sont pas connues dans la littérature pour pouvoir calculer les masses moyennes des copolymères à partir de la relation de MARK-HOUWINK (K et a varient avec la composition en comonomères); on ne peut caractériser les copolymères que par leur viscosité intrinsèque.

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons déterminé les viscosités intrinsèques des différents mélanges (de rapport 1:1) des systèmes PS/PMMA, SA-1/MB-1, MB-2/SA-2 et MB-3/SA-3, montrées sur la figure (12). Le tableau suivant regroupe les valeurs de $[\eta]$, k_m^{ex} et Δk pour les quatre systèmes.

Systèmes	$[\eta]$	b_m	k_m^{ex}	Δk
PS/PMMA	1,150	0,258	0,195	0,008
SA-1/MB-1	0,880	0,416	0,538	0,326
SA-2/MB-2	0,965	0,363	0,402	0,166
SA-3/MB-3	0,770	0,286	0,482	0,088

où Δk représente la valeur absolue de la différence entre les constantes de HUGGINS de chaque polymère ou copolymère dans le dioxanne.

Comme nous n'étions pas en mesure de calculer les χ pour les copolymères (difficilement accessibles), nous avons alors utilisé les valeurs de k (constante similaire au χ , et qui mesure toutes les interactions) et avons tenté d'interpréter les phénomènes de compatibilité ou d'incompatibilité observés.

Nous avons également calculé la constante de HUGGINS théorique pour les quatre systèmes; celle ci est donnée par la relation suivante : (51)

$$k_m^{\text{thé.}} = \frac{b_{11} + b_{22} + 2 k_{11} k_{22} [\eta]_1 [\eta]_2}{[\eta]_1^2 + [\eta]_2^2 + 2 [\eta]_1 [\eta]_2}$$

où b_{11} , k_{11} , $[\eta]_1$ et b_{22} , k_{22} , $[\eta]_2$, sont respectivement les pentes, constantes de HUGGINS et viscosités intrinsèques des polymères (1) et (2) dans le solvant. Nos calculs montrent ces valeurs dans le tableau suivant:

Systèmes	$k_m^{\text{exp.}}$	$k_m^{\text{thé.}}$
PS/PMMA	0,195	0,130
SA-1/MB-1	0,538	0,208
SA-2/MB-2	0,402	0,461
SA-3/MB-3	0,482	0,777

Nous remarquons que les valeurs théoriques de k_m sont plus grandes que les valeurs expérimentales pour les systèmes compatibles; ceci explique que ces systèmes dévient d'un mélange idéal et sont mieux solvatés que les autres. La plus grande différence entre ces deux valeurs obtenue avec le système SA-3/MB-3 explique encore que ce système est moins solvaté que le système SA-2/MB-2.

Nous remarquons que la valeur de Δk diminue du système SA-1/MB-1 (de faible densité en groupements spécifiques) au système SA-3/MB-3 (de densité en groupements spécifiques la plus élevée). Ceci est éventuellement une indication de la compatibilisation; en effet le système SA-1/MB-1 de valeur de Δk la plus élevée, bien qu'il formait une seule phase homogène dans le dioxanne, a conduit à des films opaques à l'état solide. La constante de HUGGINS du mélange SA-2/MB-2 est plus faible que celle du système SA-3/MB-3 et indique une meilleure solvataion du complexe acido-base formé; de plus la pente du mélange SA-2/MB-2 est légèrement plus grande que celle du système SA-3/MB-3, indiquant de plus grandes interactions acido-base (la formation du complexe est plus intense); effectivement les copolymères MB-3 et SA-3 ne sont pas bien solvatés dans le dioxanne (leurs constantes de HUGGINS sont élevées), les interactions interchaines de même nature sont importantes (en considérant chaque copolymère dans le dioxanne); sous forme de mélanges les interactions acido-base, plus favorables, réduisent certaines interactions de même nature (entre les chaînes) et permettent un mélange plus solvaté (que chacun des copolymères dans le même solvant); mais comme la pente du copolymère SA-3 est faible (indication de liaisons non seulement intermoléculaires mais également intramoléculaires), les interactions entre les chaînes de nature différente sont réduites, ce qui explique que le système SA-2/MB-2 est plus compatible que le système SA-3/MB-3.

Nous avons également calculé la constante de HUGGINS théorique pour les quatre systèmes; celle ci est donnée par la relation suivante : (51)

$$k_m^{\text{thé.}} = \frac{b_{11} + b_{22} + 2 k_{11} k_{22} [\eta]_1 [\eta]_2}{[\eta]_1^2 + [\eta]_2^2 + 2 [\eta]_1 [\eta]_2}$$

où b_{11} , k_{11} , $[\eta]_1$ et b_{22} , k_{22} , $[\eta]_2$, sont respectivement les pentes, constantes de HUGGINS et viscosités intrinsèques des polymères (1) et (2) dans le solvant. Nos calculs montrent ces valeurs dans le tableau suivant:

Systèmes	$k_m^{\text{exp.}}$	$k_m^{\text{thé.}}$
PS/PMMA	0,195	0,130
SA-1/MB-1	0,538	0,208
SA-2/MB-2	0,402	0,461
SA-3/MB-3	0,482	0,777

Nous remarquons que les valeurs théoriques de k_m sont plus grandes que les valeurs expérimentales pour les systèmes compatibles; ceci explique que ces systèmes dévient d'un mélange idéal et sont mieux solvatés que les autres. La plus grande différence entre ces deux valeurs obtenue avec le système SA-3/MB-3 explique encore que ce système est moins solvaté que le système SA-2/MB-2.

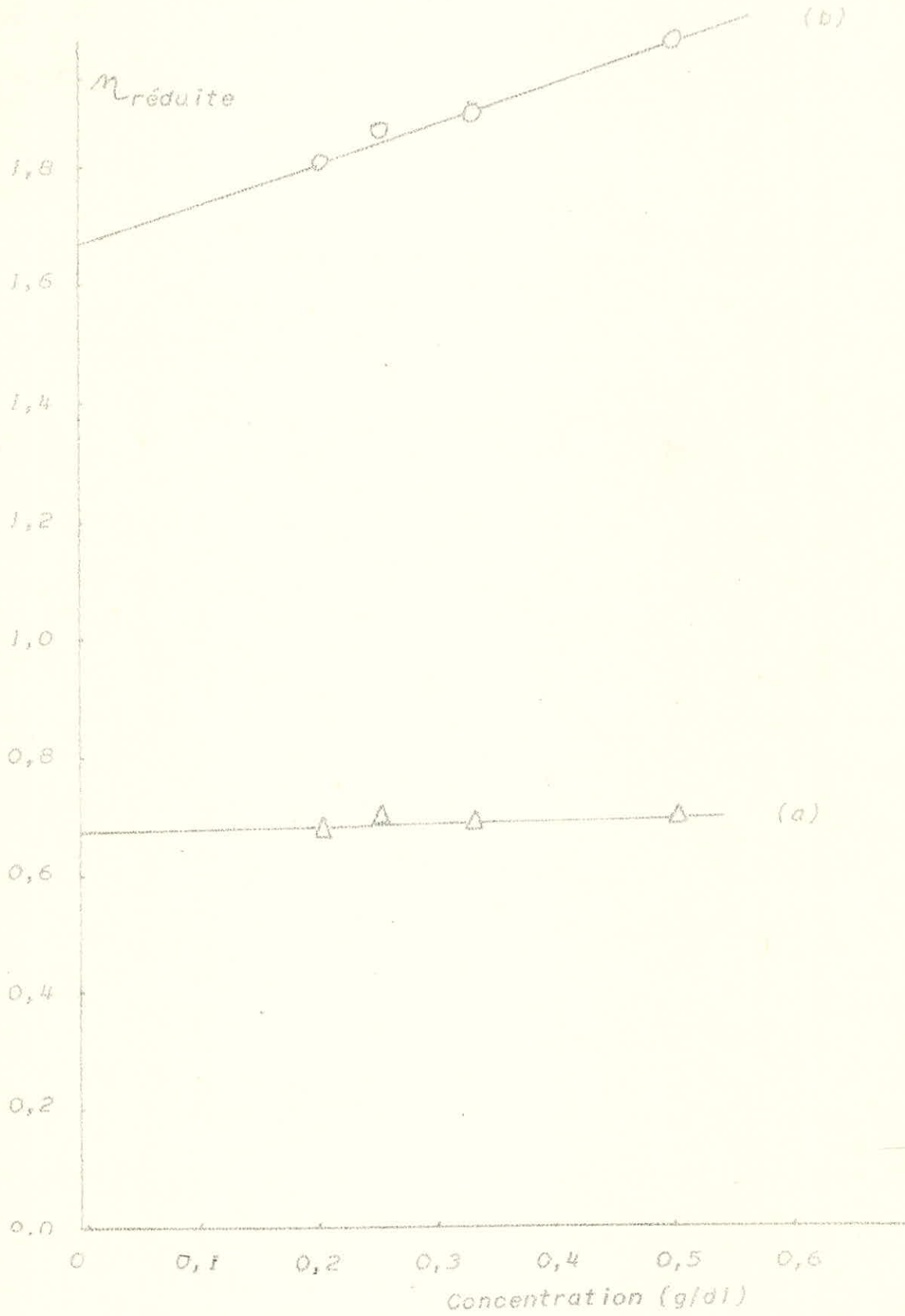


Figure (8): Viscosité réduite en fonction de la concentration du PS (a) et du PMMA (b) dans le chloroforme à 25 °C.

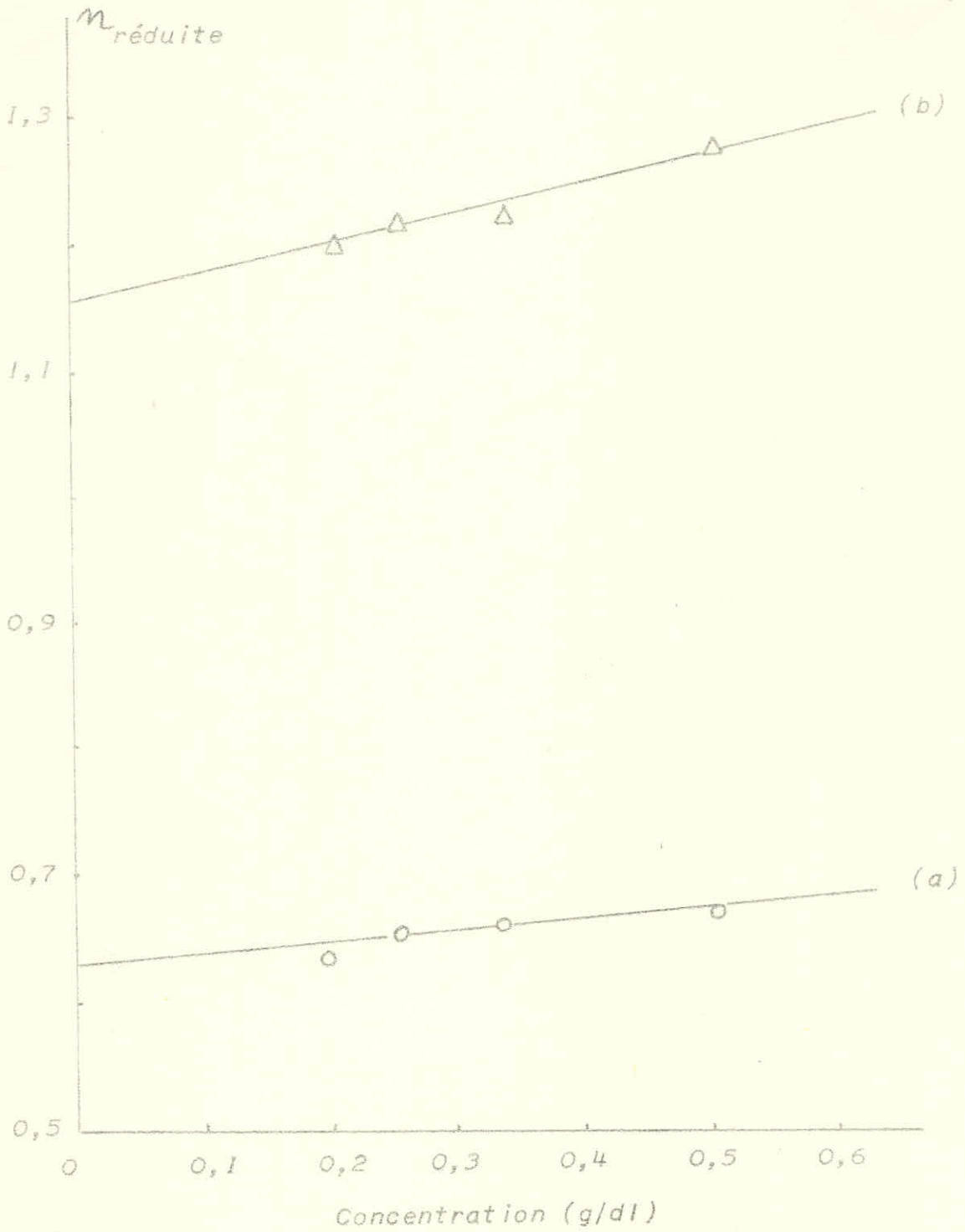


Figure (9): Viscosité réduite en fonction de la concentration (a) du polystyrène et (b) du poly(méthacrylate de méthyle) dans le dioxanne à 25°C.

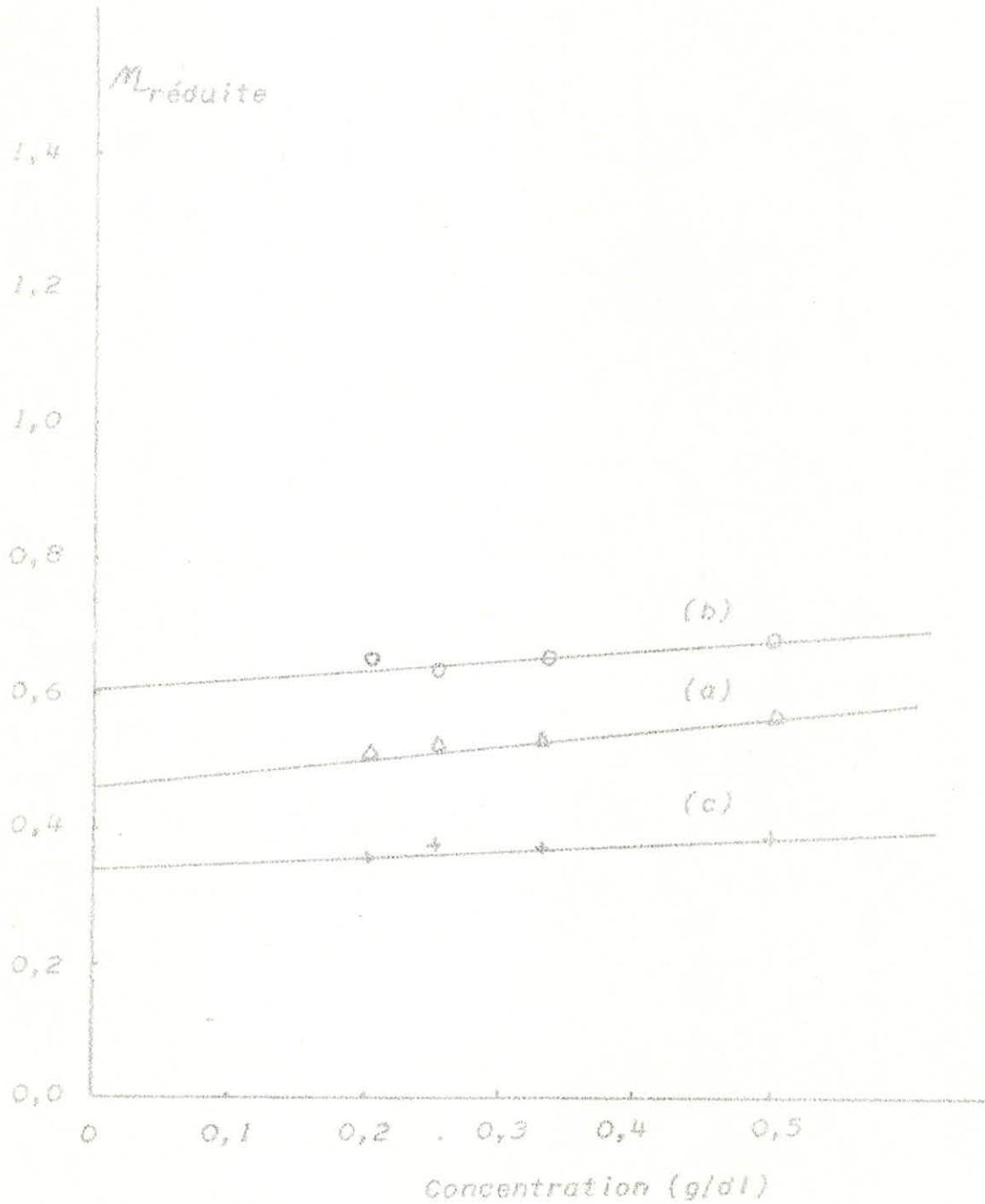


Figure (10): Viscosité réduite en fonction de la concentration; du SA-1 (a), -du SA-2 (b) et du SA-3 (c) dans le dioxanne à 25 °C.

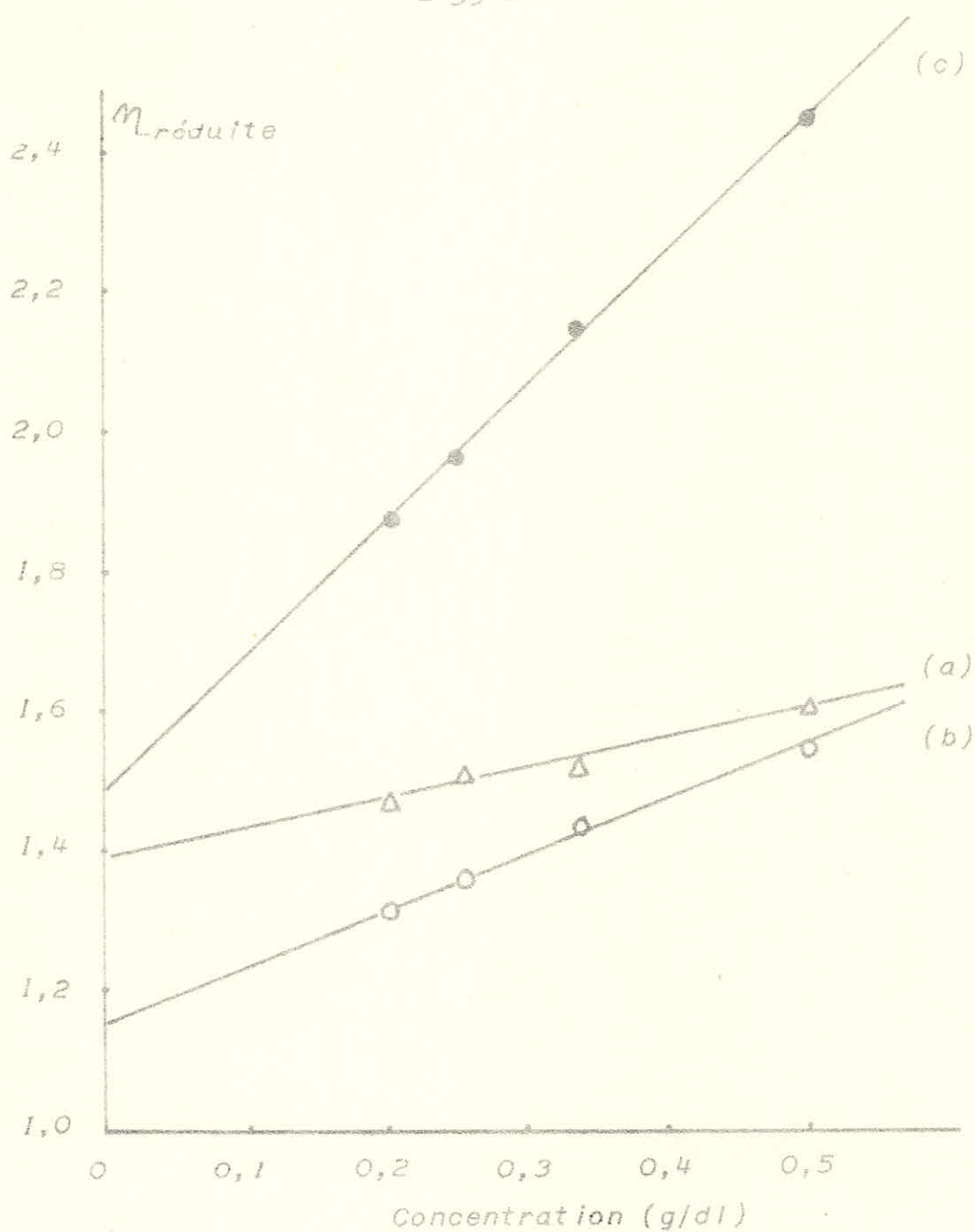


Figure (II) : Viscosité réduite en fonction de la concentration (a) du MB-1 , (b) du MB-2 et (c) du MB-3 dans le dioxanne à 25°C.

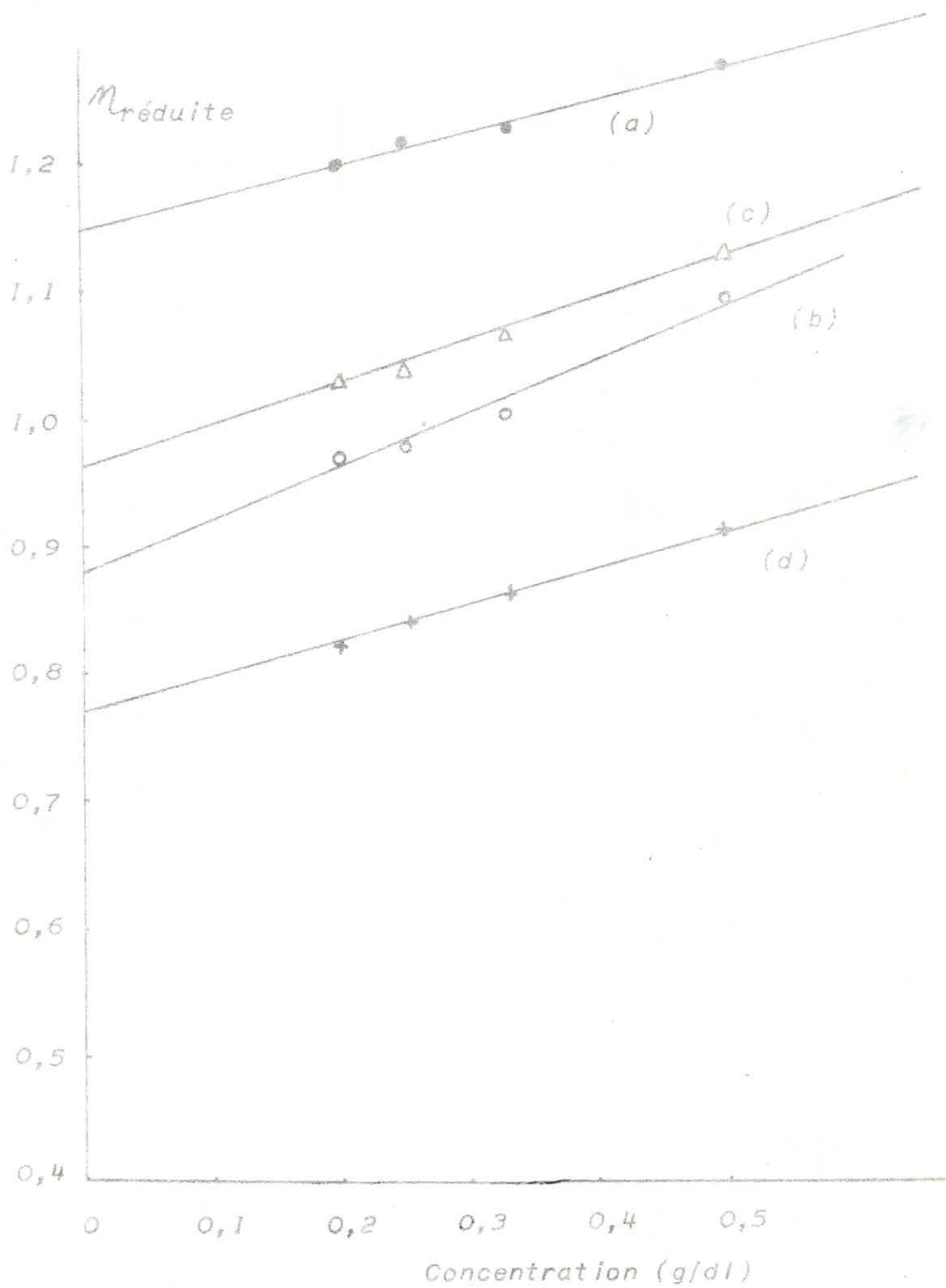


Figure (12) : Viscosité réduite en fonction de la concentration des mélanges (a) PS/PMMA, (b) SA-1/MB-1, SA-2/MB-2 (c) et SA-3/MB-3 (d) dans le dioxane à 25 °C.

9) CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE:

Nous avons également utilisé la Chromatographie sur gel perméable "G.P.C." , d'une part comme technique complémentaire de caractérisation des polymères préparés, et d'autre part avons tenté à l'aide de cette même technique d'interpréter nos résultats qualitatifs de compatibilité.

La G.P.C. a connu ces dernières années un développement considérable. C'est une méthode de séparation de molécules , basée sur leur taille, avec comme phase stationnaire un gel poreux (polystyrène réticulé, billes de silice, polyacrylamide, polysaccharides etc.), de dimensions de pores voisines de celles des molécules à séparer.

Le principe admis est le suivant: une solution polymérique hétéromoléculaire injectée au sommet d'une colonne, traverse une couche de gel poreux, les molécules de dimensions supérieures à celles des pores du gel ne peuvent pénétrer à l'intérieur des cavités du gel, leur volume d'élution est approximativement égal au volume du liquide se trouvant entre les grains du support ou "volume interstitiel"; par contre les petites molécules pénètrent à l'intérieur de ces cavités et sont éluées en dernier. Il en résulte une élution dans l'ordre décroissant des masses.

MOORE⁽⁵¹⁾ a initialement proposé la relation empirique suivante:

$$\log M = A - B V_e$$

où M est la masse molaire, A et B des constantes arbitraires et V_e le volume d'élution d'une substance donnée (volume d'élution ayant traversé la colonne entre le moment de l'injection de la substance et celui de l'apparition du maximum du pic de la courbe de répartition). Ce volume d'élution est défini comme étant :

$$V_e = V_i + K V_p$$

avec V_i et V_p les volumes interstitiel et total des pores respectivement et K , le coefficient de partage.

La relation de MOORE ne s'applique que pour des séries homologues de polymères de même nature chimique et de même structure; une autre relation dite "universelle" a été établie: elle relie le volume hydrodynamique viscosimétrique des molécules au volume d'élution, sachant que la viscosité intrinsèque est telle que:

$$[\eta] = K \frac{V_h}{M}$$

où V_h est le volume hydrodynamique, M , la masse molaire et K une constante. Le produit $[\eta]M$ constitue alors une mesure du volume hydrodynamique et la relation proposée par BENOIT est $\log[\eta]M = f(V_e)$. Cette relation est indépendante de la structure et de la nature chimique des polymères. Il suffit d'établir une courbe d'étalonnage $\log[\eta]M = f(V_e)$ à partir de polymères de masses connues (de faible polydispersité) pour en déduire les masses de tout autre polymère.

Nous avons tout d'abord préparé des solutions de polystyrènes standards (de masses moléculaires et d'indice de polydispersité connus exactement) dans le dioxanne, déterminé les volumes d'éluion correspondant à chaque échantillon et avons établi les courbes d'étalonnage $\log M$ et $\log[\eta]M$ en fonction du volume d'éluion. Les viscosités intrinsèques de ces standards dans le dioxanne ont été calculés à partir de l'équation de MARK-HOWINCK et les données de la littérature⁽⁴⁵⁾. Ces deux courbes sont représentées par les figures (13, 14).

Dans les mêmes conditions et à l'aide du même appareil de chromatographie liquide modèle ALC/GPC 244 de WATERS ASSOCIATES, muni d'une série de colonnes en microstyrigel de porosité 10^5 , 10^4 et 10^3 et d'un système de detection R.I., les volumes d'éluion des homopolymères, des deux types de copolymères ainsi que de leurs mélangés de rapport 1:1 ont été déterminés, (Tableau 13) avec un débit de 1,5 ml/mn et une vitesse d'enregistrement de 0,5 cm/mn.

Tableau des viscosités intrinsèques des polystyrènes standards:

Masse	470000	200000	110000	35000
$\log[\eta]$	2,1125	1,8550	1,6750	1,3296
$[\eta]$	1,295	0,716	0,473	0,2136

Les constantes K et a sont respectivement de 15×10^{-3} ml/g et 0,694.

Tableau des caractéristiques des polystyrènes standards:

Masses	$[\eta]$ (dl/g)	$\log M$	$\log[\eta]M$	V_e (ml)
470000	1,295	5,6720	5,7843	22,00
200000	0,716	5,3010	5,1559	23,40
110000	0,473	5,0413	4,7163	24,60
35000	0,214	4,5440	3,8744	27,00

Les volumes d'éluion obtenus pour le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle préparés sont respectivement de 23,7 et 22,2 ml. Leurs masses déduites à partir de la courbe d'étalonnage $\log M = f(V_e)$ sont:

$$M_{PS}^{G.P.C.} = 1,862 \times 10^5 \quad \text{et} \quad M_{PMMA}^{G.P.C.} = 4,168 \times 10^5 \quad \times$$

Ces masses sont approximativement égales aux masses déduites par viscosimétrie.

Les mêmes masses déduites à partir de la courbe universelle de BENOIT: $\log[\eta] \cdot M = f(V_e)$ sont :

$$M_{PS} = 1,836 \times 10^5 \quad \text{et} \quad M_{PMMA} = 3,625 \times 10^5 \quad \times$$

Nous remarquons que la masse du PS déduite des deux courbes et par viscosimétrie est la même à quelques erreurs près; par contre la masse du PMMA déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage universelle est différente de celles déduites de la courbe $\log M = f(V_e)$ ou par viscosimétrie (inférieure d'environ 15 %). Nous attribuons ces différences aux valeurs

des viscosités intrinsèques des polymères déterminées à 25 °C, alors que les viscosités intrinsèques des polystyrènes standards (qui ont permis l'obtention de la courbe universelle) ont été calculées à l'aide des seules données de la littérature des constantes K et a dans le dioxanne déterminées à 34 °C. Une augmentation de la température aurait réduit les valeurs de nos viscosités intrinsèques, ce qui aurait permis une meilleure corrélation. Limités par les très faibles quantités de ces standards, nous n'avons pas déterminé leurs viscosités intrinsèques à 25 °C. Afin de minimiser les erreurs, nous avons préféré travailler à 25 °C (la température ambiante fluctuait entre 15 et 23 °C durant les différentes manipulations de chromatographie).

Le volume d'élution du mélange des deux homopolymères (rapport 1:1) est de 23,7, comparé au volume d'élution théorique (moyenne géométrique des deux volumes d'élution) de valeur 22,93 ml; l'augmentation du volume d'élution du mélange par rapport à sa moyenne géométrique peut être attribuée à une certaine désolvatation des chaînes polymériques de ce mélange (répulsion des chaînes) et par conséquent une certaine incompatibilité des deux polymères.

Le tableau 14 montre les caractéristiques des deux types de copolymères SA et MB ainsi que celles de leurs mélanges de rapport 1:1.

A Tableau des caractéristiques des copolymères SA et MB:

Polymères	$[\eta]$ (dl/g)	$\log[\eta]M$	$V_e^{exp.}$	$V_e^{thé.}$
SA-1	0,495	5,070	23,70	-
SA-2	0,600	5,070	23,70	-
SA-3	0,345	4,96	24,00	-
MB-1	1,390	5,620	22,20	-
MB-2	1,150	5,510	22,50	-
MB-3	1,50	5,400	22,80	-
SA-1/MB-1	0,880	5,200	23,34	22,93
SA-2/MB-2	0,965	5,190	23,35	23,10
SA-3/MB-3	0,770	5,102	23,60	23,39

Nous remarquons également que les volumes d'éluion théorique se rapprochent de plus en plus de ceux déterminés expérimentalement du système le plus incompatible au systèmes compatibles.

Comme nous avons utilisé comme détection le R.I., le dn/dc varie avec la composition en comonomères, de plus les constantes K et a varient avec la composition; nous ne sommes pas en mesure de déterminer exactement les masses de nos copolymères à partir de la courbe d'étalonnage universelle. Nous avons cependant déterminé les masses de ces copolymères en "équivalent polystyrène" à partir de la courbe $\log M = f(V_e)$.

Tableau des caractéristiques des copolymères SA et MB et de leur mélanges.

X

Copolymères	$V_e^{exp.}$	$V_e^{thé.}$	$M \times 10^{-5}$
SA-1	23,70	-	1,73
SA-2	23,70	-	1,73
SA-3	24,00	-	1,51
MB-1	22,20	-	3,71
MB-2	22,50	-	3,16
MB-3	22,80	-	2,75
SA-1/MB-1	23,34	22,93	2,14
SA-2/MB-2	23,35	23,10	2,10
SA-3/MB-3	23,40	23,40	1,99

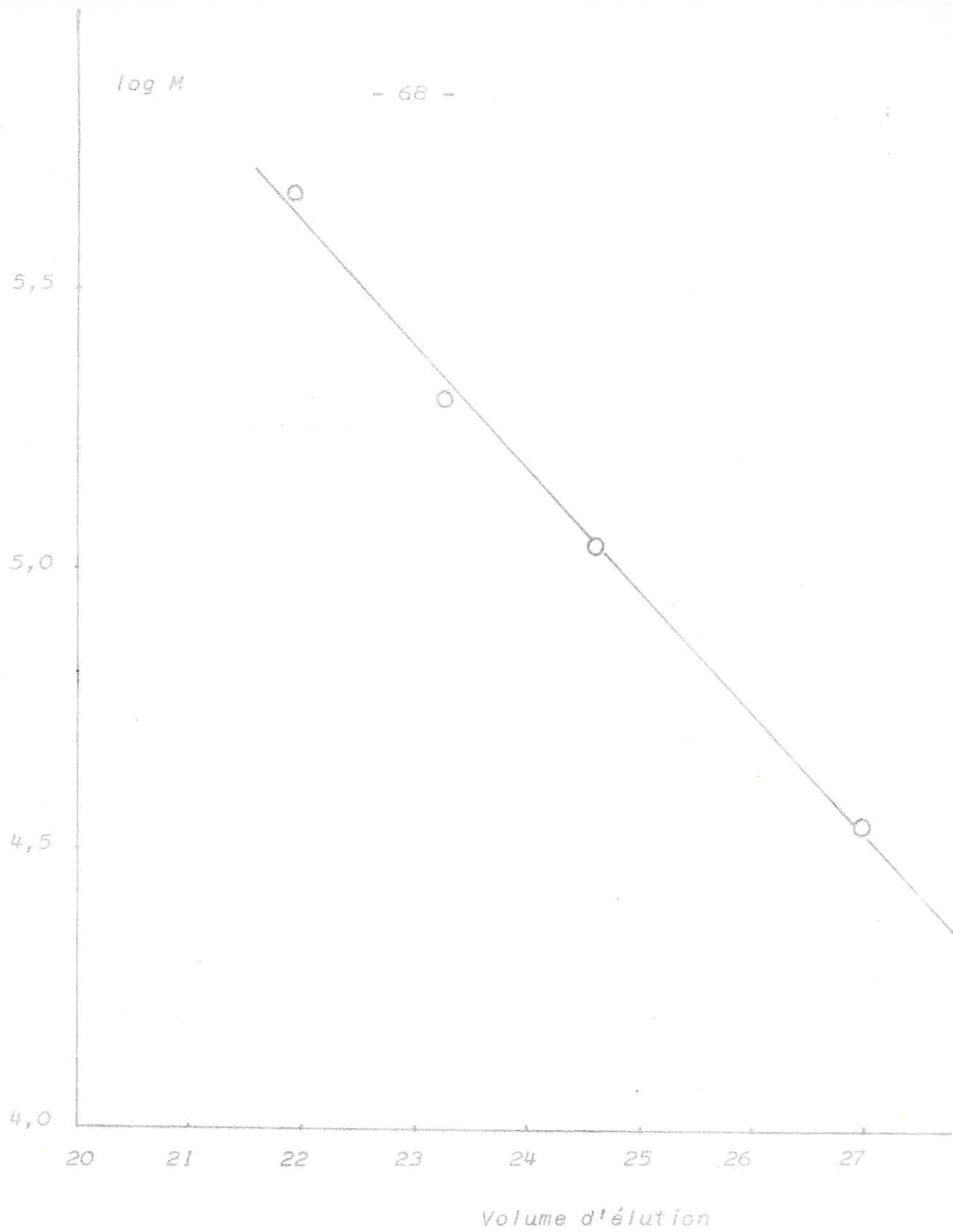


Figure (13) : Courbe d'étalonnage : $\log M = f(V_e)$ des polystyrènes standards.

Figure (14): Courbe d'étalonnage des PS standards: $\log[\eta]M$ en fonction de V_e .



C O N C L U S I O N S

Cette étude nous a permis de montrer que l'introduction d'interactions spécifiques entre les chaînes macromoléculaires de nature différente (par copolymérisation radicalaire), favorise la compatibilisation de certaines paires de polymères.

Les résultats obtenus montrent que:

- Le système PS/PMMA est plus incompatible dans le chloroforme que dans le dioxanne et que ceci a été mis en évidence par les diagrammes de phases établis et par les valeurs de ΔX . L'incompatibilité de ce système à l'état solide a été confirmée également par l'obtention de films opaques.
- - Le système SA-1/MB-1 bien que compatible en solution (formation d'une seule phase homogène) ne l'était pas à l'état solide. Ceci a été mis en évidence par les techniques de viscosimétrie et chromatographie sur gel perméable et qualitativement par l'obtention de films opaques. Ce qui nous permet de conclure que le solvant joue un rôle important dans la compatibilisation de paires de polymères et contredit l'hypothèse de SCOTT. De plus la compatibilité en solution (formation d'une seule phase homogène) est une condition nécessaire mais pas suffisante pour prédire la compatibilité des polymères.
- Le système SA-2/MB-2 était plus compatible que le système SA-3/MB-3 (bien que ce dernier contenait les plus grandes densités en groupements spécifiques).

- Pour compatibiliser le mieux des paires de polymères, il faudrait non seulement que des interactions spécifiques entre les chaînes polymériques existent mais il faudrait également considérer la solvataion de chacun d'eux dans le solvant considéré.

- Les films des paires de polymères compatibles avaient des propriétés améliorées par observation visuelle. Afin de compléter cette étude et de mettre en évidence l'amélioration quantitative des propriétés de ces films, une étude des propriétés mécaniques s'impose.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - S.KRAUSE, *J.Macromol., Sci., Revs., Macromol.Chem., C-7*, 251 (1972).
- 2 - A.DOBRY and BOYER-KAWENOKI, *J.Polym. Sci.*, 2, 30 (1947).
- 3 - R.J.KERN, *J.Polym., Sci.*, 21, 19 (1956).
- 4 - R. J.KERN, *J.Polym., Sci.*, 33, 524 (1958).
- 5 - G.E. Morau, *J.Polym., Sci., Part B-3*, 1007 (1965).
- 6 - M.L.HUGGINS, *Ann., N.Y. Acad. Sci.*, 41, 1 (1942).
- 7 - J.P.FLOKY, "Principles of polymer Chemistry", Cornell University Press, ITHACA, N.Y., 1953, Chapter 12.
- 8 - S.DJADOUN et al., *Macromolécules*, 10, 1015 (1977).
- 9 - S.DJADOUN, H.Morawetz, A.C.S.-I.C.I Meeting, Montréal JULY (1977).
- 10 - C.QUIVORON et al., *Makromol.Chem.*, 183, 2021 (1982).
- 11 - C.QUIVORON, et al., *Europ. Polym.J.*, 19, 21 (1982).
- 12 - A.LASSOUED et S.DJADOUN, Premier Colloque National sur la recherche en chimie, Alger, Mai, 1982.
- 13 - J.M. WIDMAIER, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg, 1980.
- 14 - M.MOUZALI, Thèse de Doctorat d'Etat, Alger, 1983.
- 15 - H.MORTON, et al., *Macromolécules*, 3, 333 (1968).
- 16 - M.MOUZALI et al., *Europ. Polym.J.*, 17, 635 (1981).
- 17 - F.W.BILLMEYER, *Textbook of Polymer Science, Second ED.*, J.WILEY, 1971.

- 18 - J.P.FLORY, et al., *J.Amer. Chem.Soc.*, 86, 3515 (1964).
- 19 - I.PRIGOGINE, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.
- 20 - G.GEE and al., *Polymer*, 5, 353 (1964).
- 21 - R.L.SCOTT, *J.Chem. Phys.*, 17, 279 (1949).
- 22 - H.TOMPA, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1142 (1949).
- 23 - C.HUGELIN, and A.DONDOS, *Makromol. Chem.*, 126, 206 (1969).
- 24 - D.BEREK et al., *J.Polym. Sci.*, Part C16, 659 (1967).
- 25 - S.DJADOUN, *Polymer Bulletin*, 9, 313 (1983).
- 26 - J.E.GUILLET et al., *J.Polym. Sci., Polymer Ed.*, 19, 1199 (1981).
- 27 - H.CANTOW and KUHN, *Makromol. Chem.*, 122, 65 (1969).
- 28 - S.DJADOUN, *Polymer Bulletin*, 7, 607 (1982).
- 29 - V.SORIA et al., *Europ. Polym.J.*, 17, 137 (1981).
- 30 - M.BOHDANECKY et al., *Colloid Polym. Sci.*, 258, 600(1980).
- 31 - D.PATTERSON and A.ROBARD, *Macromolecules*, 10, 706 (1977).
- 32 - D.PATTERSON and A.ROBARD, *Macromolecules*, 11, 690 (1978).
- 33 - D.PATTERSON, *Macromolecules*, 2, 672 (1969).
- 34 - P.MCMASTER, *Macromolecules*, 6, 760 (1973).
- 35 - D.PATTERSON and A.ROBARD, *Macromolecules*, 10, 1021 (1977).
- 36 - D.J.WALSH et al. *Macromolecules*, 16, 391 (1983).
- 37 - D.J.WALSH et al., *Macromolecules*, 16, 388 (1983).

- F.E.KARASZ et al., *Macromolecules*, 16, 381 (1983).
- A.AIT KACI, Thèse de Doctorat d'Etat, LYON, 1982 .
- A.LASSOUED, Thèse de Magister, Alger, 1983 .
- S.DJADOUN, Thèse de PhD , Polytechnic Institute of New York, New York, 1979, Diss. Abst., Int.B., Volume 40, 2696 (1979).
- H.FINEMAN and ROSS, *J.Polym. Sci.*, 5 , 259 (1950).
- M.L.HUGGINS, *J.Amer.Chem. Soc.*, 64, 2716 (1942).
- F.W.BILLMEYER, *Textbook of Polymer Science*, Page 87, J.WILEY Second ED. , 1971.
- E.H.IMMERGUT and J.BRANDUP, *Polymer Handbook*, IV, 13 , and V, 17 (1975).
- P.FLORY, "Statistical Mechanics of chain Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1969
- C.CHAMPETIER, *Chimie Macromoléculaire*, Tome 2, page 44, Hermann, 1972.
- E.H.IMMERGUT and J.BRANDUP, *Polymer Handbook*, IV, 61, (1975).
- *Ibid.*, IV, 61, pages 72 et 79.
- C.CHAMPETIER, *Chimie Macromoléculaire*, Tome 2, page 45, Hermann, 1972.
- W.COORE, J.C., "Gel Perméation Chromatography", *J.Polym. Sci.*, 12, 835 (1964).

