

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-

THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département de Génie des Procédés

Pour l'Obtention du Titre de

DOCTEUR en SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

Mme MEFOUED- GUESSOUM Melia

Maître Assistante Chargée de Cours

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS DES REACTIONS DE TRANSESTERIFICATION EN PRESENCE D'UN TITANATE SUR LES PROPRIETES DU SYSTEME PC/PET

Soutenue le:21/04/ 2007
Devant la Commission d'Examen

Président:

Pr. DJAFER BENACHOUR

Université Ferhat Abbas, Sétif

Rapporteur:

Pr. NACERDDINE HADDAOUI

Université Ferhat Abbas, Sétif

Examineurs:

Pr. NAIMA BELHANECHÉ-BENSEMRA Ecole Nationale Polytechnique, Alger

Dr. HOCINE DJIDJELLI

Université Abderrahmane Mira, Bejaia

Remerciements

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP)**, sous la direction scientifique de monsieur **N. Haddaoui**, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif. Je le prie d'accepter mes plus respectueux remerciements pour ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité tout au long de la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici également l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir initié à la science des polymères et à la recherche d'abord dans le cadre du mémoire d'ingénieur d'état, de magister et puis dans la direction de ce sujet de thèse de doctorat.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à monsieur **D. Benachour**, professeur à l'université Ferhat Abbas, pour son soutien, ses encouragements et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Je suis aussi très sensible à l'honneur que me font:

Madame **N. Belhaneche-Bensemra**, professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger;

Monsieur **H. Djidjelli**, maître de conférences à l'université Abderrahmane Mira
en acceptant d'être membres de jury.

Il m'est très agréable de remercier respectueusement mes professeurs B. Djellouli, A. Ourari et L. Bencheikh pour leurs précieux conseils et perpétuels encouragements pour que je puisse mener à bien mes études et mon sujet de thèse.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance aux professeurs J. P. Pascault et J. F. Gérard, du Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (LMM) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, de m'avoir si bien accueillie dans leur laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les équipements et les produits dont j'avais besoin.

Je remercie vivement aussi Madame F. Fenouillot-Rimlinger, maître de conférences à l'INSA pour ses conseils, son aide, sa disponibilité et surtout son extrême gentillesse qu'elle

me témoignait tout au long de mes séjours au LMM. Je la prie de recevoir à travers ce travail mes sincères remerciements.

Je remercie aussi vivement monsieur F. Chebira et Dr. M. T. Benaniba pour leur permanente disponibilité et leurs précieux conseils. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude

Qu'il me soit aussi permis de remercier chaleureusement ma chère mère, mon mari monsieur L. Mefoued et plus particulièrement mes enfants Hadjer, Fadi et Walaa pour leur énorme patience et leur soutien infaillible.

Je remercie chaleureusement mes très chères amies R. Doufnoune, S. Zebar et K. Bouras pour leur soutien moral et sincère amitié

Sommaire

SOMMAIRE

	Page
Remerciements	
Sommaire	i
Liste des Tableaux	vii
Liste des Figures	viii
INTRODUCTION GENERALE	1

Partie théorique

Chapitre I Les mélanges de polymères et les stratégies de compatibilisation

I-1. Introduction aux mélanges de polymères.....	5
I-2. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	6
I-3. Intérêts de la compatibilisation des mélanges de polymères.....	7
I-4. Notion d'interphase et de phénomènes interfaciaux dans les mélanges de polymères.....	8
I-5. Compatibilisation des mélanges de polymères.....	11
I-5-1. Objectifs de la compatibilisation.....	11
I-5-2. Principes de la compatibilisation d'un mélange de polymères.....	12
I-6. Procédés de compatibilisation des mélanges de polymères.....	13
I-6-1. Compatibilisation non réactive.....	13
I-6-2. Compatibilisation réactive.....	
I-7. Procédés de la compatibilisation réactive.....	
I-7-1. Addition de polymères réactifs.....	

I-7-2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires.....	16
I-7-3. Introduction des interactions spécifiques.....	17
I-7-4. Addition d'agents de réticulation et vulcanisation.....	17
I-7-5. Compatibilisation mécano-chimique.....	19
I-7-6. Addition d'un troisième polymère partiellement miscible avec les phases d'un mélange.....	21
I-7. Compatibilisation par les réactions d'interéchange.....	22
I-8. Conclusion.....	22
<u>Chapitre II</u> Mécanismes et produits des réactions de	23
transestérification dans les systèmes de polymères de	25
polycondensation	
II-1. Introduction aux réactions d'inter échange.....	
II-2. Intérêts des réactions d'échange dans les systèmes de polymères de polycondensation.....	
II-3. Descriptions générales des réactions d'échange dans les systèmes de deux polyamides et d'un polyamide et d'un polyester.....	26
II-3-1. Les Réactions d'échange dans un mélange polyamide–polyamide.....	27
II-3-2. Les Réactions d'échange dans un mélange polyamide–polyester.....	
II-4. Schémas des réactions d'échange et génération de copolymères dans les systèmes PC/PAT.....	28
II-5. Caractérisations des copolymères issus des réactions d'échange dans les systèmes de PC/PAT.....	29
II-6. Echange par transestérification dans les systèmes PC/PAT.....	
II-7. Description des réactions possibles lors du malaxage à l'état fondu du système PC/PET.....	30
II-8. Composition globale du système PC/PET après les échanges ester-carbonate.....	34
II-9. Evolution de la structure du système PC/PET lors de son malaxage à l'état fondu en fonction du temps et des réactions possibles.....	35

II-10. Origines et produits des réactions secondaires et leurs effets sur la structure du système PC/PET.....	38
II-11. Importance des catalyseurs de transestérification dans la promotion de la réactivité des systèmes PC / PET.....	40
II-12. Effets des catalyseurs sur le taux des réactions de transestérification dans le système PC/PET.....	43
II-12-1. Activité catalytique des résidus des catalyseurs de synthèse du PET.....	44
II-12-2. Activité catalytique des catalyseurs incorporés délibérément dans le système PC/PET.....	45
II-13. Les inhibiteurs des catalyseurs d'inter échange dans le système PC/PET.....	
II-14. Caractérisations des réactions de transestérification dans les systèmes PC/PAT.....	46
II-14-1. Caractérisation par RMN.....	47
II-14-2. Mesure de la solubilité.....	48
II-14-3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	
II-14-4. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC).....	51
II-14-5. Caractérisation par la technique de la dégradation sélective.....	51
II-15. Conclusion.....	52
	53
Chapitre III Etude des relations composition- transestérification- propriétés dans le système PC/PET	54
	55
	55
III-1. Synthèse, propriétés et dégradation du PC.....	
III-1-1. Procédés de synthèse du PC.....	
III-1-2. Propriétés du PC.....	
III-1-3. Processus de dégradation du PC	
III-2. Synthèse, propriétés et dégradation du PET.....	57
III-2-1. Procédés de synthèse du PET.....	57
III-2-2. Propriétés du PET.....	59
III-2-3. Processus de dégradation du PET.....	59

III-2-4. Réactions de transestérification dans PET.....	62
III-3. Effets des échanges ester-carbonate sur les propriétés thermiques et l'état de phase du système PC/PET.....	64
III-4. Effets des réactions de transestérification sur le processus de cristallisation du PET.....	67
III-5. Effets des réactions de transestérification sur le comportement mécanique et la morphologie du système PC/PET.....	67
III-6. Effets des catalyseurs de polymérisation sur la structure et les propriétés du système PC/PET.....	71
III-7 Conclusion.....	72

Partie Expérimentale

Chapitre IV Matériaux et techniques expérimentales

IV-1. Matériaux.....	74
IV-1-1. Résines.....	76
IV-1-2. Catalyseur d'inter échange.....	
IV-1-3. Inhibiteur d'inter échange.....	
IV-2. Préparation des mélanges PC/PET par malaxage interne.....	77
IV-3. Extrusion bi- vis des homopolymères et des mélanges avec et sans catalyseur de transestérification	77
IV-4. Techniques expérimentales effectuées pour les mélanges préparés par malaxage interne.....	78
IV-4-1. Essai de solubilité.....	
IV-4-2. Spectrophotométrie IRTF.....	79
IV-4-3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	
IV-4-4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
IV-5. Techniques expérimentales effectuées pour les mélanges préparés par extrusion...	80
IV-5-1. Réalisation des échantillons par moulage par compression.....	81
IV-5-2. Essai de choc Charpy.....	81
IV-5-3. Essais rhéologiques.....	82
IV-5-4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	82
IV-5-5. Analyse par spectrophotométrie infrarouge.....	82

IV-5-6. Analyse morphologique.....	83
	83
Chapitre V Effets des conditions de malaxage et de la concentration du	84
TBOT sur les propriétés du système PC/PET	84
	84
V-1. Effets du taux de TBOT et des conditions opératoires sur le couple de malaxage du mélange PC/PET (50/50)	
V-2. Variations de la solubilité du système PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT et des conditions de malaxage	
V-3. Analyse spectrale du système PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT et des conditions de malaxage.....	85
V-4. Effets du malaxage et du TBOT sur les propriétés thermiques du système PC/PET (50/50)	87
V-4-1. Influences des conditions du malaxage sur les caractéristiques thermiques du mélange.....	90
V-4-2. Influences du taux de catalyseur sur les propriétés thermiques du mélange.....	94
V-5. Effets du taux de TBOT et des conditions de malaxage sur la morphologie du système PC/PET (50/50)	96
V-6. Analyse IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET (50/50).....	
V-7. Analyse thermique des fractions insolubles.....	99
V-8. Conclusion.....	
	106
Chapitre VI Etude des propriétés du système PC/PET après extrusion	110
réactive en présence du TBOT	115
	120
VI-1. Résistance au choc.....	
VI-2. Comportements rhéologiques.....	
VI-2-1. Propriétés mécaniques dynamiques.....	
VI-2-2. Evaluation des fractions massiques du PC et du PET dans les phases riches en PC et en PET par les équations de Wood et Fox-Couchman.....	122
VI-2-3. Mesure de l'indice de fluidité.....	124

VI-3. Comportements thermiques.....	124
VI-4. Analyse structurale des mélanges après extrusion réactive.....	
VI-5. Etude morphologique du système PC/PET extrudé avec et sans TBOT	131
VI-6. Conclusion	136
CONCLUSIONS GENERALES	138
PERSPECTIVES	146
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147
ANNEXES	153
	155
	158
	159
	I

LISTE DES TABLEAUX

	Page
<u>Chapitre II</u>	
<u>Tableau II -1:</u> Principaux catalyseurs de synthèse du PET.....	45
<u>Tableau II-2:</u> Valeurs des déplacements chimiques des protons en fonction de la nature des groupements entourant l'unité téréphtalate.....	52
<u>Chapitre IV</u>	
<u>Tableau IV-1:</u> Principales caractéristiques des polymères utilisés.....	77
<u>Tableau IV-2:</u> Principales caractéristiques du TBOT et du TPP.....	78
<u>Tableau IV-3:</u> Compositions des mélanges PC/PET préparés sans TBOT.....	79
<u>Chapitre V</u>	
<u>Tableau V-1:</u> Assignment des principales bandes d'absorption des spectres IRTF du PC et du PET.....	92
<u>Tableau V-2:</u> Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min en fonction du temps de malaxage.....	118
<u>Tableau V-3:</u> Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles des mélanges PC/PET 50/50 malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min en fonction du temps de malaxage.....	119
<u>Tableau V-4:</u> Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles et de la fraction soluble des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.25 pcr de TBOT pendant 10, 15 et 30 minutes respectivement.....	120
<u>Chapitre VI</u>	
<u>Tableau VI-1:</u> Valeurs des T _g des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT déterminées à partir des variations de Tan δ	129

LISTE DES FIGURES

	Page
<u>Chapitre I</u>	
<u>Figure I-1:</u> (a) Configuration idéale d'un copolymère à bloc à l'interface entre deux phases de polymères A et B (b) promotion d'une interphase entre les phases A et B en présence d'un compatibilisant.....	10
<u>Figure I-2:</u> Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène.....	14
<u>Figure I-3:</u> Types de copolymères formés lors de l'extrusion réactive des polymères fonctionnels.....	18
<u>Figure I-4:</u> Formation de copolymères par l'emploi de peroxydes et de composés bifonctionnels.....	20
<u>Figure I-5:</u> Schémas réactionnels possibles dans quelques systèmes de polymères de polycondensation.....	24
 <u>Chapitre II</u>	
<u>Figure II-1:</u> Représentation schématique des réactions de transestérification.....	27
<u>Figure II-2:</u> Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange.....	32
<u>Figure II-3:</u> Principaux produits des échanges entre le PC et le PET.....	39
<u>Figure II-4:</u> Spectres IRTF du: (a) PC, (b) PET, (c)-(e) des mélanges obtenus par malaxage interne à 270°C pendant des durées de: (c) 30 min (d) 60 min et (e) 90 min plus 30 min à 275 °C sous vide.....	42
<u>Figure II- 5:</u> Evolution du couple lors du malaxage réactif du mélange PC/PET (50/50) à 270 °C et à une vitesse de 30 trs/min en présence de catalyseurs à base de: (1) Ca/Sb + phosphites, (2) Tb, (3) Er, (4) ca/Sb, (5) Ce, (6) Eu, (7) Sm, (8) Ti.....	46
<u>Figure II-6:</u> Evolution des spectres IRTF des mélanges PC/PET (A) non traité et traités thermiquement pendant: (B) 30 min, (C) 90 min et (D) 120 min.....	54

Chapitre III**Figure III-1:** Principaux intermédiaires réactifs de la thermo-oxydation du PET.....66**Chapitre V****Figure V-1:** Evolution du couple de malaxage du mélange PC/PET préparé sans TBOT en fonction du temps.....85**Figure V-2:** Evolution du couple de malaxage du mélange PC/PET (50/50) en fonction du temps et du taux de TBOT.....86**Figure V-3:** Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.....87**Figure V-4:** Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min en fonction du temps de malaxage.....89**Figure V-5:** Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) malaxés à une vitesse de 30 trs/min pendant une durée de 15 minutes en fonction du taux de TBOT..... 90**Figure V-6:** Spectres infrarouge des films de PC et de PET préparés par compression.....92**Figure V-7:** Spectre infrarouge d'un mélange PC/PET (50/50) préparé par malaxage interne en absence de TBOT.....92**Figure V-8:** Spectre infrarouge d'un mélange PC/PET (50/50) préparé par malaxage interne en présence de 0.25 pcr de TBOT.....93**Figure V-9:** Variations du flux de chaleur du PC en fonction de la température.....95**Figure V-10:** Variations du flux de chaleur du PET en fonction de la température.....95**Figure V-11:** Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés sans et en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant 15 minutes.....96**Figure V-12:** Variations de la température de fusion des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.....97**Figure V-13:** Variations de la température de cristallisation des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.....98**Figure V-14:** Variations de la cristallinité des mélanges PC/PET préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction de la vitesse et du temps de malaxage.....99**Figure V-15:** Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence

de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min.....	100
Figure V-16: Variations des températures de fusion et de cristallisation des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction du temps de malaxage.....	101
Figure V-17: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET (50/50) préparés par malaxage interne en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction du temps de malaxage.	102
Figure V-18: Variations des températures de fusion et de cristallisation des mélanges PC/PET (50//50) préparés par malaxage interne pendant 15 minutes en fonction du taux de TBOT.....	104
Figure V-19: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET (50/50) préparés par malaxage interne pendant 15 minutes en fonction du taux de TBOT.....	106
Figure V-20: Microphotographies des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant: (A) 10 et (B) 30 minutes.....	107
Figure V-21: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) malaxé en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min pendant une durée de 30 minutes.....	108
Figure V-22: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) malaxé en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant une durée de 30 minutes.....	109
Figure V-23: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 30 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.....	110
Figure V-24: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 80 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.....	111
Figure V-25: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 130 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.....	111
Figure V-26: Variations du rapport A_{1780}/A_{1720} des mélanges PC/PET en fonction des conditions de malaxage et du taux de TBOT.....	112
Figure V-27: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.25 pcr de TBOT à 30 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.....	113
Figure V-28: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés pendant une durée de 15 minutes à 30 trs/min en présence de (A) 0, (B) 0.05, (C) 0.10,	

(D) 0.15, (E) 0.20 et (F) 0.25 pcr de TBOT.....114

Figure V-29: Variations du rapport A_{1780}/A_{1720} des mélanges PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT.....115

Figure V-30: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min.....116

Figure V-31: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min.....117

Figure V-32: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) contenant 0.25 pcr de TBOT et malaxés pendant 10 et 15 minutes et du mélange complètement soluble obtenu après 30 minutes de malaxage.....119

Chapitre VI

Figure VI-1: Variations de la résilience Charpy des mélanges PC/PET en fonction du taux de PC.....122

Figure VI-2: Variations de la résilience Charpy des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.....123

Figure VI-3: Variations de G' , G'' et $\tan \delta$ du PC en fonction de la température.....125

Figure VI-4: Variations de G' , G'' et $\tan \delta$ du PET en fonction de la température.....125

Figure VI-5: Variations de G' des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.....126

Figure VI-6: Variations de $\tan \delta$ des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.....127

Figure VI-7: Variations de G'' des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.....127

Figure VI-8: Variations de G' des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.....129

Figure VI-9: Variations de G'' des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.....129

Figure VI-10: Variations de $\tan \delta$ des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.....130

Figure VI-11: Variations de T_{gPC} et de T_{gPET} du mélange PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT.....131

Figure VI-12: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de

Wood, dans les mélanges extrudés sans TBOT en fonction du taux de PC.....	133
Figure VI-13: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Fox et Couchman dans les mélanges extrudés sans TBOT en fonction du taux de PC.....	133
Figure VI-14: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood, dans les phases riches en PC et PET en fonction du taux de TBOT.....	135
Figure VI-15: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Fox et Couchman, dans les phases riches en PC et PET en fonction du taux de TBOT.....	135
Figure VI-16: Variations de l'indice de fluidité des mélanges PC/PET en fonction du taux de PC.....	136
Figure VI-17: Variations de l'indice de fluidité des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.....	137
Figure VI-18: Thermogramme du PET extrudé.....	139
Figure VI-19: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET (70/30) en fonction de la température et du taux de TBOT.....	140
Figure VI-20: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET (30/70) en fonction de la température et du taux de TBOT.....	140
Figure VI-21: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction de la composition du système.....	141
Figure VI-22: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.....	143
Figure VI-23: Variations de la température de cristallisation des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.....	145
Figure VI-24: Variations de la température de fusion des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.....	145
Figure VI-25: Spectre IRTF du mélange PC/PET (50/50) extrudé sans TBOT.....	146
Figure VI-26: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) extrudé sans TBOT.....	147
Figure VI-27: Microphotographies des mélanges PC/PET (50/50) extrudés en présence de: (A) 0.10, (B) 0.15, (C) 0.20 et (D) 0.25 pcr de TBOT.....	148
Figure VI-28: Microphotographies des mélanges PC/PET (A) 30/70 et (B) 70/30 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT et non extraits par le CH_2Cl_2	151
Figure VI-29: Microphotographies des mélanges PC/PET (A) 30/70 et (B) 70/30 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT et extraits par le CH_2Cl_2	152

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, la préparation de nouveaux matériaux à partir des polymères déjà existants est une voie privilégiée par rapport à la recherche de nouveaux monomères. Cependant, le caractère quasi général d'immiscibilité de ces **systèmes de polymères** constitue une limitation majeure à leur utilisation car, il entraîne la formation de matériaux ayant des morphologies instables et une cohésion interfaciale faible et donc des propriétés de loin inférieures à celles de leurs composants.

Or, ces situations fort désagréables sont souvent surmontées si le processus de préparation d'un mélange faisait appel à l'une des méthodes de **compatibilisation**. La méthode classique consiste à ajouter un copolymère séquencé ou greffé, appelé communément agent interfacial qui joue le rôle de connecteur moléculaire grâce à ces enchevêtrements de part et d'autre de l'interface. Mais, la **compatibilisation réactive** est actuellement la méthode la plus attrayante puisqu'elle permet la formation **in situ** des agents compatibilisants directement aux interfaces.

L'extrusion réactive d'un mélange de polymères immiscibles est relativement facile à mettre en œuvre mais en contrepartie, le couplage des multiples phénomènes mis en jeu lors de l'opération d'extrusion est difficilement abordé vu sa complexité. En effet, le déroulement de la réaction chimique entre deux polymères immiscibles est assuré par trois étapes consécutives: la création des interfaces permettant aux espèces réactives d'entrer en contact les unes avec les autres, la diffusion des espèces réactives vers les interfaces et enfin la réaction chimique proprement dite entre les groupements réactifs se trouvant à ce niveau. Chacune de ces étapes constitue un problème scientifique auquel la réponse est encore loin d'être fournie. De plus, la vulnérabilité de l'un ou des deux polymères constituant un système binaire aux processus de dégradation au cours de la transformation n'est pas négligeable vu ses effets à la fois irréversibles et néfastes sur les propriétés ultimes du matériau réalisé.

D'autre part, une chimie de compatibilisation n'est efficace que si la vitesse de formation de l'agent compatibilisant s'accorde avec celle de la création des interfaces et que la quantité du composant formé soit suffisamment grande par rapport à l'aire totale des interfaces. Ceci semble indiquer qu'au cours d'un processus de compatibilisation par la voie réactive, le rôle

de la réaction interfaciale est de fournir un agent compatibilisant directement aux interfaces nouvellement créées, là où il est nécessaire et en quantité suffisante pour stabiliser la morphologie contre la coalescence. Donc, en dépit de ses avantages économiques, ce processus de transformation reste encore une technologie très complexe car, il implique des interactions très fortes entre la chimie, la rhéologie et la morphologie des matériaux [1].

Le système polycarbonate (**PC**)/ poly (éthylène téréphtalate) (**PET**) suscite un intérêt tout à fait particulier car, il illustre d'une manière assez fidèle les situations décrites plus haut. En effet, en plus des réactions **d'échange ester-carbonate**, susceptibles de former in situ un copolymère ayant pour rôle de compatibiliser le mélange immiscible, il se produit également une multitude d'autres réactions dont les conséquences peuvent irrémédiablement contrebalancer les effets positifs induits par la synthèse de l'agent interfacial.

Le processus de compatibilisation du système PC/PET par les réactions de transestérification s'accompagne toujours de plusieurs autres réactions secondaires générées par les échanges entre les différentes fonctions portées par les deux polymères ainsi que par les processus de dégradation. Cette situation se trouve encore souvent plus compliquée par la présence d'un catalyseur de transestérification, lequel en activant les échanges d'une part, contribue aussi à la promotion des processus secondaires d'une autre part. Par conséquent, l'ampleur relative des deux effets antagonistes est cruciale et l'avantage d'un effet sur un autre décide seul de la performance finale du système [2].

Il a été reconnu par nombreux auteurs [3-4], que l'activité catalytique du **tétrabutyl-orthotitanate (TBOT)** et sa capacité dans la promotion des échanges ester-carbonate lors de la compatibilisation du système PC/PET sont nettement supérieures à celle des catalyseurs de polycondensation courants du PET. Cependant, peu d'informations ont été jusqu'ici évoquées sur les exigences de cette voie de compatibilisation en présence de TBOT et sur ses effets secondaires sur les propriétés de ce mélange. Les conséquences du type et de l'intensité du malaxage du mélange PC/PET en présence de TBOT n'ont été, jusqu'à présent, abordées que par l'étude de quelques propriétés, notamment les propriétés thermiques et morphologiques alors que les variations des propriétés mécaniques et rhéologiques n'ont pas été considérées et n'ont pas pu être extrapolées à partir des variations des propriétés étudiées.

L'étude expérimentale abordée dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte et consiste en une contribution qui aspire à apporter quelques commentaires visant à interpréter les effets observés par suite de la réalisation des mélanges PC/PET en présence de ce catalyseur de transestérification. Pour mettre en évidence les effets du temps et de la vitesse de malaxage ainsi que ceux de la concentration de TBOT, les mélanges ont été d'abord préparés par **malaxage interne**. La caractérisation de ces mélanges permet de rendre compte des variations des propriétés en absence de cisaillement considérable. Or, **l'extrusion bi-vis** des mélanges met en jeu des forces de cisaillement intenses, lesquelles combinées aux réactions d'échange, deviennent plus influentes sur les propriétés du système.

L'exposé de notre étude s'effectue en deux parties. La première concerne une synthèse bibliographique portant essentiellement sur les méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères et sur les réactions d'échange par transestérification. La seconde concerne la présentation des matériaux utilisés et la caractérisation des propriétés des mélanges réalisés.

Dans le **premier chapitre**, nous mettrons l'accent sur les différentes stratégies de compatibilisation des mélanges polymériques. Ensuite, nous nous intéresserons dans le **second chapitre** à présenter les réactions d'échange dans les systèmes PC/polyester et à décrire d'une manière assez détaillée leurs mécanismes et produits réactionnels possibles ainsi que les méthodes de leur caractérisation. Dans le **troisième chapitre**, nous passerons en revue les caractéristiques des homopolymères étudiés afin de pouvoir rapporter plus tard, les variations des propriétés et rendre compte des principaux effets entraînés par la promotion des réactions de transestérification dans le système PC/PET.

La **partie expérimentale** fera l'objet de trois autres chapitres. Dans le **chapitre quatre**, nous exposerons en premier lieu les principales caractéristiques des polymères mélangés, du catalyseur et de l'inhibiteur des réactions d'échange utilisés. Nous proposerons par la suite un protocole expérimental ayant pour objectif de caractériser les mélanges préparés par malaxage interne et par extrusion bi-vis. Le **cinquième chapitre** sera entièrement consacré aux résultats de l'étude ayant porté sur les effets des conditions du malaxage interne (temps et vitesse de malaxage et concentration du TBOT) sur les performances et les caractéristiques du système. Pour cela, les mélanges préparés ont été caractérisés par les mesures de la solubilité et par les méthodes spectrale, thermique et microscopique.

Cependant, les contributions relatives de l'opération de compatibilisation, des processus de dégradation et des réactions secondaires ne peuvent être réellement appréciées qu'en réalisant les mélanges sous de hautes contraintes de cisaillement, situation véritablement concrétisée par l'extrusion bi-vis de ce système. C'est ainsi que le **sixième chapitre** sera consacré à la caractérisation et à la discussion des principales variations incitées par l'extrusion réactive de ce système. Dans ce cas, l'étude sera essentiellement accentuée sur la mise en évidence et la compréhension des effets induits par l'incorporation du TBOT sur les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques et morphologiques. L'étude des propriétés mécaniques sera principalement abordée par l'évaluation de la résilience des systèmes extrudés avec et sans catalyseur, alors que pour la caractérisation des propriétés rhéologiques, nous ferons appel à l'analyse dynamique mécanique (DMA) et à la détermination de l'indice de fluidité. Cette étude sera également complétée d'une part, par l'analyse calorimétrique différentielle balayage (DSC) et d'autre part, par une étude morphologique au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB).

En **conclusion**, nous évoquerons les principaux résultats de notre étude expérimentale et essayerons de décrire brièvement les perspectives ouvertes et inspirées par la réalisation de ce travail.

Chapitre un

Les mélanges de polymères et les stratégies de compatibilisation

Les mélanges de polymères et les stratégies de compatibilisation

I-1. Introduction aux mélanges de polymères

La réalisation des mélanges de polymères s'avère, désormais, la stratégie la plus convenable d'un point de vue prix et temps pour l'obtention de nouveaux matériaux puisqu'il est moins onéreux et plus rapide de mélanger des polymères que de développer des monomères ou de nouvelles méthodes de polymérisation. Les mélanges de polymères offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Aussi, les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs.

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en:

- Le développement d'un matériau répondant à des exigences précises,
- L'extension des performances des résines d'ingénierie en les diluant dans des produits plastiques courants,
- L'amélioration d'une propriété spécifique,
- L'ajustement des performances aux exigences d'un consommateur et ce au plus bas prix,
- Le recyclage des déchets industriels ou municipaux.

Par ailleurs, les raisons reliées aux producteurs se résument essentiellement en:

- Une meilleure transformabilité et uniformité du produit,
- La réduction du nombre de grades devant être stockés ou produits et de ce fait, des économies énormes peuvent être faites sur l'espace et le capital investi [5].

Idéalement, deux ou plusieurs polymères peuvent être mélangés pour former une large variété de morphologies statistiques ou bien structurées et ce afin d'obtenir des produits qui potentiellement devraient offrir des combinaisons désirables de caractéristiques. Mais, en pratique il est très difficile d'avoir ces combinaisons potentielles par de simples mélanges, du fait de certains problèmes fondamentaux et inhérents et certaines situations à l'interface qui rendent la réalisation des mélanges une opération moins profitable. Fréquemment, les deux polymères sont thermodynamiquement immiscibles, ce qui exclut la génération de véritables produits homogènes. Ceci ne constitue pas souvent un problème puisque on désire généralement avoir des produits à deux phases, mais pour cela, il est impératif que leur caractère synergétique soit révélé. De ce fait, la maîtrise des lois thermodynamiques qui régissent ces systèmes est la clé de la compréhension de leur comportement et propriétés [6].

I-2. Thermodynamique des mélanges de polymères

A l'équilibre, un mélange de deux polymères amorphes peut exister sous forme d'une seule phase dans laquelle les segments des deux composants macromoléculaires sont intimement mélangés, ou sous forme de deux phases séparées constituées chacune essentiellement d'un polymère. Ces deux états de phase sont gouvernés par les principes de la thermodynamique selon laquelle, un système monophasique et homogène est formé quand l'énergie libre du mélange ΔG_m est négative:

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

ΔH_m : Enthalpie du mélange

T : Température absolue

ΔS_m : Entropie du mélange

ΔG_m doit également satisfaire une deuxième condition qui assure la miscibilité et prévient la séparation de phase:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{éq. 2})$$

Φ_i étant la fraction volumique d'un composant i dans le mélange et T et P sont respectivement la température et la pression.

Quand deux polymères de hauts poids moléculaires sont mélangés, le gain en entropie ΔS_m est négligeable et de ce fait l'énergie libre du mélange ne peut être négative que si l'enthalpie ΔH_m du mélange est négative. En d'autres termes, l'opération de malaxage doit être exothermique ce qui exige des interactions spécifiques entre les composants du mélange. Ces interactions peuvent varier des forces ioniques très fortes aux faibles interactions telles que les liaisons hydrogène, et les interactions du type ion- dipôle, dipôle- dipôle ou encore donneur-accepteur. Tous ces effets contribuent à l'obtention d'une énergie libre de mélange négative et la miscibilité du système [7, 8].

Une autre caractéristique du diagramme de phases des mélanges de polymères est que pour la plupart des systèmes homogènes, une augmentation de la température entraîne souvent une séparation de phase. Chaque paire de polymères est caractérisée par un paramètre d'interaction qui exhibe cette dépendance de la température et qui indique qu'une miscibilité obtenue à faible température peut être perdue à hautes températures. Ceci se produit à une température caractéristique appelée température de solution critique inférieure (Lower Critical Solution Temperature) (**LCST**). La température de solution critique supérieure (Upper Critical Solution Temperature) (**UCST**) existe souvent dans le cas des systèmes contenant des solutions, mais elle est moins fréquente dans le cas des mélanges de polymères [9].

I-3. Intérêts de la compatibilisation des mélanges de polymères

Du point de vue commercial, les propriétés des articles fabriqués doivent être stables et reproductibles. Or, le changement de morphologie avec les conditions de mise en œuvre et la séparation de phase avec le vieillissement sont deux caractéristiques des systèmes hétérogènes qui peuvent détériorer la position privilégiée des mélanges de polymères sur le marché. Pour

être en sécurité de cette situation fort désagréable, le fabriquant doit trouver des systèmes de polymères qui peuvent tolérer les changements des conditions de mise en œuvre, de transport et de stockage, donc, des matériaux qui se comportent comme des homopolymères.

La première solution consiste à chercher des systèmes miscibles avec des propriétés supérieures du point de vue mise en œuvre et performance. Mais pratiquement, les systèmes hétérophasiques sont de loin les plus avantageux, la phase dispersée améliore souvent la résistance à l'impact et confère toujours un effet renforçant. De ce fait, il devient plus bénéfique de produire des systèmes hétérophasiques aussi stables et reproductibles que les homopolymères. Pour cela, la voie la plus sûre est de stabiliser ces phases par la compatibilisation qui peut être achevée par nombreuses procédures ayant montré leur efficacité dans l'obtention des alliages de polymères. La stabilisation des systèmes hétérogènes se fait essentiellement par l'effort de pallier aux problèmes liés à l'interface où réside essentiellement la limite vulnérable des matériaux hétérophasiques [7].

I-4. Notions d'interphase et de phénomènes interfaciaux dans les mélanges de polymères

Par définition, un système multiphasique présente deux ou plusieurs phases. Le cas le plus fréquemment traité est celui d'un système composé de deux phases dont l'une est la phase continue ou matrice dans laquelle l'autre phase est dispersée. Qu'il s'agisse d'un matériau composite à renfort minéral ou d'un mélange de polymères, il apparaît toujours entre les différentes phases des interfaces, et du fait qu'un matériau a des propriétés qui reflètent forcément celles de ses constituants et entre autres celles de l'interface, il apparaît également que pour mieux comprendre et appréhender les propriétés finales d'un système multiphasique, il est primordial de considérer également la région interfaciale.

Aussi, il est important d'admettre que la zone interfaciale peut être étendue à l'épaisseur de la couche superficielle où les propriétés sont différentes des propriétés massiques des constituants au sein de chacune des phases. Il se trouve ainsi qu'au voisinage des interfaces, une zone de structure particulière différente des deux milieux en contact, mais toutefois dépendante de ceux-ci, se forme avec une épaisseur Δl pouvant aller de quelques nanomètres

à quelques centaines de nanomètres. Cette zone assure la continuité des phases et conditionne toute sorte de transfert entre les phases continue et dispersée. Elle est définie par le terme interphase.

L'interphase peut être considérée comme une troisième phase avec ses propres caractéristiques et une région d'interdiffusion des deux types de macromolécules. Sa stabilisation résulte en la reproductibilité des performances et en de meilleures mise en œuvre et recyclabilité des matériaux. En général, la mobilité des segments dans l'interphase est lente et son épaisseur dépend des interactions thermodynamiques, de la taille des segments macromoléculaires, de la composition et des conditions de phase. En conséquence, l'interphase n'est pas une couche homogène, mais une entité complexe avec des micros et des macros hétérogénéités.

Pour toutes ces raisons, on peut conclure que dans la technologie des polymères, le concept interface/interphase est le point d'intérêt et son étude constitue la clé des problèmes soumis par les systèmes hétérophasiques. Ainsi, discuter des performances d'un produit revient toujours à la discussion de la dispersion, de la morphologie et de l'adhésion entre ses différentes phases et qui sont toutes reliées aux propriétés de la région interfaciale [7]. Il a été confirmé que l'épaisseur Δl de l'interphase varie de 2 à 60 nm. La première valeur est caractéristique des paires de polymères immiscibles et antagonistes alors que la deuxième est valable pour les alliages de polymères compatibilisés par la voie réactive. Pour ces systèmes, il a été prouvé que Δl augmente avec le temps de recuit jusqu'à une valeur constante. Cette valeur dépend fortement du système, de la température et de la concentration des sites réactifs. Cette valeur d'équilibre varie de 10 à 50 nm alors que par l'addition d'un copolymère à bloc, l'épaisseur de l'interphase n'atteint que 6 à 8 nm [5].

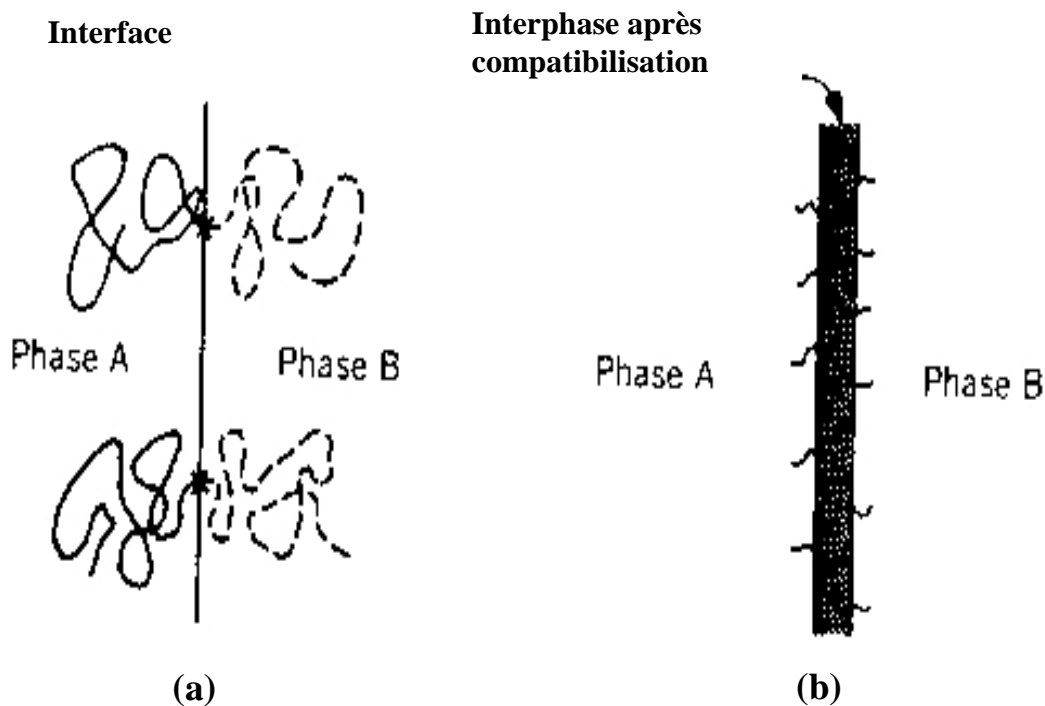


Figure I-1: (a) Configuration idéale d'un copolymère à bloc à l'interface entre deux phases de polymères A et B. (b) promotion d'une interphase entre les phases A et B en présence d'un compatibilisant [8].

L'interphase est caractérisée par deux paramètres importants, notamment le coefficient de tension interfaciale et le domaine d'adhésion. Le coefficient de tension interfaciale dépend fortement de la structure des polymères composant le mélange et il est inversement proportionnel à la valeur de l'épaisseur Δl de l'interphase. Aussi, l'adhésion est fonction de la dimension et de la déformabilité de l'interphase [7]. Les cas typiques que l'on peut généralement rencontrer lors de la réalisation d'un mélange quelconque, sont une haute tension interfaciale ou une très faible adhésion entre les deux phases. La tension interfaciale contribue à la difficulté inhérente à l'obtention du degré de dispersion désiré et donc à avoir des mélanges instables qui peuvent aboutir ultérieurement à des séparations grossières ou à des processus de stratifications. Par ailleurs, une faible adhésion conduit à des comportements mécaniques très fragiles comme elle peut rendre impossible certaines morphologies hautement structurées [6].

Il s'avère ainsi impératif de devoir considérer l'interphase comme le paramètre clé et de procéder toujours à sa modification d'un point de vue épaisseur et structure lorsque les constituants d'un mélange sont thermodynamiquement immiscibles et c'est ainsi qu'on aboutit à la notion de compatibilisation d'un système multiphasique. L'opération de compatibilisation permet de contrôler l'état de séparation de phase d'un mélange afin de répondre au mieux au problème de tension interfaciale élevée qui se manifeste par la difficulté de réaliser le mélange en masse et conduit aussi directement à une mauvaise adhésion interfaciale. Ainsi, en remplaçant les interfaces nettes par des domaines interfaciaux aux frontières floues, dont les propriétés constituent une continuation relativement à celles des phases du système, la compatibilisation favorise l'obtention d'une synergie entre les caractéristiques des différents constituants [5].

Par ailleurs, l'existence des interactions physiques ou chimiques le long de ce domaine contrôle toutes les performances des mélanges de polymères et des matériaux composites. De fortes interactions confèrent une bonne adhésion et un transfert de contraintes très efficace de la phase continue à la phase dispersée ou de la matrice à la charge. Mais, en l'absence de ces interactions ou encore dans le cas où celles-ci sont insuffisantes, le recours à la compatibilisation s'impose [10].

I-5. Compatibilisation des mélanges de polymères

La compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles est de loin la méthode la plus appropriée pour la conversion d'un système hétérophasique en un alliage hautement performant, caractérisé par des propriétés stables et reproductibles. Aussi, puisque les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses constituants et de leurs concentrations mais, aussi de la morphologie, il est également exigé dans toute opération de compatibilisation que celle-ci soit stable et inchangée par les conditions ultérieures de transformation [5].

I-5-1. Objectifs de la compatibilisation

Les fonctions essentielles que doit remplir une compatibilisation sont généralement les suivantes:

- La réduction de la tension interfaciale qui constitue le principal obstacle à l'obtention d'un degré de dispersion idéal et conduit à des systèmes instables. La compatibilisation a donc pour rôle d'engendrer une dispersion fine de la phase dispersée dans la matrice polymérique,
- Garantir que la morphologie générée ne soit pas détruite durant les procédés ultérieurs de transformation,
- Augmenter l'adhésion entre les différentes phases pour un transfert de contraintes très efficace entre elles. Ceci permet de prévenir la rupture catastrophique des défauts initiés au niveau de l'interface [5, 9, 11].

Ainsi, l'affinement et la stabilisation de la morphologie et l'augmentation de l'adhésion interfaciale permettent souvent la promotion d'un mélange sans intérêt industriel à un matériau pour lequel les propriétés bénéfiques des deux constituants sont mises à profit et les insuffisances sont efficacement camouflées.

Les stratégies de compatibilisation des mélanges de polymères sont différentes et leur choix est intimement lié à la structure des matériaux mélangés et à l'existence de l'équipement adéquat pour la réalisation du mélange désiré. De façon globale, la compatibilisation d'un système de polymères peut être achevée par deux voies essentielles:

- La compatibilisation **non réactive**,
- La compatibilisation **réactive**.

I-5-2. Principes de la compatibilisation d'un mélange de polymères

Les agents compatibilisants sont des espèces macromoléculaires qui exhibent des activités interfaciales dans les systèmes hétérophasiques. Ces agents ont généralement la structure de copolymères à bloc. Un des blocs constitutifs étant miscible avec l'un des constituants du mélange alors que le second bloc est miscible avec l'autre composant. Cette structure peut être synthétisée dans un procédé indépendant puis incorporée au mélange de polymères, mais peut également être générée in situ durant le processus de malaxage dans la compatibilisation réactive, qui exige cependant la réactivité mutuelle des composants du mélange.

Le rôle des compatibilisants dans le mélange est en premier lieu de diminuer la tension interfaciale. Quand celle-ci devient suffisamment faible et largement dépassée par la tension de déformation produite par le malaxage, l'étirage des gouttelettes du polymère constituant la phase dispersée va se produire d'une manière très intense et contribue ainsi à sa fragmentation en des gouttelettes encore plus fines jusqu'à atteindre un diamètre limite au bout duquel il ne se produit plus de division. Cette dimension est fortement dépendante des conditions expérimentales telles que la viscosité des composants, les propriétés interfaciales, la composition du mélange et les conditions opératoires [9].

De plus, la présence des molécules de l'agent compatibilisant à la surface des petites particules ainsi générées, permet de prévenir le processus de coalescence durant les procédés ultérieurs de transformation. En effet, en se concentrant à l'interface comme des émulsifiants, les compatibilisants ne permettent plus le contact entre les inclusions de la phase dispersée, ce qui élimine efficacement la floculation et prévient la coalescence. Il apparaît ainsi que les compatibilisants génèrent au début une dispersion fine d'un polymère dans un autre et contribuent à la stabilisation de cette morphologie par la suite en constituant une barrière contre la coalescence [11].

I-6. Procédés de compatibilisation des mélanges de polymères

I-6-1. Compatibilisation non réactive

D'un point de vue historique, la méthode la plus classique pour la compatibilisation d'un mélange de polymères est l'incorporation d'un troisième composant au système immiscible. Ce composant, sous forme d'un copolymère greffé ou à bloc, doit comporter des segments capables d'entretenir des interactions avec les chaînes des polymères du mélange telles que les liaisons hydrogène ou encore les interactions du type dipôle- dipôle, ion- dipôle ou couple acide- base de Lewis.

La **figure I-2** montre que le compatibilisant doit migrer vers l'interface afin d'élargir l'épaisseur Δl de l'interphase, altérer la structure moléculaire à ce niveau et enfin réduire la tension interfaciale [5].

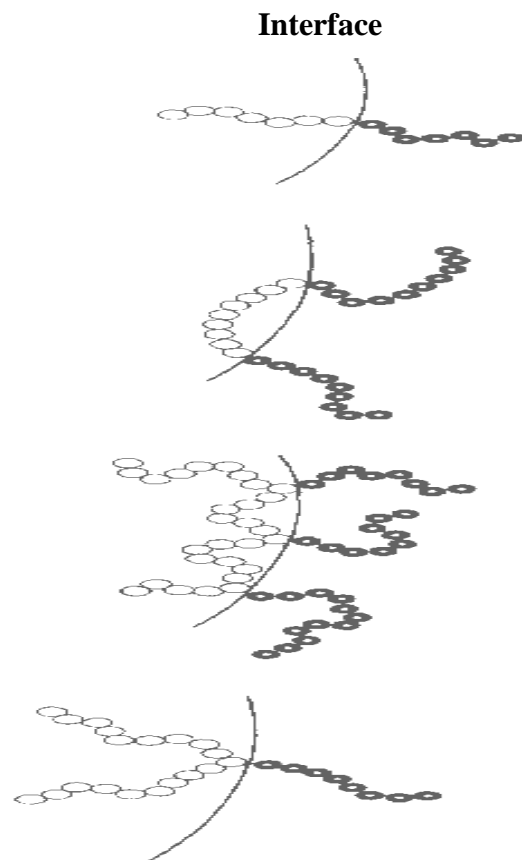


Figure I-2: Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène [9].

Ce copolymère doit être synthétisé de façon à:

- Maximiser la miscibilité de ses segments avec les constituants du mélange,
- Minimiser son poids moléculaire de façon à avoir une valeur juste suffisante pour permettre de créer des interactions,
- Incorporer une quantité suffisante pour compatibiliser le système et réduire au maximum la possibilité de formation de micelles.

En effet, ce type de compatibilisation est susceptible de changer les propriétés interfaciales et rhéologiques mais, peut présenter un inconvénient majeur à savoir: la formation de

micelles. La génération de micelles de l'agent compatibilisant dans le mélange réduit son efficacité comme modificateur interfaciale et augmente la viscosité du système, rendant ainsi difficile sa transformation. Le taux de compatibilisant exigé pour la saturation de l'interface est fonction d'un nombre important de variables telles que le temps et l'équipement de malaxage, l'affinité de l'agent compatibilisant pour la phase dispersée, la dimension de ses particules et leur orientation dans l'interface et enfin sa capacité à pouvoir stabiliser la phase dispersée contre la floculation et la coalescence. Il en ressort donc que lors de la synthèse d'un copolymère, les trois conditions citées ci-dessus doivent être rigoureusement prises en ligne de considération [5].

L'efficacité d'un compatibilisant est aussi très liée à son architecture et à son orientation dans l'interface. D'un point de vue conformationnel, le copolymère à bloc est plus efficace que le copolymère greffé mais, si ce dernier ne comporte qu'une seule branche, il peut être supérieur à celui qui en possède plusieurs du fait que ces branches peuvent limiter et restreindre les opportunités de la chaîne principale à pouvoir pénétrer dans sa phase homopolymère. Pour cette même raison, le copolymère di-blocs est plus efficace qu'un copolymère tri-blocs [9,12].

Aussi, la longueur relative des blocs constitutifs d'un copolymère a une importance fondamentale dans l'émulsification d'un mélange de polymère. En effet, le poids moléculaire d'un copolymère à blocs doit être supérieur au poids moléculaire de l'homopolymère correspondant et ce afin d'augmenter la répulsion entre les blocs, favoriser leur pénétration dans leurs phases respectives et éviter la formation de micelles. Lorsque les blocs du compatibilisant sont assez courts, ils ne peuvent s'introduire dans les différentes phases du mélange et forment préférentiellement des micelles à l'interface ou dans l'une des phases du système [12]. Toutefois, des copolymères à hauts poids moléculaires ne sont pas non plus recommandés, du fait qu'ils peuvent être responsables d'une augmentation excessive de la viscosité et d'un faible taux de diffusion [9]. Donc, on peut dire que les compatibilisants doivent être synthétisés de façon à ce que leurs segments de chaînes soient suffisamment longs afin qu'ils puissent établir des forces cohésives également suffisantes pour s'introduire profondément dans leurs phases homopolymères, sans qu'il n'y ait ni formation de micelles ni augmentation de la viscosité [6].

D'autre part, l'immiscibilité du système binaire **A/B** peut également être surmontée par l'emploi d'un compatibilisant à bloc du type **A-C** à condition que **C** soit miscible avec **B** ou par un copolymère di- blocs du type **C-D** où **C** et **D** sont respectivement miscibles avec **A** et **B**. Ce type de compatibilisation est dit à action enthalpique alors que pour le cas où le copolymère est du type **A-B**, il est dit entropique [9, 11].

Il apparaît ainsi que la synthèse des agents compatibilisants est pratiquement exigeante et très onéreuse, car il est indispensable d'augmenter leur efficacité en développant leurs caractéristiques, notamment le poids moléculaire, la structure et la conformation de façon à ce qu'une faible concentration seulement soit suffisante pour saturer l'interface et éviter la formation de micelles, considérées comme un excès et une perte sur un composant difficilement obtenu.

I-6-2. Compatibilisation réactive

Il apparaît évident que les compatibilisants ne peuvent pas être aussi utilisés que le suggèrent leur utilité et leur importance car il faut avoir des composants dits "cousus sur mesure" dont la fabrication est particulièrement exigeante et le coût excessivement cher. Pour cela, la recherche s'est orientée vers une autre alternative plus attractive qui consiste en la compatibilisation d'un mélange immiscible par l'intermédiaire de réactions chimiques interfaciales. Des points de vues économique et performance, la technique est plus intéressante et attrayante que celle qui exige l'addition d'un copolymère de structure très précise. La compatibilisation réactive consiste en la promotion de réactions chimiques spécifiques entre les constituants d'un mélange et ce durant la transformation au cours de laquelle, l'agent interfacial est produit in situ à partir des segments des deux polymères. La compatibilisation réactive constitue ainsi une intégration de la chimie fine des polymères et des principes de la transformation de ces matériaux. Les conditions du mélange réactif exigent que:

- Le malaxage soit suffisamment dispersif et distributif afin d'assurer le renouvellement continu de l'interface,
- Les fonctions réactives soient présentes afin de réagir le long de l'interphase,

- Le taux d'avancement de la réaction soit satisfaisant pour produire la quantité suffisante de copolymère pendant la durée de la transformation du mélange qui est relativement courte

La compatibilisation réactive conduit à la formation de copolymères greffé ou à bloc. Les réactions chimiques produisent des liaisons covalentes et moins fréquemment des liaisons ioniques. Cette technologie très puissante permet non seulement de développer de nouveaux mélanges mais, aussi de gérer des mélanges déjà connus avec de nouvelles gammes de propriétés et ce par des méthodes différentes [5].

I-7. Procédés de la compatibilisation réactive

I-7-1. Addition de polymères réactifs

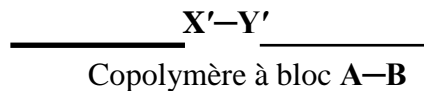
L'addition d'un polymère miscible avec l'un des composants du système et réactif avec les groupes fonctionnels portés par le second composant résulte en la formation in situ d'un copolymère greffé ou à bloc. Cette technique a certains avantages par rapport à la compatibilisation par l'ajout de copolymère. Souvent, les polymères réactifs peuvent être générés par une copolymérisation par les radicaux libres ou par le greffage d'un polymère à l'état fondu par des groupements réactifs. De plus, ces polymères réactifs peuvent générer des copolymères greffés ou à bloc dans les sites où leur présence est nécessaire c'est à dire à l'interface du mélange immiscible ce qui permet de diminuer la probabilité de formation de micelles. Enfin, la viscosité des mélanges réactifs est nettement inférieure à celles des systèmes où le copolymère à bloc ou greffé est ajouté comme troisième composant. Cependant, pour que ce type de compatibilisation soit achevé avec succès, il faut que les groupes fonctionnels des composants aient des réactivités équivalentes afin de réagir le long de l'interface durant le temps relativement court du malaxage. Aussi, les liaisons covalentes générées doivent être suffisamment stables afin de résister à tous les processus ultérieurs de transformation. La **figure I-3** illustre les exemples de réactivités et des copolymères greffés ou à bloc susceptibles d'être utilisés.

Additif réactif pour la phase A

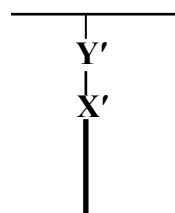
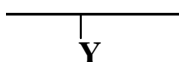
Polymère réactif de la phase B

Copolymère généré in situ

Alternative I

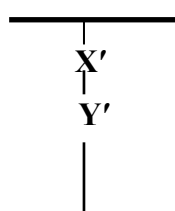
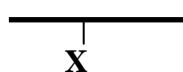


Alternative II



Copolymère greffé B — A

Alternative III



Copolymère greffé A — B

Alternative IV

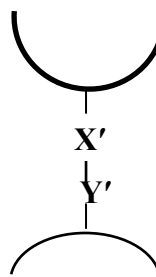
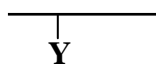
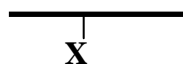


Figure I-3: Types de copolymères formés lors de l'extrusion réactive des polymères fonctionnels [9].

Si, on suppose deux polymères A et B qui ne sont pas réactifs l'un envers l'autre, le polymère réactif qui peut être ajouté est soit un polymère A fonctionnalisé par un groupe X ou un polymère C fonctionnalisé par le groupement X mais à condition que A et C soient miscibles. Le polymère B est supposé avoir des groupements réactifs à l'extrémité ou greffés sur la chaîne principale. Les alternatives de compatibilisation du système A/B et qui sont schématisées dans la **figure I-3**, peuvent être réalisées soit par l'addition de polymères comportant des groupements réactifs à l'extrémité générant ainsi un copolymère à bloc (alternative **I**), ou un copolymère greffé (alternative **II**) ou encore des polymères portant des groupements réactifs pendants pour donner des copolymères greffés (alternative **III**) ou des copolymères branchés (alternative **IV**) [9].

I-7-2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires

Une autre stratégie pour la compatibilisation d'un système de polymères, complètement différente des méthodes précédentes, suggère l'addition d'un ou de plusieurs composés à bas poids moléculaires. Le copolymère branché, à bloc ou greffé est formé durant le malaxage réactif. Dans ce cas, plusieurs procédures peuvent être distinguées et ce suivant le produit ajouté.

En effet, la **figure I-4** montre que par l'activation des polyoléfines inertes grâce à un peroxyde, il y a la formation d'un copolymère branché (alternative **I**). Un copolymère à bloc peut résulter aussi de l'utilisation d'un composé bifonctionnel Z (alternative **II**). Un mélange de peroxyde et de composés bifonctionnels peut aussi être incorporé et aboutir à la formation de copolymère greffé ou branché (alternative **III**) [9]. L'ajout d'un peroxyde à un système incompatible permet par un malaxage intensifié et par la génération de radicaux libres, d'aboutir à la formation in situ d'un compatibilisant. Cette méthode, souvent utilisée dans la compatibilisation des polyoléfines, paraît simple mais le manque de sélectivité des produits et l'occurrence d'une compétition entre la compatibilisation in situ, la dégradation et la réticulation rendent difficile le contrôle de ce type de procédé [7].

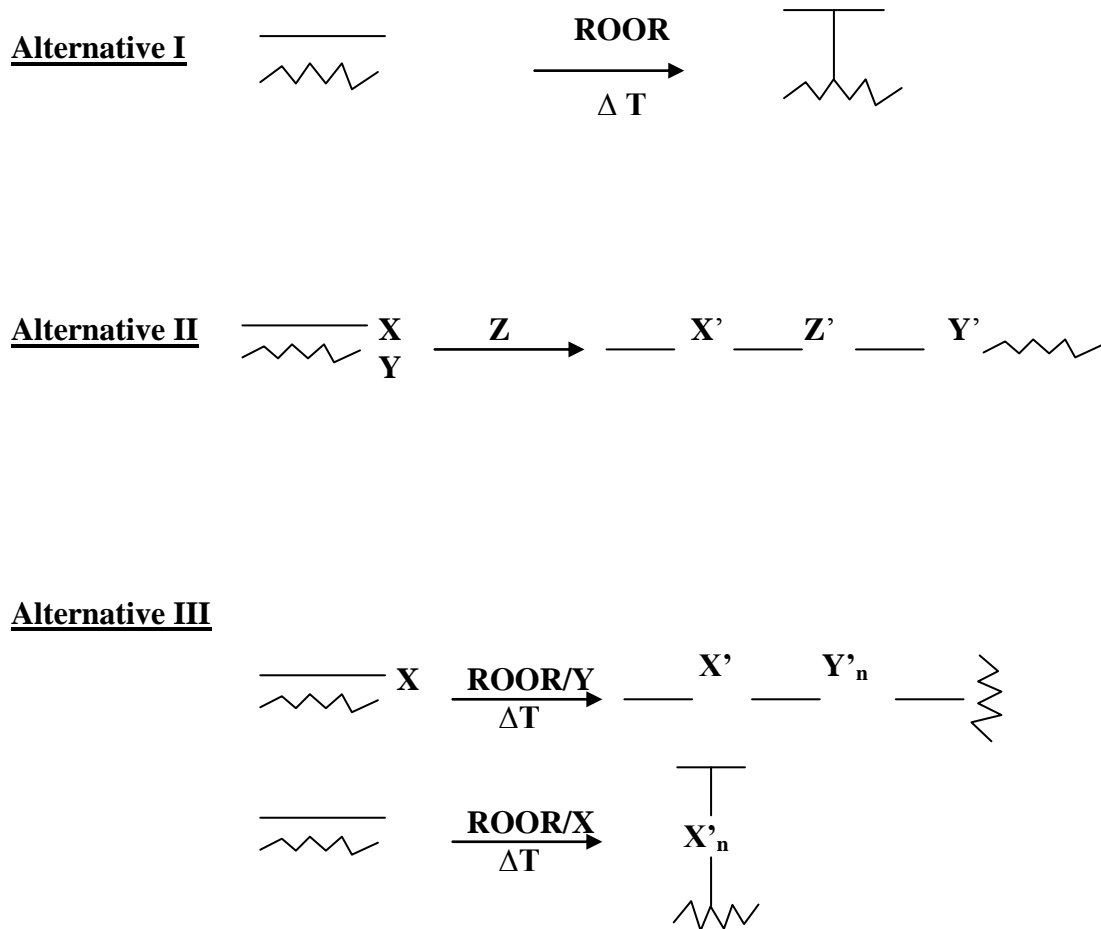


Figure I-4: Formation de copolymères par l'emploi de peroxydes et de composés bifonctionnels [9].

Par ailleurs, les composés chimiques bifonctionnels permettent de former des ponts entre les chaînes des polymères résultant aussi en la formation d'un copolymère à bloc. Ces composés peuvent avoir des fonctions identiques ou différentes. Les composés bifonctionnels peuvent être avantageusement combinés avec des peroxydes qui sont utilisés pour activer un polymère et au moins une des fonctions de ces composés qui vont ensuite servir comme liant entre les chaînes de polymères pour former des copolymères branchés ou greffés.

De plus, la compatibilisation peut également être achevée par l'addition d'ionomères, qui sont des polymères porteurs un nombre relativement faible de groupes ioniques par

macromolécule. Ainsi, des groupements acides carboxyliques ou sulfoniques sont introduits dans les chaînes de polymères par copolymérisation ou par modification chimique [9].

I-7-3. Introduction des interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont introduites dans le mélange par la modification chimique de ces constituants par des groupements fonctionnels adéquats. Aucun polymère ou espèce de bas poids moléculaire n'est ajoutée. L'intérêt des interactions spécifiques sur la compatibilité réside dans le fait que par leur présence, ces interactions sont susceptibles de changer l'enthalpie du mélange entraînant ainsi la diminution de la tension interfaciale et l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase, même dans le cas de combinaisons de polymères avec une différence de polarité importante [9]. En effet, quand l'énergie d'interaction est très élevée et non localisée, la tension interfaciale diminue à un point où la miscibilité peut être observée, ce qui est bien illustrée par le critère de l'énergie libre du mélange qui prédit la miscibilité lorsque $\Delta G_m < 0$. Pour cela, l'existence de ces interactions qu'elles soient électroniques ou des liaisons hydrogène, constitue la force motrice pour l'obtention de la miscibilité. Ces interactions potentielles varient des interactions ioniques très fortes aux interactions dispersives assez faibles et agissent par un mécanisme complètement différent de celui des copolymères ajoutés comme troisième composant ou formés in situ [9,12]. L'énergie d'interaction entre les unités des deux polymères augmente selon l'ordre suivant:

Interaction: **Van Der Waals < Dipôle- Dipôle < Donneur- Accepteur d'électron = Liaison Hydrogène \approx Interaction Ion- Dipôle < Interaction Ion- Ion** [9].

I-7-4. Addition d'agents de réticulation et de vulcanisation

La vulcanisation dynamique est généralement appliquée pour la compatibilisation des mélanges contenant un caoutchouc comme constituant principal combiné à un thermoplastique. Quand l'agent de réticulation est ajouté, la viscosité de la phase caoutchoutique augmente et il se produit alors une inversion de phase. Les couches fines du thermoplastique se trouvant entre les particules du caoutchouc réticulé sont élastiques et agissent comme une colle entre les domaines caoutchouteux.

La compatibilisation peut également être réalisée par la création de liaisons covalentes entre les composants d'un mélange par réticulation afin d'aboutir à un réseau interpénétré (**IPN**). Mais, du fait que la plupart des polymères sont difficiles ou impossibles à réticuler par les méthodes conventionnelles (peroxydes ou radiations), une méthode prometteuse permettant la formation des réseaux **IPN** consiste en la polymérisation du monomère en présence du second composant du mélange [9, 12].

I-7-5. Compatibilisation mécano- chimique

Durant le malaxage à l'état fondu dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse et sous de grandes forces de cisaillement, la dégradation mécano-chimique peut se produire par des scissions de chaînes résultant en la formation de chaînes de polymères avec des radicaux en leurs extrémités. De plus, des macro-radicaux peuvent se former sous l'effet des hautes températures en présence ou non de l'oxygène ce qui se traduit par la dégradation thermique ou encore thermo-oxydative. Ces radicaux formés peuvent se recombinaisonner ou s'ajouter aux insaturations si elles sont présentes.

La dégradation mécanique peut être avantageuse pour certaines combinaisons de polymères dans la mesure où elle peut aboutir à la compatibilisation sans l'ajout de compatibilisant ou de composés chimiques. Les macro-radicaux des polymères immiscibles peuvent se recombinaisonner de façon à créer des copolymères à bloc ou greffés à l'interface. De cette manière, on peut assimiler cette compatibilisation à celle où on utilise les peroxydes [9].

I-7-6. Addition d'un troisième polymère partiellement miscible avec les composants d'un mélange

Elle concerne le cas où un polymère C est partiellement miscible avec les deux phases d'un mélange binaire A/B. C constitue un solvant commun pour A et B et permet de ce fait de promouvoir la miscibilité partielle ou totale des polymères initialement immiscibles. Cette stratégie est un moyen convenable pour produire une variété de mélanges potentiels. Cependant, le système ternaire monophasique formé présente des propriétés qui dépendent fortement de la composition. La connaissance de son diagramme de phase est de ce fait plus qu'indispensable afin de pouvoir situer où va se produire la séparation de phase ou bien pour quelle composition un matériau monophasique peut être obtenu. Aussi, le choix des polymères A, B et C exige que les paramètres d'interactions des paires binaires A/C et B/C

soient négatifs et positif pour le système A/B afin de situer la courbe limite entre les systèmes mono et multiphasique dans le diagramme de phase [9].

I-7-7. Compatibilisation par les réactions d'inter échange

Ce type de compatibilisation est utilisé pour les systèmes de polycondensats tels que le polycarbonate, les polyesters et les polyamides. Il repose sur l'occurrence des réactions spécifiques entre les différents groupements fonctionnels constituant ces polymères tels que les groupements amine, amide, ester, carbonate, uréthane, ...etc [13]. La **figure I-5** montre que les réactions d'échange entre deux ou plusieurs polymères englobent un certain nombre de réactions susceptibles de se produire selon que le système consiste en deux polyesters, un polyester et un polyamide ou en deux polyamides. On peut donc observer des réactions d'échange par acidolyse, par alcoololyse, par transestérification, par transamidation, par aminolyse ou encore par un échange ester-amide [14].

La **transestérification** est un terme général que l'on emploie souvent pour désigner l'ensemble des réactions que l'on peut rencontrer lorsqu'on mélange dans des conditions très rigoureuses deux polyesters. Ce terme englobe aussi l'acidolyse et l'alcoololyse. Mais la réaction d'échange ester-ester, qui est la transestérification prédomine dans ce type de système, ce qui rend l'utilisation de ce terme plus courante [15].

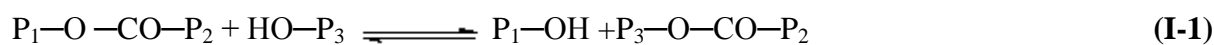
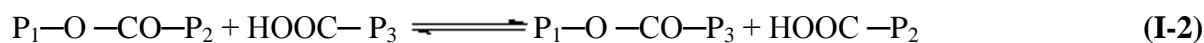
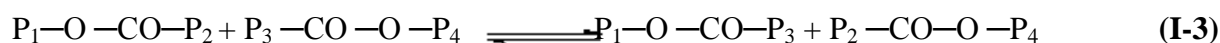
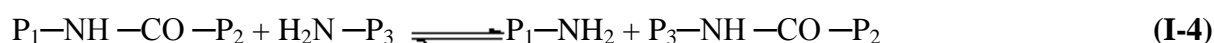
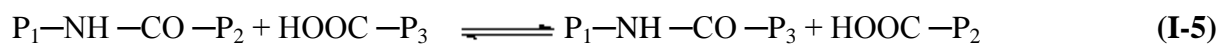
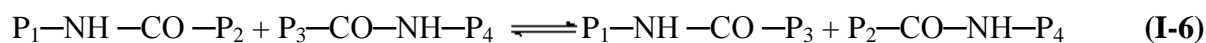
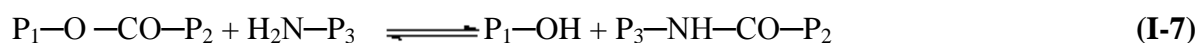
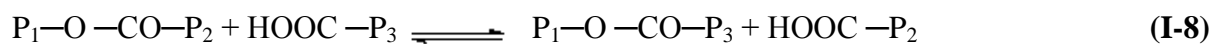
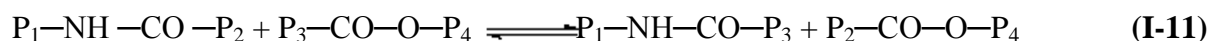
Polyester + Polyester:**- Alcoolyse:****- Acidolyse :****- Transestérification:****Polyamide + Polyamide:****- Aminolyse:****- Acidolyse:****- Transamidation:****Polyester + Polyamide:****- Aminolyse:****- Acidolyse:****- Alcoolyse:****- Acidolyse:****- Interéchange ester-amide:**

Figure I-5: Schémas réactionnels possibles dans quelques systèmes de polymères de polycondensation [9].

I-8. Conclusion

Avec l'intensification de l'emploi des mélanges de polymères dans des applications où l'emploi d'un homopolymère ne permet pas d'assurer l'ensemble des propriétés requises, il devient de plus en plus crucial d'accentuer encore les recherches sur les moyens de pallier au problème d'immiscibilité qui constitue la limitation majeure à nombreuses applications de ces matériaux. Les techniques de compatibilisation sont diverses et elles ciblent toutes un objectif commun. Cependant, la convenance d'une méthode à un développement industriel spécifique est fonction de nombreux facteurs tels que le prix, la performance finale, la recyclabilité et enfin la possibilité de biodégradabilité du mélange.

La compatibilisation non réactive exige des matériaux conçus selon des spécifications très rigoureuses qui rendent leurs synthèses excessivement coûteuses. Or, La compatibilisation réactive est plus attractive et rejoint mieux les exigences industrielles des points de vue prix et équipement. Toutefois, le contrôle de la cinétique du système réactif doit être soumis à des conditions très sévères afin d'assurer une meilleure sélectivité chimique et de prévenir les réactions de dégradation qui peuvent produire des effets indésirables sur les propriétés finales du mélange.

Pour cela, La science et la technologie des mélanges de polymères et leur compatibilisation continueront, sans aucun doute, à se développer dans le futur. Les efforts se poursuivront pour affiner davantage plus les procédés de compatibilisation en vue d'améliorer sans cesse les propriétés désirées de ces matériaux.

Chapitre deux

Mécanismes et produits des réactions de transestérification dans les systèmes de polymères de polycondensation

Mécanismes et produits des réactions de transestérification dans les systèmes de polymères de polycondensation

II-1. Introduction aux réactions d'interéchange

Les polymères issus de la polymérisation par polycondensation comportent dans leurs squelettes des structures ou groupements fonctionnels susceptibles d'interagir entre eux et par conséquent, ils constituent une classe de matériaux dont la compatibilisation peut être effectuée par des réactions spécifiques dépendant du système mis en jeu. En effet, les mélanges de deux polyesters, de deux polyamides ou d'un polyester et d'un polyamide s'orientent souvent vers la compatibilisation par des réactions entre les différents groupements fonctionnels portés par ces polycondensats et ce par l'intermédiaire des réactions de transestérification, de transfert ester-amide ou de transamidation, entreprises par l'intermédiaire de l'extrusion réactive. Cette dernière constitue un outil efficace de la technologie moderne et vise la conception des mélanges de polymères en alliant d'une manière très efficace les gains sur les paramètres temps et matière. Elle permet à la fois de mélanger et de compatibiliser des matériaux hautement visqueux et encore de faciliter une cascade de multiples étapes de mise en œuvre [16]. L'extrusion réactive est donc un procédé qui assimile l'extrudeuse à un réacteur chimique de type continu. Elle permet de réaliser, en l'absence de solvant, des réactions de polymérisation ou de modification chimique de mélanges de polymères incompatibles [17].

Parmi les systèmes de polymères de polycondensation, les systèmes à base de polycarbonate (PC) et de poly(alkylène téréphtalate) (PAT), dont plus particulièrement le polyéthylène téréphtalate (PET), ont été le centre d'intérêt de nombreux travaux de recherche pour des objectifs à la fois académiques et industriels [13-15,18-20]. La compatibilisation de ces systèmes peut être entreprise soit par la voie non réactive ou encore par la voie réactive à travers la promotion des réactions d'échange en présence de catalyseurs adéquats. Or, la situation se trouve souvent compliquée par l'interférence de plusieurs paramètres dont le choix des conditions expérimentales (temps de séjour à l'état fondu, la température, le type et la concentration du catalyseur d'interéchange utilisé), la vulnérabilité des homopolymères à divers types de dégradation et enfin l'occurrence de réactions secondaires dont les effets sur les propriétés finales du système sont irréversibles et souvent notables. Il en ressort donc que l'entreprise d'un tel procédé de compatibilisation doit être appréhendée avec beaucoup de

soin afin de pouvoir prendre en considération la totalité des facteurs qui pourraient intervenir et de ce fait induire des effets additionnels pouvant être imprévisibles et souvent néfastes pour le processus de compatibilisation.

II-2. Intérêts des réactions d'échange dans les systèmes de polymères de polycondensation

Contrairement aux mélanges de polyoléfines, les mélanges de polymères de polycondensation présentent une propriété inhérente et bien caractéristique qui est leur aptitude à réagir entre eux selon le schéma décrit par la **figure II-1**. La présence de groupements fonctionnels rend ces réactions possibles [18].

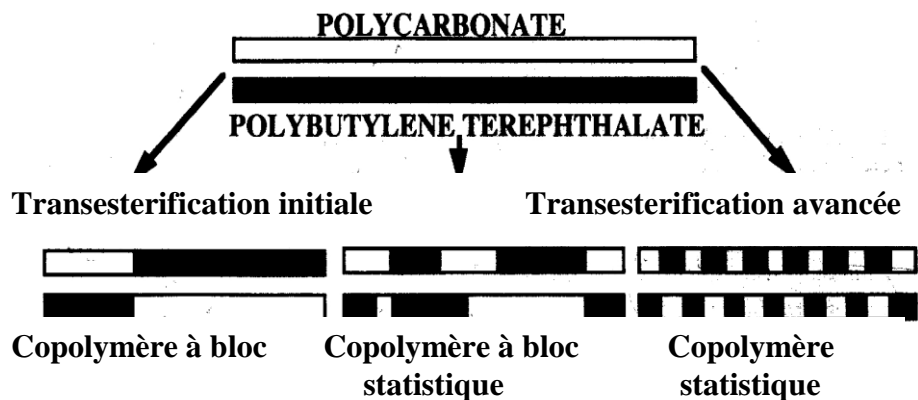


Figure II-1: Représentation schématique des réactions de transestérification [18]

En effet, quand deux ou plusieurs polycondensats sont mélangés à l'état fondu, des réactions d'échange peuvent se produire à des taux qui dépendent étroitement du type des polymères mélangés et des conditions opératoires adoptées. La capacité des polymères de polycondensation à entretenir ce type de réactions est réellement fascinante et peut être mise à profit pour leur compatibilisation et ce, par la synthèse de minces couches de copolymères à l'interface entre les deux polymères. Toutefois, les conditions expérimentales doivent être soigneusement choisies afin de limiter les échanges seulement à l'interface. Un échange excessif qui aboutit à la conversion complète de la totalité de deux homopolymères en

copolymères est souvent indésirable car il entraîne la perte de toutes les propriétés initiales du mélange [9].

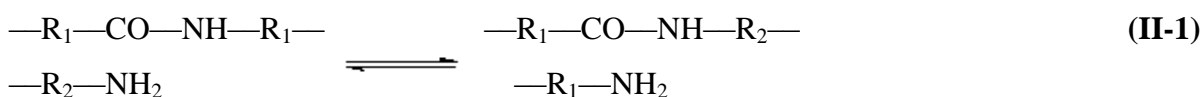
II-3. Descriptions générales des réactions d'échange dans les systèmes de deux polyamides ou d'un polyamide et d'un polyester

Les réactions d'échange dans les polymères de polycondensation dépendent fortement de l'état de phase initial du système et des conditions de malaxage. Le nombre des réactions d'échange est largement limité dans les systèmes immiscibles à cause du volume de réaction relativement petit à l'interface entre les deux phases séparées, contrairement aux systèmes miscibles pour lesquels le nombre des réactions possibles favorisées par la proximité des chaînes des deux polymères est plus élevé [13].

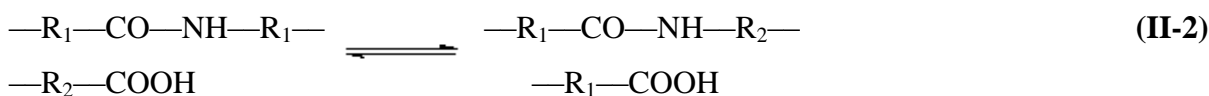
II-3-1. Réactions d'échange dans un mélange polyamide–polyamide

Dans les systèmes de polyamides, les réactions d'échange sont souvent dites transamidation. Les réactions possibles entre les chaînes de polyamides sont les réactions d'acidolyse, d'amidolyse et d'aminolyse. Elles sont schématisées comme suit:

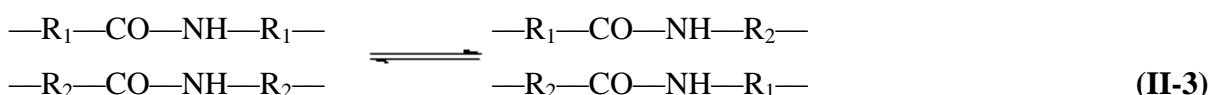
La réaction d'**aminolyse**:



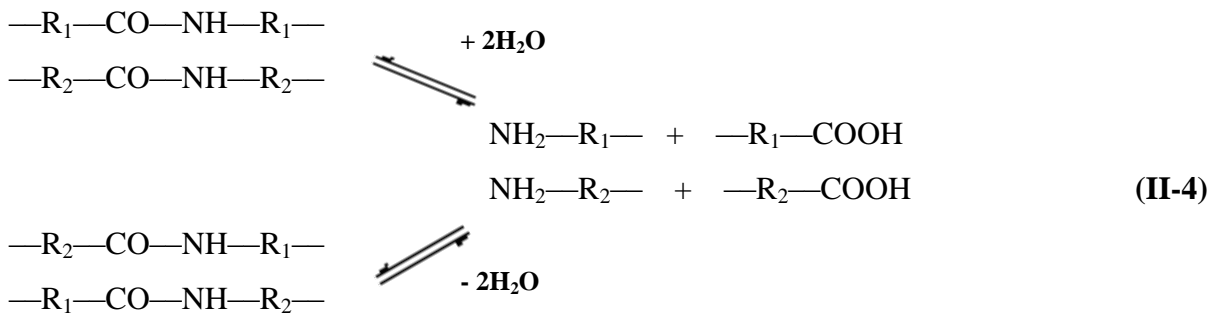
La réaction d'**acidolyse**:



La réaction d'**amidolyse**:



Ces réactions sont favorisées par la présence d'eau et leur taux d'avancement dépend fortement de la concentration des groupes carboxyles.

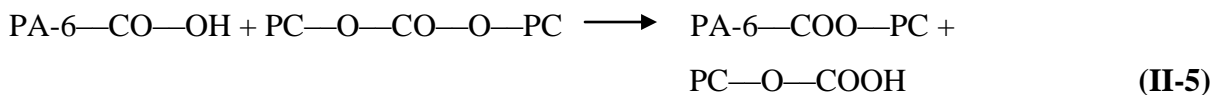


Les réactions de transamidation dans les systèmes de polyamides ont des effets très prononcés sur les structures moléculaires et morphologiques et sur l'ensemble des propriétés des mélanges. En conséquence de ces échanges, le système se transforme progressivement en copolymères à bloc puis statistique, ce qui améliore la compatibilité du mélange immiscible, dont le taux d'échange est étroitement lié à l'intensité du malaxage. Pour les mélanges miscibles, l'évolution de la transamidation n'est pas affectée par l'intensité du malaxage lorsque les polymères ont été mélangés jusqu'au niveau moléculaire. Ainsi, il est possible d'atteindre des taux de transamidation assez élevés en extrudant le mélange à de hautes températures pour de courtes durées ou à de plus faibles températures mais pour des durées de malaxage assez prolongées [13].

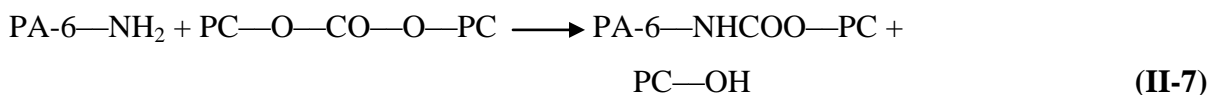
II-3-2. Réactions d'échange dans un mélange polyamide–polyester

Les réactions d'échange possibles dans les systèmes polyester–polyamide sont l'acidolyse, l'aminolyse et l'amidolyse. En prenant l'exemple du système PC/polyamide-6 (PA-6), Les réactions possibles sont les suivantes:

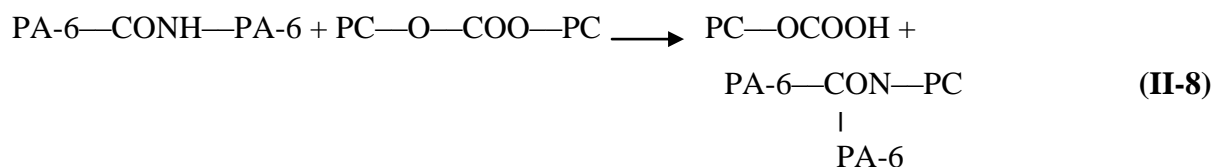
La réaction d'**acidolyse**:



La réaction d'**aminolyse**:



La réaction d'**amidolyse**:



Les échanges par amidolyse sont les moins probables et sont cinétiquement plus lents que ceux se produisant par acidolyse et par aminolyse.

Le système PC/PA-6 est partiellement miscible car il exhibe deux zones de transition vitreuses qui tendent à se rapprocher l'une de l'autre avec le prolongement du malaxage, ce qui suggère l'homogénéisation progressive puis totale du mélange par l'intermédiaire des réactions d'échange entre les deux polymères. Ceci s'accompagne également de la diminution de la température de fusion du PA-6 à cause de la diminution de la longueur des segments des chaînes cristallines [13]. **Utracki** et collaborateurs [21] ont étudié le système PA 6-6/ PET et ont conclu qu'en l'absence des réactions d'échange, ce système montre de très faibles propriétés mécaniques en raison de la mauvaise adhésion entre les deux polymères. Ainsi, dans le but d'aboutir à un produit mécaniquement plus performant, Ils ont provoqué des échanges ester–amide par malaxage interne et par extrusion bi-vis et ce en présence de l'acide para toluène sulfonique, qui a montré une grande efficacité dans la promotion des échanges dans le système PA 6-6/ PET, du fait qu'il a permis d'avoir un taux d'échange de l'ordre de 23 % après un temps de malaxage de l'ordre de 4 minutes à une température de 270°C.

II-4. Schémas des réactions d'échange et génération de copolymères dans les systèmes PC/PAT

Généralement, les réactions d'échange dans les systèmes PC/PAT peuvent se produire selon un processus inter ou intramoléculaire par l'intermédiaire des groupements ester, carbonate, hydroxyle, carboxyle ou encore phénol. Ces réactions ont été schématisées par **Montaudo** et collaborateurs [22], qui ont aussi mis l'accent sur l'ensemble des réactions susceptibles d'induire des modifications structurales au sein de ces systèmes.

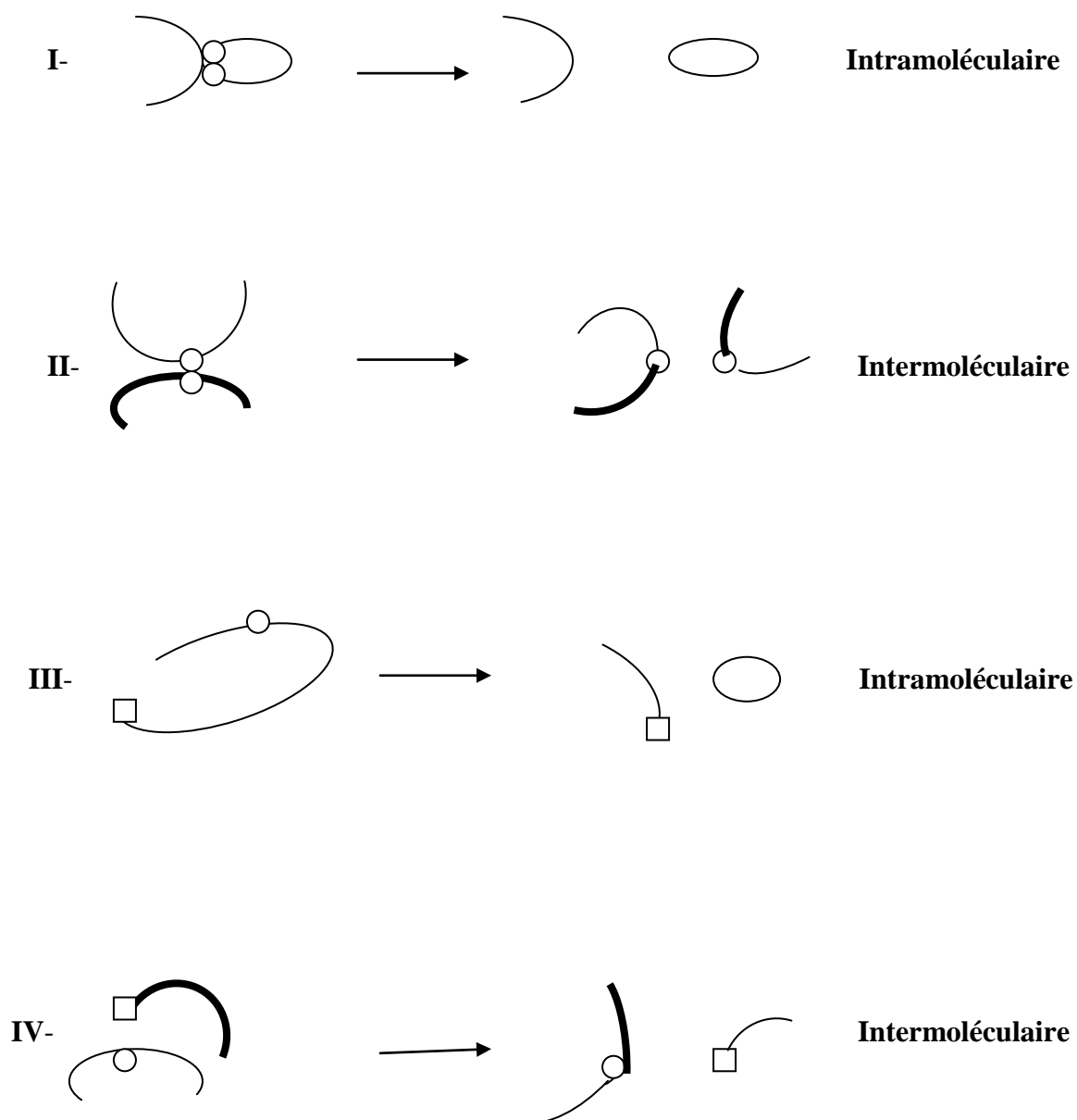
La **figure II-2** montre que selon les alternatives **I** et **II**, l'échange direct est possible entre les groupements fonctionnels internes localisés dans les chaînes de polymères alors que selon

les alternatives **III** et **IV**, Il peut également se produire par l'attaque des groupements fonctionnels se trouvant en bouts de chaînes par les groupements internes.

Le processus d'échange intramoléculaire (interne-interne) se produisant entre les groupements fonctionnels de la même chaîne de l'homopolymère selon le processus décrit par l'alternative **I**, donne naissance à un homopolymère cyclique de bas poids moléculaire et une courte chaîne linéaire d'homopolymère alors que le processus intermoléculaire produit deux chaînes linéaires de copolymères selon l'alternative **II**. Les copolymères ainsi générés peuvent entreprendre à leur tour des réactions d'échange selon les mécanismes **I** ou **II** et quand un taux d'échange suffisant est atteint, le mélange contient une quantité significative de copolymères linéaires et cycliques.

Lorsque l'échange se fait par le processus intramoléculaire externe-interne décrit par l'alternative **III**, un homopolymère cyclique ainsi qu'une courte chaîne homopolymère sont produits.

Le processus d'échange s'effectuant selon le schéma **IV**, ne produit pas deux chaînes de copolymères comme c'est le cas pour le mécanisme **II**, car seules les chaînes de polymères portant à leurs bouts des sites réactifs peuvent réagir sur les groupements internes de l'autre polymère aboutissant ainsi à la formation d'une chaîne de copolymère et une courte chaîne linéaire homopolymère [22].



○ Groupements réactifs internes: (-COO-, -OCOO-)

□ Groupements réactifs en bout de chaînes: (-OH, -COOH)

Figure II-2: Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange [22].

II-5. Caractérisations des copolymères issus des réactions d'échange dans les systèmes de PC/PAT

Une réaction d'échange se produisant entre deux polycondensats (A_1-B_1) et (A_2-B_2) de natures chimiques différentes peut générer un copolymère avec quatre composants. En général, pour le décrire il est nécessaire d'introduire six paramètres. Le copolymère formé peut être représenté selon **Devaux** et collaborateurs [19] par:

$$[(A_1-B_1)_x - (A_2-B_1)_y]_m - [(A_1-B_2)_z - (A_2-B_2)_w]_n$$

Où A_1 , A_2 , B_1 et B_2 sont les unités monomériques de nature chimique différente. En prenant l'exemple des systèmes de polyester PC/PAT, les unités A_1 et A_2 sont respectivement les groupements alkylène et bisphénol-A (BPA) alors que B_1 et B_2 représentent les unités téréphtalate et carbonate. Les quatre paramètres x , y , z et w donnent les longueurs moyennes des différentes séquences alors que m et n définissent les longueurs des blocs de copolymères ayant en commun des unités identiques B_1 ou B_2 respectivement. Par conséquent, la caractérisation complète de la structure du copolycondensat exige la détermination des longueurs relatives des différentes séquences de copolymères, qui peuvent être sous forme de triade $A_i B_j A_k$ ou de diade de la forme A_1-B_2 ou A_2-B_1 .

Devaux et collaborateurs [19] ont établi une analyse statistique et définit un terme appelé le degré de désordre **B** dont les valeurs conditionnent la structure possible du copolymère. Ainsi si:

B < 1: il y a une grande tendance à la formation de séquences homogènes du type A_1-B_1 et A_2-B_2 .

B = 0: il y a formation de copolycondensats avec de longues chaînes ou des mélanges de copolycondensats.

B > 1: il y a une tendance à former des diades du type A_1-B_2 et A_2-B_1 .

Le cas limite où **B = 2**, correspond à la formation de longues séquences (A_1-B_2) (A_1-B_2) (A_1-B_2) (A_1-B_2)...et (A_2-B_1) (A_2-B_1) (A_2-B_1) (A_2-B_1)etc.

Dans l'analyse statistique concernant la formation de triade de la forme $A_i B_j A_k$, le calcul du degré de désordre aboutit aux valeurs qui correspondent aux probabilités suivantes:

$B = 0$: on a un mélange de copolycondensats ou un copolycondensat avec de longues séquences homogènes.

$B = 1$: Il y a une tendance à la formation de copolycondensat avec une distribution statistique de A_1 et A_2 autour de B_j .

$1 < B < 2$: Il y a une tendance de A_1 et A_2 à s'alterner autour de B_j .

II-6. Echange par transestérification dans les systèmes PC/PAT

La **figure I-5** illustre d'une manière très explicite qu'entre les polymères de polycondensation, les réactions d'échange peuvent se produire par plusieurs mécanismes réactionnels. Dans le cas des systèmes PC/PAT, l'échange polymère-polymère peut résulter soit d'un transfert ester-ester ou des réactions d'alcoolyse ou d'acidolyse entre les groupements hydroxyle et carboxyle des deux polymères.

Pour découvrir le mécanisme le plus probable et par lequel opèrent les échanges lors du malaxage à l'état fondu du système PC/ poly(butylène téréphtalate) (PBT) , **Devaux** et collaborateurs [23] ont utilisé des réactions de simulation de l'alcoolyse du PC par une réaction entre le PC et le n-hexadecanol, de l'acidolyse du PC par les groupements $-COOH$ du polyester par la réaction du PC avec l'acide para-tertiobutylbenzoïque, l'alcoolyse du polyester par la réaction du PBT avec le 4-hydroxydiphényl et finalement la réaction d'échange ester-ester par la réaction du PC avec le butylène dibenzoate.

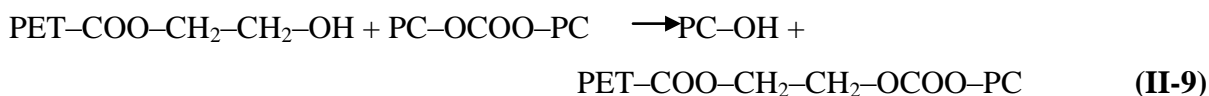
Parmi les réactions proposées, seule la réaction de l'alcoolyse du PBT ne s'est pas produite alors qu'il y a eu les réactions d'alcoolyse et d'acidolyse du PC et les transferts ester- ester. Or, en prenant en considération, qu'il y a eu seulement la formation de copolyesters des types A_2-B_1 (c'est-à-dire bisphenolA-téréphtalate) et A_1-B_2 (c'est-à-dire butylène-carbonate) en quantités équimolaires, il a été alors conclu que dans ce cas, le mécanisme réactionnel le plus probable est celui du transfert **ester-ester**.

II-7. Description des réactions possibles lors du malaxage à l'état fondu du système PC/PET

Les hautes températures nécessaires au malaxage à l'état fondu des systèmes PC/ polyester et qui sont souvent supérieures à 270°C, ainsi que la présence de catalyseurs résiduels ou délibérément ajoutés créent des conditions favorables pour un certain nombre de réactions possibles durant le processus de réalisation des mélanges. Les groupements ester et carbonate dans les chaînes du polyester et du PC respectivement, ainsi que les groupements réactifs terminaux sont principalement responsables des réactions d'échange inter et intramoléculaires. Cependant, sous des conditions de malaxage assez sévères, d'autres réactions peuvent encore prendre place dont essentiellement la dégradation thermique qui peut se produire à des taux significatifs relativement au temps de résidence du système à l'état fondu.

En s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits par **Montaudo** et collaborateurs [23], **Pilati** et collaborateurs [24] ont proposé, que dans le cas du système PC/PET, les réactions d'échange se produisent selon les mêmes processus inter et intramoléculaires décrits précédemment et se font également par l'intermédiaire des groupements ester, carbonate, hydroxyle, carboxyle et phénol. Les réactions susceptibles de se produire sont données comme suit:

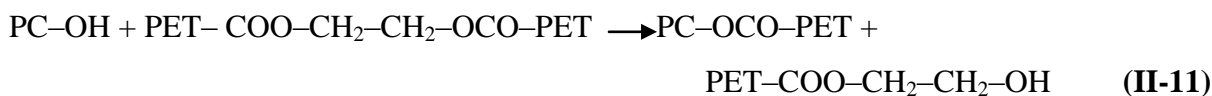
1- Les réactions des groupements hydroxyle terminaux du PET avec les groupements carbonate du PC:



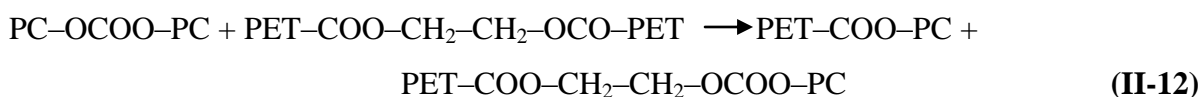
2- Les réactions des groupements carboxyle terminaux du PET avec les groupements carbonate du PC:



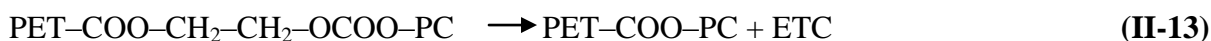
3- Les réactions des groupements ester du PET avec les groupements terminaux du PC (phénolyse):



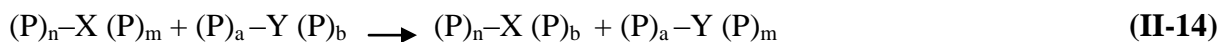
4- Les réactions des groupements ester du PET avec les groupements carbonate du PC:



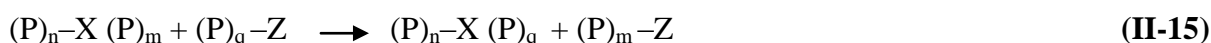
5- Les réactions d'échange intramoléculaire avec la formation de carbonate d'éthylène cyclique:



6- Les réactions d'échange intermoléculaire dans le PET (ester- ester, ester- carboxyle, ester-hydroxyle) et dans le PC (carbonate- carbonate, phénol- carbonate):



Où P: PET et X=Y: -COO ou P: PC et X=Y: -OCOO



Où P: PET Z: -CH₂-CH₂-OH ou -COOH, P: PC et Z: Phénol

Toutes les réactions citées ci-dessus produisent différents effets sur la structure chimique du système. Les réactions données par les équations **II-9**, **II-10** et **II-11** conduisent à la formation d'une chaîne de copolymère à bloc et d'une courte chaîne de PET ou de PC. Cependant, la réaction donnée par l'équation **II-11** ne s'effectue pratiquement pas car les bouts de chaînes de PC sont généralement des groupements alkyles ou aryles qui dérivent de l'emploi de stoppeurs de polymérisation.

Par ailleurs, la réaction reportée par l'équation **II-10** est possible, mais du fait que la concentration des groupements carboxyles terminaux est faible, elle produit un effet insignifiant sur la structure globale du système. Cependant, le fait que les groupements carboxyles peuvent être générés au cours de la dégradation thermique du polyester, rend le rôle de la réaction **23** plus notable.

La réaction schématisée par l'équation **II-9** se produit plus rapidement que l'échange ester-carbonate et sa contribution dans la promotion de la miscibilité est considérable. Contrairement aux réactions illustrées par les équations **II-9**, **II-10** et **II-11**, la réaction **II-12** résulte en des chaînes de copolymères à bloc et ne produit pas de portions homopolymères. Ainsi, au moment où les réactions **II-9**, **II-10** et **II-11** et **II-12** résultent en la formation de copolymères, les échanges intramoléculaires se produisant par la réaction **II-13**, donnent essentiellement des carbonates cycliques (**ETC**) de bas poids moléculaires.

Les effets des réactions d'échange sont très évidents sur la redistribution du poids moléculaire surtout quand les réactions **II-9**, **II-10** et **II-12** sont favorisées. En effet, lorsque le PC et le polyester sont immiscibles, les réactions **II-9**, **II-10** et **II-12** se produisent initialement à l'interface où il y a formation de domaines contenant principalement des copolymères à bloc. Dans ces domaines, ces derniers peuvent réagir entre eux plus facilement que dans les domaines homopolymères, de façon à ce que par la suite, la longueur moyenne des blocs diminue plus rapidement.

Les réactions données par les équations **II-14** et **II-15** entre les homopolymères PC et PET avec les segments correspondants dans les copolymères à bloc peuvent contribuer à une redistribution plus rapide du poids moléculaire, du nombre de segments par molécule de copolymère et des longueurs des segments dans le mélange. Il apparaît ainsi que le résultat du malaxage en terme de modification de la structure chimique dépend des taux relatifs des réactions citées et des réactions secondaires qui dépendent à leur tour de la réactivité relative et de la concentration des différents groupements réactifs [24].

II-8. Composition globale du système PC/PET après les échanges ester-carbonate

Godard et collaborateurs [25, 26] ont tenté d'identifier les mécanismes réactionnels qui gèrent les réactions d'échange entre le PC et les PAT à travers les produits formés lors du malaxage des polymères. De même que **Montaudo** et collaborateurs [22, 27, 28], le mécanisme établi selon eux est un échange ester- carbonate.

Au début du malaxage, lorsque les échanges sont encore précoces, le système est formé de quatre composants (**A**, **B**, **C** et **D**), donnés par la **figure II-3**. Cependant, à la température de transformation du mélange, qui est souvent de l'ordre de 270°C, les unités éthylène carbonate (**D**) formées sont thermiquement instables et se décomposent en donnant deux produits volatiles à savoir le dioxyde de carbone (**CO₂**) et **ETC**. Le dégagement de **CO₂** cause la formation de groupements éther le long des chaînes de copolymères, introduisant ainsi le composé **E** dans la composition du produit, lequel à ce moment comporte 5 composants (**A**, **B**, **C**, **D** et **E**).

Or, avec l'avancement de la réaction, les séquences carbonate des produits **A** et **D** sont graduellement consommées par le dégagement de **CO₂** et des unités **ETC**, ce qui fait que, le produit final ne comporte plus que trois composés donnés par les structures (**B**, **C** et **E**). Les produits essentiels de l'échange entre le PC et le PET sont donc des composés ester aromatique- aromatique et des éthers aromatique- aliphatique, dont les concentrations dans la composition finale sont fonction des conditions expérimentales (temps, température, taux et type de catalyseur).

Berti et collaborateurs [29-31] ont également abouti aux mêmes structures après leur identification par la résonance magnétique nucléaire (RMN). Le copolymère synthétisé qualifié de copoly(ester-éther) a une température de transition vitreuse (**T_g**) élevée, une résistance thermique supérieure à celle du polyester et une résistance chimique meilleure que celle du PC [30].

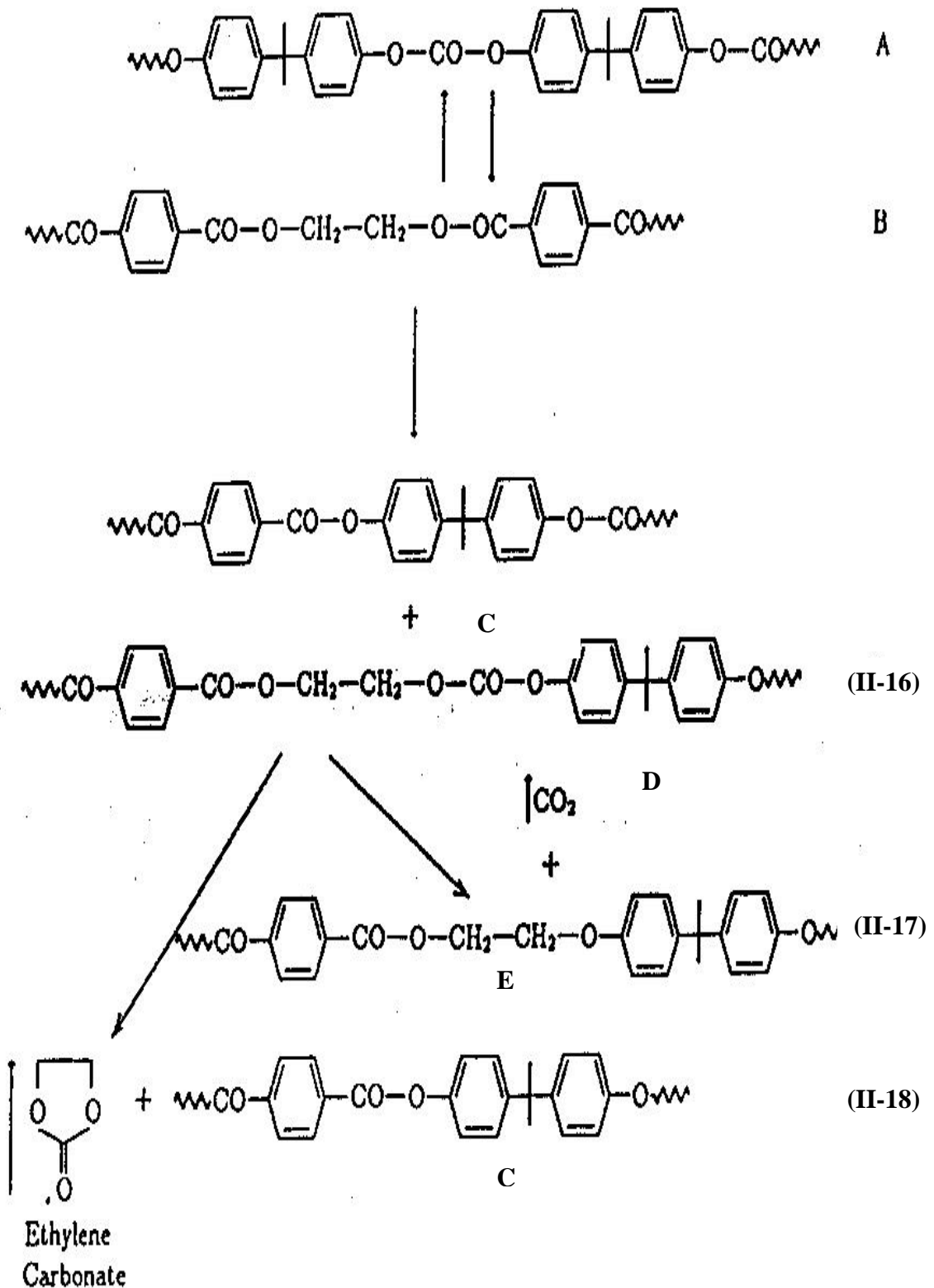
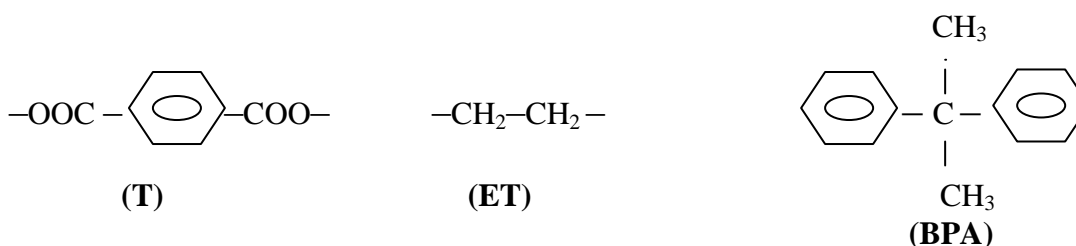


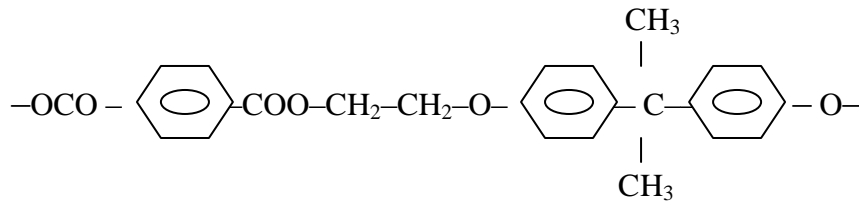
Figure II-3: Principaux produits des échanges entre le PC et le PET [27].

II-9. Evolution de la structure du système PC/PET lors de son malaxage à l'état fondu en fonction du temps et des réactions possibles

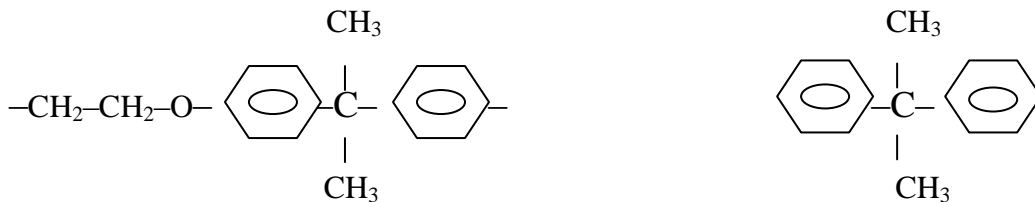
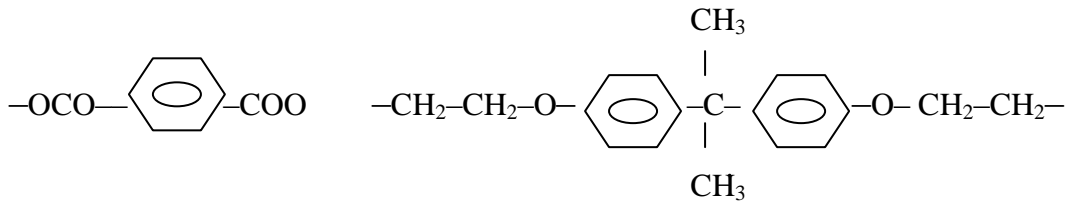
Berti et collaborateurs [29-31] ont fourni une étude détaillée sur les réactions susceptibles de se produire lors du malaxage à l'état fondu du mélange PC/PET. Dans ce contexte, Ils ont proposé que deux réactions essentielles doivent être rigoureusement prises en considération lors des échanges entre les deux polymères. La première consiste en la réaction intramoléculaire qui donne naissance au composé cyclique éthylène-carbonate, reconnu grâce à la spectroscopie de masse comme étant l'un des produits volatiles les plus importants lors de la réalisation de ce système. La deuxième réaction est la décarboxylation qui résulte en la formation d'unités éther aromatique-aliphatique et au dégagement de CO₂. Les mêmes auteurs ont précisé que la structure finale du système est de ce fait constituée essentiellement d'unités téréphtalate (T), bisphénol-A (BPA) et éthylène (ET) qui suivent:



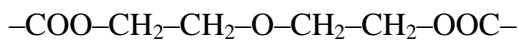
Les unités sont liées entre elles soit par les groupements ester (T avec ET et BPA) ou éther (ET avec BPA). Ils ont noté que le rapport molaire BPA et T (BPA/T) ne change pas durant la réaction. Cependant, du fait de l'élimination de ETC, la quantité des unités éthylène diminue et le rapport molaire ET/T initialement égal à 1 atteint une valeur de 0.84 après de longues périodes de malaxage. L'analyse RMN leur a également fourni de précieux renseignements sur les taux des liaisons ester et éther. En effet, la concentration des groupements ester aromatique-aromatique augmente durant la réaction et à la fin du processus de malaxage, il a été possible d'estimer à presque 40 % les groupes ester de l'unité téréphtalate et qui sont liés aux unités éthylène alors que 60 % de ces groupes sont liés aux unités BPA. Or, il a été noté que 40 % des groupements BPA sont liés aux unités éthylène par une liaison éther. Aussi, l'analyse RMN n'a pas mis en évidence des carbonates résiduels et a confirmé que suite à ces résultats, le copoly(ester-éther) formé présente la structure qui suit:



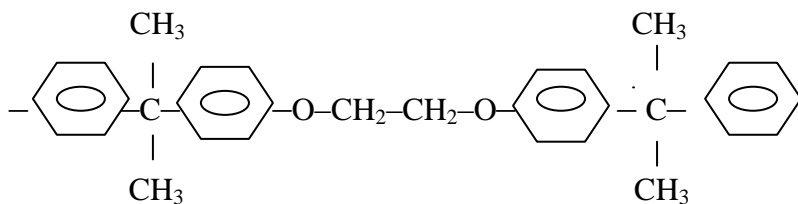
A la lumière de toutes leurs constatations, la structure du copolymère a pu être élucidée et a été décrite par les unités suivantes liées entre elles statistiquement:



Par ailleurs, les deux dernières structures n'ont pas été détectées et ce même par l'analyse RMN.



et



Berti et collaborateurs [29] ont aussi suivi l'évolution des échanges entre le PC et le PET par la spectroscopie infrarouge. Les spectres IR des échantillons pris après des temps de réactions variables et qui sont donnés par la **figure II-4**, montrent la disparition progressive des bandes caractéristiques des groupements carbonyles du PC et du PET, respectivement à 1772 cm^{-1} et 1724 cm^{-1} et l'élargissement d'une bande forte centrée à 1738 cm^{-1} . Aucune des

bandes d'élongation des carbonyles des groupements carbonate aromatique-aliphatique suspectées à 1763 cm^{-1} , aliphatique-aliphatique (instables même à faibles températures) à 1745 cm^{-1} et ester aromatique-aromatique à 1740 cm^{-1} n'a été mise en évidence. Ceci est peut être du à la superposition de plusieurs pics dans cette région ou à la faible stabilité thermique de certains de ces carbonates dont le taux de disparition par l'intermédiaire des réactions secondaires est élevé, ce qui fait qu'ils ne soient jamais présents en quantités suffisantes et détectables. Il a également été constaté l'apparition d'une petite bande centrée à 1810 cm^{-1} caractéristique des unités ETC lorsque le malaxage est effectué dans un système fermé et son absence dans le cas où le système est ouvert. Malgré ces résultats, il semblerait évident que la spectroscopie IR soit inapte de rendre compte d'une manière fidèle de l'ensemble de toutes les réactions et produits réactionnels ayant pris part dans les réactions de transestérification entre le PC et le PET [29].

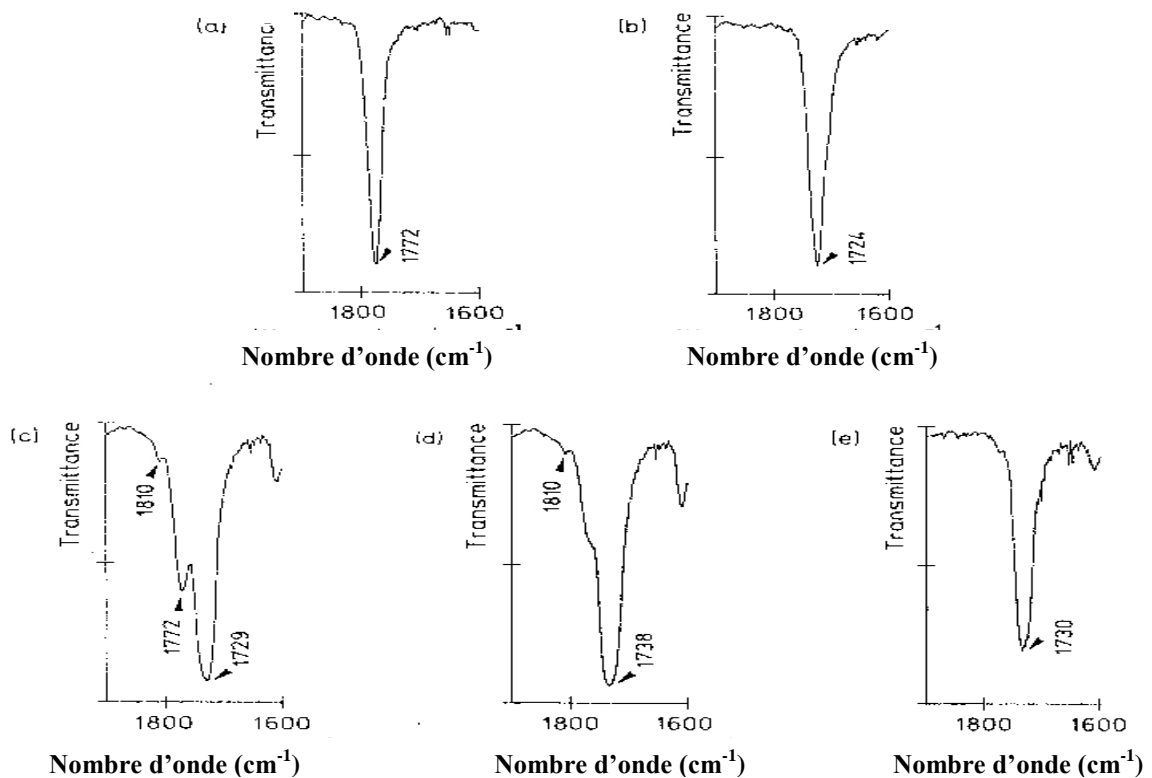
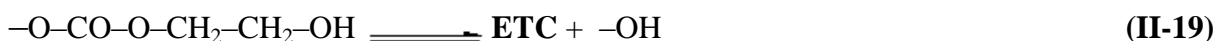


Figure II-4: Spectres IRTF du: (a) PC, (b) PET, (c)-(e) des mélanges obtenus par malaxage interne à 270 °C pendant des durées de: (c) 30 min (d) 60 min et (e) 90 min plus 30 min à 275 °C sous vide [29].

II-10. Origines et produits des réactions secondaires et leurs effets sur la structure du système PC/PET

Pour expliquer la perte de masse excessive des échantillons lors des échanges, **Berti** et collaborateurs [29] ont proposé que ceci est dû principalement aux dégagements des unités ETC plutôt que ceux de CO₂ et de BPA comme il a été déjà proposé par **Godard** et collaborateurs [25]. En effet, le taux de BPA trouvé dans les produits volatiles au cours de leur expérience a été jugé très faible alors que celui des unités ETC est plus important, car celles-ci pouvaient dériver de trois différents types de réactions intramoléculaires et ce à partir du 2, hydroxyéthyl carbonate, des carbonates aromatique-aliphatique ou aliphatique-aliphatique:



Par ailleurs, les effets produits par les réactions secondaires, telles que la dégradation thermique du PET et la libération de CO₂ peuvent également être considérables. Ces réactions peuvent être schématisées comme suit:

1- La dégradation thermique des polyesters:



2- La libération de CO₂ à partir des groupements carbonate aromatique-aliphatique:



3- La libération de CO₂ à partir des groupements terminaux:



La dégradation thermique des polyesters et plus particulièrement celle des PAT aboutit essentiellement à la diminution du poids moléculaire et à la formation des groupements

carboxyle et vinyle ester. La vitesse de la réaction dépend de la nature chimique du polyester et de la température et augmente avec la présence de catalyseur résiduel. Alors que la dégradation thermique des polyesters se produit dans l'intervalle de températures souvent employé pour le malaxage à l'état fondu des mélanges PC/polyester (270-300°C), les polycarbonates sont de façon générale thermiquement stables sous ces conditions et ainsi, les effets des scissions de chaînes de ce matériau durant le malaxage réactif de ces systèmes peuvent être négligeables [24].

II-11. Importance des catalyseurs de transestérification dans la promotion de la réactivité des systèmes PC / PET

La majorité des réactions d'échange citées précédemment ne se produit qu'en présence de catalyseurs adéquats et devient impossible quand un inhibiteur approprié est incorporé. Donc, la structure chimique résultante est fortement dépendante du taux et du type de catalyseur et d'inhibiteur utilisés. Malgré que des mécanismes réactionnels aient été proposés pour certains promoteurs des échanges, les effets produits sur les taux relatifs aux différentes réactions restent encore une question dont la réponse serait d'une importance fondamentale pour le contrôle de la structure chimique finale du système.

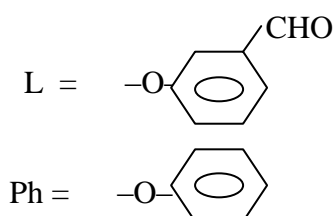
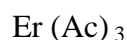
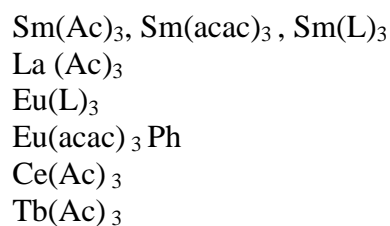
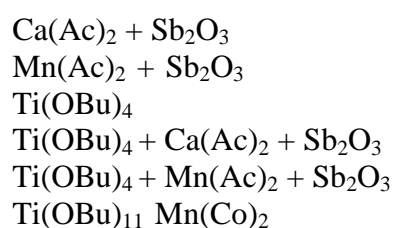
Aussi, les conséquences des catalyseurs ont toujours été étudiées suivant une approche empirique, c'est-à-dire par l'examen des effets produits d'une manière globale sans prendre en considération ses répercussions sur chacune des diverses réactions citées précédemment.

Souvent, le catalyseur utilisé pour la polymérisation des polyesters reste actif envers beaucoup de réactions. Initialement, le catalyseur est présent dans les domaines de polyester et absent dans les domaines de PC. Ainsi, seules les portions de catalyseur présentes à l'interface des deux polymères peuvent affecter potentiellement les réactions d'échange, dont le taux est de ce fait relativement faible. Or, lorsqu'un catalyseur de transesterification est intentionnellement incorporé au cours du malaxage de deux polymères en vue de les compatibiliser, sa majeure quantité est présente à l'interface. Mais, sa miscibilité préférentielle dans l'un des deux polymères peut restreindre considérablement l'effet catalytique escompté [24].

II-12. Effets des catalyseurs sur le taux des réactions de transestérification dans le système PC/PET

Un catalyseur résiduel est souvent présent dans les polyesters commerciaux exceptés dans les cas où il a été extrait par dissolution ou par précipitation. **Fiorini** et collaborateurs [24, 32] ont reporté une série de catalyseur pouvant être utilisés pour la synthèse du PET et qui sont donnés dans le **tableau II-1**.

Tableau II -1: Principaux catalyseurs de synthèse du PET [24].



Sm: Samarium

Ph: Phenoxy

Ac: acétate

acac: acetylacétonate

Bu: oxyde de butyle

Ce: Cérium

Eu: Europium

La: Lanthane

Tb: Terbium

Er: Erbium

II-12-1. Activité catalytique des résidus des catalyseurs de synthèse du PET

La première évidence sur les différents comportements induits par les catalyseurs pouvant être contenus dans le PET a été observée en comparant les signaux du couple de malaxage. La **figure II-5** montre que les profils du couple ainsi que les différentes positions des points maximaux reflètent bien des processus chimiques distincts et indiquent que l'évolution des réactions et de l'ensemble du système dépend étroitement du type de catalyseur.

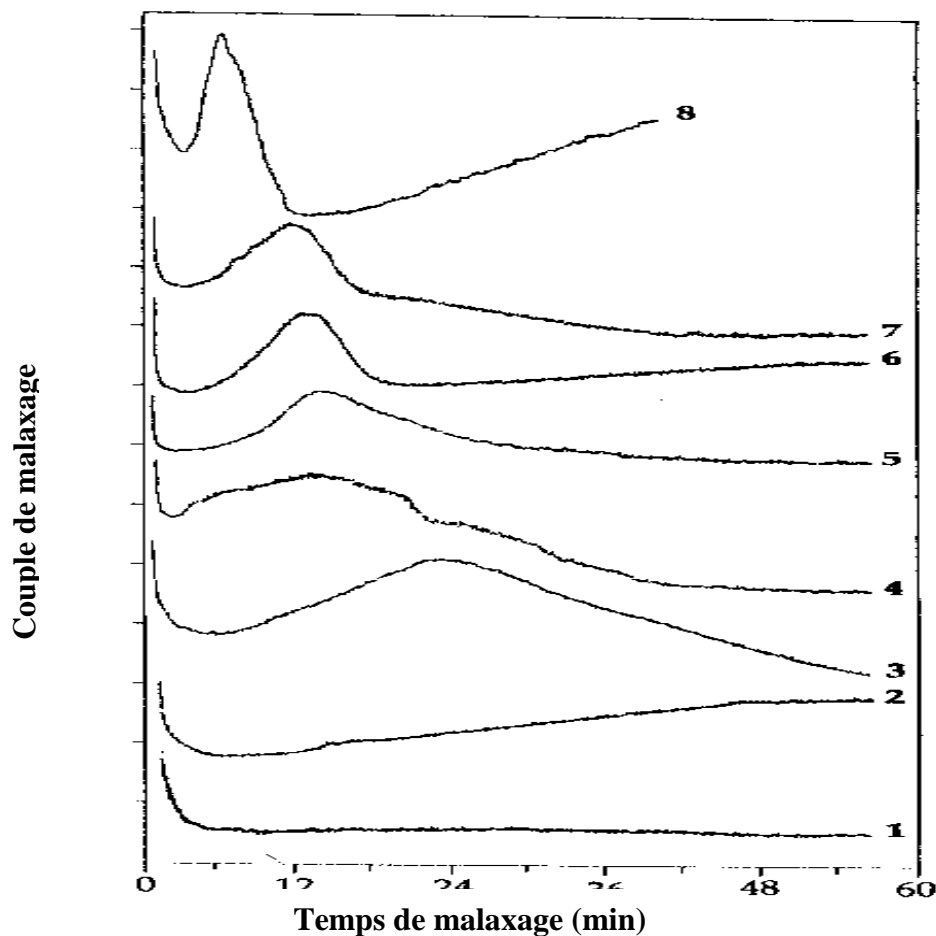


Figure II- 5: Evolution du couple lors du malaxage réactif du mélange PC/PET (50/50) à 270 °C et à une vitesse de 30 trs/min en présence de catalyseurs à Base de: (1) Ca/Sb + phosphites, (2) Tb, (3) Er, (4) Ca/Sb, (5) Ce, (6) Eu, (7) Sm, (8) Ti [24].

Par l'intermédiaire de l'analyse RMN, l'activité du catalyseur à base du tétrabutyl-orthotitanate (**TBOT**) de structure chimique ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) s'est révélée supérieure à celle des autres catalyseurs. Son efficacité dans la promotion des échanges ester-carbonate a été confirmée par la visualisation de pics très intenses des groupements ester aromatique-

aliphatique et aromatique–aromatique et par le changement des signaux caractéristiques des groupements bisphénol–A. L'analyse RMN a également permis de mettre en évidence la formation d'unités éther aromatique–aliphatique et carbonate d'éthylènes cycliques. Pour les autres catalyseurs, les spectres RMN des mélanges étaient très similaires à ceux du système non catalysé [24].

Les résultats de la solubilité sélective dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ont également confirmé les réactions de transestérification par la présence du PET dans la fraction soluble et du PC dans la fraction insoluble. Les taux de PET et de PC dans les deux fractions augmentent avec le taux d'échange et donc avec l'augmentation de l'activité catalytique. A la lumière de tous ces résultats, **Fiorini** et collaborateurs [24, 32] ont proposé le classement suivant des catalyseurs par ordre décroissant de l'activité catalytique:



Ainsi, les catalyseurs résiduels contenus dans le PET ont des effets variables sur le taux des réactions susceptibles de se produire durant le malaxage à l'état fondu. Contrairement aux résidus du Ti(OBu)_4 , le système à base d'acétate de calcium /trioxyde d'antimoine ($\text{Ca(Ac)}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$), le catalyseur de synthèse le plus commun pour le PET, a montré une faible activité catalytique envers les réactions de transestérification. Par ailleurs, les catalyseurs à base de lanthanides ont révélé un large éventail d'activités catalytiques, intermédiaires entre celles du système [$\text{Ca(Ac)}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$], et des titanates et fortement dépendantes du métal utilisé. Aussi, leurs contributions dans la promotion des réactions secondaires se sont montrées relativement plus faibles que celle du catalyseur à base de titane [33].

II-12-2. Activité catalytique des catalyseurs incorporés délibérément dans le système PC/PET

Afin d'accélérer les échanges et les rendre compatibles avec le temps de résidence relativement court dans l'extrudeuse, un catalyseur d'interéchange est souvent ajouté juste avant le malaxage à l'état fondu. Par cette alternative, il est dispersé à la surface du granulé et est sensé rester efficace au cours du procédé de malaxage. **Devaux** et collaborateurs [20] ont établi qu'en présence de catalyseur, les échanges par transestérification dans les systèmes PC/PET et PC/PBT, affecte sensiblement la solubilité des constituants dans les solvants

courants du PC et ont pu mettre en évidence la formation de copolymères par RMN et par spectroscopie IRTF.

Par ailleurs, **Fiorini** et collaborateurs [34] ont accentué leur travaux sur le changement des métaux constituant le catalyseur. Aussi, du fait que l'efficacité de ce dernier est fortement liée à sa miscibilité dans les domaines polymériques différents et du renouvellement continu de l'interface, ils ont utilisé des catalyseurs à base d'un même métal mais lié à différents ligands et employé divers procédés de malaxage. Au terme de leurs travaux, ils ont établi une comparaison qualitative des activités catalytiques des résidus des catalyseurs à base de lanthanides et de ces mêmes composés mais dispersés sur les granulés de PET avant le malaxage.

Le catalyseur $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a montré une efficacité similaire à celle du titanate résiduel. Ces deux catalyseurs, le premier fraîchement dispersé sur les granulés avant la réalisation du mélange et le second sous forme de résidus dans le PET, ont montré des activités catalytiques identiques à l'égard des réactions de transestérification mais ils ont par contre conduit à la formation de copolymères avec des structures chimiques différentes. La mesure de la viscosité intrinsèque du PET dans les deux mélanges a montré que, dans le cas du $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ résiduel, la forte décroissance de la viscosité témoigne du déroulement d'un mécanisme réactionnel différent de celui se produisant en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ [3, 4]. L'étude des activités des différents métaux utilisés a montré que les catalyseurs à base de terbium, de samarium et de lanthane sont assez efficaces alors que celui à base de calcium n'a révélé aucune activité dans la promotion des échanges entre les deux polymères [24].

II-13. Les inhibiteurs des catalyseurs d'interéchange dans le système PC/ PET

Quand les réactions d'échange sont indésirables, les catalyseurs résiduels doivent être désactivés par l'emploi d'additifs appropriés. Ces produits sont couramment utilisés dans l'industrie afin de prévenir des réactions d'échange non souhaitables et dans le secteur de la recherche fondamentale afin d'éviter les effets qui pourraient se produire au cours des études de caractérisation et fausser ainsi les caractéristiques d'un produit.

Dans le cas des systèmes PC/ Polyesters, les inhibiteurs des réactions de transestérification les plus utilisés sont les phosphites organiques dont particulièrement le di-n-octadecylphosphite (**DNOP**) et le triphenylphosphite (**TPP**). Malgré que l'efficacité des phosphites dans l'inhibition des réactions de transestérification ait déjà été prouvée, leur mécanisme d'interaction avec les catalyseurs n'est pas encore complètement élucidé [35]. Cependant, il est admis en général que les phosphites interagissent avec le catalyseur en échangeant un ou plusieurs ligands et chelatent l'atome métallique de façon à ce que le complexe formé n'entretienne plus l'action catalytique du métal [24].

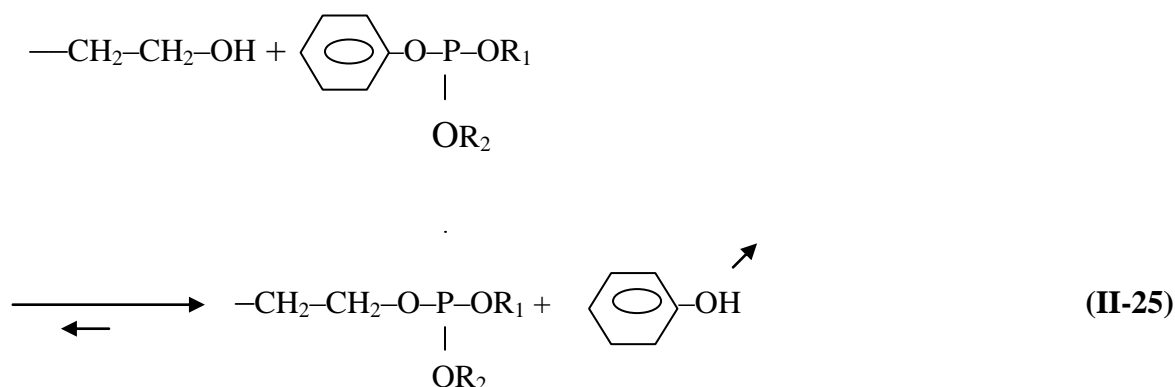
Aussi, le rapport molaire optimal par rapport au catalyseur n'est pas encore bien défini, mais **Porter** et Kollodge [36] ont proposé que pour une inhibition complète et une désactivation totale des catalyseurs d'inter échange, le rapport molaire inhibiteur/catalyseur devrait être de l'ordre de 5/1.

D'autre part, **Devaux** et collaborateurs [37] ont étudié l'influence de l'addition du TPP durant le malaxage à l'état fondu d'un système de PAT sur la structure et le comportement thermique du mélange. Les mesures du couple de malaxage et de la viscosité ont confirmé l'extension des chaînes des polymères, résultat également supporté par les analyses chromatographiques qui ont révélé l'augmentation du poids moléculaire. La nature précise du mécanisme d'extension des chaînes reste encore inconnu, néanmoins, les auteurs suggèrent d'après les mesures calorimétriques et chromatographiques, la formation de nouvelles liaisons entre les phosphites et les polyesters.

En plus de la création de liaisons ester, la formation d'autres liaisons comportant des atomes de phosphore est également possible. Les phosphites réagissent aussi avec les bouts de chaînes des polyesters provoquant ainsi l'augmentation du poids moléculaire. Par conséquent, le nombre des groupes terminaux susceptibles de réagir par les processus d'acidolyse ou d'alcoolyse est réduit considérablement ce qui limite le taux des réactions d'échange. Ils ont aussi avancé que les phosphonates générés complexent convenablement les résidus catalytiques tels que les titanates et les autres catalyseurs présents [38].

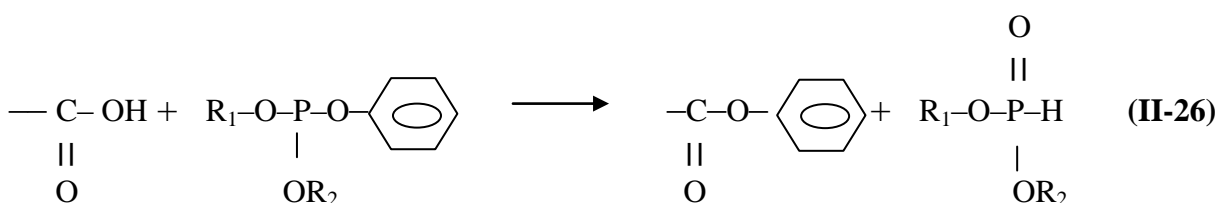
Devaux et collaborateurs [39] ont proposé des mécanismes réactionnels selon lesquels les phosphites peuvent réagir avec les polyesters. La réaction des groupes phénoxy des phosphites avec les groupements hydroxyle terminaux du polyester permet l'incorporation de

l'atome de phosphore dans la chaîne du polyester. Dans le cas où les substitutions sont multiples, celui-ci pourrait agir comme un point de branchement entre les différentes chaînes, ce qui augmente le poids moléculaire et provoque un dégagement de phénol selon la réaction suivante:

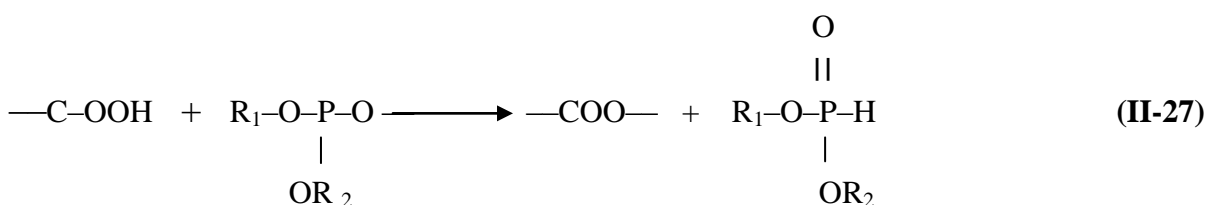


R₁ et R₂ étant des groupements phényle ou des chaînes de polyester.

Par ailleurs, la réaction des phosphites avec les groupements carboxyle terminaux aboutit à la formation de liaisons ester et à la génération de phosphonates. Si la réaction se produit avec la fonction phénoxy de la molécule de phosphite, un phényl ester est créé en bout de chaîne du polymère comme l'indique la réaction suivante:



Or, la réaction sur un site déjà substitué permet de former une nouvelle liaison ester entre deux chaînes de polyester et une augmentation du poids moléculaire est alors observée selon la réaction qui suit [38, 39]:



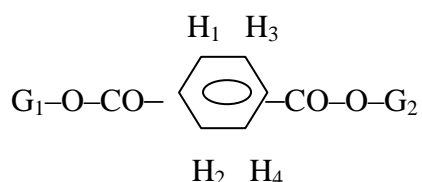
II-14. Caractérisations des réactions de transestérification dans les systèmes PC/PAT

Les méthodes d'analyse pouvant permettre la caractérisation des réactions de transestérification dans les systèmes de polymères sont nombreuses. Parmi ces méthodes, l'analyse spectrale constitue l'outil le plus déployé pour mettre en évidence tous éventuels changements de structures chimiques résultant au cours de ces échanges. Ces derniers sont également à l'origine de modifications importantes provoquées sur la structure interne et la morphologie du système. La formation de copolymères à bloc et les interactions résultant des différents blocs avec les domaines du PC et du polyester à l'état fondu conduisent à des changements des propriétés rhéologiques qui peuvent être mises en évidence par la variation du couple de malaxage et de la viscosité. De plus, les diverses méthodes microscopiques peuvent révéler les éventuels changements de morphologie alors que l'analyse mécanique dynamique peut aussi fournir des renseignements sur les transitions thermiques et les propriétés mécaniques en fonction du taux d'échange [39- 46].

II-14-1. Caractérisation par RMN

Dans une étude sur le système miscible PET/PBT, l'évidence directe de l'existence des réactions d'échange entre les deux polymères a été obtenue par RMN. L'analyse des copolyesters synthétisés à partir de l'éthylène glycol (EG), du 1,4-butanediol (BD) et du diméthyl téréphtalate (TP) a montré que les différentes séquences des triades EG-TP-EG, BD-TP-BD et EG-TP-BD se distinguent par différents spectres RMN et ce selon la nature chimique des groupements liés à l'unité téréphtalate [35].

Dans les systèmes PC/PAT, la résonance magnétique du carbone treize (RMN¹³C) a été aussi entreprise pour mettre en évidence le changement des environnements chimiques du carbone. Ainsi, la formation de structures telles que la structure carbonate aliphatique-aliphatique ou aromatique-aliphatique et encore toutes autres structures possibles du copolyester, telle que la forme bisphénol-A-téréphtalate ont été à l'origine de l'apparition de nouveaux pics caractéristiques des nouvelles structures ou du glissement des pics déjà existants vers d'autres valeurs de déplacements chimiques [20, 25, 40]. Par ailleurs, **Devaux** et collaborateurs [20] ont noté dans une étude sur le système PC/PBT, que la région entre 8 et 8,4 ppm est d'un intérêt tout à fait particulier. En représentant l'unité téréphtalate par la forme suivante:



Ils ont suggéré que selon la nature des groupements G_1 et G_2 , il se produisait des changements dans les valeurs des déplacements chimiques. Les valeurs de ces derniers sont résumées dans le **tableau II-2** qui montre l'existence de deux pics assez intenses à 8,16 et 8,20 ppm et de deux autres pics de plus faibles intensités à 8,28 et 8,06 ppm.

Tableau II-2: Variations des valeurs des déplacements chimiques en fonction de la nature des groupements entourant l'unité téréphtalate [20].

Nature des unités		Protons	Déplacement chimique (ppm)
G_1	G_2		
Aromatique	aromatique	H_{1-4}	8,28
aromatique	Aliphatique	H_{1-2}	8,20
		H_{3-4}	8,16
Aliphatique	Aliphatique	H_{1-4}	8,06

II-14-2. Mesure de la solubilité

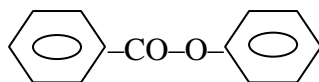
Cet essai donne souvent une approche assez précise du taux d'échange se produisant dans un système et est couramment suivi de l'analyse par la spectroscopie IR à la fois des fractions soluble et insoluble. Il est basé sur la solubilité sélective d'un des constituants du mélange dans un solvant et sur le changement du comportement de ces constituants vis-à-vis du même solvant avec les modifications de structures résultant des échanges par transestérification. Par

conséquent, il permet d'acquérir des informations très utiles sur le taux d'échange et la structure du copolyester formé (structure à bloc ou statistique).

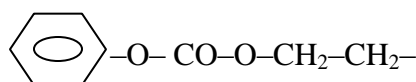
Dans une étude sur un échantillon d'un système PC/PBT commercialisé sous le nom **Xenoy CL-100**, **Birley** et **Chen** [47] ont réalisé l'extraction par le dichloroéthane pendant une durée de 7 heures. Ils ont conclu qu'au premier stade des échanges, la solubilité diminue rapidement puis passe par un minimum et enfin augmente lorsque l'échange est avancé. A ce moment, un produit complètement soluble est obtenu par suite de la formation d'un copolymère complètement statistique. La solubilité dépend de la longueur des blocs formant le copolymère. Ainsi, la diminution de la solubilité après une durée assez précoce des échanges ne peut être interprétée que par la formation d'un copolymère avec de longues séquences et donc de solubilité limitée. Au fur et à mesure que l'échange devient plus intense, les séquences du copolymère deviennent de plus en plus courtes ce qui est en faveur d'une augmentation notable de la solubilité. Ces interprétations ont aussi été émises et confirmées par **Devaux** et collaborateurs [20, 25] **Fiorini** et collaborateurs [3, 4] et par **Berti** et collaborateurs [31].

II-14 -3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR constitue un outil assez efficace pour la détection de nouvelles structures résultant des échanges entre les polymères de polycondensation. Celles-ci sont confirmées par l'apparition des bandes se trouvant aux nombres d'onde 1740 et 1070 cm^{-1} , caractéristiques de la structure ester aromatique de la forme:



Aussi, le glissement de la bande à 1780 cm^{-1} , caractéristique du groupement carbonyle du PC au nombre d'onde 1770 cm^{-1} , comme c'est illustré par la **figure II-6**, résulte de la formation de la structure instable carbonate aromatique-aliphatique suivante [20, 24, 25, 29, 47-49]:



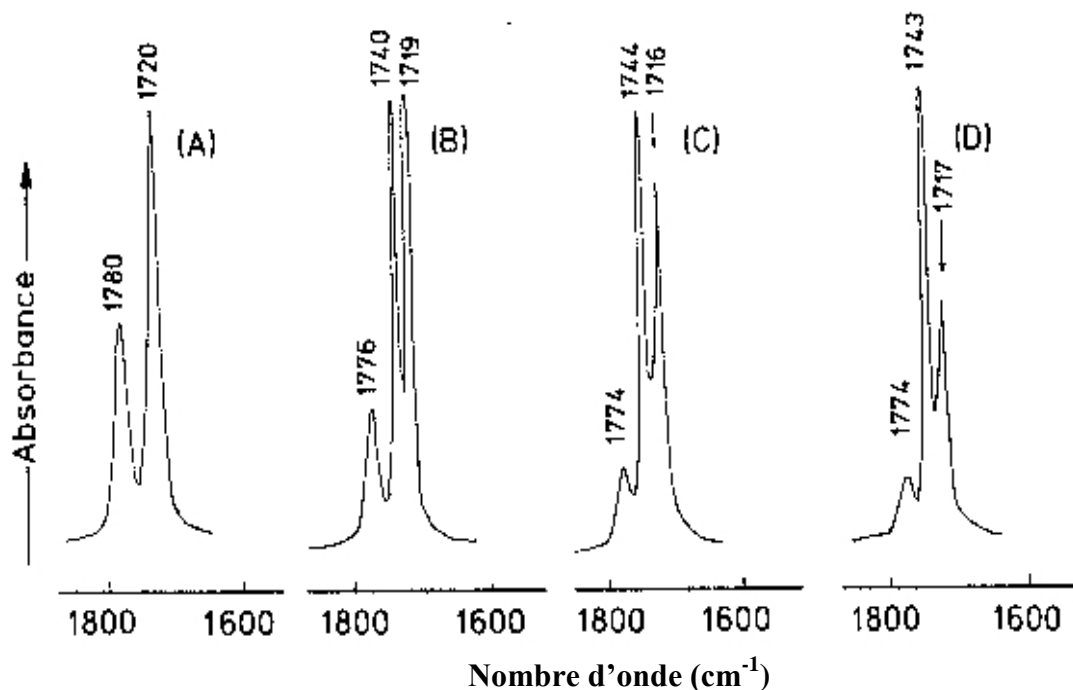


Figure II-6: Evolution des spectres IRTF des mélanges PC/PET (A) non traité et traités thermiquement pendant: (B) 30 min, (C) 90 min et (D) 120 min [50].

L'essai de solubilité fait généralement appel à l'emploi de l'analyse spectroscopique et ce afin de rendre compte des constituants des fractions soluble et insoluble. En effet, on remarque toujours par suite des échanges, l'apparition des bandes caractéristiques du composant insoluble dans le spectre de la phase soluble et de celles du composant soluble dans le spectre de la phase insoluble. Ainsi, lorsque l'essai de solubilité et l'analyse infrarouge sont couplés, la preuve des échanges entre deux polymères est incontestable [47].

II-14-4. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

Cette méthode d'analyse est d'un grand apport pour la caractérisation des changements des propriétés thermiques survenus à la suite des échanges polymère- polymère. **Lee** [41], **Zhang** [42], **Fiorini** [3, 4] ainsi que **Paul** [43] et leurs collaborateurs ont étudié les effets induits par les réactions de transestérification sur les propriétés thermiques des systèmes PC/PAT. Ils ont remarqué l'évolution de ces systèmes totalement ou partiellement immiscibles vers la compatibilité et encore même vers la miscibilité complète.

Dans le cas de ces systèmes, les thermogrammes montrent deux valeurs de T_g , synonymes de l'existence de deux phases amorphes indépendantes alors que le polyester semi cristallin exhibe ses pics de cristallisation et de fusion. Or, lorsque les échanges se produisent, les valeurs de T_g glissent l'une vers l'autre traduisant ainsi une nette tendance du système vers la compatibilité. Les températures de cristallisation T_c et de fusion T_f sont également très affectées. L'échange ester-ester rend difficile la cristallisation du polymère semi cristallin ce qui provoque l'augmentation de T_c et la diminution de T_f et du taux de cristallinité du mélange [51]. Après un échange excessif, le thermogramme du copolymère formé ne montre plus qu'une seule valeur de T_g due à la structure complètement statistique et amorphe du système et aucune indication de la cristallinité n'est alors observée [52]. Ainsi, les variations de T_g , T_c , T_f et du taux de cristallinité constituent des informations très précieuses sur le taux des réactions de transestérification et l'évolution de la structure du système.

II-14-5. Caractérisation par la technique de la dégradation sélective

La dégradation sélective est basée sur l'attaque chimique et la destruction de l'un des composants du mélange et des segments du copolymère à bloc lui correspondant tout en maintenant le second constituant intact. Dans le cas particulier des mélanges PC/polyester, l'utilisation de cette analyse est souvent basée sur les réactivités différentes des groupements ester et carbonate envers les agents nucléophiles qui dépolymérisent préférentiellement les segments du PC. Cette méthode permet donc de récupérer puis de caractériser les segments du polyester et du copolymère lui correspondant en termes de viscosité et de masse moléculaire moyenne. Malgré que cette méthode soit probablement très efficace pour la détection de copolymères à bloc aux premiers stades des échanges, elle devient pratiquement inappropriée lorsque l'échange est avancé. En effet, dans ce cas, les segments de polyester de plus en plus courts ont une solubilité élevée ce qui rend leur récupération impossible [3, 4, 24, 33, 53].

II-15. Conclusion

La compatibilisation des systèmes à base de polyester par l'intermédiaire des échanges ester-ester offre la possibilité de produire des mélanges avec des propriétés physico-chimiques qui varient en fonction des conditions de malaxage et du type et du taux de catalyseur. Ces mélanges sont essentiellement formés des homopolymères et de copolymères dont la structure varie de celle à bloc à la structure statistique, selon que les échanges sont faibles ou plus intenses.

La promotion des échanges dans les polymères de polycondensation est une méthode très attrayante puisqu'elle permet de synthétiser l'agent compatibilisant à l'interface et de modifier les propriétés et l'état de phase d'un système. A première vue, son emploi comme technique de compatibilisation paraît abordable, facile et rapide or, les interprétations de ces conséquences, quelquefois inattendues, sont parfois controversées et contradictoires. Cette situation est souvent créée par la contribution simultanée de plusieurs processus, ce qui incite à entamer avec beaucoup de soins et de connaissances cette voie de compatibilisation.

Chapitre trois

Etude des relations composition- transestérification- propriétés dans le système PC/PET

Etude des relations composition-transestérification-propriétés dans le système PC/PET

Le succès de la compatibilisation réactive de deux polymères est largement conditionné par la considération des caractéristiques des matériaux mis en jeu et la prise en compte de leurs processus de dégradation. En effet, l'entreprise d'une telle opération ne pourrait se faire sans que tous les paramètres influents ne soient bien définis. Aussi, du fait que l'intervention des processus de dégradation soit inévitable et que leurs contributions ainsi que celles des autres réactions secondaires au cours de l'extrusion réactive soient, désormais, bien établies, le choix des conditions de travail devient capital pour la prévention des conséquences compromettantes qui pourraient accompagner un processus de compatibilisation [54].

En effet, les variations observées après les réactions de transestérification sont quelques fois imprévisibles parce qu'elles se trouvent souvent compliquées par l'occurrence des processus de dégradation, qui font que les propriétés escomptées soient inaccessibles. Aussi, quand les réactions de dégradation se produisent parallèlement à la transestérification, le processus de transformation devient incontrôlable, l'opération de compatibilisation n'est plus profitable et sa promotion au sein de ce mélange est plus néfaste qu'avantageuse. Donc pour être à l'abri de ces situations souvent désagréables, la connaissance des paramètres susceptibles d'intervenir au cours de l'extrusion ne peut être que d'un grand apport pour le bon déroulement d'un processus de compatibilisation.

III-1. Synthèse, propriétés et dégradation du PC

Les polycarbonates sont des polyesters thermoplastiques et linéaires résultant de l'action de l'acide carbonique sur les composés dihydroxylés aliphatiques ou aromatiques. Les principaux PC commerciaux, qui sont généralement aromatiques, sont produits à partir du bisphénol-A et par différents procédés dont la polymérisation interfaciale, la polycondensation en phase homogène et la transestérification [55, 56].

III-1-1. Procédés de synthèse du PC

III-1-1-1. La polymérisation interfaciale

Tous les grades de PC commerciaux peuvent être préparés par ce procédé et les produits résultants présentent une grande stabilité thermique et une meilleure distribution de la masse moléculaire. Cependant, il montre aussi certains inconvénients tels que la nécessité d'emploi de grandes quantités de solvants, notamment le CH_2Cl_2 , dont les traces sont difficilement éliminées du polymère. La polymérisation interfaciale s'effectue par une réaction à l'interface de deux solvants immiscibles, le premier protique et le second aprotique comme c'est le cas du système ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), le plus utilisé industriellement. Le BPA est dissout dans la phase aqueuse comme un bisphénate et réagit à l'interface avec la résine qui se propage et reste dissoute dans le solvant aprotique. L'agitation très rigoureuse et l'emploi de catalyseurs (tels que le chlorure de benzyltriethylammonium ou le 4-diméthylaminopyridine) sont indispensables pour d'aboutir d'un taux de conversion satisfaisant. Enfin, des monomères monofonctionnels sont ajoutés comme stoppeurs de la réaction afin d'avoir des masses moléculaires convenables [55, 56]

III-1-1-2. La polycondensation en phase homogène

Elle est entreprise dans un solvant organique tel que le CH_2Cl_2 et en présence de base organique comme la pyridine. Le phosgène est introduit dans le mélange réactionnel sous agitation, conduisant ainsi à la formation du PC et du chlorure de pyridine. Dans ce cas aussi, des monomères monofonctionnels sont utilisés pour le contrôle de la masse moléculaire du produit final. Or, l'élimination des traces de pyridine de la solution du polymère et le prix exhaustif de la récupération de ce produit sont les principaux inconvénients de ce procédé. Par ailleurs, Un grand effort est actuellement dirigé vers l'élimination du phosgène des procédés de synthèse du PC [55, 56].

III-1-1-3. Le procédé de transestérification

Dans ce procédé, le groupement carbonyle provient des carbonates aromatiques tel que le diphenyl carbonate préparé par la réaction du phosgène et du phénolate de sodium. La réaction se fait en présence d'hydroxydes de métaux alcalins tels que les hydroxydes de potassium ou de sodium. La transestérification se fait dans un intervalle de température variant de 150 à 320°C et sous une pression allant jusqu'à 1 mbar. Sous ces conditions, l'équilibre est déplacé vers la formation du polymère par l'élimination du phénol provenant de la réaction d'échange entre le BPA et le carbonate de diphenyle [55, 56].

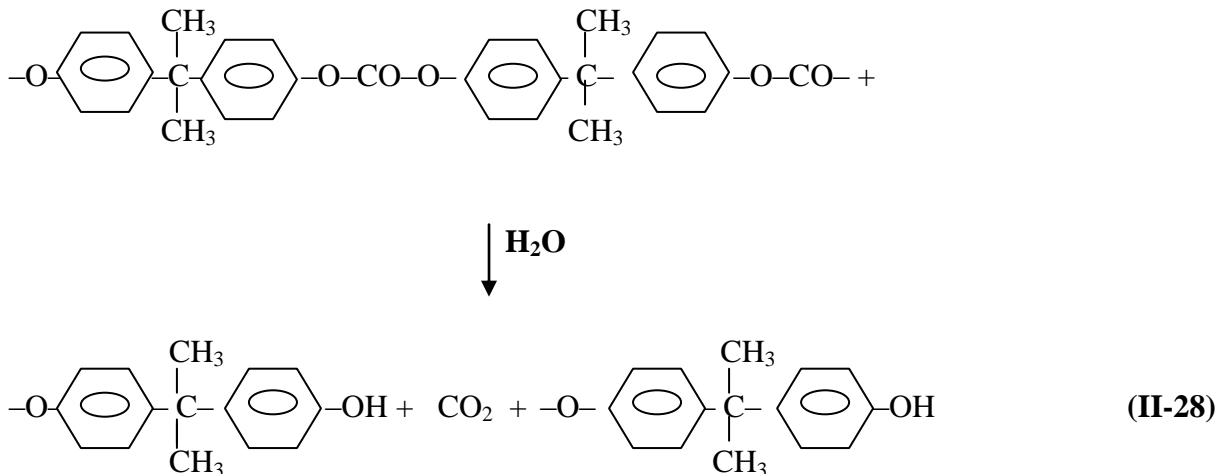
III-1-2. Propriétés du PC

Le PC est un matériau amorphe parfaitement transparent, ayant une densité de 1.20, une plage de fusion s'étendant de 220 à 250 °C et un point de ramollissement aux alentours de 140°C. La tenue thermique du PC est excellente, ce qui permet son usage dans un intervalle de températures assez large variant de -80 à 135°C. Le PC est aussi caractérisé par son unique combinaison de propriétés telles que les propriétés mécaniques et plus particulièrement sa résistance à l'impact, sa résistance à long terme aux hautes températures et sa stabilité dimensionnelle. Les principaux inconvénients du PC sont son prix relativement élevé et sa faible résistance chimique surtout dans certains solvants organiques [55, 56].

III-1-3. Processus de dégradation du PC

III-1-3-1. Dégradations chimique et hydrolytique du PC

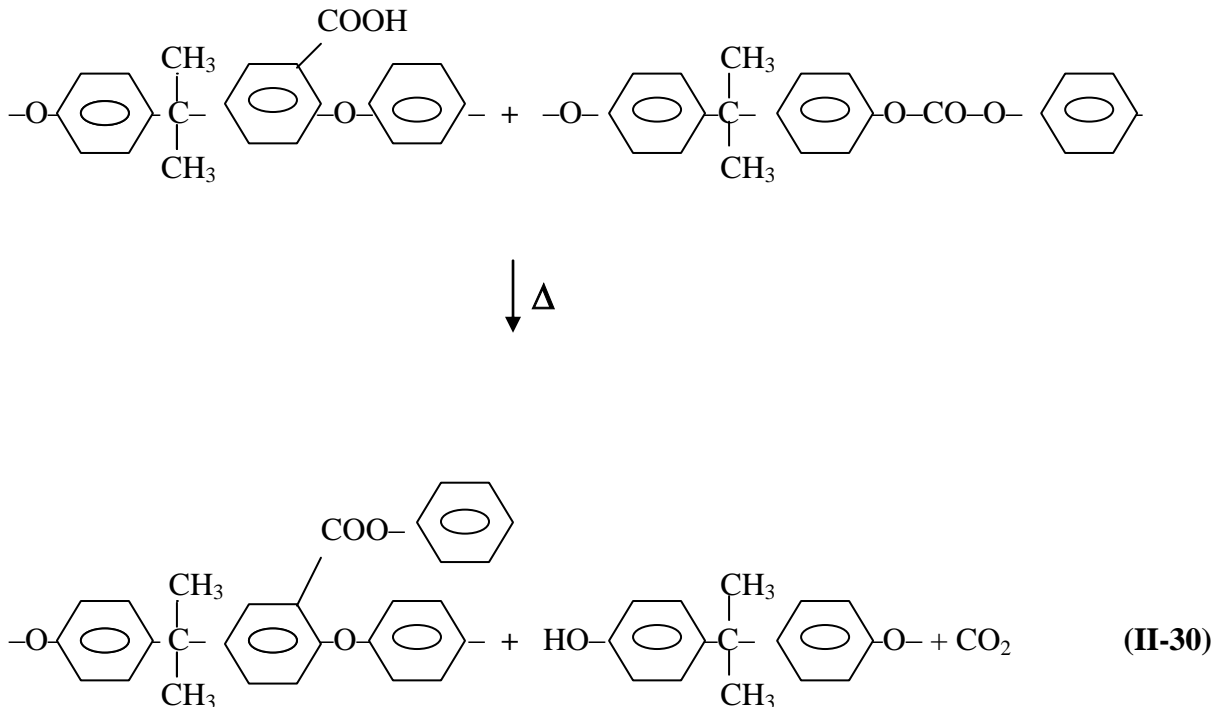
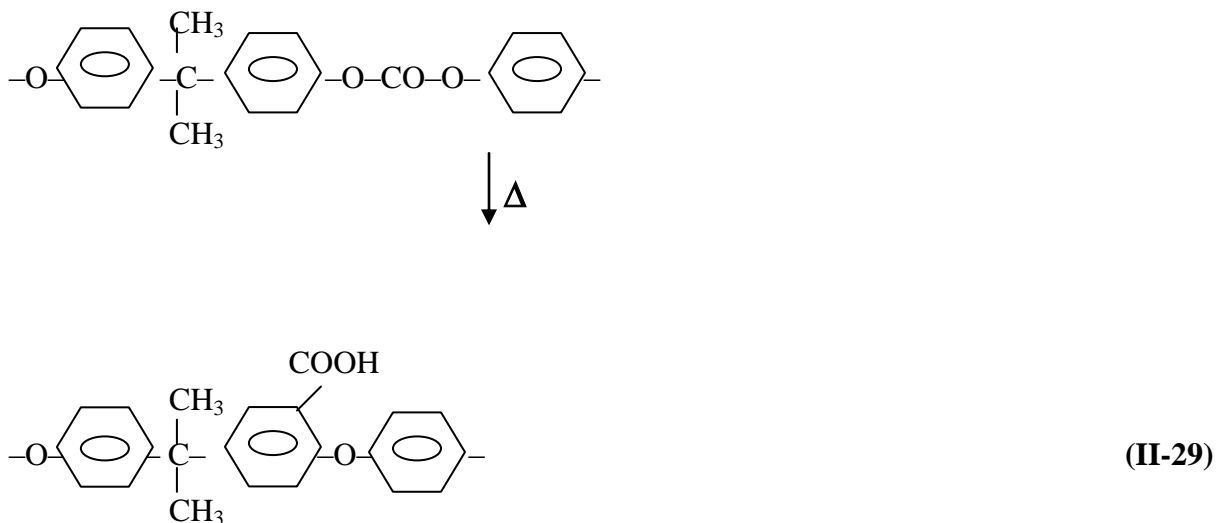
Le PC présente une bonne résistance aux agents aqueux, aux huiles, aux graisses, aux hydrocarbures aliphatiques et aux alcools. Cependant, il montre une grande solubilité ou gonflement dans les solvants organiques tels que le benzène, le chloroforme et le dichlorométhane. Le PC est très sensible à l'hydrolyse du fait de sa structure d'ester. Le mécanisme de ce type de dégradation est décrit par l'équation 41 [57].



III-1-3-2. Réticulation du PC

La réticulation du PC est attribuée aux réactions de condensation et se produit selon le mécanisme reporté dans les équations 42 et 43. Le phénol et le BPA sont les principaux produits de la dégradation du PC. En plus du CO et du CH₄ également présents mais en

quantités très faibles, le CO_2 est considéré comme étant le produit volatil le plus important. Le fait que le CO_2 soit dégagé en grandes quantités indique que les groupements carbonates sont instables dans le PC et ce sous certaines conditions [57].



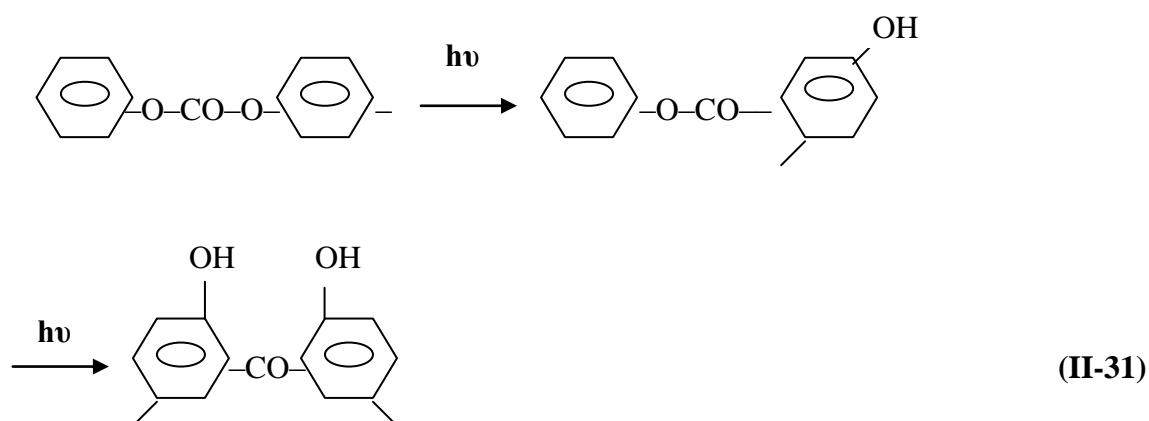
III-1-3-3. Dégradations thermique et thermo- oxydante du PC

Des scissions de chaînes peuvent également survenir si la transformation du PC n'est pas soigneusement surveillée. Ces réactions sont souvent à l'origine de la diminution du poids moléculaire et de la détérioration des propriétés mécaniques. L'oxydation thermique du PC donne des produits colorés à cause de la formation de systèmes conjugués, réduisant ainsi la transmission de la lumière dans le domaine du visible. L'élimination de l'hydrolyse et de l'oxydation thermique est donc cruciale pour la conservation à la fois de l'aspect visuel et des propriétés mécaniques du PC [57].

III-1-3-4. Photo- oxydation du PC

La structure carbonate aromatique du PC absorbe les radiations ultraviolettes au dessous de 360 nm. Le jaunissement du PC, premier signe de vieillissement de ce matériau, est du à des réarrangements donnés par le schéma réactionnel décrit par la réaction **II-31**.

Après l'absorption du deuxième photon, un second réarrangement se produit résultant en la formation du groupe 2,2'-dihydroxybenzophénone dont l'absorption s'étend jusqu'au visible et cause l'apparition de la couleur jaune du PC. Aussi, il a été prouvé que les effets de la photo-oxydation sont plus intenses que ceux de la photo-dégradation et résultent essentiellement en la formation des produits suivants: acide carboxylique, esters, anhydrides, alcools et phénols. En atmosphère humide, la photo-oxydation du PC est encore plus accélérée [57].



III-2. Synthèse, propriétés et dégradation du PET

Le PET a été découvert et son potentiel comme polymère pouvant être utilisé dans l'industrie des fibres a été reconnu pour la première fois en Grande Bretagne durant la deuxième guerre mondiale. Cependant, sa commercialisation n'a été entreprise que dans les années cinquante par ICI en Grande Bretagne et Du Pont de Nemours aux Etats Unis sous la licence de Calico Printers, association qui possédait alors le brevet de fabrication. Les noms commerciaux du PET qui ont été introduits en ce moment par les deux firmes étaient respectivement Térylène et Dacron [58].

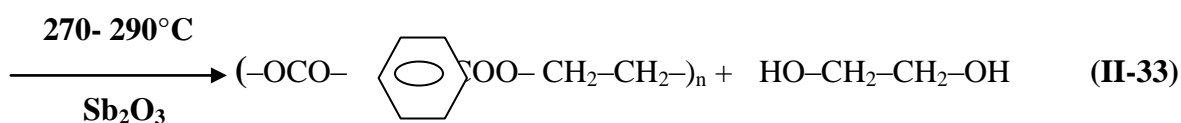
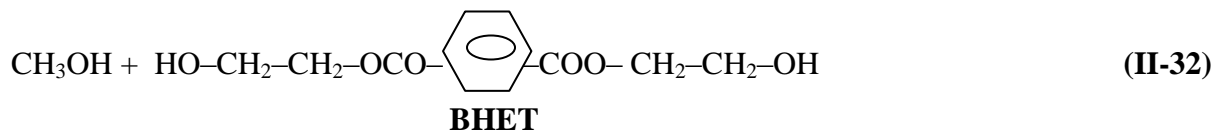
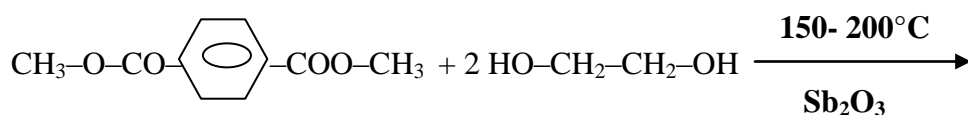
III-2-1. Procédés de synthèse du PET

La fabrication du PET peut être effectuée par le processus d'échange d'ester à travers la réaction de transestérification entre le diméthyltéréphtalate (DMT) et les diols ou par l'estérification directe de l'acide téréphtalique.

III-2-1-1. Le procédé d'échange d'ester

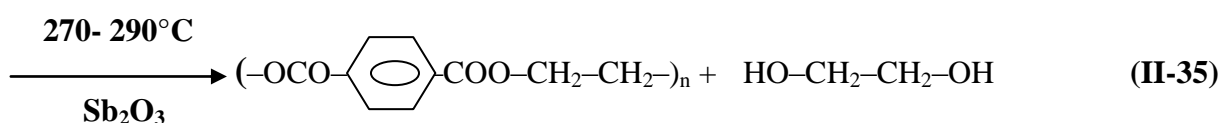
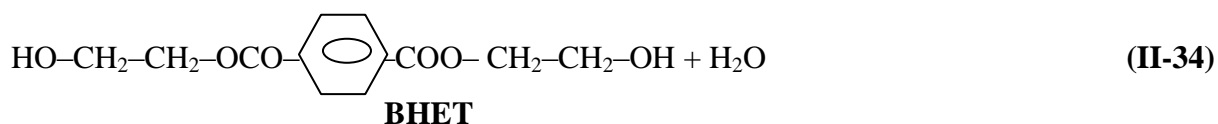
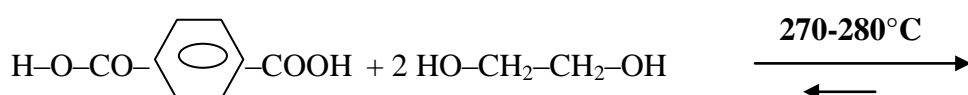
Un mélange de DMT et de diol dans les proportions molaires 2,1/2,2 est chauffé en présence d'un catalyseur généralement le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), à une température variant de 150 à 200 °C. Le méthanol résultant sous forme de vapeur est évacué à travers un système de condensation, favorisé par le léger excès de diol. Le produit de la réaction est principalement le bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) qui est transféré dans un réacteur de polycondensation opérant à une haute température et sous une pression réduite.

Cette réaction se produit à une température de 270-290°C sous une pression de 0,5-1 mm Hg. La polymérisation, décrite par les réactions données par les équations **II-32** et **II-33**, est contrôlée par les mesures du couple et ce par un instrument connecté à l'agitateur qui indique l'augmentation de la viscosité à l'état fondu. La réaction est interrompue quand la viscosité atteint la valeur désirée et alors le produit est évacué dans un système de refroidissement où il est solidifié puis réduit en granulés [58].



III-2-1-2. Le procédé d'estérification

La synthèse du PET est également accessible par l'estérification directe de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol, selon les schémas décrits par les équations II-34 et II-35. Ce procédé consiste à chauffer ce mélange de diacide et de diol jusqu'à la température à laquelle l'estérification se produit et donne un polyester et de l'eau. En pratique, la température est souvent augmentée de 150°C à une température supérieure, qui représente la balance entre celle nécessaire pour l'occurrence de la réaction dans une phase homogène et celle pour laquelle le risque de dégradation thermique durant la période exigée pour aboutir au poids moléculaire désiré est à son minimum [58].



II-2-2. Propriétés du PET

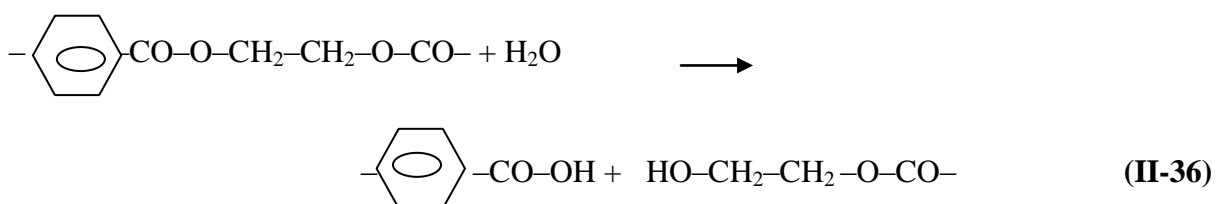
La transition vitreuse du PET dépend du degré de cristallinité et de la technique de mesure et ses valeurs varient de 70 à 120°C. La cristallisation se produit dans l'intervalle 150 à 180°C dépendamment du poids moléculaire, de l'histoire thermique, de la nature du catalyseur de polymérisation et de la présence d'agents de nucléation ou d'unités de copolymères. L'analyse thermique du PET montre de multiples transitions endothermiques quand le matériau approche l'état fondu. Ces transitions sont attribuées à la réorganisation morphologique des cristallites moins parfaites, fondant à de plus faibles températures alors que la fusion des structures les plus ordonnées se produit aux alentours de 290°C [58].

III-2-3. Processus de dégradation du PET

Les réponses du PET aux diverses influences thermiques, chimiques ou photochimiques sont importantes pour les différents aspects de sa fabrication et de son utilisation à la température ambiante ou aux températures modérément élevées [58]. La dégradation du PET se manifeste essentiellement par la perte de masse, la diminution du poids moléculaire, l'augmentation du taux des groupements acide carboxylique, le changement de couleur (jaunissement) et enfin la détérioration des propriétés mécaniques [57].

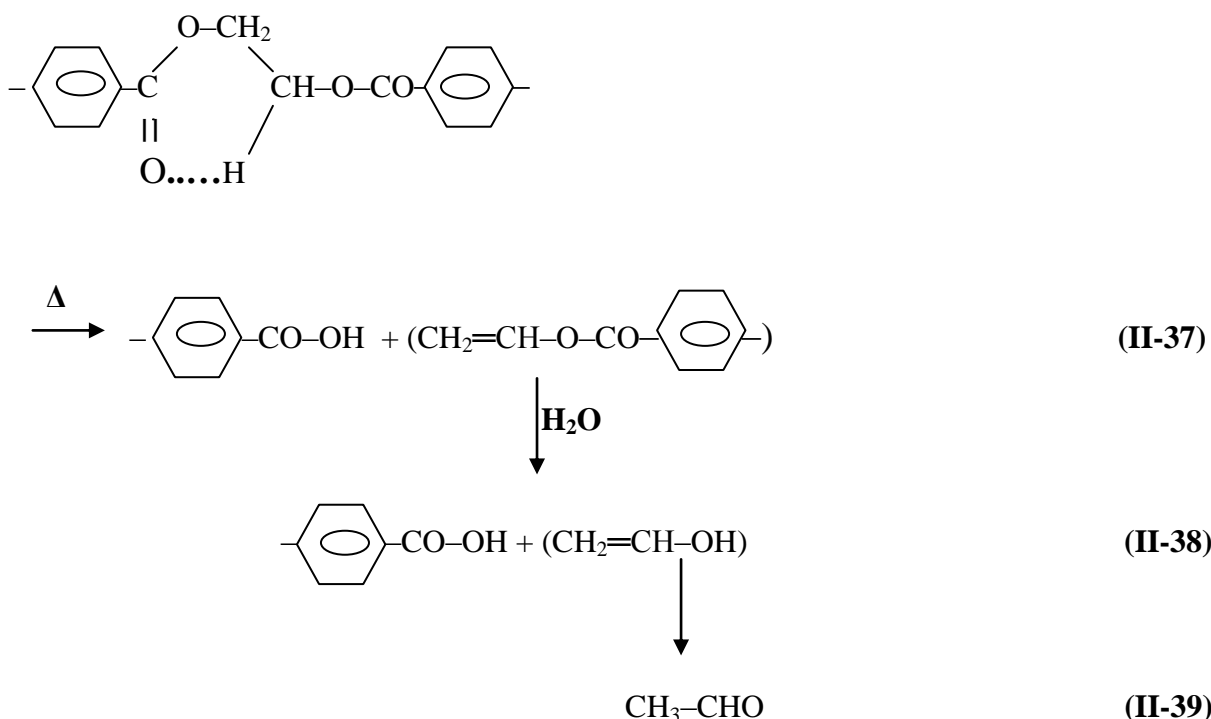
III-2-3-1. Dégradations chimique et hydrolytique du PET

Le PET est généralement résistant aux solutions aqueuses d'acides minéraux et de sels non basiques et à plusieurs autres composés organiques communs. Cependant, il est attaqué par les agents oxydants et particulièrement par les solutions alcalines (ammoniac et amines). D'autre part, l'absorption d'eau du PET est faible à la température ambiante. Mais aux hautes températures, l'humidité cause l'hydrolyse des groupes esters en groupements hydroxyles ou carboxyles, ce qui nécessite son étuvage avant la fusion [58]. La dégradation hydrolytique du PET est une réaction autocatalytique du fait qu'elle est catalysée par les groupements carboxyles. Ceci met en évidence l'importance de la concentration des groupements carboxyles initialement présents dans le PET, dont l'hydrolyse s'effectue selon le schéma décrit par la réaction **II-36** [57].



III-2-3-2. Dégradations thermique et thermo-oxydative du PET

Durant la polymérisation qui se produit sous hautes températures, le PET subit la dégradation thermique selon le mécanisme décrit par les équations II-37, II-38 et II-39. La dégradation thermique du PET en présence de l'oxygène est caractérisée par la diminution du poids moléculaire et l'augmentation de la concentration des groupements carboxyliques. Le taux de dégradation n'est pas seulement fonction de la température mais, dépend aussi étroitement de la nature et de la concentration des catalyseurs de transestérification et de polycondensation employés lors du procédé de synthèse. Le mécanisme de ce type de dégradation suggère que la coordination de l'ion métallique avec le groupement carbonyle du groupe ester conduit à sa polarisation. Cette dernière favorise l'abstraction de l'hydrogène et la formation du groupe vinyle ester dont l'hydrolyse aboutit à l'apparition de l'acétaldéhyde, produit particulièrement indésirable dans la production du PET destiné à la fabrication des bouteilles conçues pour les boissons, du fait qu'il altère considérablement le goût du contenu [57].



Par ailleurs, dans le processus de dégradation thermo-oxydante du PET, les principaux points vulnérables de la chaîne se trouvent au niveau des groupements méthylène des unités de l'éthylène glycol et plus particulièrement ceux situés en position α par rapport aux atomes d'oxygène de l'éther dans les unités du diéthylène glycol. Les premiers intermédiaires réactifs formés à partir des deux types de groupements méthylène sont montrés par les réactions

indiquées dans la **figure III-1**. Les produits de l'oxydation résultent enfin des réactions de ces intermédiaires avec les hydroperoxydes (**HP**) ou des interactions des radicaux libres [57].

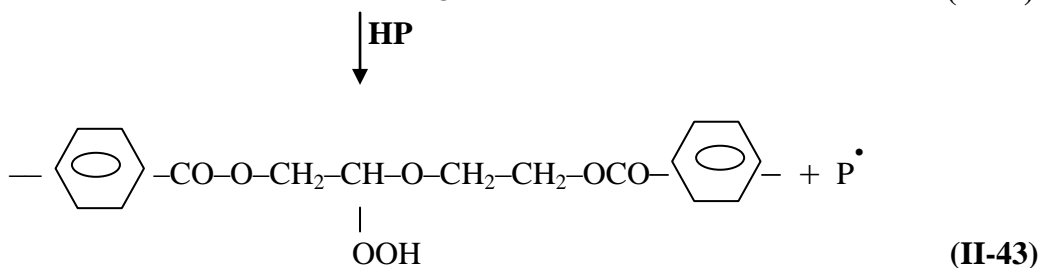
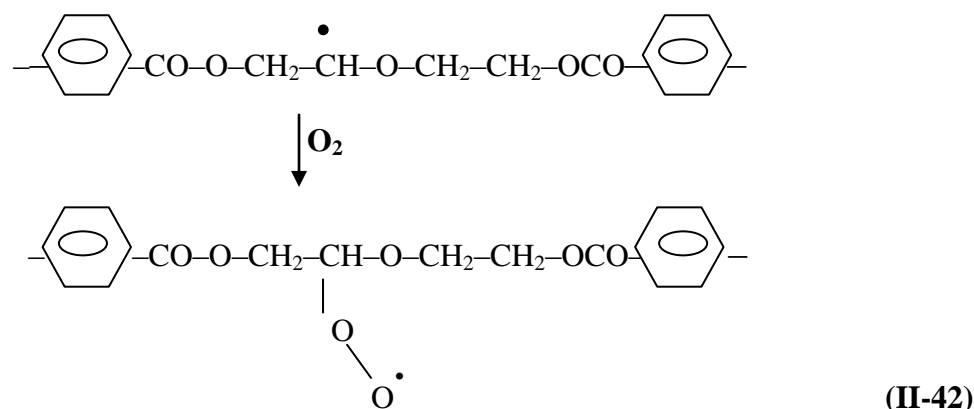
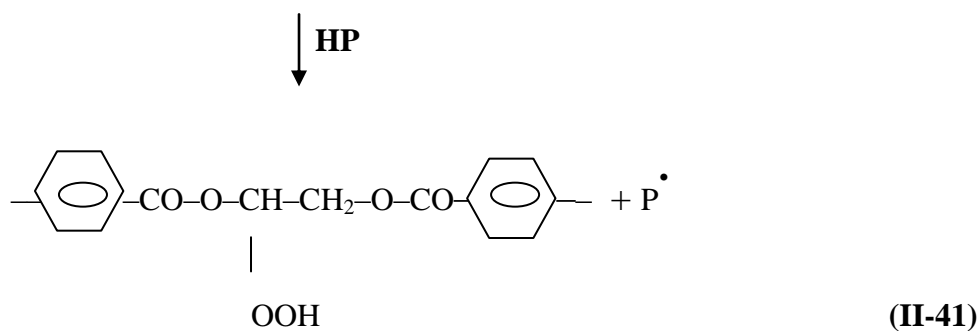
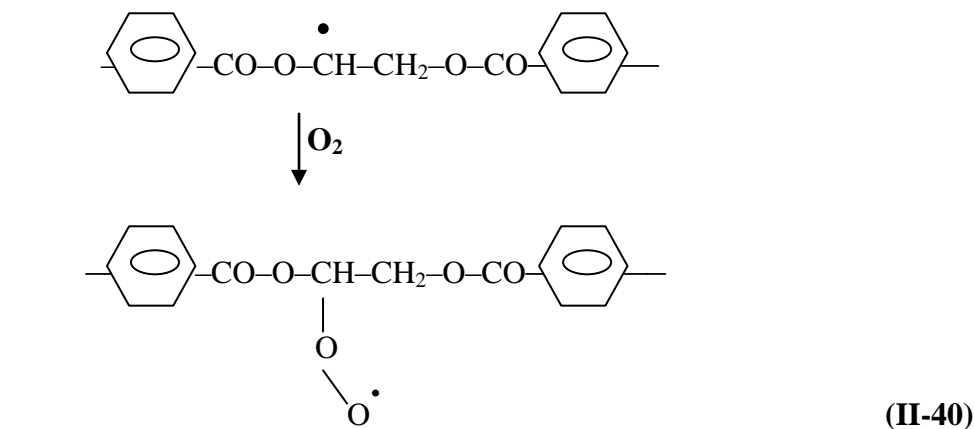


Figure III-1: Principaux intermédiaires réactifs de la thermo-oxydation du PET [57].

III-2-4. Réactions de transestérification dans le PET

McAlea et collaborateurs [59] ont étudié les réactions de transestérification dans le PET au moyen d'échantillons à base de deux types de PET, à savoir le PET (H) protonique et le PET (D) deutéré à 20 %. Les produits testés ont été recuits à des températures variant de 150 à 300°C pendant des périodes s'étendant de 10 à 60 minutes. L'analyse structurale des échantillons recuits a mis en évidence la formation de copolymères constitués de segments alternés de PET protonique et deutéré. Ils ont donc suggéré que l'échange ester- ester dans les mélanges à base de polyester ne se produit pas seulement à l'état fondu mais il est également actif à l'état solide, uniquement à des températures supérieures à 225°C, car aucun échange n'a été mis en évidence à des températures inférieures à 210°C, même pour des durées de recuits très prolongées.

III-3. Effets des échanges ester-carbonate sur les propriétés thermiques et l'état de phase du système PC/PET

Paul et collaborateurs [60] ont étudié le comportement transitionnel du système PC/PET préparé par malaxage à l'état fondu et ce par les analyses calorimétrique et mécanique dynamique. Une seule T_g a été observée pour les compositions contenant plus de 60 % de PET alors que celles en contenant moins ont montré deux transitions vitreuses. Ainsi, ils ont proposé que les systèmes riches en PET exhibent une seule phase amorphe due à la miscibilité du PC et du PET alors que ceux riches en PC se séparent en deux phases amorphes indépendantes.

L'augmentation de T_c et la diminution de T_f ont été expliquées par le fait que par sa présence avec un polymère semi cristallin dans un même mélange, le polymère amorphe altère significativement le processus de cristallisation de ce dernier et les réactions d'échange ont été totalement exclues. Les résultats de cette étude étaient pratiquement identiques à ceux de l'étude qui a porté sur l'analyse du comportement du système PC/PBT [61]

Les résultats de l'étude des propriétés thermiques et mécaniques entreprise également par **Paul** et collaborateurs [43] étaient en parfait accord avec les résultats précédents. L'observation d'une seule T_g pour les systèmes riches en PET et de deux T_g pour ceux riches en PC était en faveur de l'existence d'interactions favorables entre le PC et le PET. La persistance de la cristallisation du PET prouvait que le système statistique devant résulter des

échanges entre le PC et le PET ne s'est pas formé, ce qui constituait pour ces auteurs, la confirmation que pratiquement aucun échange n'a pu avoir lieu au cours du malaxage des deux polymères et que réellement, les bonnes propriétés du système reflétaient le comportement d'un système presque miscible.

Les caractères controversés des états de phase des systèmes PC/PET et PC/PBT ont par la suite fait l'objet des études effectuées par **Runt** et collaborateurs [62, 63], dont les résultats ont totalement contredit les constatations de **Paul** et collaborateurs [43, 50, 61] sur la miscibilité de ces mélanges. Les mélanges PC/PET étudiés ont été préparés par solvation dans des solvants différents à savoir le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro propanol-2 (**HFIP**) et le mélange tétrachloréthane/phénol (selon le rapport massique 40/60). Les résultats de DSC et de DMA ont révélé deux valeurs de T_g et ce sur toute l'étendue des compositions étudiées. Ils ont donc suggéré, qu'en absence de transestérification assez intense, le système PC/PET était complètement immiscible.

Porter et collaborateurs [64] ont étudié les effets des réactions de transestérification sur les états de phase des systèmes à base de polyesters. Pour cela, ils ont établi une analyse bibliographique afin d'extraire les principales constatations et conclusions concernant les propriétés et les comportements de ces mélanges. Pour ce qui est de l'état de phase du système PC/PET, ils ont noté des conclusions divergentes et ont conclu que le fait que le comportement de ce mélange soit largement controversé est du essentiellement aux réactions d'inter échange. En effet, ces mêmes auteurs [64] ont constaté que les controverses étaient principalement causées par la présence de catalyseurs de polymérisation sous forme de résidus, qui peuvent promouvoir les réactions d'échange et changer l'état de phase de l'immiscibilité à la miscibilité totale. En effet, lorsque le catalyseur d'inter échange n'est pas inhibé, les réactions de transestérification se produisent normalement et contribuent fortement à la promotion de la miscibilité du mélange. Cependant, si à la fin du processus de synthèse, un inhibiteur a été incorporé et dans les proportions suffisantes, les échanges ester-ester deviennent impossibles et de ce fait le mélange gardait son caractère immiscible

L'immiscibilité du système PC/PET étant finalement bien établie, les recherches sur ces mélanges ont emprunté par la suite d'autres tendances. Ainsi, **Ma** et collaborateurs [65] ont étudié l'évolution des réactions d'échange dans le système PC/PET en fonction du temps de recuit. Leur objectif était de situer pour quel taux d'échange, le système devenait homogène.

Ils ont conclu par l'analyse RMN qu'un taux d'échange de l'ordre de 5 % était suffisant pour convertir un système totalement immiscible en un système complètement miscible ne possédant qu'une seule T_g . Après un taux d'échange de 40 %, obtenu après un recuit de 360 minutes, la valeur de T_g reste invariable. Ceci semble indiquer que la valeur de T_g d'un système miscible est seulement dépendante de la composition et non du taux de transestérification.

Afin d'expliquer l'effet de l'homogénéisation sur les réactions de transestérification, **Ma** et collaborateurs [42] ont suggéré que le fait que le PC et le PET soient immiscibles rend la rencontre entre les segments des deux polymères peu probable, mais possible seulement à l'interface. Ceci est donc à l'origine du faible taux d'échange au début et pour les temps de recuit relativement courts. Mais, quand le taux de copolymères atteint une certaine valeur, les mélanges s'homogénéisent, les réactions de transestérification sont activées en phase homogène, alors le taux de réaction s'accroît rapidement et le système devient complètement statistique. La miscibilité semble donc favorable au déroulement des échanges entre polymères. Ainsi, les processus de transestérification et de miscibilité s'améliorent mutuellement.

D'autre part, **Ma** et collaborateurs [66] ont testé l'effet compatibilisant induit par des copolymères qu'ils ont noté TCET et qu'ils ont préparé par un malaxage à l'état fondu du PC et du PET, à différentes compositions, à une température de 280 °C, pendant une durée de 16 heures sous une atmosphère inerte et sans l'ajout de catalyseur. La structure du copolymère TCET a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge qui a révélé la disparition totale de la bande caractéristique du groupement carbonyle du PC à 1773 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 1070 cm^{-1} due à l'absorption d'un ester complètement aromatique.

Par ailleurs, Les thermogrammes résultant de l'analyse par DSC des copolymères contenant respectivement 30, 50 et 70 % d'éthylène téréphtalate n'ont pas montré de pics de fusion ou de cristallisation mais une seule valeur de T_g , intermédiaire entre celles des deux homopolymères et variant avec la composition. Ainsi, les copolymères TCET sont complètement statistiques. De plus, ils ont noté que la compatibilité des systèmes PC/TCET et PET/TCET est étroitement liée à la composition de ces copolymères. En effet, quand le taux d'éthylène téréphtalate est inférieur ou égal à 50 %, les copolymères et le PC sont complètement miscibles et de ce fait, une seule T_g dépendant de la composition est observée.

Mais, lorsque son taux est supérieur à 70 %, le thermogramme du système PC/TCET montre deux T_g , différentes des valeurs caractéristiques du PC et du copolymère TCET70. Ceci ne peut être due qu'à la compatibilité du système PC/TCET70 et à l'existence de deux phases amorphes, l'une riche en PC et l'autre riche en TCET70. Le comportement du système PET/TCET est similaire à celui du mélange PC/TCET. Le système PET/TCET30 est partiellement compatible alors que les systèmes PET/TCET50 et PET/TCET70 sont totalement miscibles. Lorsque le taux du copolymère TCET dans le mélange augmente, la cristallisation du PET est significativement affectée et devient plus difficile ce qui se traduit par l'augmentation de la température de cristallisation et la diminution de la température et de l'aire du pic de fusion. Ces observations sont les particularités spécifiques d'un système miscible ou compatible composé d'un polymère amorphe et d'un autre semi cristallin et dont le processus de cristallisation se trouve largement perturbé par la présence du constituant amorphe.

Le TCET50 est miscible à la fois avec le PC et le PET sur toute l'étendue de composition, raison pour laquelle il a été incorporé au système PC/PET. Les thermogrammes de DSC du mélange PC/PET/TCET50 ont montré une seule T_g légèrement inférieure à celle du PET alors que celle du PC est masquée par le pic de cristallisation du PET. Avec l'augmentation du taux de TCET, les analyses thermiques ont mis en évidence la diminution de la température et de l'aire du pic de fusion et ont montré que le pic de cristallisation du PET se trouvait décalé vers de plus hautes températures. A un taux de TCET50 égal à 40 %, la T_g du PC apparaît en raison du glissement du pic exothermique vers de plus hautes températures. Vers un taux de TCET50 de l'ordre de 60 %, les thermogrammes n'exhibent plus qu'une seule T_g caractéristique du système PC/PET totalement miscible. Cependant, pour ce même taux de TCET30 et de TCET70, le système PC/PET présente une miscibilité partielle.

Les résultats de l'analyse thermique de **Ma** et collaborateurs [42, 65, 66] étaient en parfait accord avec ceux de **Reinsh** et **Rebenfeld** [67] qui ont aussi déduit l'immiscibilité du mélange PC/PET. Le caractère biphasique de ce système est supporté par l'observation de deux T_g , la première caractéristique de la phase riche en PET et la seconde de celle riche en PC. La variation de la T_g du PET n'a pas été notable contrairement à celle du PC qui a montré une dépression assez significative en raison des échanges qui se sont produits entre les deux polymères. Ce résultat a été interprété par le fait que la transition du PET se produit en présence du PC, lequel à la température de transition vitreuse du PET, se trouve encore à

l'état vitreux. Cet état est à l'origine des restrictions des mouvements des segments du PET, dont la mobilité se trouve largement limitée en présence du PC vitreux. Par ailleurs, la transition du PC se fait en présence du PET déjà à l'état caoutchoutique et qui agit donc comme plastifiant pouvant réduire considérablement la T_g du PC.

III-4. Effets des réactions de transestérification sur le processus de cristallisation du PET

Muller et collaborateurs [68] ont étudié le processus de nucléation et le comportement de cristallisation du PET dans un système PC/PET (80/20) préparé par extrusion bi-vis à deux vitesses de malaxage (10 et 40 tours/minutes). Leur travail avait pour objectif d'établir les effets de la composition et des conditions opératoires sur la dispersion et la cristallinité du PET. Les thermogrammes de DSC ont révélé qu'en fonction des traitements thermiques subis par les échantillons, le processus de cristallisation devenait de plus en plus complexe. L'observation de multiples pics de fusion supportait le déroulement de plusieurs niveaux de cristallisation engendrant des populations cristallines qui se différencient par la taille et le degré de perfectionnement de leurs lamelles cristallines. Ce comportement est le résultat des restrictions morphologiques imposées aux domaines de PET, finement dispersés dans la matrice PC et qui ont tendance à montrer des taux de cristallinités plus faibles et des températures de cristallisation plus élevées. Ainsi, ces variations traduisaient le déclin de la capacité du PET à entretenir normalement sa cristallisation à cause de l'insuffisance des centres de nucléation résultant de la dispersion qui a favorisé une cristallisation fractionnée du PET dans le PC.

Par ailleurs, **Denchev** et collaborateurs [69] ont introduit une nouvelle notion comme complément à l'interprétation des changements structuraux et morphologiques, se produisant au cours de la transestérification. La notion de "**cristallisation induite**" par suite de la réorganisation des séquences du copolymère statistique à un copolymère à bloc traduit le changement de deux homopolymères de la structure à bloc à la structure statistique et puis le retour à la structure à bloc qui se caractérise par la restauration de la cristallinité du PET laquelle avait totalement disparu lors de la conversion du mélange en un copolymère complètement désordonné. En effet, par suite d'un recuit prolongé du copolymère statistique, ayant une seule T_g et ne montrant aucune évidence de la cristallinité, il a été possible de restaurer un système à bloc à deux phases amorphes, l'une riche en PC et l'autre riche en PET

qui a également montré un certain taux de cristallinité. Ainsi, la recristallisation induite constitue la fin du cycle de transformation susceptible de se produire lors des échanges par les réactions de transestérification.

Par analogie avec ces résultats, **Kong** et **Hay** [70] ont étudié l'effet du recuit sur la cristallisation du système PC/PET par DSC et par microscopie électronique. Durant le recuit, différents processus sont mis en jeu et de ce fait les propriétés finales du système se trouvent conditionnées par l'ensemble des effets compétitifs. En effet, pour de courtes périodes de recuit, la cristallinité du PET augmente et le système montre deux phases amorphes caractérisées chacune par une T_g . Mais, pour des durées de recuit plus longues, il n'existe plus qu'une seule T_g et le système perd son aptitude à la cristallisation. L'augmentation du taux de cristallinité après de courtes périodes de recuit a été attribuée à la réorganisation des chaînes de PET. Or, avec l'occurrence de la transestérification, la cristallisation du PET est inhibée et le système devient totalement miscible.

Les observations microscopiques sont en parfait accord avec leurs résultats de DSC. Au cours du recuit, l'élargissement des domaines est en faveur de la cristallisation car il n'y a pas de restrictions physiques qui peuvent empêcher les cristaux de PET de se former, mais, quand les réactions de transestérification évoluent, la morphologie du système devient défavorable à leur développement.

III-5. Effets des réactions de transestérification sur le comportement mécanique et la morphologie du système PC/PET

L'étude de **Kim** et **Burns** [71] s'est focalisée sur la mesure des températures de transition du PC et du PET, des paramètres d'interaction et sur l'observation de la morphologie du système en fonction de la composition des mélanges préparés par solvataion dans le HFIP et par extrusion. Les résultats des essais thermiques ont montré que la T_g du PC diminue avec l'augmentation du taux de PET alors que celle du PET augmente pour les fractions massiques du PET égales à 0,7, 0,8 et 0,9 puis diminue de nouveau. Par le calcul des fractions du PC dissout dans le PET et de celles du PET dissout dans le PC, ils ont conclu que le PET se solubilise mieux dans le PC que le fait le PC dans la phase du PET. L'étude morphologique des mélanges préparés par extrusion et par solvataion a montré le caractère biphasique du système sur l'intervalle entier de composition. Par ailleurs, l'analyse des dispersions des

phases l'une dans l'autre a permis de noter que la compatibilité est beaucoup plus favorisée dans les compositions riches en PET que dans celles riches en PC.

Dans le même contexte, **Abis** et collaborateurs [72] ont également tenté d'évaluer la compatibilité du système PC/PET par l'étude des comportements mécanique et thermique et par l'analyse morphologique. Contrairement à la constatation émise par **Porter** et collaborateurs [64] qui ont suggéré l'immiscibilité du système PC/PET en absence des échanges ester-ester, ces auteurs ont proposé la miscibilité partielle. Leur déduction s'est appuyée sur les faits que le domaine du PET est caractérisé par la dispersion de petites particules de PC et que le mélange se caractérise par un comportement ductile sur toute l'étendue de composition, ce qui d'après eux, constitue la preuve indéniable de la compatibilité du système malgré l'absence des réactions d'échange.

D'autre part, **Garcia** et collaborateurs [73] ont étudié l'effet du temps de résidence dans l'extrudeuse sur les propriétés des mélanges PET/PC (70/30). En choisissant trois vitesses de rotation de la vis à savoir 30, 50 et 130 tours/minutes, ils ont évalué les temps de séjour des mélanges à 1,6, 2,6 et 4 minutes. La production progressive et croissante de copolymères avec le prolongement du temps de résidence a augmenté la proportion de chacun des deux composants dans l'autre. Les meilleures résistances à la traction et au choc ont été obtenues pour le temps de résidence de 2,6 minutes. Le module d'élasticité et la contrainte au seuil d'écoulement n'ont pas subi des variations notables. Pour le temps de séjour de 4 minutes, l'effet négatif de la dégradation a prédominé et l'a emporté sur les effets positifs engendrés par la synthèse du copolymère.

Par ailleurs, l'observation de la morphologie des mélanges a montré qu'après 1,6 minutes de malaxage, les particules de PC dispersées dans la matrice en PET ont une dimension de l'ordre de 5 μm . Après un temps de séjour de 2,6 minutes, la dispersion du PC s'améliore et les dimensions des particules se retrouvent dans l'intervalle 0,1- 0,4 μm . Après un séjour de 4 minutes dans l'extrudeuse, la morphologie révèle une plus large dispersion du PC dont les domaines varient de 0,1 à 0,8 μm , du fait de la présence du PET dans la phase PC. Ce résultat a été confirmé par le calcul des fractions de PC et de PET contenues respectivement dans les phases riches en chacun de ces deux homopolymères. Avec l'augmentation du temps de résidence, il a été déduit que les fractions du PET dans la phase PC et celles du PC dans la phase PET augmentent.

III-6. Effets des catalyseurs de polymérisation sur la structure et les propriétés du système PC/PET

Fiorini et collaborateurs [3, 4, 24, 29, 30, 33, 34, 74] ont entrepris une série de travaux dans lesquels ils ont étudié l'efficacité des différents catalyseurs pouvant être incorporés lors de la synthèse du PET et dégagé des conclusions très importantes quant à leurs activités catalytiques et effets promoteurs sur les réactions de transestérification dans le système PC/PET. Pour cela, ils ont proposé une série de nouveaux catalyseurs qu'ils ont employé pour la synthèse du PET. L'extrusion réactive de ce polymère avec le PC a été effectuée afin de tester les effets induits par ces catalyseurs sur les réactions d'échange entre les deux matériaux. En plus du TBOT, les catalyseurs testés sont à base de lanthanides et sont indiqués dans le **tableau II-1**. Par les mesures de la solubilité du mélange dans le CH₂Cl₂ et les essais de la dégradation sélective des segments de PC dans la pyridine, combinés à la spectroscopie RMN et aux mesures chromatographiques, ils ont pu établir un ordre relatif à l'activité catalytique des composés envers les réactions d'échange. Ils ont conclu que la structure chimique des produits résultant de l'extrusion réactive du PC et du PET est fortement affectée par l'activité catalytique du dérivé métallique présent comme résidus dans le PET. De plus, les catalyseurs à base de lanthanides semblent offrir l'opportunité du contrôle de la structure chimique durant l'extrusion, ce qui n'est pas possible en présence du Ti (OBu)₄.

Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont aussi conclu que l'activité catalytique des catalyseurs dispersés sur les granulés des polymères avant le malaxage est plus grande que celle des catalyseurs présents sous forme de résidus dans le PET. De plus, l'activité catalytique a exprimé une forte dépendance de la structure du ligand qui influence la solubilité et la pénétration du catalyseur dans le polymère au cours de sa fusion. Les métaux alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba) ont montré une certaine efficacité dans la catalyse des réactions d'échange, qui s'accroît avec l'augmentation du numéro atomique du métal. La contribution des réactions secondaires (dégradation des groupes carbonate et dégagement du CO₂ et des dimères ETC) en présence des lanthanides est plus faible que dans le cas des titanates. Les essais effectués ont permis de classer les catalyseurs selon l'ordre suivant:

Sm(acac)₃ = Sm(formylphénolate)₃ > La(acac)₃ > Al(acac)₃ = Ba(acac)₃ > Zn(Acac)₃ = Zn(Ac)₂ > Sr(acac)₂ = Ca(acac)₂ > La(phtalamide)₃ > La(tartrate)₃ > La₂(oxalate)₃ = Sm(phtalate)₃ = Sm(Ac)₃ = résidus catalytiques dans le PET.

Afin de mieux apprécier l'activité catalytique du Sm (acac)₃, **Fiorini** et collaborateurs [3] ont étudié son effet sur les propriétés physiques et la structure chimique du système PC/PET (50/50), préparé par extrusion à 275°C. L'étude des variations des propriétés thermiques en fonction du taux de catalyseur a montré que dans ce cas la température de cristallisation a augmenté de 50°C alors que celle de fusion a diminué de 18°C et ce pour le taux de catalyseur le plus élevé. Ce résultat est très important du point de vue pratique du moment qu'il accorde la possibilité de transformation (extrusion et moulage par injection) à une température inférieure de 30 à 35°C à la température de transformation du mélange pur. De plus, cette approche offre également l'opportunité de produire des copolymères à blocs transparents, exhibant une seule T_g ainsi qu'une large variété de matériaux polymériques basés sur le système PC/PET et ses copolymères, présentant différentes propriétés et ce, en faisant varier seulement le type et la concentration du catalyseur ainsi que la composition initiale des homopolymères dans le mélange.

Dans ce même contexte, **Marchese** et collaborateurs [74] ont déduit que l'activité catalytique d'un catalyseur détient un rôle crucial dans le contrôle de l'état de phase d'un système. En effet, en présence d'un promoteur de réactions de transestérification, une unique phase amorphe, parfaitement homogène est obtenue lorsque la longueur des séquences du copolymère à bloc est de l'ordre de 15 unités monomériques.

Par la suite, **Fiorini** et collaborateurs [33] ont étendu leurs travaux à l'étude des effets des catalyseurs et du temps de résidence à l'état fondu sur le taux des échanges. Les activités catalytiques des composés à base de lanthanides, de titane et de la combinaison calcium /antimoine (Ca+ Sb), ont été comparées par l'évaluation des effets produits par chacun des composés sur la structure du système étudié. Dans ce but, des mesures de la solubilité sélective couplées à l'analyse RMN, ainsi que des essais de dégradation sélective ont été effectués. Le catalyseur à base de titane a montré une grande activité alors que ceux à base de lanthanides et plus particulièrement les catalyseurs SmL₃, EuL₃ et CeAc₃ ont permis un meilleur contrôle de la longueur des blocs du copolymère formé par l'intermédiaire des réactions d'échange. Ainsi, ces catalyseurs offrent l'avantage de ne pas promouvoir les réactions secondaires qui se produisent d'une façon intense avec le Ti(OBu)₄ et le système [Ca+ Sb]

III-7. Conclusion

Au terme de cette analyse bibliographique, la principale conclusion que l'on puisse déduire est que la contribution des réactions de transestérification dans la compatibilisation du système PC/PET a été bien établie par les changements notables produits sur la presque totalité de ses propriétés.

D'autre part, les catalyseurs à base de lanthanides offrent de multiples avantages par rapport aux catalyseurs à base de titane, de Calcium et d'antimoine. Leurs activités catalytiques sont relativement bonnes et le fait qu'ils puissent permettre de réduire considérablement le taux des réactions secondaires, leur permet de détenir une position privilégiée et très promotrice dans la réalisation des mélanges réactifs à base de PC et de PET à l'échelle industrielle.

Chapitre quatre

Matériaux et techniques expérimentales

Matériaux et techniques expérimentales

IV-1. Matériaux

IV-1-1. Résines

Les homopolymères PC et PET utilisés sont respectivement le **Lexan 129** synthétisé par **General Electric Company** et le **Polyclear T 86 W (03)** fabriqué par **Kosa GmbH**. Les principales caractéristiques de ces deux matériaux sont données dans le **tableau IV-1**.

Tableau IV-1: Principales caractéristiques des polymères utilisés.

Caractéristique	PC	Méthode	PET	Méthode
Point de fusion (°C)	-----	-----	260	DSC
Taux de cristallinité (%)	-----	-----	40	DSC
Tg (°C)	140	DSC	80	DSC
Indice de fluidité (g/ 10 min)	3.6	ASTM D1238	26.4	ASTM D1238

IV-1-2. Catalyseur d'interéchange

Le catalyseur d'inter échange employé dans cette étude est le **tétrabutylorthotitanate (TBOT)** fourni par la firme Fluka.

IV-1-3. Inhibiteur d'interéchange

L'inhibiteur des réactions de transestérification que nous avons incorporé pour limiter les échanges au cours de la deuxième extrusion est le **triphenylphosphite (TPP)**, fourni également par la firme Fluka. Les principales caractéristiques du TBOT et du TPP sont mentionnées dans le **tableau IV-2**.

Tableau IV-2: Principales caractéristiques du TBOT et du TPP [75]

Caractéristique	TBOT	TPP
Description chimique	Tetrabutylorthotitanate	Triphenylphosphite
Formule Chimique	$C_{16} H_{36} O_4 Ti$	$C_{18} H_{15} O_3 P$
Masse molaire (g/mol)	340.36	310.3
Point de fusion (°C)	-55	22-24
Point d'ébullition (°C)	312	360
Densité à 20 °C	1	1.18
Aspect	Liquide jaune clair	Liquide jaunâtre

IV-2. Préparation des mélanges PC/PET par malaxage interne

Afin d'effectuer les études relatives aux influences du temps de résidence à l'état fondu, de la vitesse de malaxage et enfin de la concentration de TBOT sur le taux des réactions de transestérification, des mélanges PC/PET (50/50) des deux polymères soigneusement étuvés ont été préparés à une température de 270°C mais, à différentes vitesses et durées de malaxage et en présence de taux variables de TBOT. Cette étude pratique a pour objectif de mettre l'accent sur les importances relatives des conditions expérimentales et de permettre d'aborder convenablement l'extrusion réactive des mélanges.

La réalisation de ces mélanges a été effectuée sur un malaxeur interne du type **Rhéomix Haake 300P**, assisté par un ordinateur pour la programmation des paramètres opératoires (température et vitesse de rotation des palettes de malaxage) et l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps.

Ainsi, afin de rendre compte sur l'effet de la vitesse de malaxage et du temps de résidence, des mélanges PC/PET (50/50) ont été préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT, injecté dans la chambre du malaxeur 2 minutes après l'introduction des deux polymères et leur fusion

totale. Les vitesses de malaxage choisies sont de 30, 80 et 130 trs/min. Des prélèvements des mélanges ont été opérés après 10, 15, 20, 25 et 30 minutes de malaxage.

Les effets couplés du temps de malaxage et de la concentration du TBOT ont été testés par l'intermédiaire des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de malaxage de 30 trs/min. Des prélèvements ont également été effectués après les mêmes durées de malaxage que précédemment.

L'effet de la concentration du TBOT a été aussi analysé par la réalisation des mélanges PC/PET (50/50) à une vitesse de 30 trs/min pendant une durée de malaxage de 15 minutes et ce en présence de 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 et 0.25 pcr de TBOT, injecté également après la fusion des granulés des deux homopolymères.

Toutes les opérations de malaxage interne des mélanges ont été suivies par l'enregistrement du profil du couple de malaxage en fonction du temps. Les mélanges ainsi préparés ont été refroidis à l'air libre puis soumis aux mesures de la solubilité suivies de la spectrophotométrie infrarouge, de l'analyse thermique et des observations microscopiques.

IV-3. Extrusion bi-vis des homopolymères et des mélanges avec et sans catalyseur de transestérification

Après un étuvage soigné du PC et du PET pendant une durée de 24 heures à une température de 100°C, l'extrusion des mélanges a été entreprise dans une extrudeuse à deux vis co-rotatives du type **Cleextral BP 10** (le diamètre D des vis est de 25 mm, alors que le rapport L/D est égal à 36), à une température de l'ordre de 270°C et à une vitesse d'extrusion de 130 trs/min. Les pourcentages massiques des compositions des mélanges PC/PET extrudés sans catalyseur sont donnés dans le **tableau IV-3**

Tableau IV-3: Compositions des mélanges PC/PET préparés sans TBOT

PC (% massique)	100	70	50	30	0
PET (% massique)	0	30	50	70	100

Cependant, les compositions qui ont été extrudées en présence de TBOT, dispersé directement sur les granulés des homopolymères, sont 70/30, 50/50 et 30/70. Les taux de

catalyseur incorporés sont de 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 et 0.25 pcr. A la sortie de la filière, les extrudats des mélanges sont recueillis dans un bain d'eau froide, entraînés puis réduits directement en granulés.

Après l'étuvage rigoureux des compositions, devant subir les essais mécaniques (analyse dynamique mécanique et essai Charpy) et la mesure de l'indice de fluidité, à une température de 100°C pendant 24 heures, le TPP est incorporé à ces mélanges déjà extrudés en présence de catalyseur selon un rapport molaire TPP/TBOT égal à 5/1. L'ensemble des mélanges ainsi préparés ont été passés dans une extrudeuse mono-vis du type **Controlab** (D= 25 mm, L/D= 20) dans laquelle l'extrusion a été effectuée à une vitesse de 50 trs/min et suivant le profil de température 240, 250 et 260°C. Les extrudats ont été refroidis à l'air libre puis réduits en granulés dans un broyeur **Controlab**.

IV-4. Techniques expérimentales effectuées pour les mélanges préparés par malaxage interne

IV-4-1. Essai de solubilité

Une masse de 0.10 g (m_0) de chacun des mélanges préparés par malaxage interne est plongée dans un bécher contenant 30 ml de CH_2Cl_2 . Après une durée de 24 heures sous agitation continue, la solution est versée sur un papier filtre qui permet de récolter la fraction insoluble du mélange alors que la fraction soluble, emportée par le CH_2Cl_2 restant, est recueillie dans une boîte de pétrie. La fraction soluble du mélange est ensuite récupérée sous forme d'un film très fin après l'évaporation totale du CH_2Cl_2 .

La fraction insoluble est convenablement séchée dans l'étuve à 70°C pendant 24 heures puis pesée dans une balance de haute précision pour évaluer sa masse m . La connaissance des valeurs de m_0 et de m nous a permis de calculer le pourcentage de solubilité T_s selon la relation suivante donnée par **Birley** et **Chen** [47]:

$$\text{Solubilité} = \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right) \times 100 \quad (\text{éq. 3})$$

IV-4-2. Spectrophotométrie IRTF

Les films des mélanges PC/PET (50/50) malaxés sans TBOT et avec 0.05 et 0.25 per de TBOT pendant 30 minutes, ainsi que ceux des fractions solubles issues de l'essai de solubilité ont été soumis à l'analyse spectrale au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type **Perkin Elmer 1000**. Les films des premiers mélanges ont été préparés par compression à chaud dans une presse hydraulique du type **Davenport** et ce à une température de 250°C et sous une pression de 220 Kg/cm² appliquée pendant une durée de 2 minutes

IV-4-3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les changements des propriétés thermiques des mélanges ont été mis en évidence par DSC et ce par l'enregistrement de thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température au premier passage de l'échantillon dans un appareil du type **Mettler 30** calibrée à l'indium pur. Le chauffage de l'échantillon, dont la masse contenue dans un creuset en aluminium se situe entre 10 et 20 mg, est effectué de la température ambiante à 300°C à une vitesse de 10°C/min sous une atmosphère inerte assurée par un débit d'argon liquide de 10 ml/min. A la fin de l'analyse, le refroidissement des capsules à échantillon est assuré par un flux d'azote liquide.

La T_g de chaque polymère est indiquée par une pente qui traduit l'occurrence d'un changement dans le flux de chaleur du polymère. Le processus de cristallisation du PET est repéré grâce à un pic exothermique dont respectivement le maximum et l'aire donnent la température et l'enthalpie de cristallisation (**T_c** et **ΔH_c**). Par ailleurs, la fusion est marquée par un pic endothermique dont le maximum et l'aire indiquent respectivement la température et l'enthalpie de fusion (**T_f** et **ΔH_f**). Après l'acquisition des ces valeurs, le taux de cristallinité χ_c a été calculé suivant l'équation suivante:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \right) \times 100 \quad (\text{éq. 4})$$

ΔH_f^0 étant l'enthalpie de fusion à l'équilibre d'un cristal pur de PET pour lequel une valeur égale à 140 J/g a été suggérée par **Wunderlich** [76].

Les fractions insolubles résultant de la réalisation de l'essai de solubilité des mélanges préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT, pendant 10, 15 et 30 minutes à 30 et 130 trs/min, ainsi que celles des mélanges préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT pendant 10 et 15 minutes et enfin la fraction soluble issue de l'essai de solubilité du mélange contenant aussi 0.25 pcr de TBOT mais malaxé pendant 30 minutes, ont été également soumises à l'analyse thermique par DSC selon les mêmes conditions opératoires précédemment appliquées et ce dans le but d'identifier leurs principales caractéristiques thermiques.

IV-4-4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le but de mettre en évidence les effets du temps et de la vitesse de malaxage et de la concentration du TBOT sur la morphologie des mélanges réalisés par malaxage interne, nous avons effectué des observations microscopiques grâce à un microscope électronique à balayage du type **Philips XL 20**. Pour cela, les échantillons des mélanges préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant 10 et 30 minutes à une vitesse de 30 trs/min, du mélange contenant 0.05 pcr de TBOT malaxé pendant 30 minutes à 130 trs /min ainsi que l'échantillon du mélange préparé en présence de 0.25 pcr pendant 30 minutes, ont été fracturés dans l'azote liquide puis collés sur des électrodes en carbone grâce à une solution de laque d'argent. Les surfaces de fracture ont été ensuite métallisées par une couche conductrice d'or puis observées.

IV-5. Techniques expérimentales effectuées pour les mélanges préparés par extrusion

IV-5-1. Réalisation des échantillons par moulage par compression

Les échantillons destinés à l'essai de choc et à l'analyse dynamique mécanique ont été conçus par moulage par compression dans une presse hydraulique. Après l'étuvage des mélanges à 100°C pendant une durée de 24 heures, le processus de moulage des plaques d'une épaisseur égale à 3 mm, a été effectué à une température de 250°C, sous une pression égale à 220 Kg/cm², pendant 6 minutes dont 3 minutes pour le préchauffage et 3 minutes pour la compression. Après le refroidissement à l'air libre, les plaques ainsi conçues ont été découpées en échantillons pour les essais mécaniques

IV-5-2. Essai de choc Charpy

Ces essais ont été réalisés sur un appareil du type **Ceast**, consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau et en un support pour éprouvette. Les essais ont été réalisés sur des barreaux lisses réalisés selon la norme **ISO 179**. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 4 Kg. L'énergie de fracture ou résilience a_n est calculée selon l'équation suivante:

$$a_n = \frac{A_n}{l \times e} \quad (\text{éq. 5})$$

A_n étant l'énergie cinétique en Joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact alors que l et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

IV-5-3. Essais rhéologiques

IV-5-3-1. Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les températures de transition vitreuse du PC et du PET notées respectivement $T_{g_{PC}}$ et $T_{g_{PET}}$, ainsi que les variations des modules de conservation G' , de perte G'' et le facteur de perte $\tan \delta$ ont été caractérisées par DMA. Les essais ont été performés sur des barreaux rectangulaires présentant une longueur de 50 mm et une largeur de 5 mm, au moyen d'un appareil du type **Rheometrics Dynamic Analyser RDA II**.

Au cours de ces essais, les échantillons ont été chauffés de 35 à 200°C à une vitesse de 2°C/min en subissant une déformation de cisaillement égale à 1 % à une fréquence de 1 Hz. Ces essais ont été effectués sur les échantillons des deux homopolymères, des mélanges extrudés sans TBOT et sur ceux du système (30/70) préparés en présence de 0.1, 0.15, 0.20 et 0.25 pcr de TBOT.

IV-5-3-2. Mesure de l'indice de fluidité (IF)

Les mesures de l'indice de fluidité des mélanges catalysés et non catalysés ont été effectuées au moyen d'un fluidimètre type **Melt- Indexer modèle 5** qui consiste en un cylindre d'axe vertical se terminant à son extrémité inférieure par une filière standard d'une longueur égale à 8 mm et d'un diamètre de 2.09 mm.

Les essais ont été réalisés à une température de 260°C et sous une charge de 1,2 Kg selon la procédure standard **ASTM D1238** qui permet le calcul de **IF** selon l'expression:

$$IF(g/10\text{ min}) = 600 \times \left(\frac{m}{t} \right) \quad (\text{éq. 6})$$

Où **m** et **t** représentent respectivement la masse extrudée et le temps de mesure.

IV-5-4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les variations des propriétés thermiques dont essentiellement T_f , T_c et χ_c des mélanges catalysés et non catalysés ont été caractérisées par DSC, selon la même procédure et les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les mélanges préparés par malaxage interne.

IV-5-5. Analyse par spectrophotométrie infrarouge

Afin de rendre compte des échanges ester-ester qui se sont produits lors de l'extrusion des mélanges PC/PET en présence du catalyseur, nous avons réalisé les spectres IRTF des films du mélange (50/50) non catalysé et du même mélange mais extrudé en présence de 0.25 pcr de TBOT. Les films analysés ont été préparés par compression à 250°C sous une pression de 220 Kg/cm² appliquée pendant une durée de 2 minutes.

IV-5-6. Analyse morphologique

Les micrographies du mélange PC/PET (50/50) non catalysé et de ceux des mélanges (50/50), extrudés en présence de 0.10, 0.15, 0.20 et 0.25 pcr de TBOT, ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à balayage modèle **Philips**. Les échantillons de ces mélanges ont été d'abord fracturés dans de l'azote liquide. Les surfaces de fracture ont ensuite été métallisées par le dépôt d'une couche conductrice d'or et enfin observées.

D'autre part, nous avons aussi réalisé les micrographies des échantillons des mélanges PC/PET 70/30 et 30/70 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT, extraits et non extraits par le CH₂Cl₂. La dissolution des échantillons de ces mélanges dans ce solvant a été effectuée dans le but d'extraire totalement le PC et rendre l'observation et l'évaluation des domaines de PET plus faciles. Pour cela, les échantillons des mélanges destinés à ces observations ont été plongés dans le CH₂Cl₂ pendant une durée de 24 heures. Au bout de cette période, ils ont été retirés du solvant, rincés à l'eau distillée puis séchés afin de subir les mêmes traitements que les échantillons non extraits.

Chapitre cinq

**Effets des conditions de malaxage et de la
concentration du TBOT sur les propriétés
du système PC/PET**

Effets des conditions de malaxage et de la concentration du TBOT sur les propriétés du système PC/PET

V-1. Effets du taux de TBOT et des conditions opératoires sur le couple de malaxage du mélange PC/PET (50/50)

Les variations du couple de malaxage du mélange PC/PET (50/50) malaxé sans TBOT en fonction du temps sont décrites par la **figure V-1**. Au début, on observe bien évidemment une augmentation du couple due à la résistance du mélange qui n'a encore pas atteint l'état de fusion. Une décroissance progressive du couple est ensuite enregistrée pour atteindre définitivement une valeur constante. Cette chute du couple est sans doute attribuée à l'effet de plastification de la masse fondue, intervenant après la diminution des interactions entre les chaînes voisines.

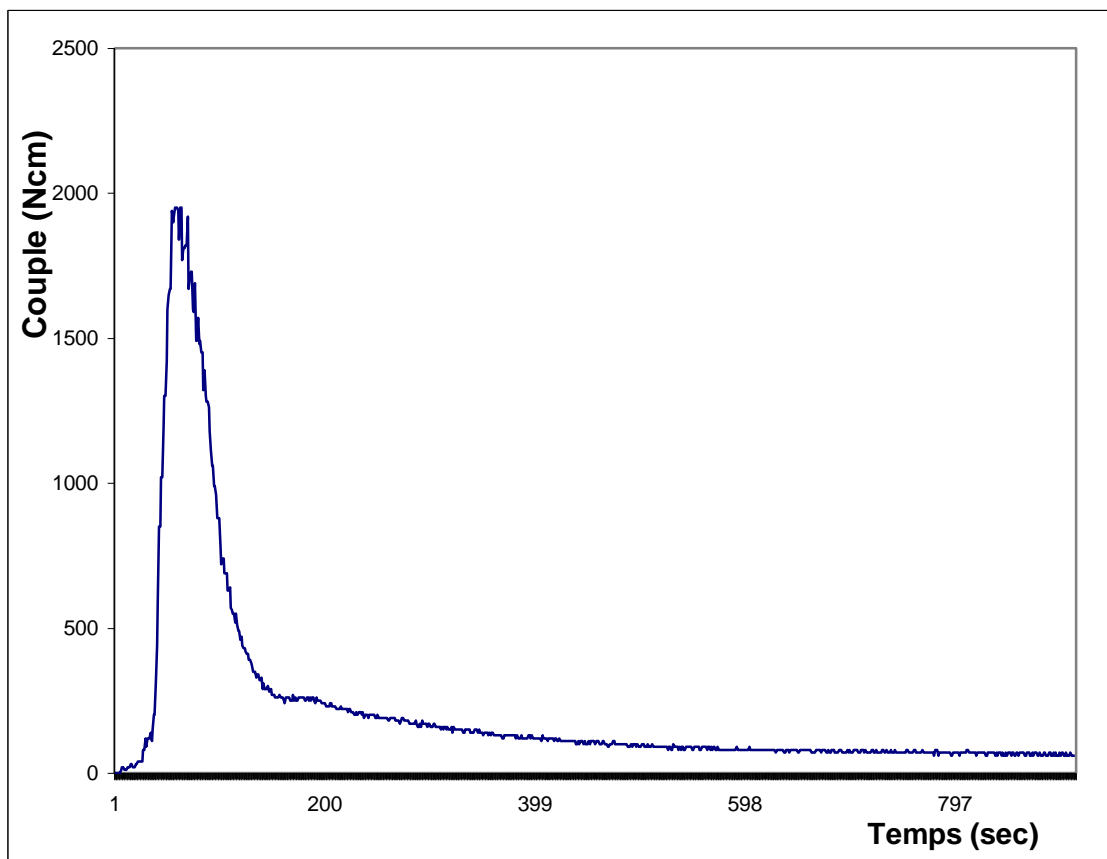


Figure V-1: Evolution du couple de malaxage du mélange PC/PET préparé sans TBOT en fonction du temps.

Les variations du couple de malaxage des autres mélanges malaxés en présence de TBOT ont été pratiquement identiques à celles du système non catalysé. En effet, nous n'avons pu noter que de faibles variations sur les valeurs et les positions du maximum du couple ainsi que sur les valeurs du couple à l'équilibre avec la modification du taux de TBOT et de la vitesse de malaxage. Cette constatation est bien illustrée par la **figure V-2**, qui confirme ainsi que les effets de la transestérification due à l'incorporation du TBOT, combinées aux effets additionnels du cisaillement et des processus de dégradation induits par le malaxage ont engendré des mélanges analogues d'un point de vue rhéologique. Le déroulement simultané de ces processus au cours du malaxage n'a pas été susceptible d'entraîner une variation importante de la viscosité, qui aurait pu se traduire par un changement remarquable du couple de malaxage.

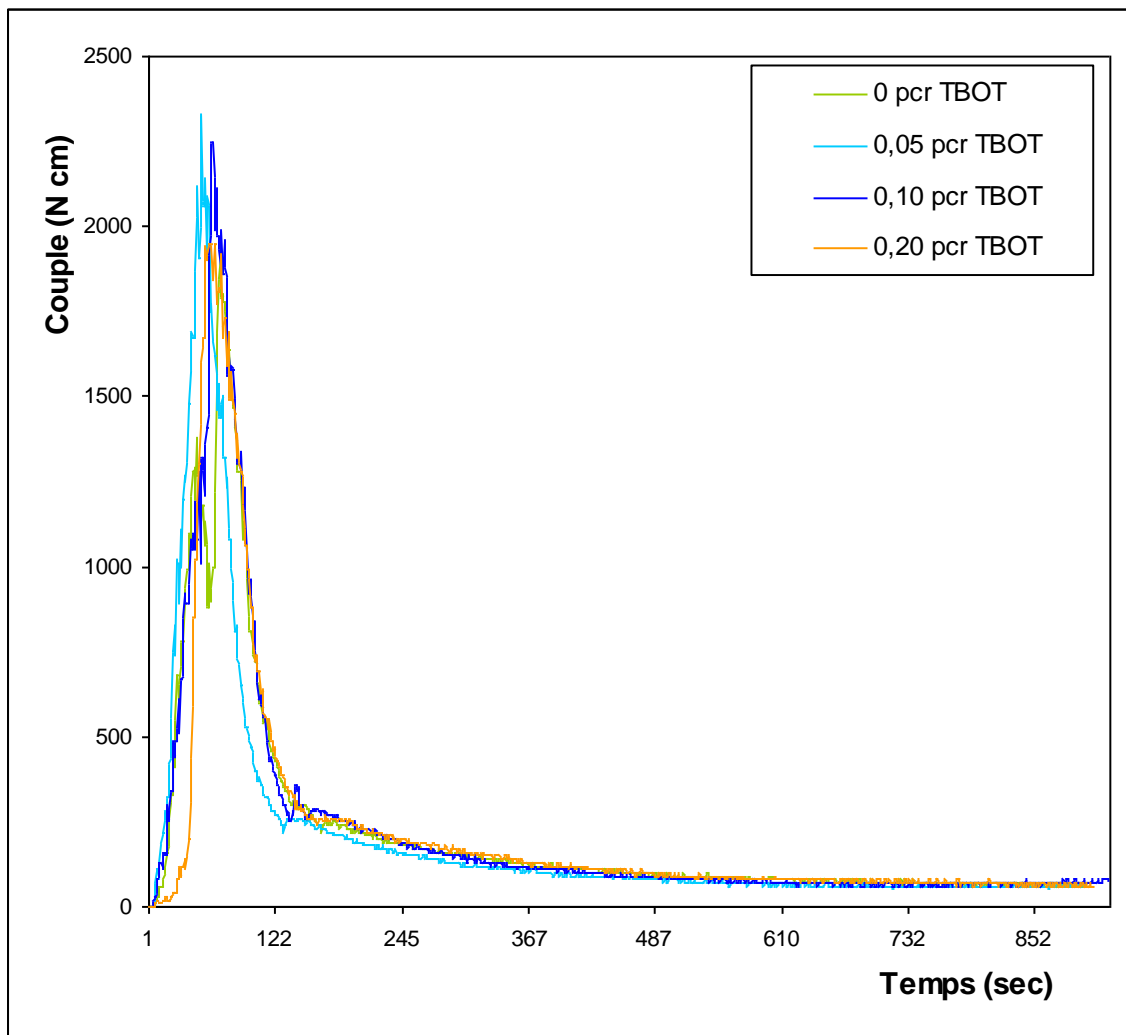


Figure V-2: Evolution du couple de malaxage du mélange PC/PET (50/50) en fonction du temps et du taux de TBOT.

V-2. Variations de la solubilité du système PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT et des conditions de malaxage

La **figure V-3** donne les variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et à des vitesses de malaxage de 30, 80 et 130 trs/min. La solubilité montre une forte dépendance du temps de malaxage car elle exhibe une augmentation notable lorsque la malaxage est prolongé. En effet, nous remarquons que la solubilité de ce système dans le solvant utilisé est d'autant plus grande que le temps de séjour dans la chambre du malaxeur est plus long.

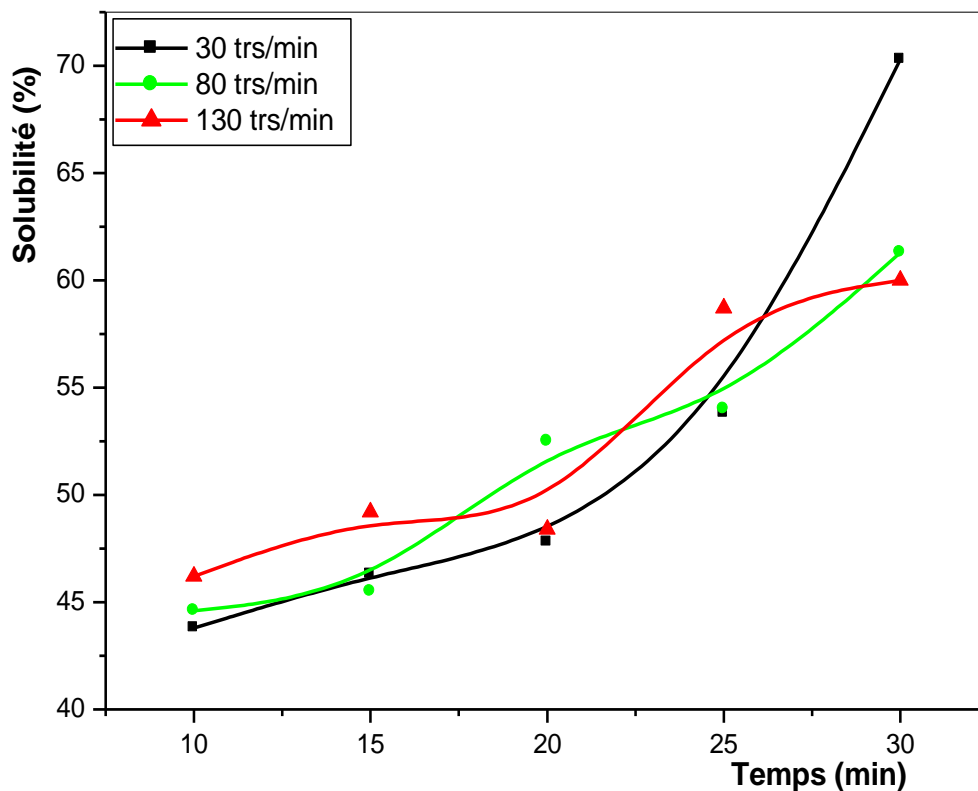


Figure V-3: Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.

Ce résultat est interprété par le fait que le malaxage prolongé est en faveur d'une nette augmentation du taux d'échange ester-ester, lequel engendre une plus grande proportion de copolymère de nature désordonnée, structure largement favorisée quand le malaxage dure plus longtemps. En effet, cette croissance évidente de la solubilité témoigne qu'après 10 minutes de malaxage, la fraction soluble contient essentiellement du PC et du copolymère à

base de PC et de quelques portions de segments de PET entraînés par ce dernier. Au fur et à mesure que le malaxage est plus long, l'augmentation de la solubilité est plus rapide. En effet, les échanges deviennent plus actifs, car ils peuvent se produire à la fois à l'interface des deux homopolymères et aussi au sein des phases copolymères dont les structures continuent à évoluer vers une forme de plus en plus désordonnée. Ainsi, les proportions des portions de chaînes de PET dans la phase homopolymère du PC et du PC dans la phase homopolymère du PET, augmentent en même temps que les phases copolymères se convertissent à la structure statistique.

La **figure V-3** montre aussi que l'effet du temps semble plus important que celui de la vitesse de malaxage. En effet, nous remarquons clairement que les valeurs de la solubilité sont assez proches même lorsque les vitesses de malaxage sont très différentes. Etant donné que les réactions de transestérification sont des processus qui se produisent au niveau moléculaire et dont la proximité des chaînes suffit pour déclencher, l'intensité du renouvellement de l'interface semble insignifiante et la cinétique est plutôt gouvernée par le temps de contact entre les différents segments, qui est loin d'être d'un ordre de grandeur équivalent à la vitesse de malaxage. En d'autres termes, les échanges sont conditionnés par une période de contact intime suffisante et nécessaire dont la grandeur est largement plus faible que celle pour laquelle s'effectue le renouvellement de l'interface. De plus, lorsque ces réactions sont amorcées, elles peuvent se produire au sein d'une même chaîne, contenant différentes portions des deux homopolymères et dans ce cas l'effet de la vitesse de malaxage devient encore plus insignifiant.

D'autre part, l'importance de la concentration du TBOT incorporé lors du malaxage sur le taux d'échange et sur le taux de solubilité s'avère fondamentale. En effet, nous remarquons d'après la **figure V-4** que pour les périodes de malaxage relativement courtes, les valeurs de la solubilité du système malaxé en présence de 0.25 pcr de TBOT sont proches de celles du système en contenant seulement 0.05 pcr. Ceci semble indiquer qu'à ce stade, le contrôle de la structure est encore possible car les échanges sont faibles.

Or, avec le prolongement du malaxage, les échanges évoluent plus rapidement surtout entre les phases copolymères pour lesquelles les changements de structure sont relativement plus favorisés par la proximité des portions de chaînes de PC et de PET. Ainsi, après 30 minutes

de malaxage, un produit complètement nouveau à base de copolymères statistiques totalement solubles dans le CH_2Cl_2 est obtenu.

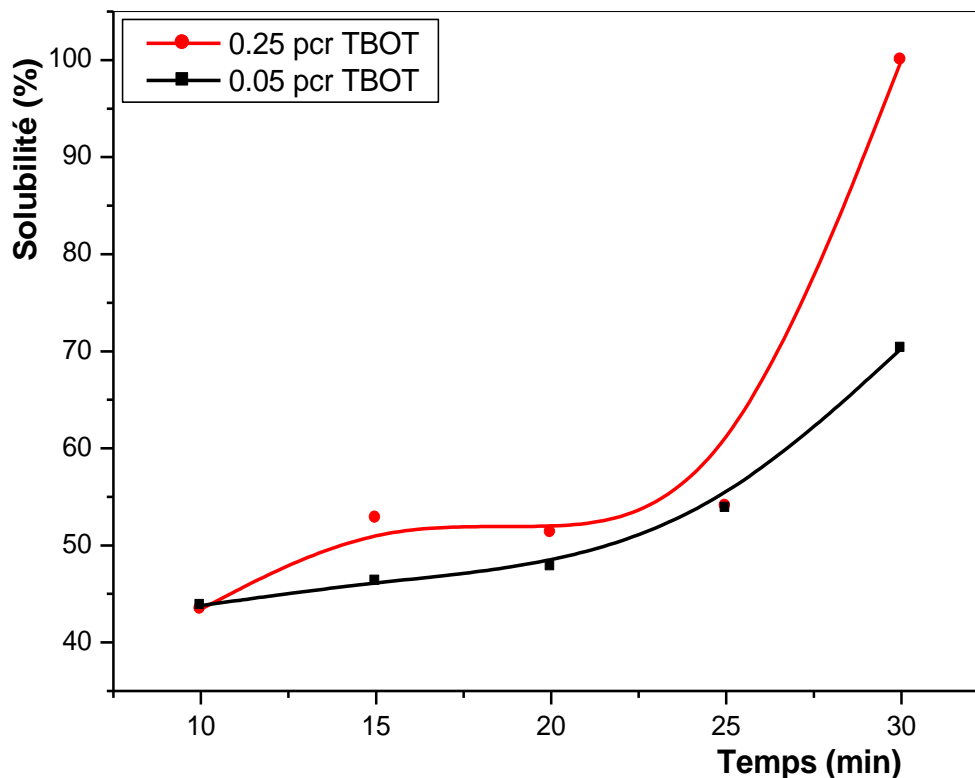


Figure V-4: Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min en fonction du temps de malaxage.

Les effets de la concentration et du temps du malaxage sont encore mieux illustrés par la **figure V-5** qui donne les variations de la solubilité des mélanges en fonction de la concentration du TBOT pour les mélanges malaxés pendant 15 minutes à une vitesse de 30 trs/min. En effet, nous remarquons d'après cette figure qu'au bout d'un malaxage de 15 minutes, l'effet de la concentration sur la solubilité ne semble pas très évident.

Ce fait a déjà été signalé dans les **figures V-3** et **V-4** qui ont aussi montré que lorsque la durée de malaxage est courte, la solubilité varie lentement et que son augmentation ne devient significative qu'après un malaxage assez prolongé. Il paraît ainsi qu'une durée de malaxage de 15 minutes ne semble pas suffisante pour induire des changements notables au niveau des structures des deux homopolymères, des changements qui pourraient se traduire par des

variations significatives dans le comportement de solubilité de l'ensemble des mélanges préparés par malaxage interne.

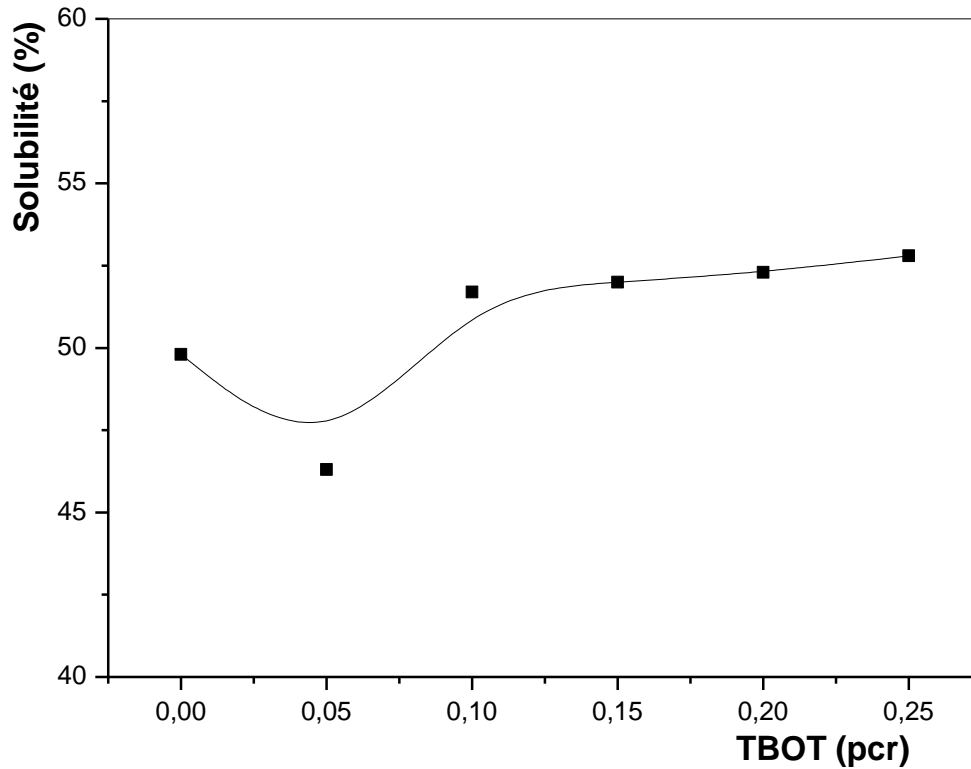


Figure V-5: Variations de la solubilité des mélanges PC/PET (50/50) malaxés à une vitesse de 30 trs/min pendant une durée de 15 minutes en fonction du taux de TBOT.

V-3. Analyse spectrale du système PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT et des conditions de malaxage

Les spectres infrarouge des films de PC et de PET, préparés par compression à 230 et 260°C respectivement, sont données par la **figure V-6** qui révèlent les principales bandes d'absorption résumées essentiellement dans le **tableau V-1**.

Tableau V-1: Assignment des principales bandes d'absorption des spectres IRTF du PC et du PET.

PC	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignment des bandes
3050	vibration d'élongation des liaisons C-H aromatiques
2950	vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatiques
1780	vibration d'élongation du groupement C=O
1500	vibration d'élongation des liaisons C=C dans le plan du cycle
1300-1000	bandes de déformation dans le plan des C-H aromatiques
PET	
3600-3300	vibration du groupement hydroxyle
3050	vibration d'élongation des liaisons C-H aromatiques
2950	vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatiques
1750-1700	vibration d'élongation des groupements C=O
1600-1400	vibration d'élongation des liaisons C=C dans le plan du cycle
1300-1000	Vibration d'élongation de la liaison C-O du polyester
900-700	Déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques

Il est à noter que la région caractéristique des groupements carbonyles et s'étendant entre 1750 et 1700 cm⁻¹ comporte principalement deux bandes bien distinctes. Normalement dans cette zone, le PET ne devrait révéler que la bande du groupement carbonyle qui décrit un ester et ce, au voisinage de 1720 cm⁻¹. Donc, la détection de ces deux bandes ne peut être qu'à l'existence d'une autre structure de carbonyle, probablement celle des groupements carboxyliques. Cette constatation semble également se confirmer par la bande assez intense localisée dans la région 1300-1000 cm⁻¹ et qui indique l'absorption de la liaison C-O à la fois d'un ester et d'un acide carboxylique.

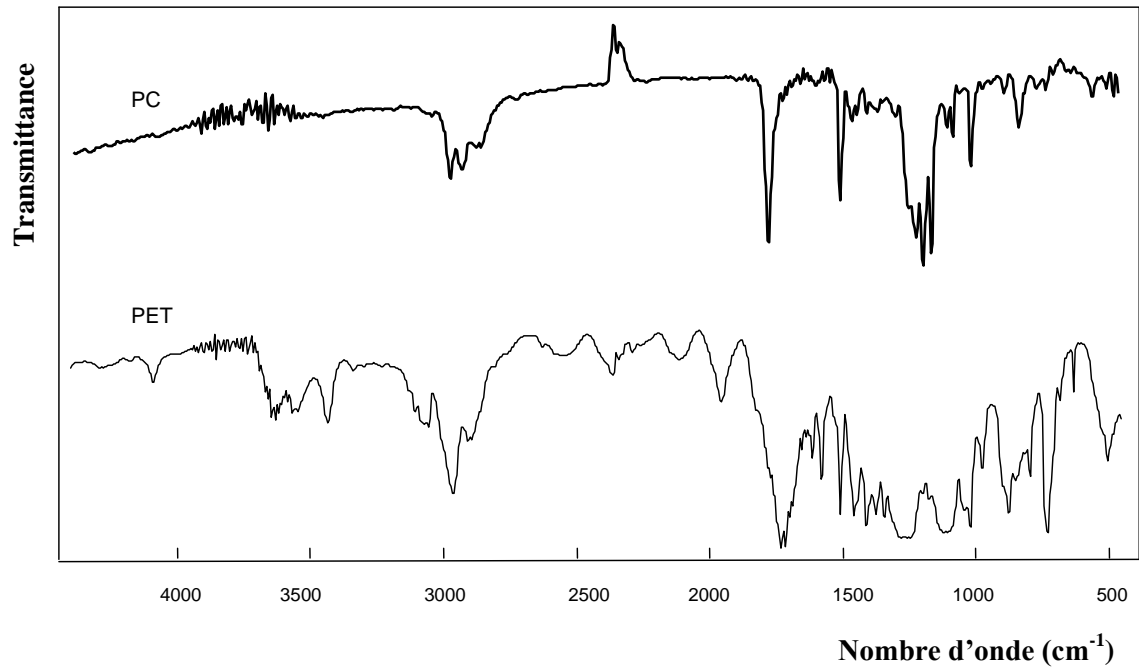


Figure V-6: Spectres infrarouge de films de PC et de PET préparés par compression.

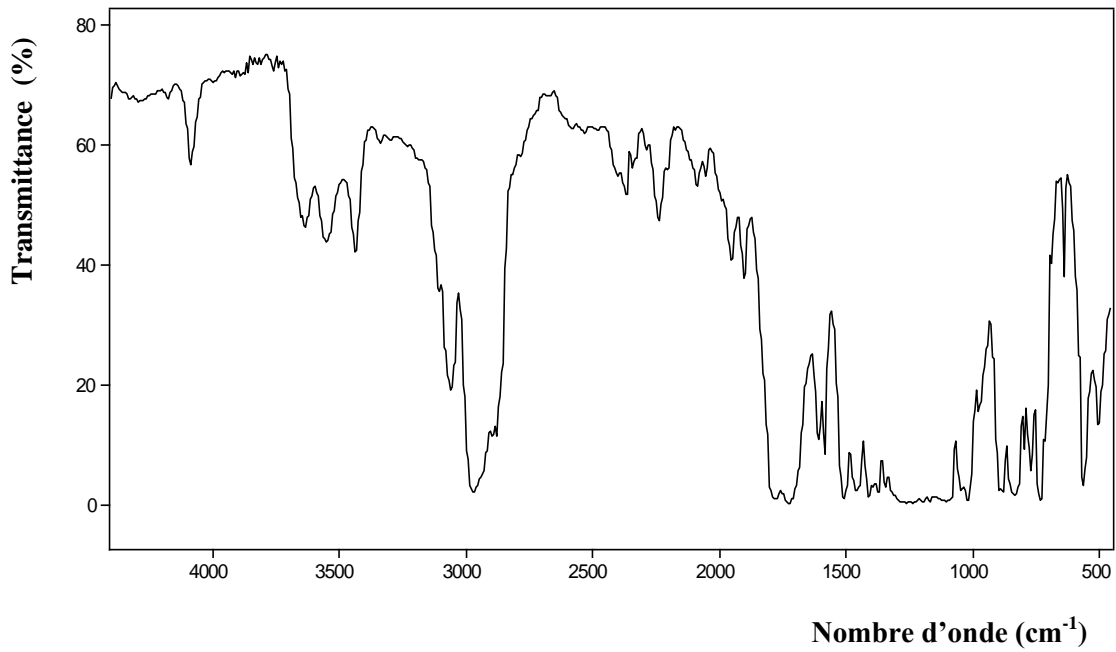


Figure V-7: Spectre infrarouge d'un mélange PC/PET (50/50) préparé par malaxage interne en absence de TBOT.

La **figure V-7** montre le spectre IRTF du mélange PC/PET malaxé sans TBOT. Relativement aux spectres des homopolymères, l'unique remarque que l'on peut émettre dans ce cas se résume à l'observation simultanée des bandes caractéristiques des groupements carbonyle du PC et du PET. La région caractéristique des carbonyles ne révèle pas la présence de la bande des esters aromatique-aliphatique suspectée à 1740 cm^{-1} . Aussi, Ce spectre est pratiquement analogue à celui du mélange malaxé en présence de 0.05 pcr de TBOT. Le résultat constaté suggère qu'en absence de catalyseur, les réactions de transestérification sont peut être totalement exclues. Or, pour de faibles concentrations de celui-ci, les échanges sont seulement indétectables puisqu'ils ont déjà été mis en évidence par l'essai de solubilité.

Par ailleurs, le spectre IRTF du mélange malaxé en présence de 0.25 pcr de TBOT illustré par la **figure V-8** montre que la région s'étendant de $1800\text{ à }1700\text{ cm}^{-1}$ est d'un intérêt tout à fait particulier car de nombreuses bandes caractéristiques des différentes structures de carbonyle y sont observées.



Figure V-8: Spectre infrarouge ($2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) d'un mélange PC/PET (50/50) préparé par malaxage interne en présence de 0.25 pcr de TBOT.

En plus des bandes des groupements carbonyles des deux homopolymères, nous décelons aussi celles qui indiquent la présence de nouvelles structures résultant des réactions de transestérification et de la formation de structures copolymères. En effet, après le déroulement des échanges entre le PC et le PET, il a été précisé que les structures pouvant être présentes dans le mélange sont les esters aromatique-aromatique (1740 cm^{-1}) et aromatique-aliphatique (1720 cm^{-1}) et les carbonates aromatique-aliphatique (1763 cm^{-1}), aliphatique-aliphatique (1745 cm^{-1}), et aromatique-aromatique (1780 cm^{-1}) [29-30].

Donc, en plus des structures caractéristiques des deux homopolymères, la **figure V-8** montre aussi les bandes d'absorption qui confirment la formation de nombreuses structures constituant les unités de copolymères mais, avec un léger glissement par rapport aux valeurs des nombres d'onde indiquées plus haut. Parmi celles-ci, nous pouvons également noter certaines bandes qui caractérisent sans doute d'autres produits résultant de la décomposition des deux ou de l'un des deux homopolymères.

V-4. Effets des conditions de malaxage et de la concentration de TBOT sur les propriétés thermiques du système PC/PET (50/50)

Les thermogrammes des granulés des homopolymères PC et PET tels qu'ils ont été fournis sont donnés par les **figures V-9** et **V-10**.

Le PC, étant un polymère totalement amorphe, présente un thermogramme qui ne montre que la région caractéristique de la transition vitreuse vers 140°C . Cependant, celui du PET met en évidence la transition vitreuse de ce matériau à presque 80°C et un pic endothermique caractérisant la fusion du polymère et dont le maximum se situe à 255°C et l'aire, synonyme de l'enthalpie de fusion, est de -57 J/g . Ainsi, le taux de cristallinité de ce matériau est presque égal à 40 %.

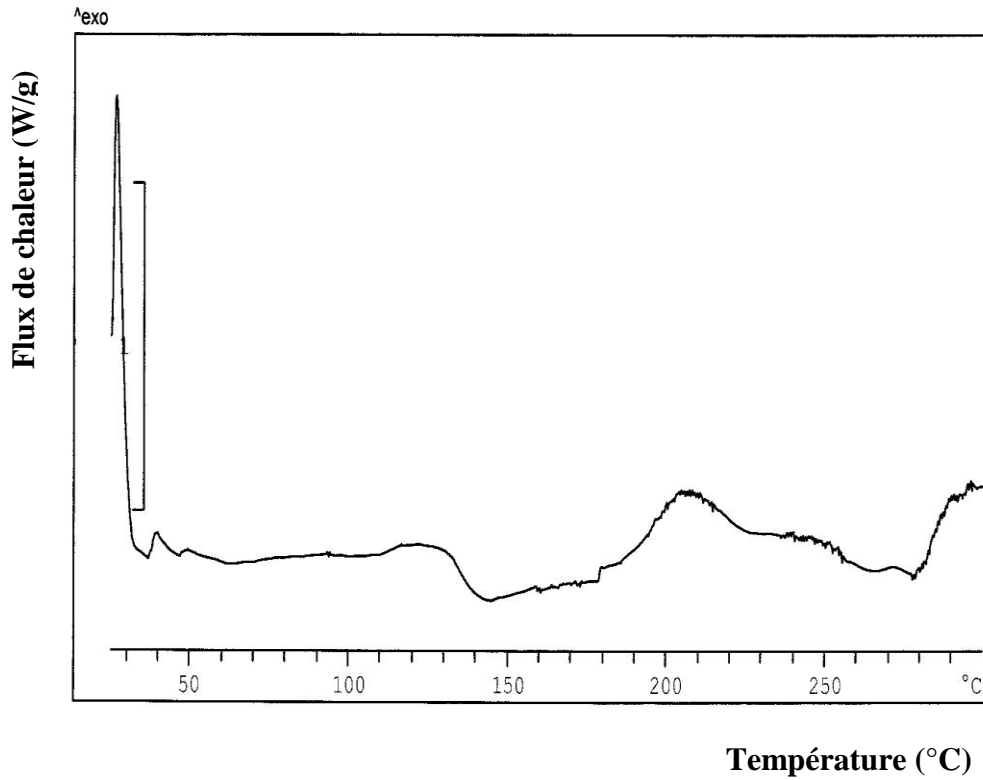


Figure V-9: Variations du flux de chaleur du PC en fonction de la température.

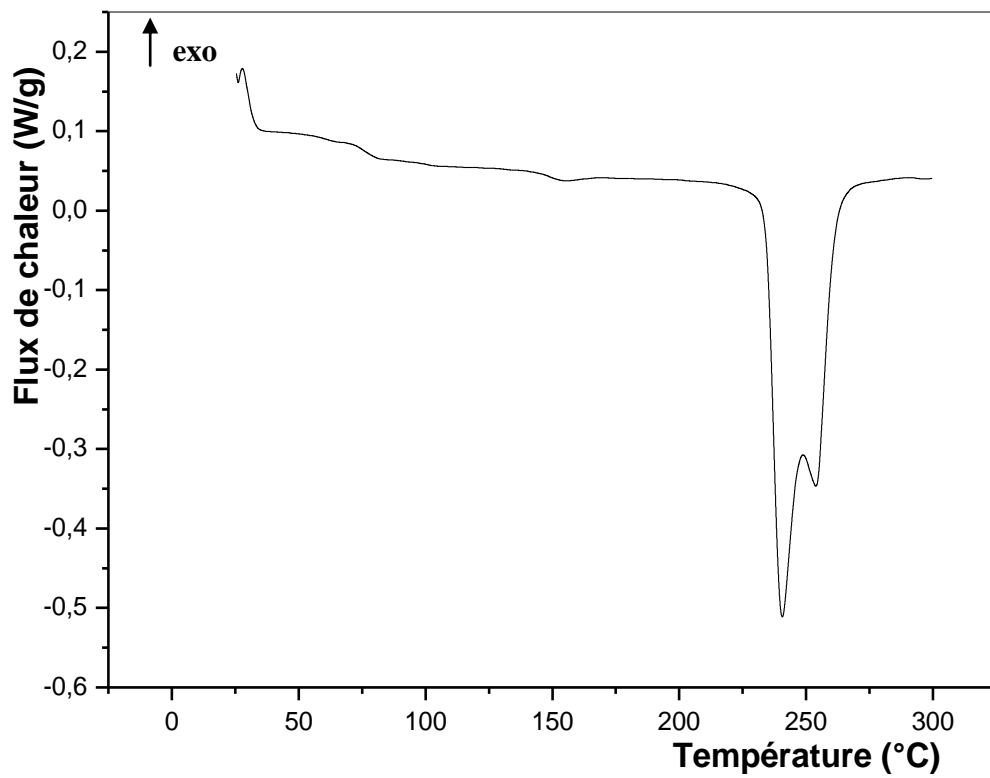


Figure V-10: Variations du flux de chaleur du PET en fonction de la température.

V-4-1. Influences des conditions du malaxage sur les caractéristiques thermiques du mélange

La **figure V-11** présentant les thermogrammes des mélanges PC/PET malaxés sans catalyseur et avec 0.25 pcr de TBOT pendant 15 minutes témoigne de l'existence de trois zones caractéristiques d'un système formé d'une phase amorphe et d'une autre cristalline. En effet, les thermogrammes révèlent bien la T_g du PET, se situant à presque 80°C , alors que celle du PC est totalement masquée par le pic de cristallisation du PET qui s'étend approximativement entre 110 et 160°C . Cette situation ne rend ainsi compte de l'existence que d'une seule phase amorphe et qui est celle du PET. Les thermogrammes montrent aussi les pics de fusion du PET dont les maximums se situent à 260°C dans le cas du mélange préparé sans TBOT et à presque 250°C dans celui en contenant 0.25 pcr. Dans ce dernier cas, nous décelons également un glissement notable du pic de cristallisation vers les hautes températures, ce qui suggère qu'en présence de TBOT le processus de cristallisation du PET est devenu plus difficile.

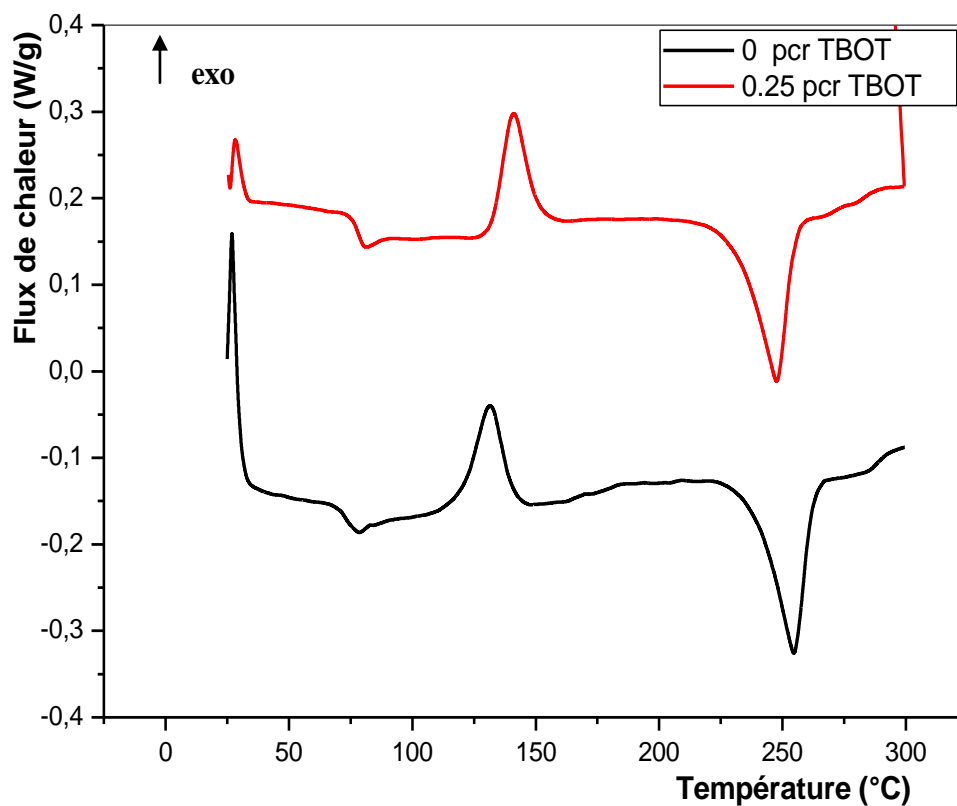


Figure V-11: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés sans et en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant 15 minutes.

Les mélanges PC/PET malaxés avec 0.05 pcr de TBOT à 30, 80 et 130 trs/min pendant des périodes allant de 10 à 30 minutes et dont les thermogrammes sont présentés en **annexes**, montrent des comportements thermiques similaires à ceux décrits plus haut. Cependant dans ce cas, les glissements des pics de fusion et de cristallisation ne sont pas aussi remarquables. Malgré que les comportements thermiques des deux types de mélanges soient strictement identiques, nous remarquons que l'incorporation de 0.05 pcr de TBOT a induit de faibles variations sur les propriétés thermiques de l'ensemble de ces mélanges. Ceci signifie clairement que pour ce taux de TBOT, l'intensité des échanges entre les deux polymères n'est pas encore susceptible d'altérer notablement le comportement thermique du système, un fait qui est parfaitement justifié par la préservation du PET de sa capacité à entretenir normalement sa cristallisation sans que T_c et T_f soient notablement affectées.

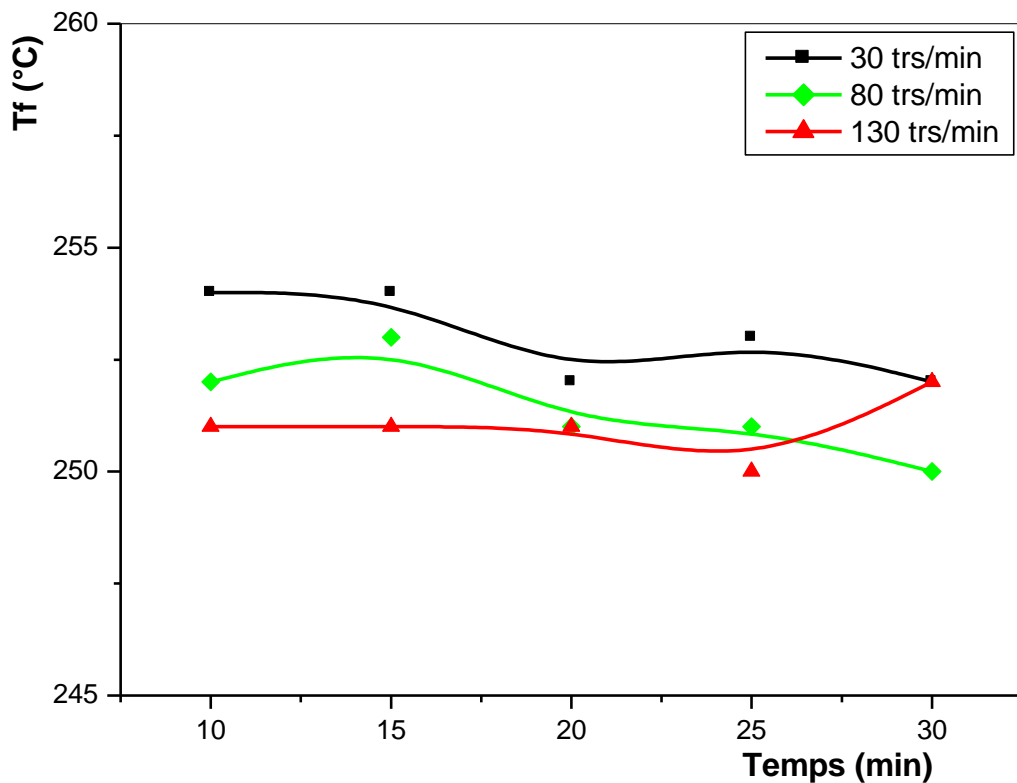


Figure V-12: Variations de la température de fusion des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.

En effet, les **figures V-12** et **V-13** donnant les variations de T_c et T_f en fonction du temps et de la vitesse de malaxage illustrent bien que ces deux paramètres n'ont été que légèrement

influencés par les conditions opératoires adoptées et ce en dépit de l'intensification du malaxage avec l'augmentation de la vitesse et du temps. Ainsi, au moment où T_f n'a subi pratiquement aucune variation, T_c a montré une légère augmentation avec le prolongement de la durée de malaxage.

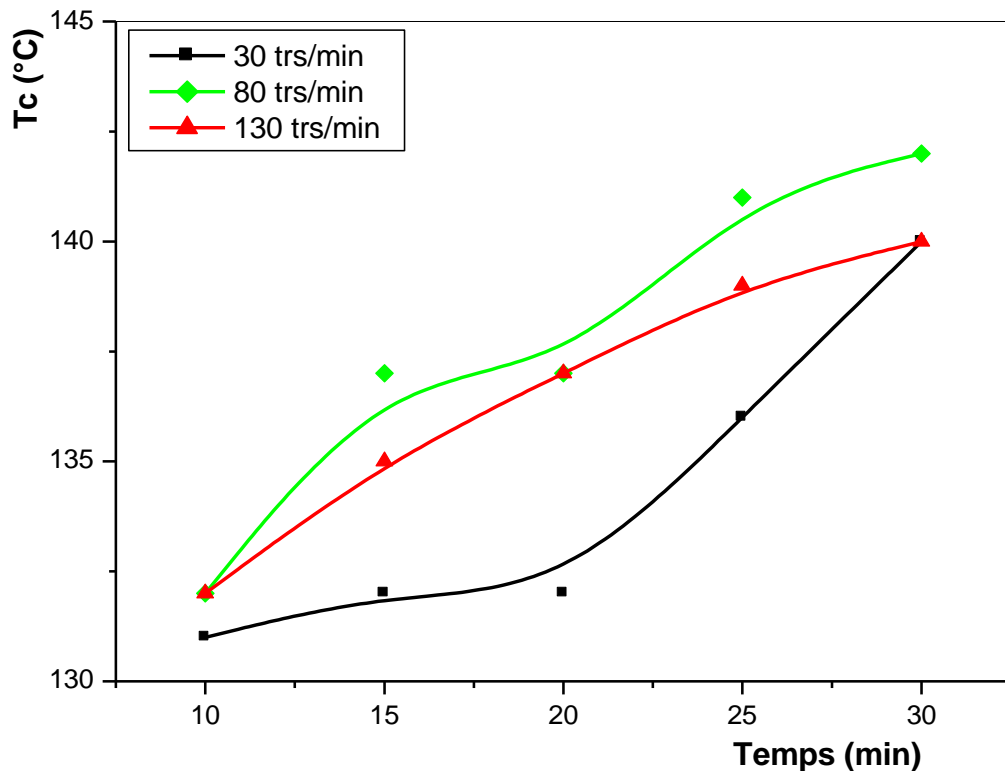


Figure V-13: Variations de la température de cristallisation des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.

La **figure V-14** donnant les variations de la cristallinité en fonction du temps et de la vitesse de malaxage montre que dans ce cas également, le degré de cristallinité du PET a été faiblement affecté par les conditions de malaxage.

Il devient ainsi clair que dans le cas des mélanges contenant seulement 0.05 pcr de TBOT, le taux d'échange qui s'est produit aux conditions expérimentales choisies n'a pas suffi à donner un taux de copolymères et des changements de structures dont les contributions auraient pu induire des modifications assez remarquables sur les caractéristiques thermiques du PET.

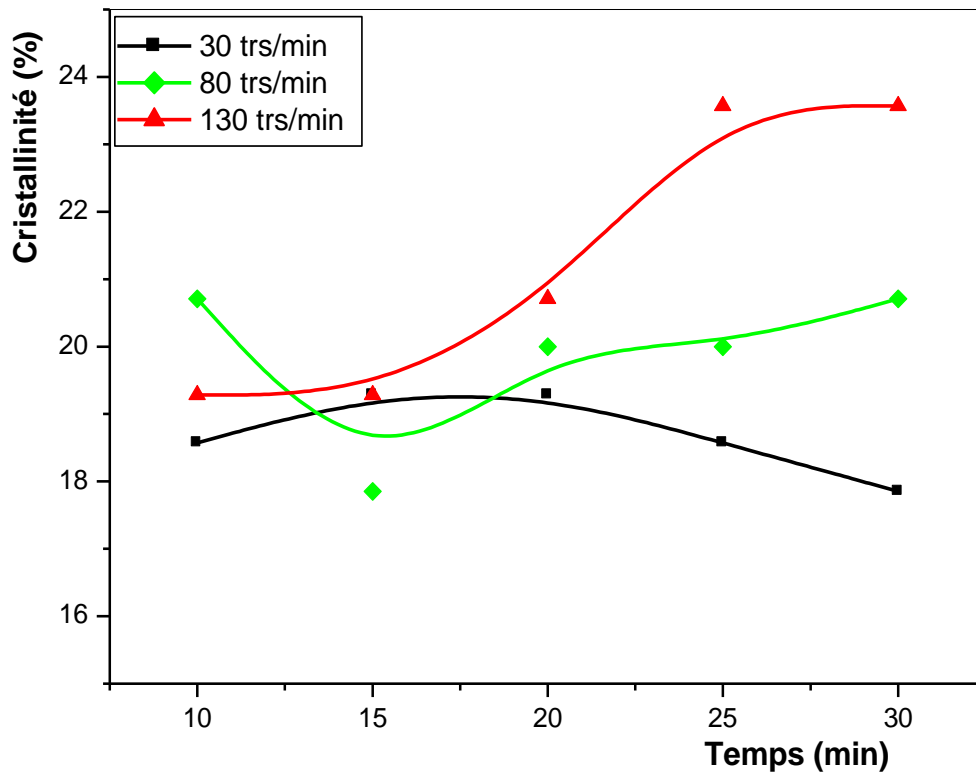


Figure V-14: Variations de la cristallinité des mélanges PC/PET préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT en fonction de la vitesse et du temps de malaxage.

V-4-2. Influence du taux de catalyseur sur les propriétés thermiques du mélange

Cependant, lorsqu'un taux de TBOT plus élevé est incorporé, les variations notées à la fois sur les caractéristiques du processus de cristallisation du PET et aussi sur la forme générale des thermogrammes illustrent d'une manière très significative l'importance du temps de malaxage et du taux de catalyseur dans le changement de l'état de phase par la conversion d'un mélange d'un type de système à un autre.

Les thermogrammes présentés par la **figure V-15** montrent qu'en utilisant un taux de TBOT de l'ordre de 0.25 pcr et pour des périodes de malaxage assez courtes, le PET et le PC exhibent le comportement d'un système non miscible, formé de deux phases amorphes et d'une composante cristalline dont les caractéristiques T_c , T_f et χ_c sont visiblement très affectées par le temps de malaxage. Aussi, après un malaxage de 20 minutes, l'occurrence de la compatibilisation et puis le glissement du pic de cristallisation vers une plus haute

température rendent possible l'observation de la T_g de la phase riche en PC qui est apparue à une température plus faible que celle de la phase homopolymère.

Cependant, après 30 minutes de malaxage, le thermogramme est spécifique à un système homogène n'exhibant qu'une seule phase amorphe et aucune évidence de la cristallinité. Ce résultat paraît en parfait accord avec celui de l'essai de solubilité qui a mis en évidence la formation d'un matériau totalement soluble. Ainsi, les effets combinés d'un malaxage de 30 minutes et d'un taux de TBOT de 0.25 pcr de TBOT ont permis de convertir un mélange totalement immiscible, en un matériau amorphe présentant de nouvelles propriétés.

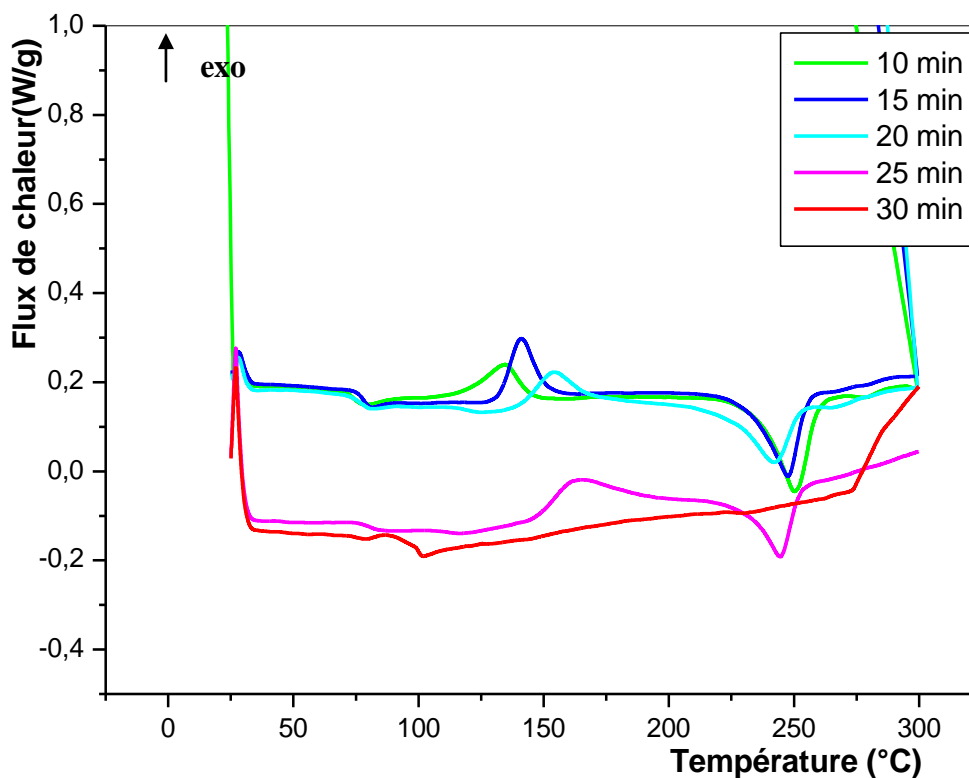


Figure V-15: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min.

La **figure V-16** donnant les variations de T_c et T_f en fonction du temps de malaxage montre qu'en augmentant le temps de malaxage, la capacité du PET à cristalliser diminue ce qui se traduit par une nette augmentation de T_c . Par ailleurs, par suite également des échanges par transestérification, les longueurs des chaînes du PET ont changé et les cristaux formés

sont moins parfaits que ceux donnés par le PET pur, ce qui explique la légère diminution de T_f avec le prolongement du malaxage. Ainsi, Le mélange PC/PET préparé en présence de 0.25 pcr de TBOT est sujet en fonction du temps de malaxage à des modifications significatives. Le mélange initialement immiscible montre un changement dans son état de phase, qui débute par un changement notable dans la valeur de T_g de la phase riche en PC et la diminution progressive de la tendance du PET à cristalliser. Cette situation se traduit par l'augmentation de T_c et la diminution de T_f et aboutit enfin à la perte totale de l'aptitude du PET à la cristallisation et à la formation d'un nouveau matériau copolymère totalement amorphe. Ces résultats ont été aussi confirmés par **Ma** et collaborateurs [42-65].

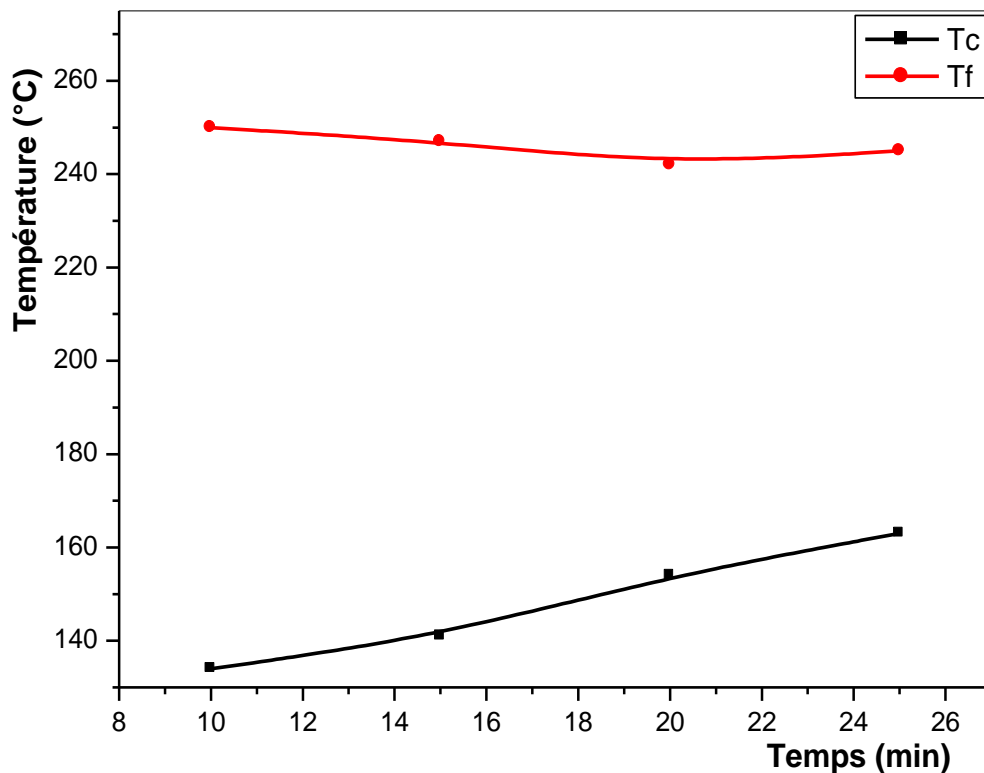


Figure V-16: Variations des températures de fusion et de cristallisation des mélanges PC/PET (50/50) préparés en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction du temps de malaxage.

Les changements structuraux qui se sont produits au sein du système PC/PET malaxé avec 0.25 pcr de TBOT ont aussi induit des altérations notables sur le taux de cristallinité en fonction des conditions expérimentales. La **figure V-17** donnant les variations de la cristallinité en fonction du temps de malaxage montre que celui-ci est d'autant plus faible que

le temps de malaxage est plus long. En effet, avec l'augmentation de la concentration du TBOT, les échanges sont plus activés et ainsi le taux de cristallinité est d'autant plus réduit qu'une plus grande proportion de copolymère est produite dans le mélange. Aussi, en prolongeant le malaxage, la conversion progressive des deux polymères en copolymères est favorable à l'homogénéisation du système dont la structure évolue avec le temps vers le caractère complètement statistique.

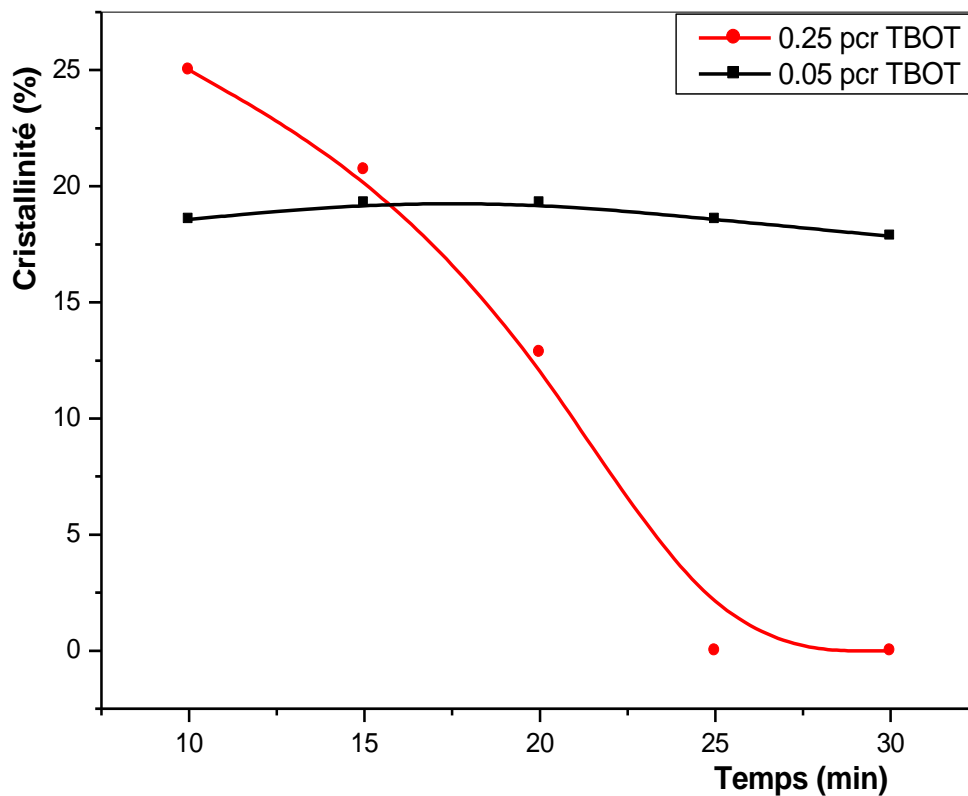


Figure V-17: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET (50/50) préparés par malaxage interne en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction du temps de malaxage.

Le calcul de la T_g du système miscible pouvant résulter du mélange de deux polymères 1 et 2 d'après les équations de **Fox** [77] et de **Couchman** [78-79] se fait par la relation suivante:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \quad (\text{éq. 7})$$

ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques des polymères caractérisés par T_{g1} et T_{g2} respectivement.

En prenant T_{gPC} et T_{gPET} égaux respectivement à 140 et 80°C, le calcul de la T_g du mélange presque miscible ou copolymère a donné une valeur de l'ordre de **103 °C**.

Par ailleurs, le calcul de ce même paramètre selon **Wood** [80] se fait au moyen de l'équation suivante:

$$T_g = \omega_1 T_{g1} + \omega_2 T_{g2} \quad (\text{éq. 8})$$

La valeur obtenue dans ce cas est égale à **110 °C**. Les valeurs théoriques sont très proches de la valeur expérimentale et qui est de l'ordre de 101°C.

Afin de mieux apprécier l'effet de la concentration du TBOT sur les caractéristiques thermiques des mélanges PC/PET malaxés pendant 15 minutes, nous nous sommes aussi proposés de suivre l'évolution de T_c , de T_f et de la cristallinité

La **figure V-18** donnant les variations de T_c et T_f en fonction du taux de TBOT montre que la valeur la plus élevée de T_c et la plus faible valeur de T_f sont notées pour un taux de TBOT égal à 0.20 pcr. Elles témoignent de la difficulté du PET à entretenir normalement sa cristallisation, ce qui retarde la réorganisation de ses segments de chaînes en cristallites, ramène leur restructuration à de plus hautes températures et rend leur fusion plus rapide du fait qu'elles sont moins parfaites que celles formées dans le polymère pur.

Ces variations sont directement liées et dépendantes du taux de cristallinité dont l'évolution en fonction du taux de TBOT est donnée par la **figure V-19**. Pour le mélange malaxé sans TBOT, nous remarquons que le taux de cristallinité est relativement plus faible que ceux des mélanges préparés en présence de catalyseur. Ce résultat paraît inexplicable et inattendu, vu qu'on s'attendait plutôt à avoir une valeur proche des cristallinités des mélanges contenant de 0.05 à 0.20 pcr.

Or, pour le système contenant un taux de TBOT égal à 0.25 pcr, on remarque que par rapport aux valeurs notées pour les mélanges précédents, T_c diminue alors que T_f et la cristallinité augmentent de nouveau.

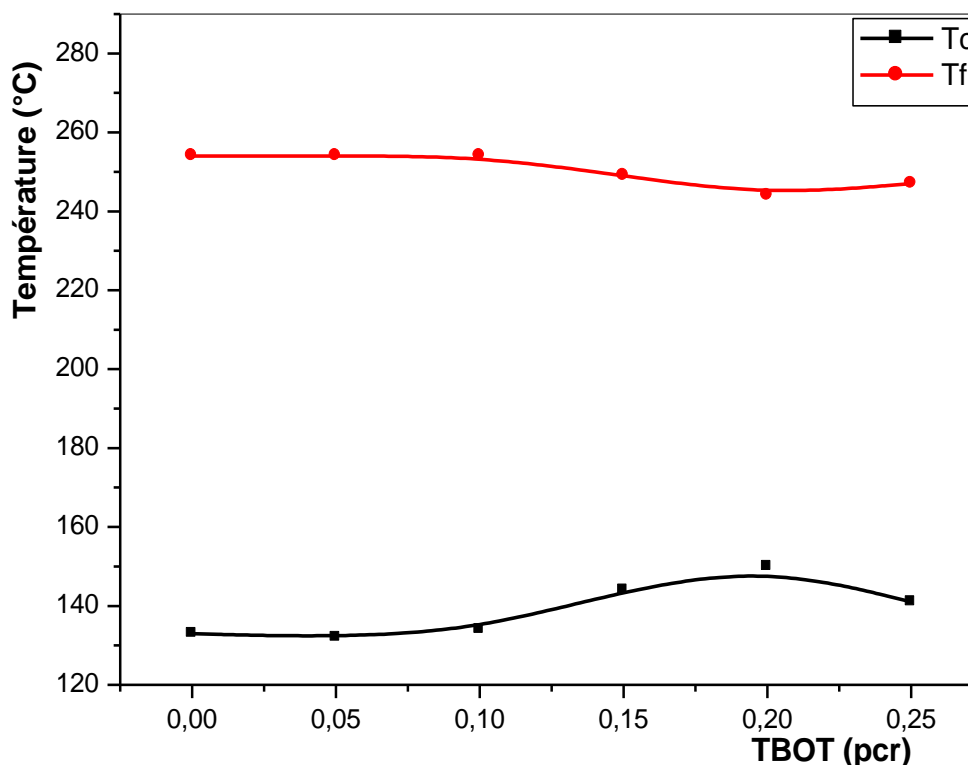


Figure V-18: Variations des températures de fusion et de cristallisation des mélanges PC/PET (50//50) préparés par malaxage interne pendant 15 minutes en fonction du taux de TBOT.

Ces variations peuvent être interprétées selon deux points de vue différents. Le premier s'appuie sur le processus de recristallisation induite par suite de la promotion des réactions de transestérification et du retour du système à la structure à bloc, déjà proposé par **Denchev** et collaborateurs [69]. Ce processus a été expliqué, rappelons-le, comme étant la conséquence du changement des copolymères de la structure à bloc à la structure statistique et puis le retour à la structure à bloc qui se caractérise par la restauration de la cristallinité du PET.

Ainsi, dans le mélange contenant 0.25 pcr de TBOT, les échanges étant relativement plus actifs que dans les autres systèmes sont intensifiés dans les phases copolymères, lesquelles après avoir acquis la structure statistique restaurent la structure à bloc. Par ce comportement,

les segments de chaînes du PET dans certains de ces domaines où les échanges ont été assez intenses retrouvent leur aptitude à se réorganiser en cristallites d'où la croissance observée de la cristallinité.

Cependant, cette explication semble moins envisageable, du moment que par rapport aux travaux de **Denchev** et collaborateurs [69], le temps de malaxage relativement plus court dans notre cas, n'est pas encore suffisant pour produire des domaines de copolymères totalement statistiques, ce qui rend selon nous, le deuxième point de vue plus plausible. Ce dernier interprète l'augmentation de la cristallinité pour le mélange contenant 0.25 pcr de TBOT après 15 minutes de malaxage, par le fait que lorsque les échanges sont intenses, on se trouve aussi confronté à la diminution du poids moléculaire et de la longueur des chaînes des polymères, processus très favorable à l'occurrence de la cristallisation et aux réarrangements des segments polymériques. Mais, pour le mélange à 0.25 pcr de TBOT, malaxé pendant 30 minutes, les échanges très intenses ont contribué à la perte des caractéristiques inhérentes à chacun des deux polymères et entre autres la capacité du PET à cristalliser car, il n'y a plus de PC ni de PET mais plutôt, un matériau tout à fait nouveau. Aussi, du fait que d'après **Denchev** et collaborateurs [69], ces effets sont réversibles, il n'est pas surprenant que les valeurs du taux de cristallinité de ces mélanges, gouvernées à la fois par de nombreux processus susceptibles d'induire en même temps des effets antagonistes, soient d'autant plus imprévisibles qu' inattendues.

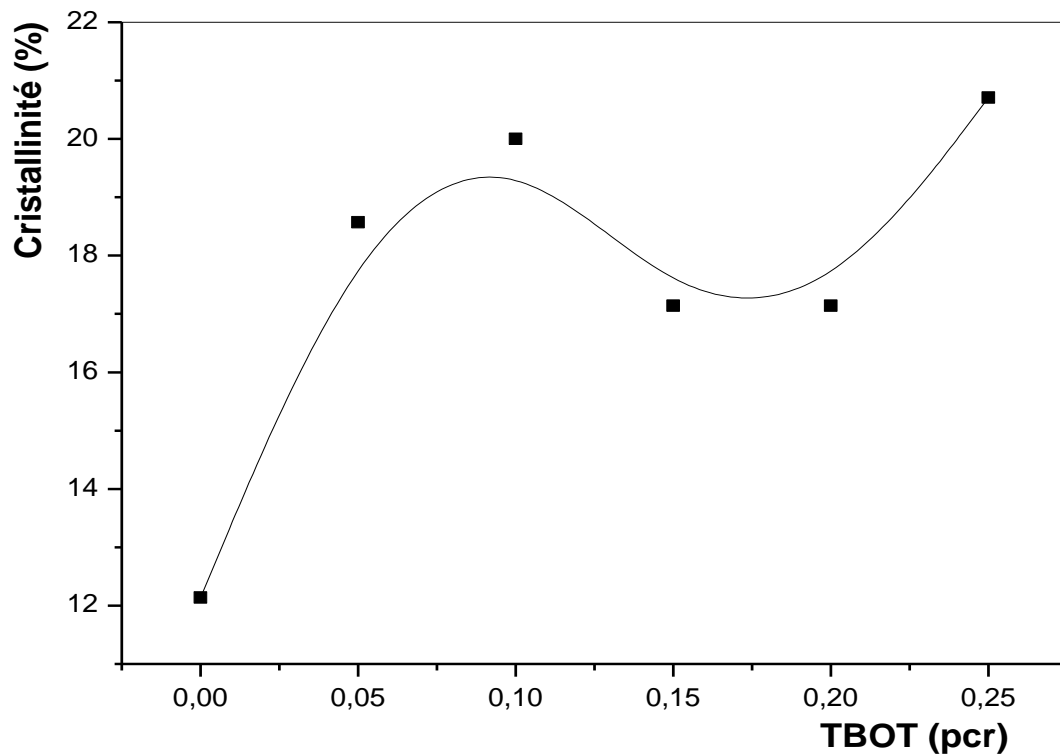
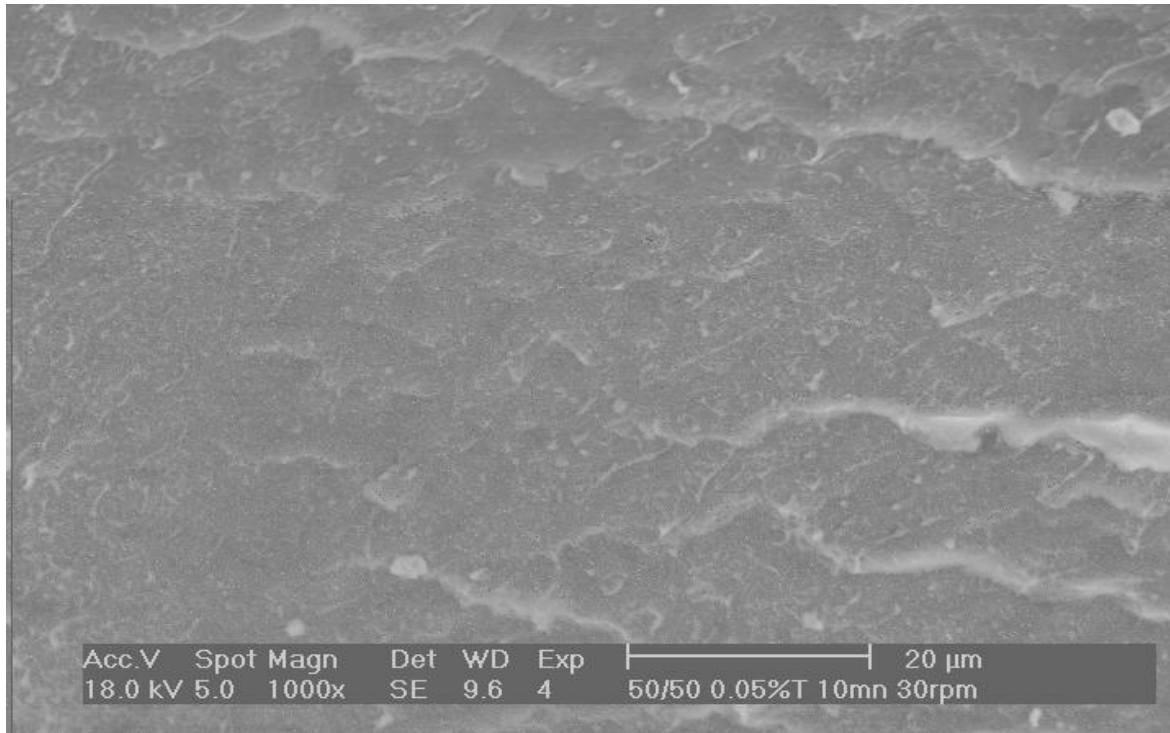


Figure V-19: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET (50/50) préparés par malaxage interne pendant 15 minutes en fonction du taux de TBOT.

V-5. Effets du taux de TBOT et des conditions de malaxage sur la morphologie du système PC/PET (50/50)

L'évolution de la morphologie des mélanges préparés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 30 trs/min en fonction du temps de malaxage est illustrée par la **figure V-20** donnant les microphotographies de ces systèmes obtenus après 10 et 30 minutes de malaxage respectivement. La microphotographie **A** met en évidence le caractère biphasique du mélange. Nous observons clairement que le système consiste en une phase continue de PET dans laquelle se trouve dispersée la phase PC sous forme de micro-domaines de tailles et de formes assez irrégulières. Après 30 minutes de malaxage, la microphotographie **B** montre que la dispersion du PC dans la matrice PET est devenue plus fine, mettant ainsi en jeu l'importance de la durée de malaxage qui a contribué significativement à modifier la dispersion du mélange. Dans ce cas, les micro-domaines de PC dispersés dans la matrice PET ne semblent plus homogènes mais comportent à leurs tours des particules plus fines de PET.

A



B

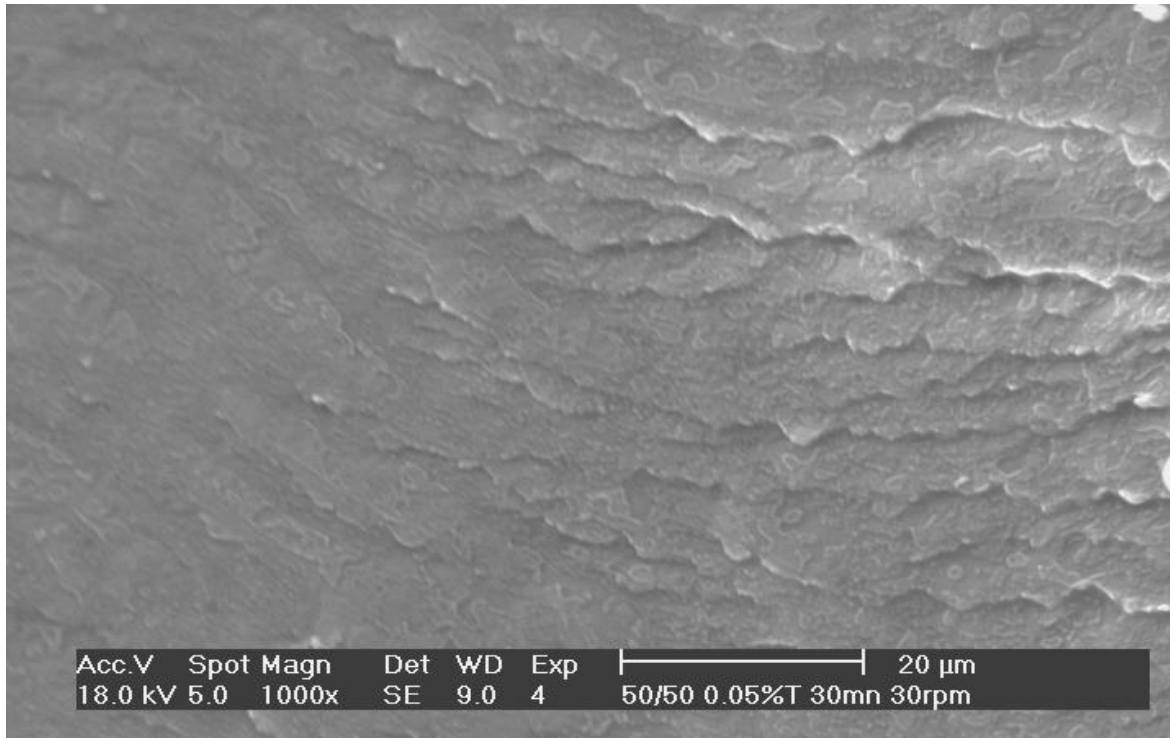


Figure V-20: Microphotographies des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant: (A) 10 et (B) 30 minutes.

Cette dernière observation s'avère plus visible dans la microphotographie donnée par la **figure V-21** représentant le mélange obtenu après 30 minutes de malaxage à 130 trs/min. Nous remarquons nettement les micro-domaines de PC dispersés dans la matrice PET et contenant également des nodules de tailles variables qui se sont introduits du fait du malaxage intensif et prolongé. La matrice PET aussi bien que la phase PC n'ont plus un aspect homogène mais paraissent contenir chacune les nodules de l'autre, ce qui ne peut être interprété que par l'amélioration de la dispersion et l'induction d'une certaine compatibilité entre les deux phases.

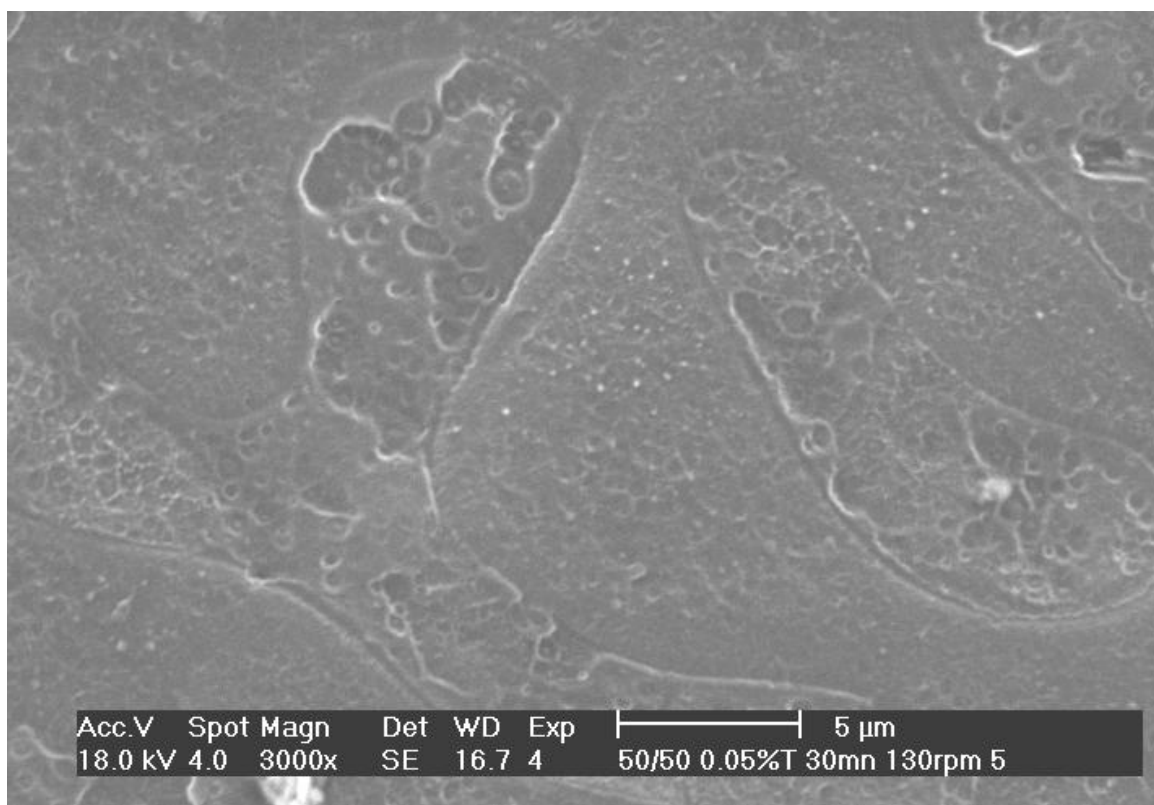


Figure V-21: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) malaxé en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min pendant une durée de 30 minutes.

Pour un taux de TBOT de 0.25 pcr, la microphotographie illustrée par la **figure V-22** ne met en évidence l'existence d'aucune phase dispersée. Le système observé ne révèle aucune interface évidente délimitant des micro-domaines différents à base des deux homopolymères. Le caractère biphasique constaté pour le système contenant 0.05 pcr de TBOT a complètement disparu en faveur d'un système totalement homogène.

Ce résultat confirme que par l'intermédiaire des échanges ester- carbonate, le mélange PC/PET initialement immiscible et hétérogène a été totalement converti en un matériau miscible consistant essentiellement en un copolymère de structure statistique. Au sein de ce système, les homopolymères PC et PET ne s'identifient plus par des phases indépendantes aux interfaces apparentes mais seulement par des portions de chaînes se trouvant disposées d'une manière aléatoire les unes autour des autres.

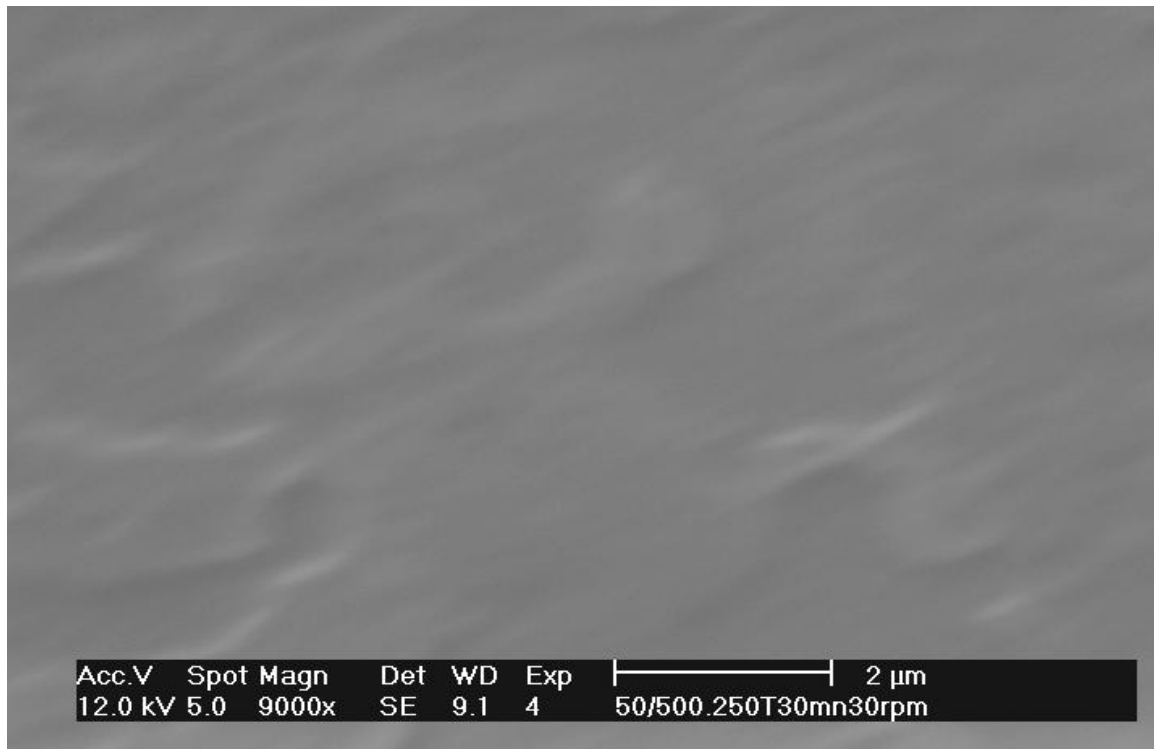


Figure V-22: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) malaxé en présence de 0.25 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min pendant une durée de 30 minutes.

V-6. Analyse IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET (50/50)

L'analyse IRTF des films résultant des fractions solubles issues des essais de solubilité auxquels ont été sujets les mélanges préparés par malaxage interne ont permis d'affirmer que les échanges entre le PC et le PET ont induit des modifications importantes sur la structure globale du système. En effet, il a été possible de déceler dans les spectres des fractions solubles illustrés par les **figures V-23 , V-24 et V-25**, la bande caractéristique du carbonyle du PET, polymère initialement insoluble dans le CH_2Cl_2 . Cette observation ne peut être expliquée que par le passage dans la phase PC, de portions de chaînes de PET par l'intermédiaire de réactions de transestérification. Par conséquent, les chaînes de PC ne sont plus formées par l'alternance des unités bisphénol-A et carbonate, mais elles renferment également des segments formés d'unités éthylène et téréphtalate, qui s'y sont incrustées grâce aux échanges entre les deux polymères.

La proportion de ces unités qui traduit également l'intensité des transferts entre les deux matériaux se mesure par l'intensité de la bande d'absorption du groupement carbonyle du polyester qui devrait paraître d'autant plus intense que le malaxage est plus prolongé.

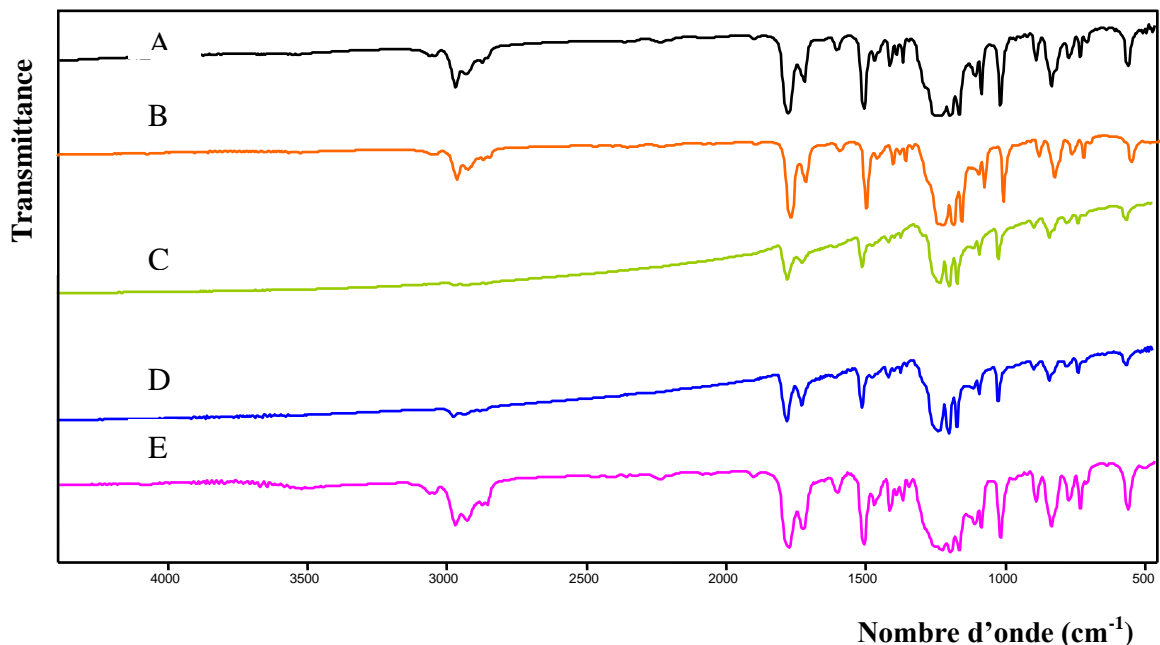


Figure V-23: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 30 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.

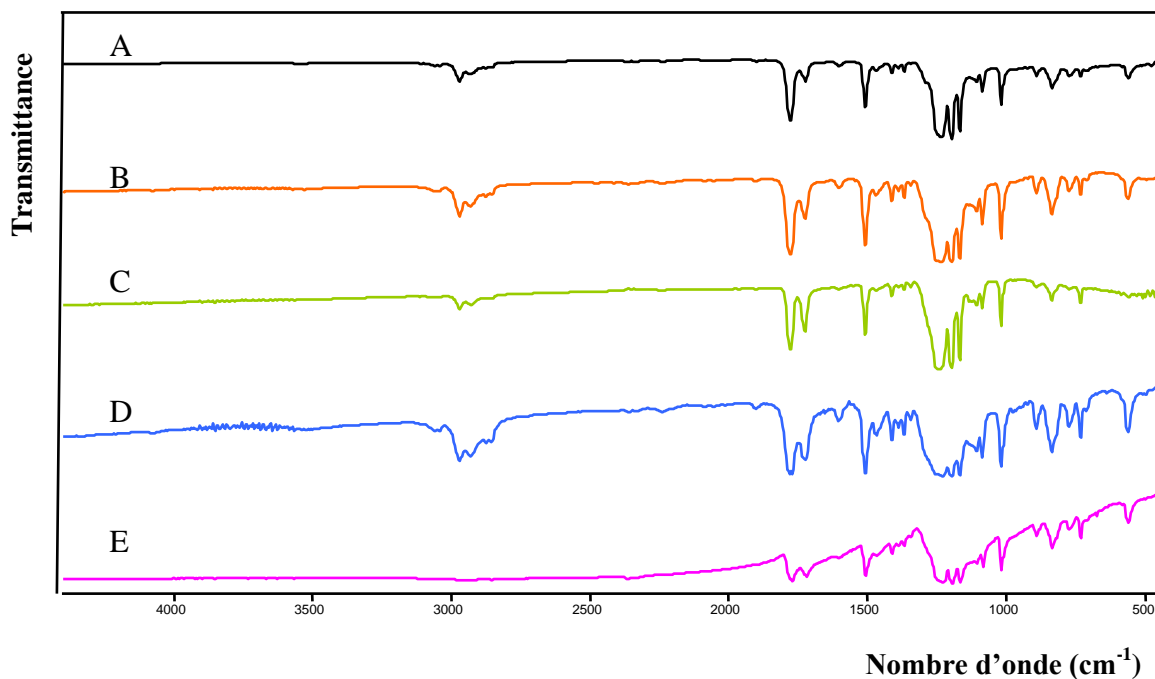


Figure V-24: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 80 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.

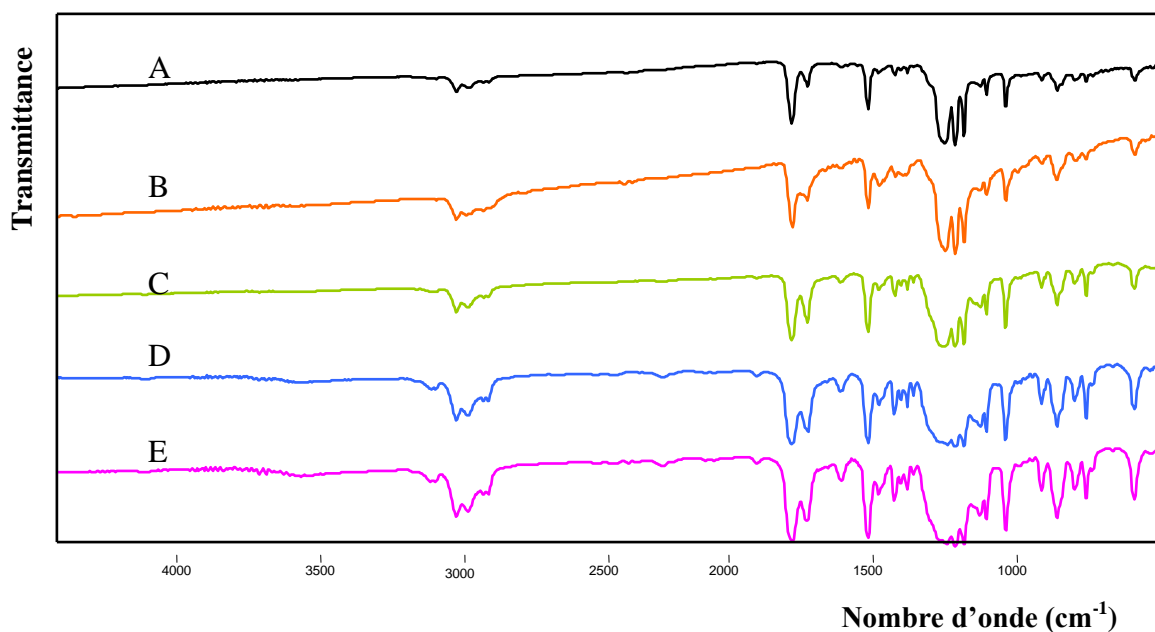


Figure V-25: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à 130 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.

Les variations du rapport des absorbances (A) des groupements carbonyle du PC et du PET donné par A_{1780}/A_{1720} en fonction de la période de malaxage sont illustrées par la **figure V-26**. Pour les périodes de malaxage allant jusqu'à 20 minutes, Les valeurs du rapport montrent généralement une décroissance brusque qui indique l'augmentation du taux de PET dans la fraction soluble avec le prolongement du malaxage.

Au-delà de cette durée, les valeurs du rapport varient légèrement avec le temps de malaxage. Ceci suggère qu'après 20 minutes, les échanges s'activent beaucoup plus au sein des phases copolymères et provoquent une diminution plus intense de la longueur des segments de PET dont la solubilité dans le CH_2Cl_2 est de plus en plus élevée. Ce résultat est en parfait accord avec ceux des essais de solubilité dont les valeurs ne montrent une augmentation notable qu'après 20 minutes de malaxage.

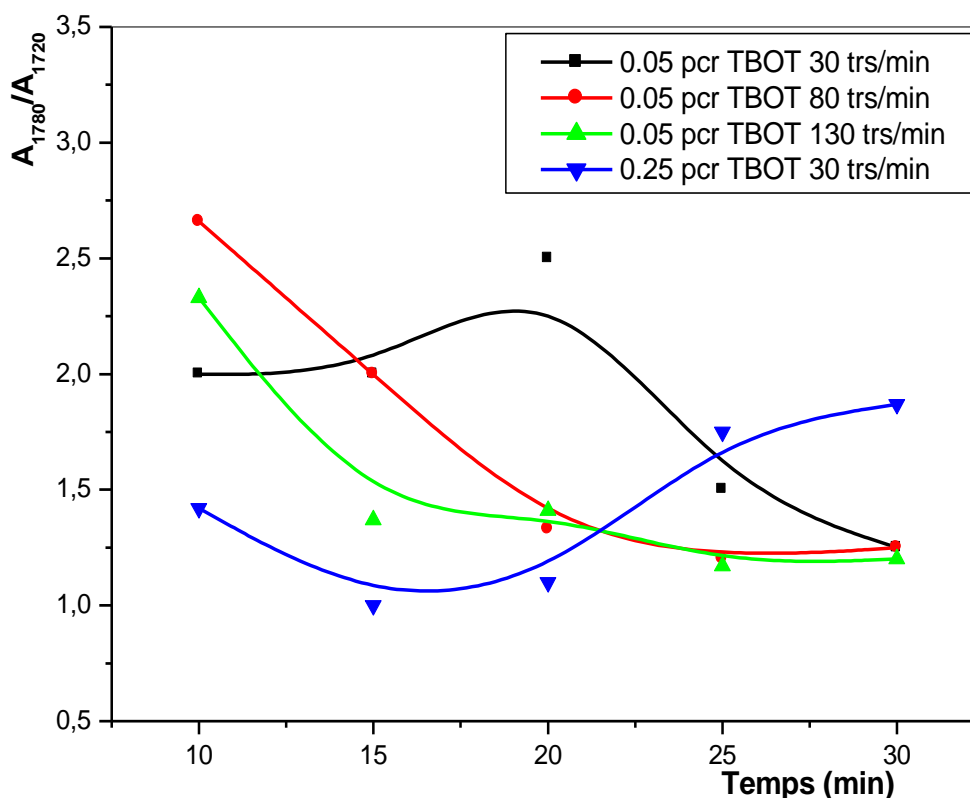


Figure V-26: Variations du rapport A_{1780}/A_{1720} des mélanges PC/PET en fonction des conditions de malaxage et du taux de TBOT.

De même que pour les mélanges précédents, les spectres IRTF des fractions solubles résultant des prélèvements du mélange malaxé en présence de 0.25 pcr de TBOT et qui sont donnés par la **figure V-27** montrent aussi que par le déroulement des échanges entre les deux polymères, les fractions solubles comportent également des séquences de chaînes de PET au sein de celles du PC. Au fur à mesure que ces portions de PET sont plus courtes, elles sont plus facilement entraînées par les chaînes de PC dans la fraction soluble.

Ainsi, les fractions solubles sont constituées de PC pur et de copolymère soluble dont les chaînes consistent essentiellement en de longues séquences de PC au sein desquelles se sont introduites des portions de PET. Au fur et à mesure que le malaxage est prolongé, la proportion de PET transférée dans la phase PC est plus grande. Mais, au bout d'un certain temps de malaxage, les échanges s'opérant dans les phases copolymères prédominent et l'emportent sur les échanges s'effectuant à l'interface. Pour les mélanges dont la période de malaxage est prolongée, les propriétés sont donc plus conditionnées par les échanges intramoléculaires que par les échanges intermoléculaires se produisant à l'interface.

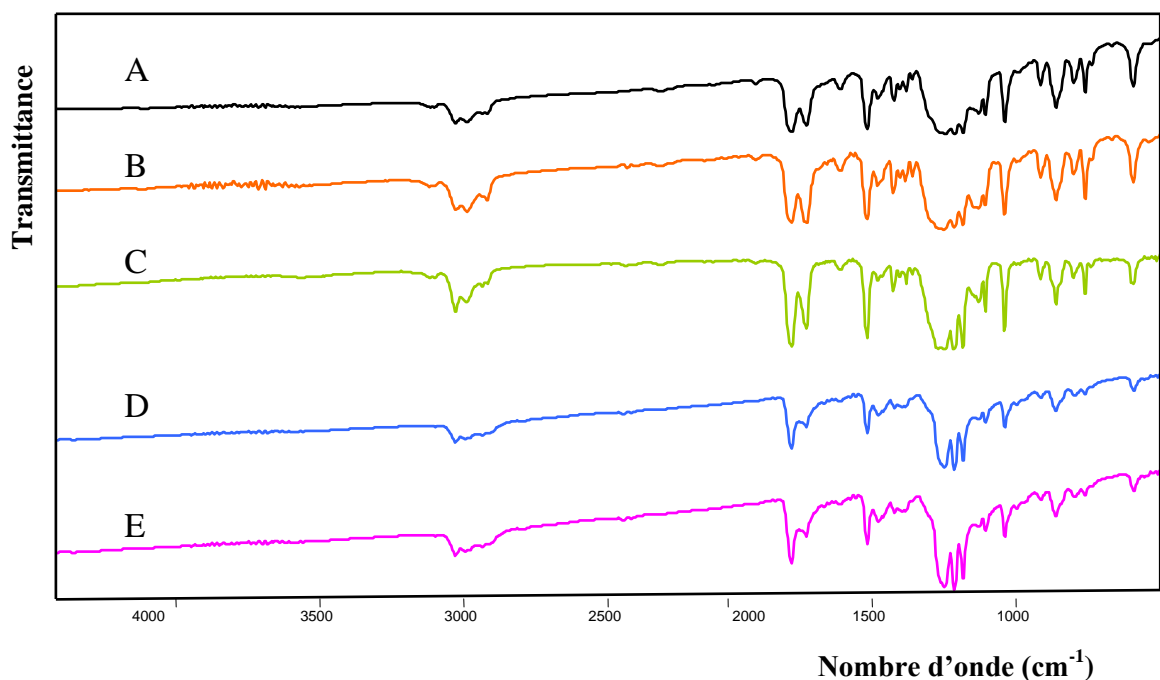


Figure V-27: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés en présence de 0.25 pcr de TBOT à 30 trs/min pendant: (A) 10, (B) 15, (C) 20, (D) 25 et (E) 30 minutes.

Le rapport A_{1780}/A_{1720} des fractions solubles des mélanges contenant un taux de TBOT égal à 0.25 pcr et tracé également dans la **figure V-26** en fonction du temps de malaxage, diminue pour les périodes de malaxage de 10 et 15 minutes puis augmente au-delà de 20 minutes

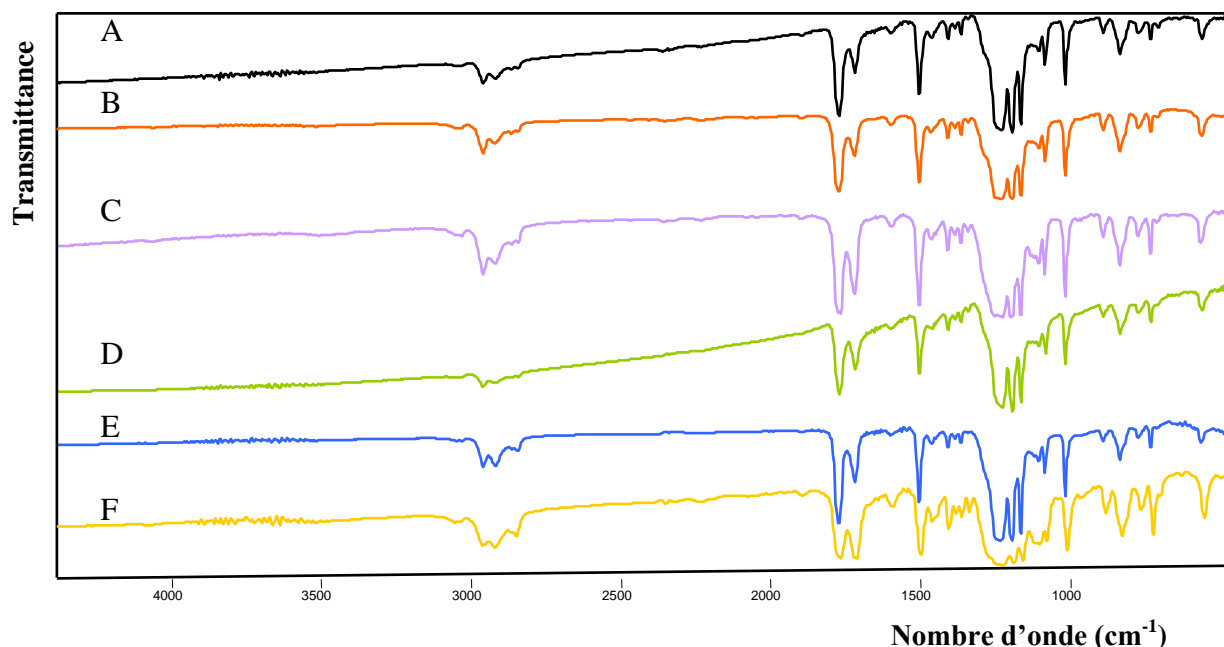


Figure V-28: Spectres IRTF des fractions solubles des mélanges PC/PET malaxés pendant une durée de 15 minutes à 30 trs/min en présence de (A) 0, (B) 0.05, (C) 0.10, (D) 0.15, (E) 0.20 et (F) 0.25 pcr de TBOT.

La **figure V-28** illustre la consistance des fractions solubles des mélanges malaxés pendant 15 minutes en présence de différentes concentrations de TBOT. La **figure V-29** donnant les variations de A_{1780}/A_{1720} en fonction du taux de TBOT pour ces mélanges, montre que le rapport a tendance à décroître avec le taux de catalyseur. Ceci est sans doute provoqué par l'augmentation du taux de PET dans la fraction soluble comme il a été signalé pour les mélanges précédents.

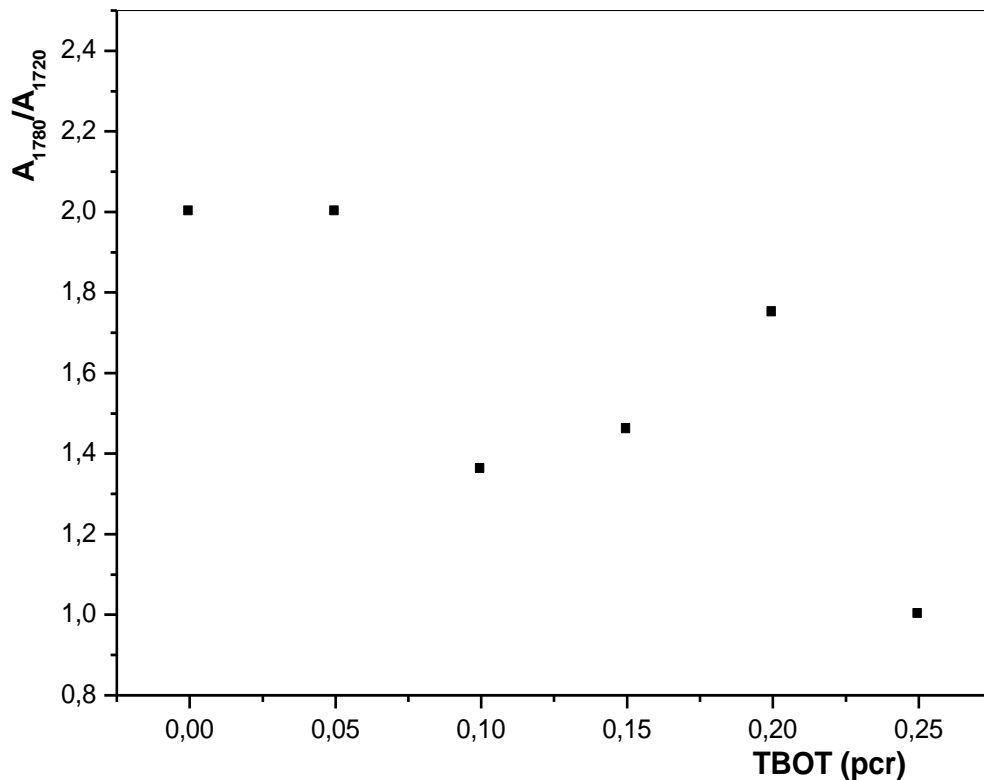


Figure V-29: Variations du rapport A_{1780}/A_{1720} des mélanges PC/PET (50/50) en fonction du taux de TBOT.

V-7. Analyse thermique des fractions insolubles

L'analyse thermique des fractions insolubles issues des essais de solubilité réalisés sur les mélanges préparés par malaxage interne en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant des périodes de malaxage de 10, 15 et 30 minutes à 30 et 130 trs/min est fournie sous forme de thermogrammes donnés par les **figures V-30 et V-31**.

Les thermogrammes exhibent à la fois la transition vitreuse et le pic de fusion du PET. En effet, les fractions insolubles ne contiennent essentiellement que du PET lequel est initialement insoluble dans le CH_2Cl_2 . Ceci n'exclut pas tout de même, la présence de portions de chaînes du PC introduites dans la phase riche en PET par l'intermédiaire des échanges ester-carbonate. A un taux de 0.05 pcr, les échanges se produisent mais faiblement, faisant que la quantité de copolymère produite n'influence que légèrement la température de fusion et la cristallinité de la fraction insoluble riche en PET dont les caractéristiques

thermiques sont données dans le **tableau V-2** en fonction du temps et de la vitesse de malaxage.

Aussi, La vitesse de malaxage n'affecte pas notablement la composition de la fraction insoluble puisqu'il a été déjà noté que son influence sur la solubilité était insignifiante. Pour cela, nous remarquons d'après les **tableaux V-2 et V-3** que pour les malaxages à 30 et 130 trs/min, les caractéristiques thermiques des fractions insolubles sont presque identiques. Ces résultats nous conduisent également à conclure que lorsque le taux de catalyseur est faible, la composition de la fraction insoluble constituée essentiellement de PET n'est pas très affectée par le temps de malaxage. Dans ce cas, le taux de copolymère dans la phase riche en PET est faible et son effet est donc peu significatif sur les caractéristiques thermiques de celle-ci.

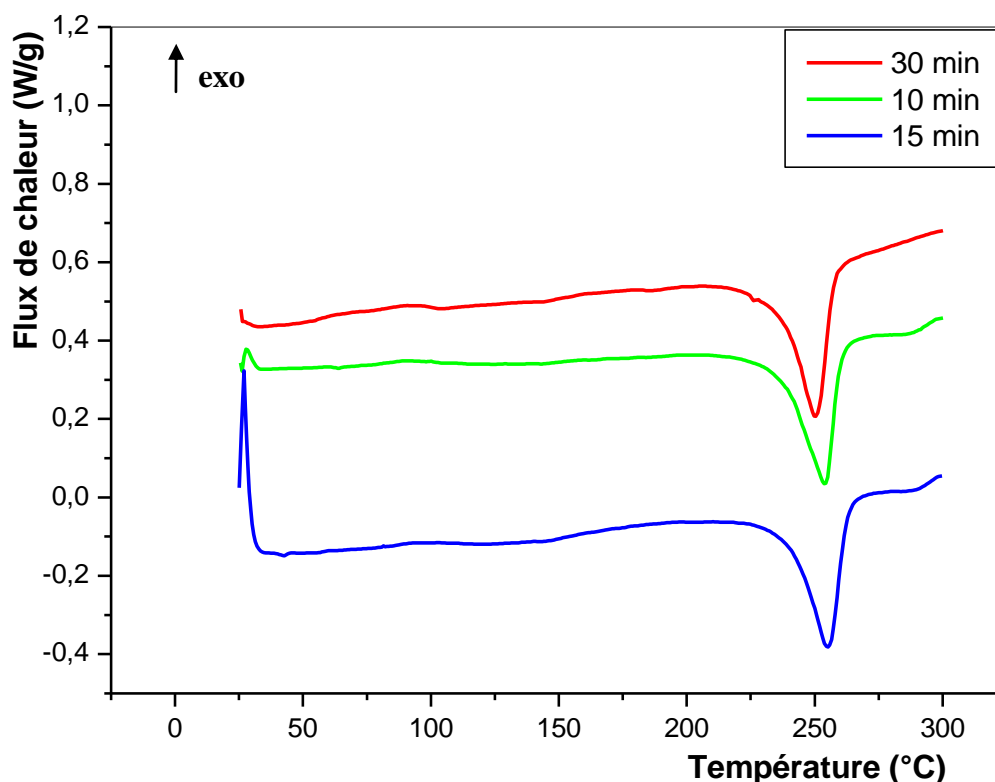


Figure V-30: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min.

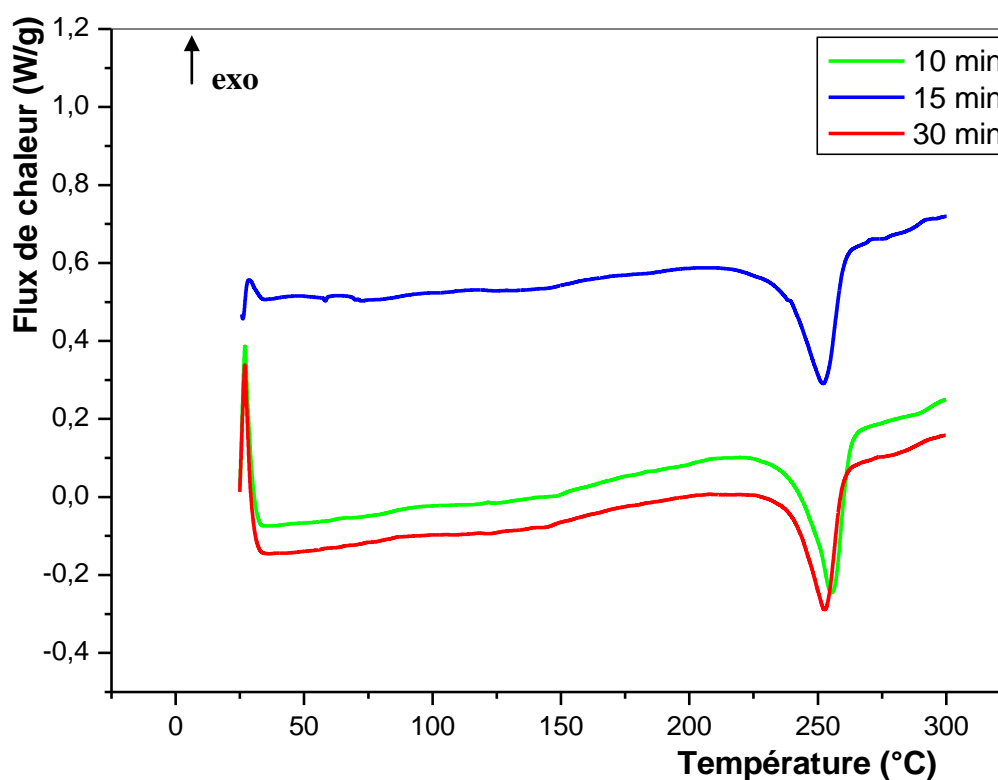


Figure V-31: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés avec 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min.

Tableau V-2: Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 30 trs/min en fonction du temps de malaxage

t (min)	T _g PET (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
10	86.00	254.00	-45.00	32.14
15	84.00	255.00	-44.00	31.42
30	103.00	250.00	-41.00	29.28

Tableau V-3: Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles des mélanges PC/PET 50/50 malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT à une vitesse de 130 trs/min en fonction du temps de malaxage.

t (min)	T _g PET (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
10	88.00	253.00	-43.00	30.71
15	88.00	252.00	-42.00	30.00
30	85.00	253.00	-39.00	27.85

Après l'incorporation de 0.25 pcr de TBOT, la **figure V-32** montre que les différences entre les phases insolubles des mélanges réalisés pendant 10 et 15 minutes ne sont pas très notables. Mais, contrairement aux mélanges contenant 0.05 pcr de TBOT, nous remarquons dans ce cas que la zone de transition vitreuse du PC est bien apparente, ce qui suggère que lorsque le taux de TBOT est plus élevé, les échanges par transestérification entre les deux polymères deviennent plus actifs.

Après 10 et 15 minutes de malaxage, les caractéristiques du processus de cristallisation du PET, constituant majoritaire de la fraction insoluble, n'ont pas encore subi des variations notables ce qui a déjà été confirmé par l'essai de solubilité et les analyses par spectrophotométrie infrarouge qui ont montré que pour ces durées de malaxage, les variations de structures internes ne sont pas encore importantes. Ainsi, le **tableau V-4** donnant essentiellement les valeurs de T_f et de la cristallinité montre que les fractions insolubles des deux mélanges ont pratiquement les mêmes caractéristiques ce qui suggère donc qu'elles ont des consistances très proches. Cependant, une légère diminution de T_f est décelée marquant le début d'un changement dans la structure des composants constituant cette fraction. Or, après 30 minutes de malaxage, le mélange est totalement nouveau et formé de copolymères dans lesquels les différentes unités qui constituaient le PC et le PET sont agencées d'une manière complètement désordonnée. Le thermogramme de la fraction soluble indique la formation d'un système presque homogène ayant une seule phase amorphe dont la T_g se situe aux alentours de 130°C et présentant un pic endothermique de faible intensité dont le maximum est au voisinage de 233°C. Ce pic traduit la présence au sein de ce matériau de segments de PET susceptibles encore de cristalliser à cause de l'existence de configurations favorables au

déroulement de ce processus ou encore de la persistance de certaines portions homopolymères qui n'ont pas été concernées par les échanges ester-carbonate.

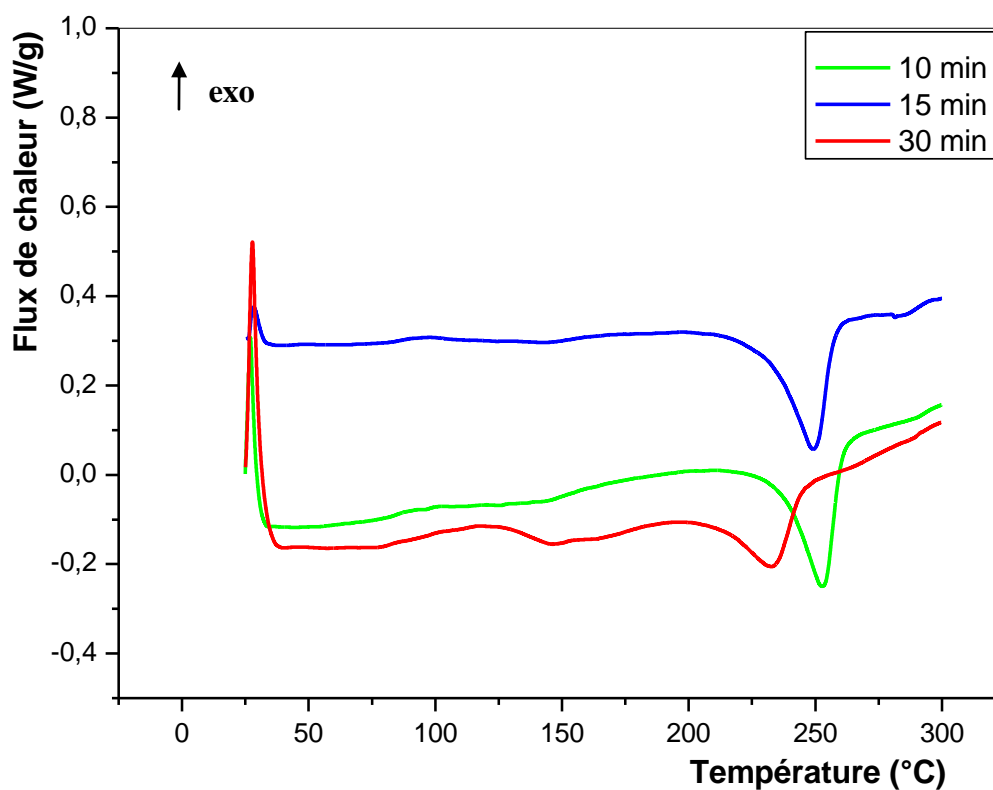


Figure V-32: Thermogrammes des fractions insolubles des mélanges PC/PET (50/50) contenant 0.25 pcr de TBOT et malaxés pendant 10 et 15 minutes et du mélange complètement soluble obtenu après 30 minutes de malaxage.

Tableau V-4: Variations des propriétés thermiques des fractions insolubles et de la fraction soluble des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.25 pcr de TBOT pendant 10, 15 et 30 minutes respectivement.

t (min)	T _g PET (°C)	T _g PC (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
10	84.00	154.00	253.00	-41.00	29.28
15	86.00	142.00	249.00	-40.00	28.57
30	130		233.00	-16.00	11.42

V-8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de mettre l'accent sur les rôles joués par le temps et la vitesse de malaxage et le taux de TBOT dans la modification des propriétés du système PC/PET étudié. Les résultats de l'essai de solubilité et de l'analyse thermique ont révélé l'importance cruciale du temps de malaxage qui détermine le temps de séjour dans le malaxeur et gère ainsi, le taux des échanges entre les deux polymères. Ce fait a également été mieux apprécié par les observations morphologiques et par les analyses thermique et structurale des fractions solubles et insolubles dont les caractéristiques ont permis de rendre compte de leurs consistances et propriétés.

Par ailleurs, l'effet de la vitesse de malaxage nous a semblé plutôt insignifiant car contrairement à ce qui a été noté quant à l'effet du changement du temps de malaxage, les variations constatées dans ce cas ont été si peu influentes.

Cette étude nous a aussi permis de conclure sur l'effet du taux de TBOT dont l'importance est équivalente à celle du temps de malaxage. Ainsi, nous avons pu constater qu'en prolongeant le malaxage et en incorporant une concentration suffisante de TBOT, les échanges évoluent plus rapidement et permettent d'induire des variations notables sur la totalité des caractéristiques du mélange. Ces résultats suggèrent qu'en ajustant convenablement ces deux paramètres, il devient possible de disposer d'un large éventail de matériaux qui se différencient par leurs caractéristiques et propriétés.

Chapitre six

**Etude des propriétés du système PC/PET
après extrusion réactive en présence du
TBOT**

Etude des propriétés du système PC/PET après extrusion réactive en présence du TBOT

L'étude ayant porté sur la caractérisation des mélanges préparés par malaxage interne a permis de constater que par l'emploi du TBOT et le choix du temps de résidence à l'état fondu, il était possible de synthétiser une large gamme de matériaux se distinguant par leurs propriétés et caractéristiques.

Dans le procédé de malaxage interne, la contribution des processus de dégradation et l'intensité des forces de cisaillement sont plus faibles que dans le cas de l'extrusion bi-vis. En effet, Au cours de l'opération d'extrusion, le cisaillement est plus prononcé et est très favorable à la dégradation mécanique laquelle est dans ce cas le processus initiateur du reste des différents autres mécanismes dont l'intervention est plus avantagée par rapport au processus de malaxage interne. L'intrusion des effets du cisaillement intense ainsi que l'occurrence des réactions secondaires aux échanges par transestérification constituent des paramètres très influents dont dépendront fortement les propriétés des mélanges. De ce fait, la caractérisation des mélanges préparés par extrusion réactive révélera sûrement des matériaux très distincts de ceux réalisés par malaxage interne

Ainsi, nous avons entrepris de préparer des mélanges par extrusion réactive en présence de TBOT afin de mettre en évidence l'effet de la composition en homopolymères et en catalyseur sur les propriétés du système. Cette étude constituera sans doute une contribution à la compréhension des influences relatives de l'extrusion, des propriétés des deux homopolymères et de celles des réactions secondaires sur l'ensemble des caractéristiques du système.

Le choix des conditions opératoires de l'extrusion s'est appuyé sur les résultats des mélanges préparés par malaxage interne. L'importance du temps de malaxage sur le taux d'échange étant actuellement bien établie, nous nous sommes proposés de procéder à l'extrusion des mélanges à une vitesse pour laquelle le temps de malaxage soit assez court de façon à ce que les effets des éventuels risques de dégradation combinés à ceux des forces de cisaillement soient limités.

VI-1. Résistance au choc

La **figure VI-1** donnant les variations de la résilience des échantillons des mélanges PC/PET préparés en absence de catalyseur montre clairement que la résilience est d'autant plus faible que le taux de PET contenu dans le mélange est plus élevé. Ceci semble en accord avec le fait que l'incorporation du PET au PC, thermoplastique réputé par son exceptionnelle résistance à l'impact, entraîne un effet antagoniste du essentiellement à l'immiscibilité du système et la faible résilience du PET comparée à celle du PC.

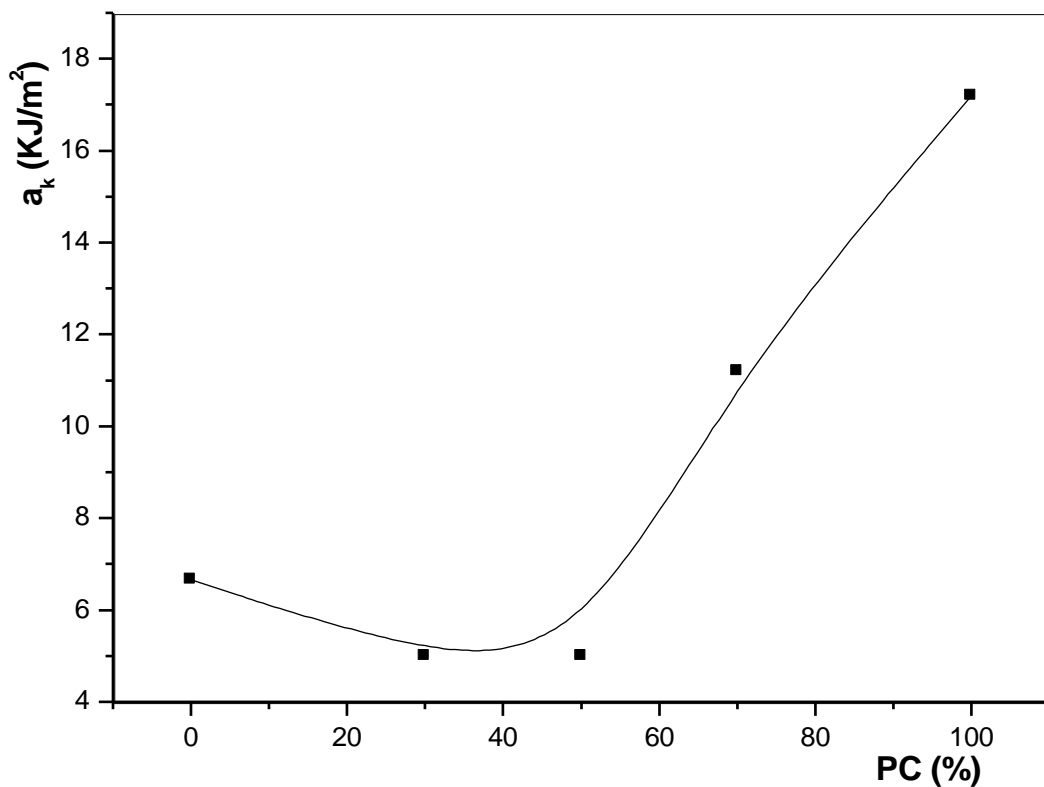


Figure VI-1: Variations de la résilience Charpy des mélanges PC/PET en fonction du taux de PC.

Cependant en présence de TBOT, la résilience des mélanges PC/PET a montré une chute remarquable. Les échantillons extrudés en présence du catalyseur ont manifesté un comportement mécanique fragile traduit par des résiliences assez proches malgré la différence existant dans les compositions des mélanges. Ce comportement mécanique des systèmes étudiés est clairement illustré par la **figure VI-2**. La chute de la résilience des mélanges contenant du TBOT peut être expliquée selon plusieurs points de vue et relativement à

nombreux facteurs qui auraient pu sans doute intervenir et causé la diminution de la résistance au choc de ces mélanges.

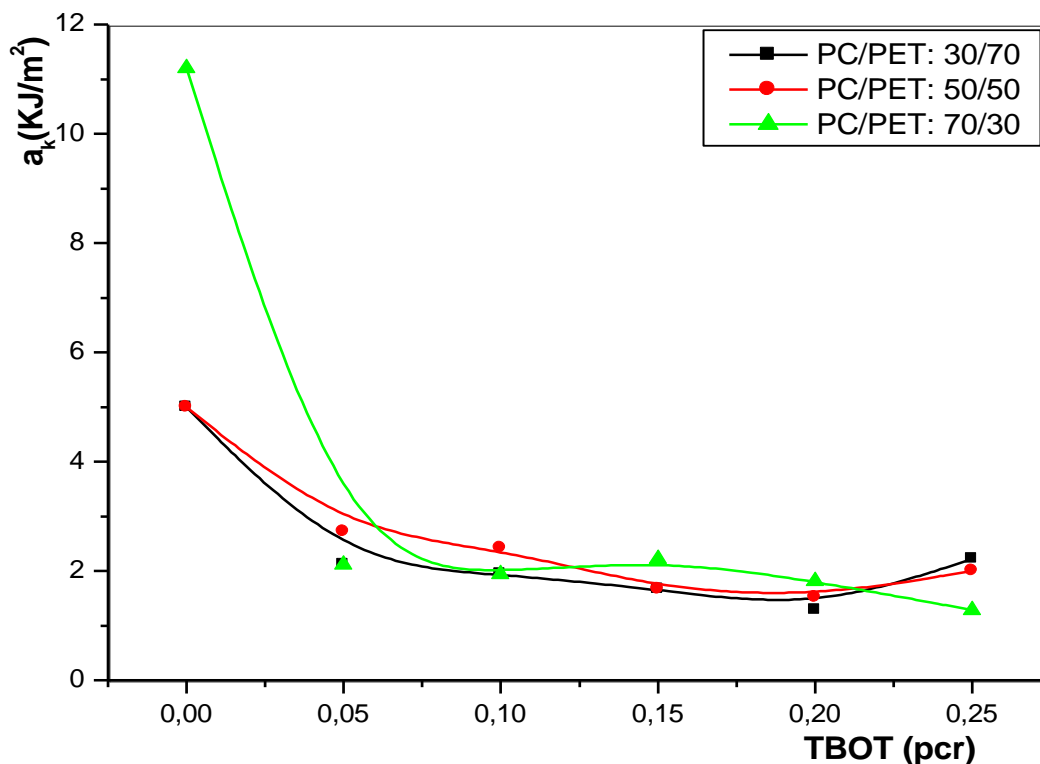


Figure VI-2: Variations de la résilience Charpy des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.

En effet, nous avons déjà mis l'accent sur le fait que l'utilisation du TBOT comme catalyseur de transestérification présentait l'avantage d'activer remarquablement les échanges entre le PC et le PET. Or, nous avons également signalé, d'après nombreux travaux de recherche [3, 4, 24], que l'emploi du TBOT pouvait être à l'origine de dégagement de plusieurs produits volatiles résultant des échanges et des processus de dégradation de ces deux polymères. En effet, ces composés ont engendré au sein des échantillons des poches de gaz qui ont contribué à la détérioration de la résistance mécanique de ces mélanges malgré leurs faibles dimensions.

Par ailleurs, nous pensons également que la contribution de la seconde extrusion n'a pas été sans effets néfastes sur les propriétés du mélange. L'entreprise de l'extrusion mono- vis en

présence du TPP a favorisé l'occurrence des processus de dégradation thermique et mécanique des deux polymères et essentiellement du PET et ce par le déroulement de scissions de chaînes qui ont sûrement contribué à détériorer significativement la résilience du système.

En effet, la stabilisation des mélanges envers les réactions de transestérification par la désactivation du TBOT à travers l'incorporation du TPP n'a permis d'inhiber que les échanges à leur premier stade, lorsque l'intervention du catalyseur est encore nécessaire pour la promotion des réactions entre les segments de chaînes de deux polymères. En d'autres termes, les seules réactions qui ont été désactivées après l'incorporation du TPP sont celles qui exigeaient encore l'intervention du TBOT et ce aux stades encore précoces des échanges. Cependant, le TPP ne peut inhiber ni même freiner l'évolution des structures instables dont essentiellement les carbonates aromatique- aliphatique qui continuent à se décomposer en donnant des produits volatiles tels que les ETC et le CO₂ ayant des effets indésirables sur les propriétés mécaniques des mélanges.

VI-2. Comportements rhéologiques

VI-2-1. Propriétés mécaniques dynamiques

Les résultats de l'analyse mécanique dynamique du PC et du PET sont donnés par les **figures VI-3** et **VI-4** qui représentent les variations de G' , G'' et $\tan \delta$ en fonction de la température.

Les valeurs de G' du PC et du PET à une température de 30°C sont respectivement de l'ordre de 5.7×10^8 et 9×10^8 Pa. Par ailleurs, les thermogrammes révèlent également que les deux homopolymères présentent des T_g de l'ordre de 144°C pour le PC et de 82 °C pour le PET.

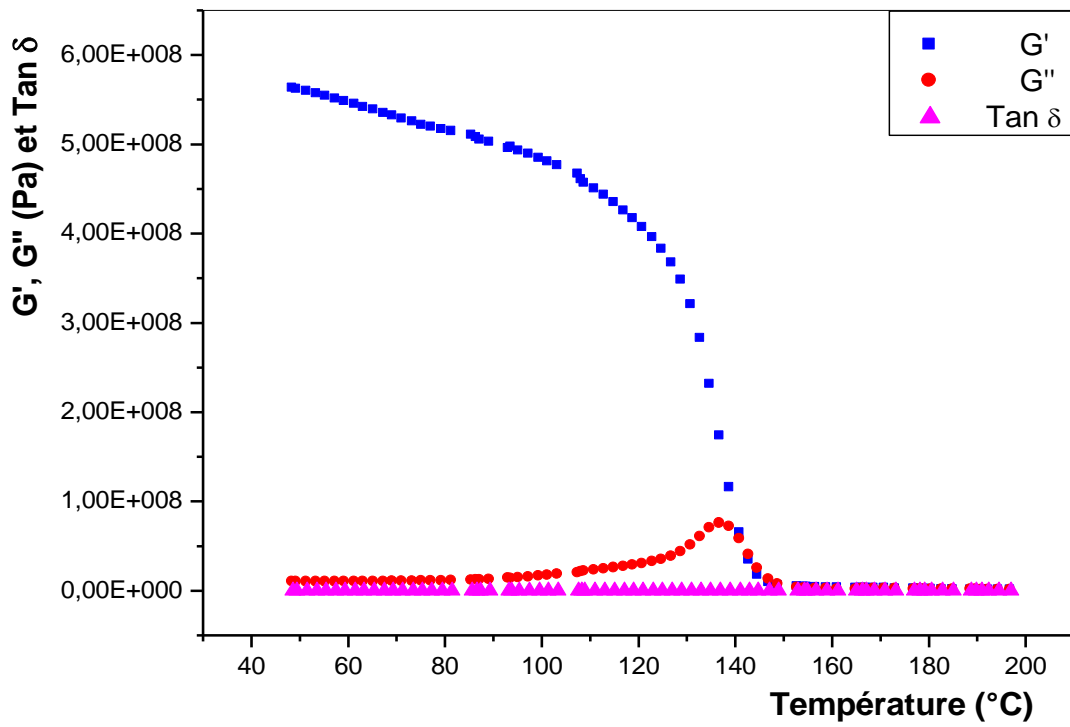


Figure VI-3: Variations de G' , G'' et $\text{Tan } \delta$ du PC en fonction de la température.

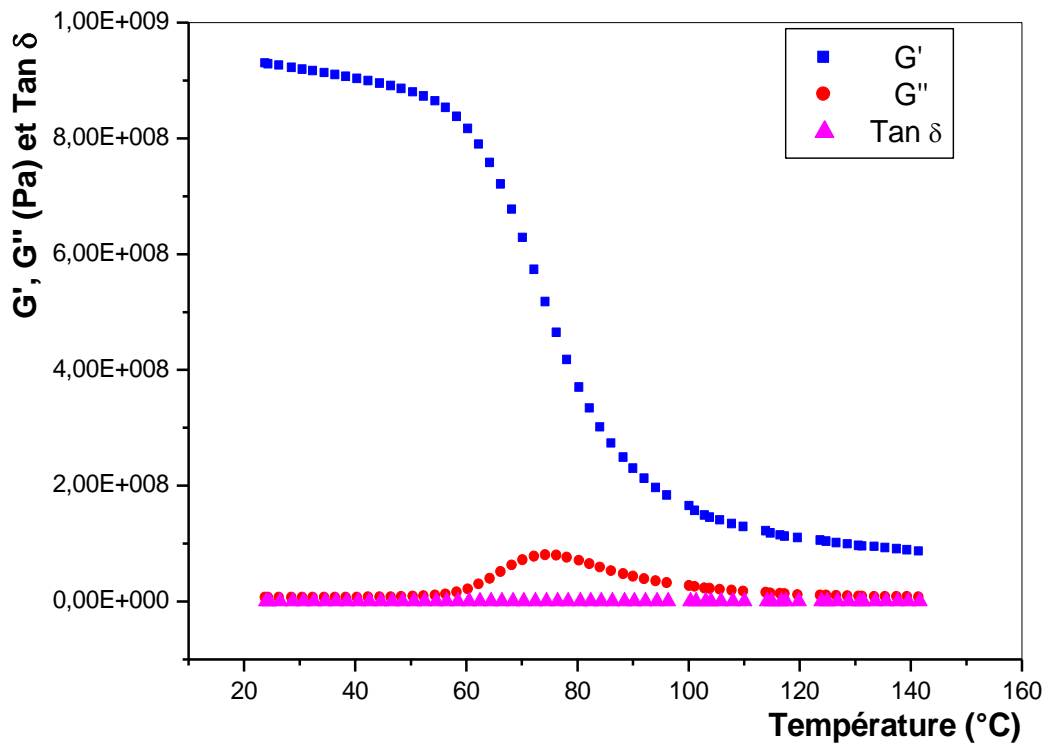


Figure VI-4: Variations de G' , G'' et $\text{Tan } \delta$ du PET en fonction de la température.

D'autre part, les thermogrammes de la **figure VI-5** montrent les variations de G' des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT. Les températures de transition vitreuse du PC et du PET sont bien visibles ce qui confirme ainsi le caractère immiscible des mélanges non catalysés. Les valeurs des T_g des mélanges et des homopolymères déterminées à partir des thermogrammes de la **figure VI-6** donnant les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température sont reportées dans le **tableau VI-1** en fonction de la composition en homopolymères. Ces thermogrammes permettent de distinguer clairement que les valeurs de T_{gPET} et de T_{gPC} sont très proches de celles des deux homopolymères purs. La même remarque est aussi bien illustrée par la **figure VI-7** présentant la superposition des thermogrammes donnant les variations de G'' en fonction de la température. D'autre part, les valeurs du module G' à la température ambiante sont fortement liées à la composition initiale du système. En effet, nous pouvons facilement noter que la valeur du module G' est d'autant plus élevée que le taux de PET est plus grand et elle décroît avec l'augmentation du taux de PC qui présente le plus faible module.

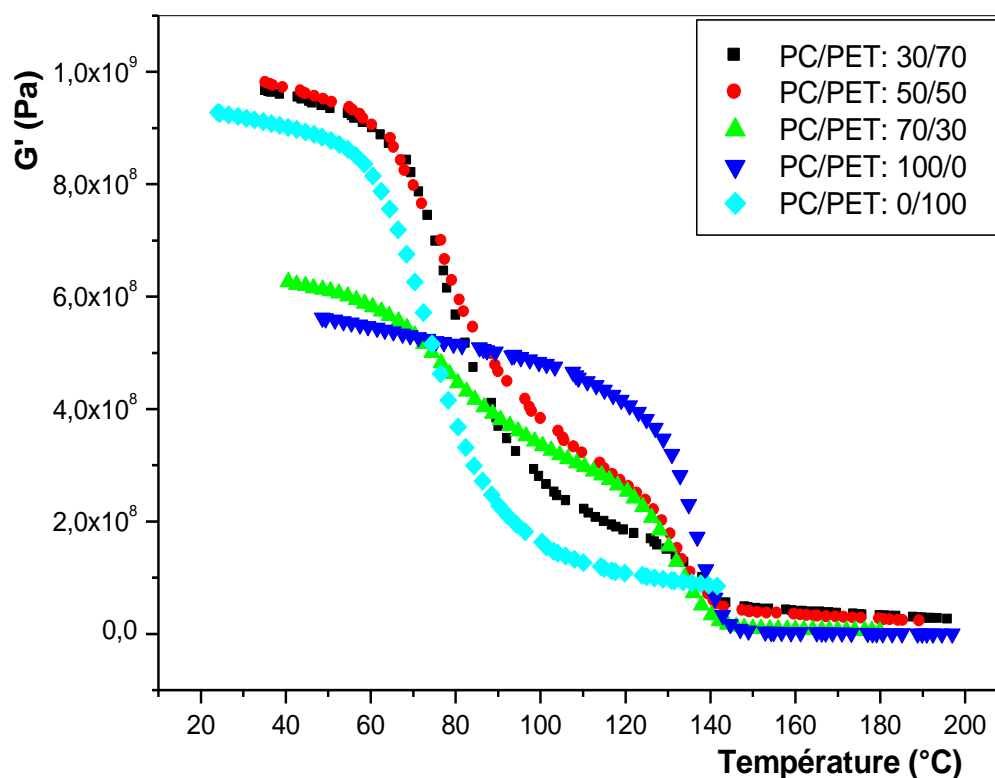


Figure VI-5: Variations de G' des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.

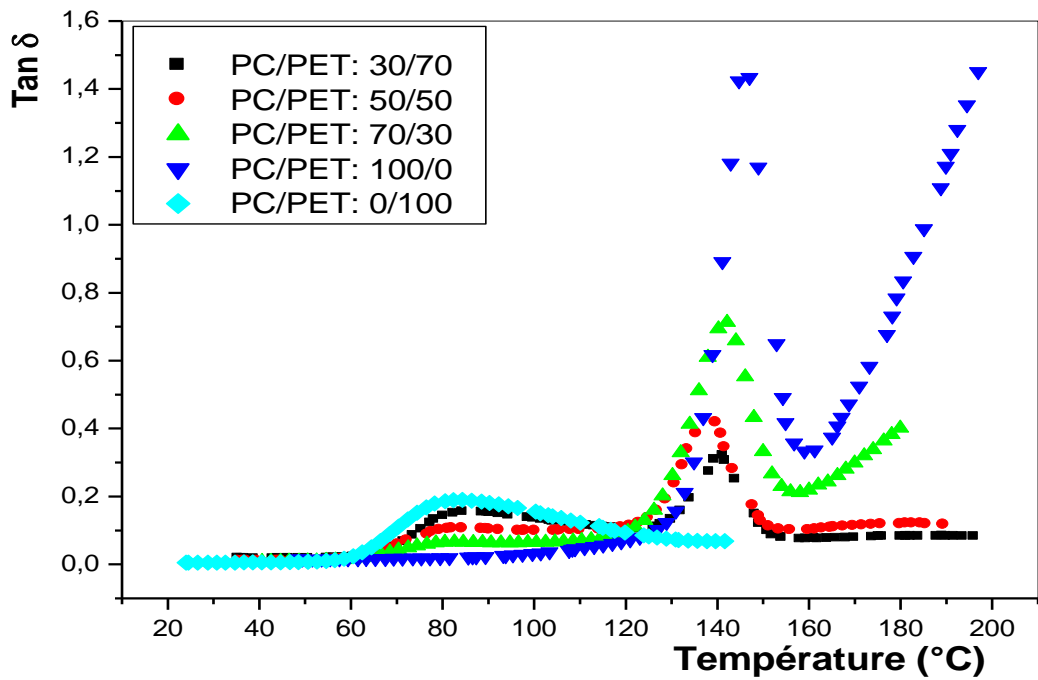


Figure VI-6: Variations de Tan δ des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.

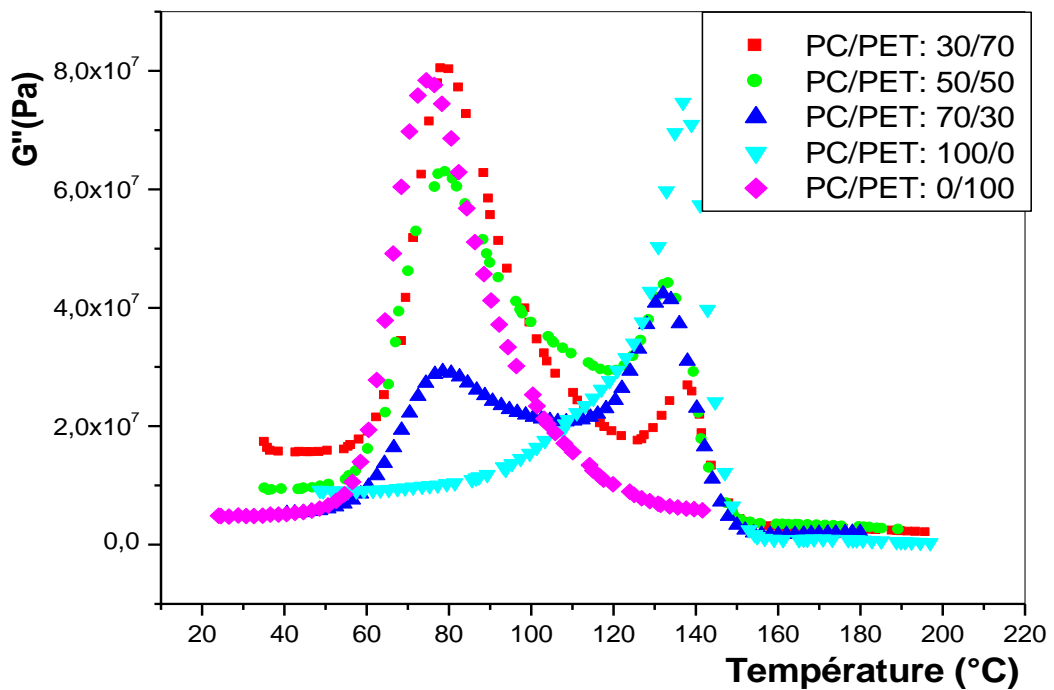


Figure VI-7: Variations de G'' des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT en fonction de la température.

Tableau VI-1: Valeurs des T_g des homopolymères et des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT, déterminées à partir des variations de Tan δ.

PC (%)	100	70	50	30	0
T_{gPC} (°C)	144.00	142.00	140.00	141.00	-----
T_{gPET} (°C)	-----	82.00	82.17	84.50	82.36

Or, après l’extrusion des mélanges en présence de TBOT, des variations importantes des T_{gPC} sont enregistrées et témoignent d’un changement notable dans l’affinité entre les deux polymères. Les thermogrammes des essais réalisés sur des échantillons du système PC/PET (30/70) préparé en présence de 0.10, 0.15, 0.20 et 0.25 pcr de TBOT révèlent clairement que les valeurs de T_{gPC} ont été notablement affectées par l’incorporation du TBOT qui a largement contribué à modifier l’état de phase du mélange.

En effet, les **figures VI-8, VI-9 et VI-10** donnant les variations de G’, G’’ et de Tan δ en fonction de la température permettent de mettre en évidence des changements assez prononcés dans les positions des T_g des deux phases et donc de suggérer qu’on a plus des phases homopolymères pures mais des domaines riches en PC et d’autres riches en PET.

La **figure VI-9** illustrant les variations de G’’ en fonction de la température et du taux de TBOT rendent compte des glissements notable du pic caractéristique de la transition vitreuse du PC et assez léger de celui du PET. Nous remarquons également d’après les mêmes figures que le glissement de T_{gPC} est d’autant plus important que le taux de TBOT est plus élevé. Ceci revient à dire que les variations de T_{gPC} sont directement liées à l’intensité des échanges ester-carbonate et à leur efficacité de pouvoir induire dans la phase PC les segments de chaînes de PET, dont la présence est à l’origine de la réduction de T_{gPC}.

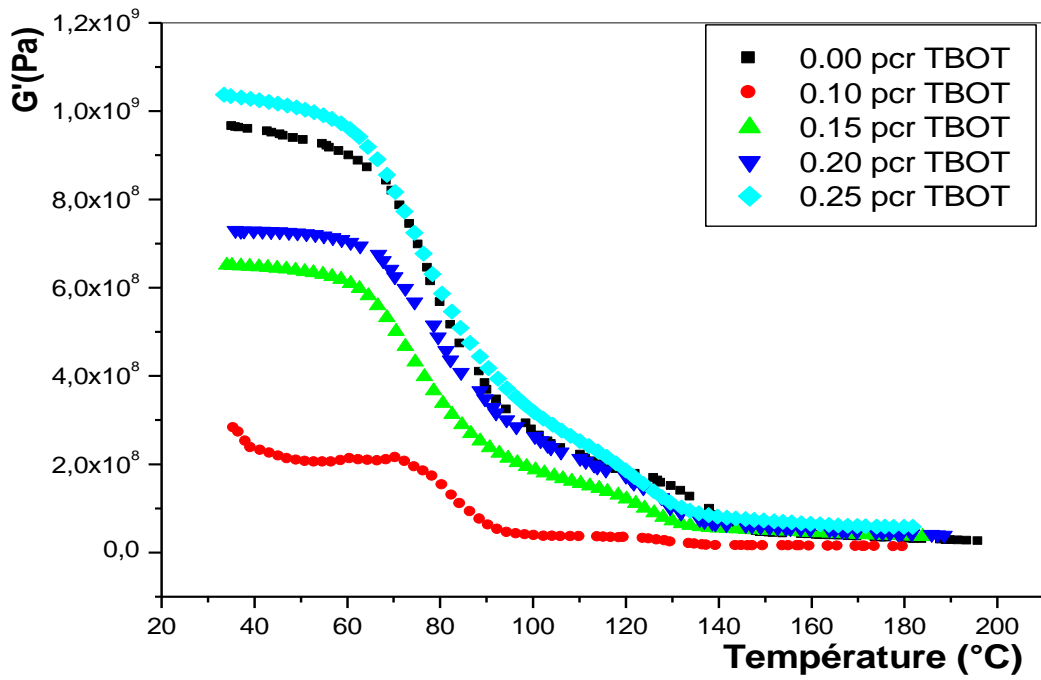


Figure VI-8: Variations de G' des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.

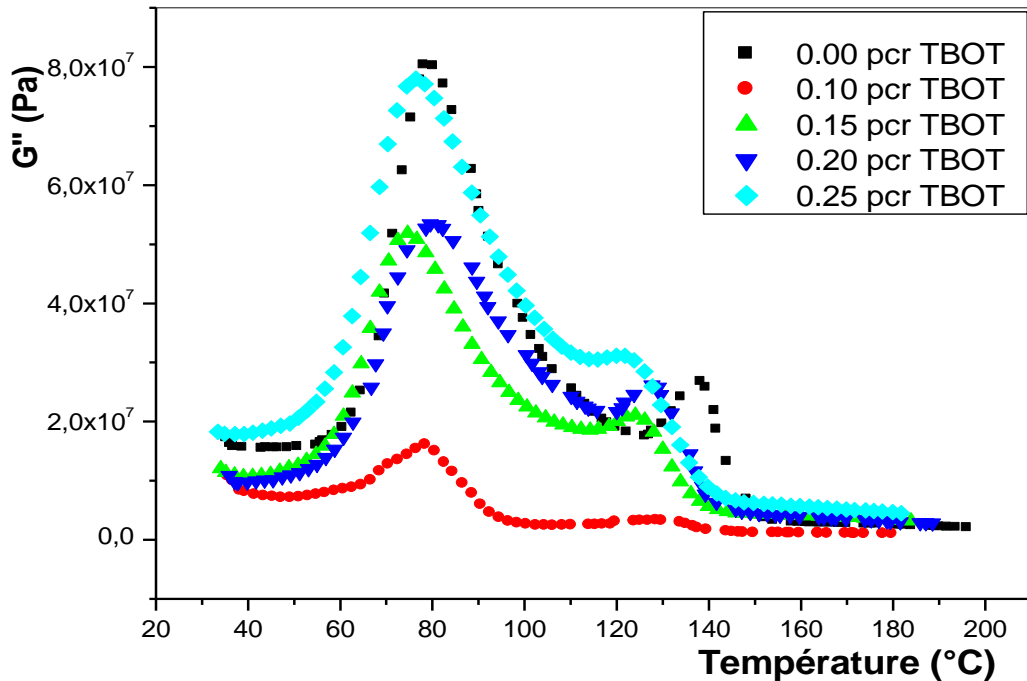


Figure VI-9: Variations de G'' des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.

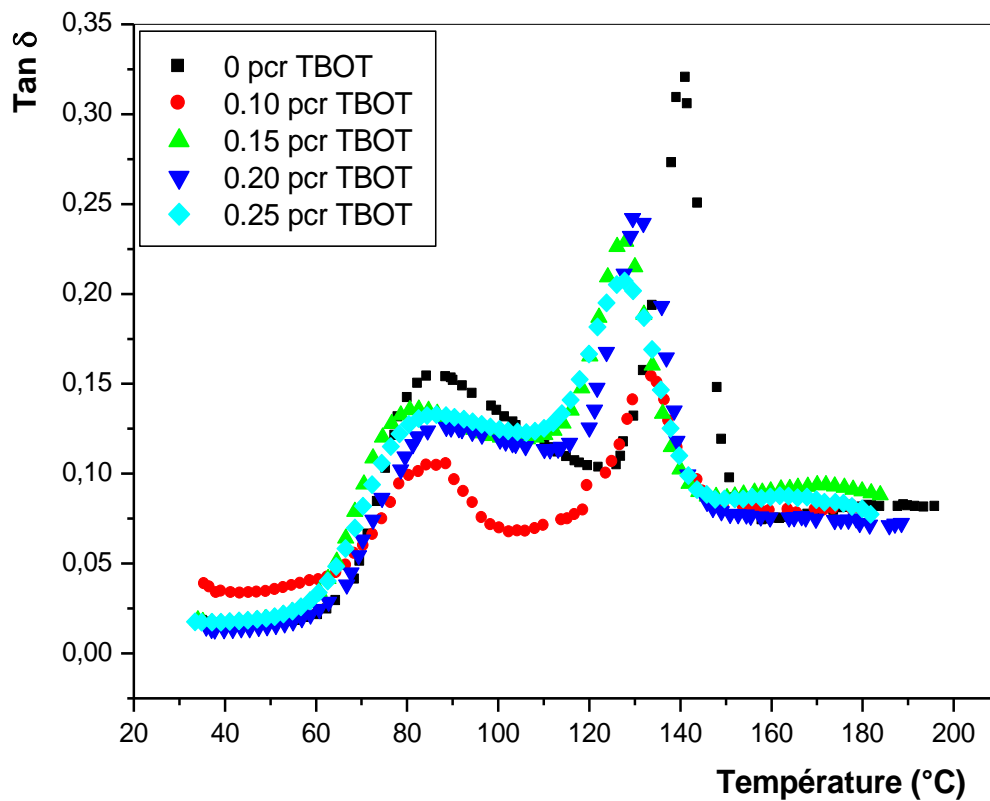


Figure VI-10: Variations de Tan δ des mélanges PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT et de la température.

Le fait que T_{gPC} puisse subir des variations plus significatives que T_{gPET} a déjà été observé et interprété comme étant la conséquence de la grande différence existant entre les valeurs de T_g des deux polymères [67]. En effet, dans le mélange, la transition vitreuse du PET se produit lorsque les segments de chaînes du PC sont encore figés. Cette situation constitue une restriction sérieuse aux mouvements des segments de PET dont la mobilité est dans ce cas très limitée. Cependant, la transition vitreuse du PC se produit quand les segments de PET sont déjà à l'état caoutchoutique, ce qui fait que leur présence favorise notablement les possibilités de mouvements et de réorganisations des segments de PC et réduit aussi la température pour laquelle ces processus débutent.

La **figure VI-11** donnant les variations de T_{gPC} et de T_{gPET} , déterminées à partir des thermogrammes de Tan δ , en fonction du taux de TBOT met en évidence une nette diminution de T_{gPC} et son glissement vers T_{gPET} dont les valeurs n'ont subi que des variations légères.

Cette figure exprime aussi le déroulement d'un changement traduit par l'induction d'une compatibilisation favorisée par le transfert de chaînes de polymères d'une phase vers l'autre.

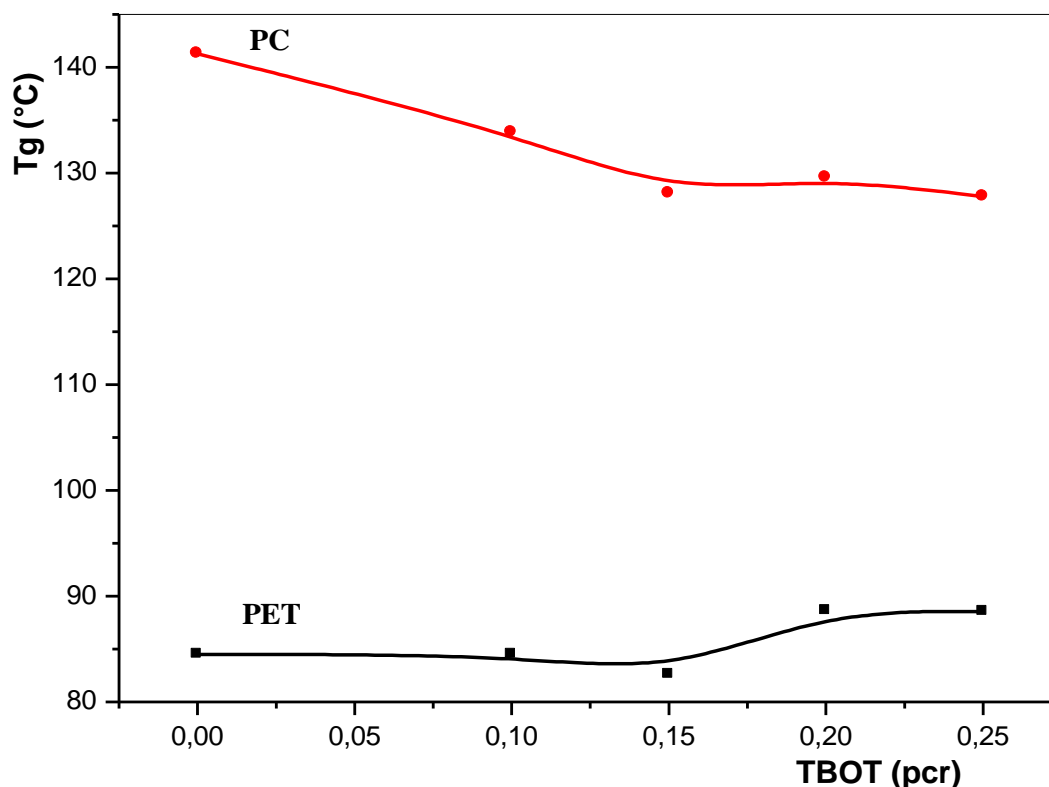


Figure VI-11: Variations de $T_{g_{PC}}$ et de $T_{g_{PET}}$ du mélange PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT.

VI-2-2. Evaluation des fractions massiques du PC et du PET dans les phases riches en PC et en PET par les équations de Wood et Fox- Couchman

La détermination des $T_{g_{PC}}$ et $T_{g_{PET}}$ des homopolymères et des phases riches en PC et en PET, respectivement, permet le calcul des compositions de ces phases et ce grâce aux équations de **Wood** [80] et de **Fox-Couchman** [77-79]. Rappelons que ces relations proposent que par la connaissance des T_g des homopolymères **1** et **2** notées respectivement, T_{g_1} et T_{g_2} et du suivi de leur évolution après un processus de malaxage, il est possible de mettre en évidence tout changement de dispersion d'un polymère dans un autre. Ainsi, le calcul des compositions des deux constituants existant au sein des différentes phases formant un mélange binaire permet l'évaluation des contributions de chacun des polymères mélangés

dans les phases riches en chacun des deux polymères et ce en terme de fraction massique notée ω .

La relation de **Wood** [80] formulée par l'équation (éq. 8) et qui est souvent utilisée pour décrire la dépendance de T_g de la composition dans le cas des copolymères statistiques, permet l'évaluation des fractions massiques de PC et de PET dissoutes respectivement dans la phase riche en PET et dans la phase riche en PC. Cette équation a été modifiée par **Kim** et collaborateurs [81] comme suit

$$\omega_1' = \frac{T_{g1,b} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (\text{éq. 9})$$

ω_1' étant la fraction massique apparente du polymère 1 dans la phase riche en ce polymère et $T_{g1,b}$ la T_g du polymère 1 observée dans le mélange

L'évaluation des fractions massiques du PC et du PET peut aussi s'effectuer selon la relation de **Fox** et de **Couchman** [77-79] décrite par l'équation (éq. 7) et qui a été également modifiée par **Kim** et collaborateurs [81] comme suit

$$\omega_1' = \frac{T_{g1} (T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b} (T_{g1} - T_{g2})} \quad (\text{éq. 10})$$

La fraction ω_2' du polymère 2 dans la phase riche en polymère 1 est déterminée en soustrayant la valeur de ω_1' à l'unité. Ainsi:

$$\omega_2' = 1 - \omega_1' \quad (\text{éq. 11})$$

De la même façon, il est possible de calculer les contributions des polymères 1 et 2 dans la phase riche en polymère 2 et ce, en remplaçant dans la relation **Tg_{1,b}** par **Tg_{2,b}**.

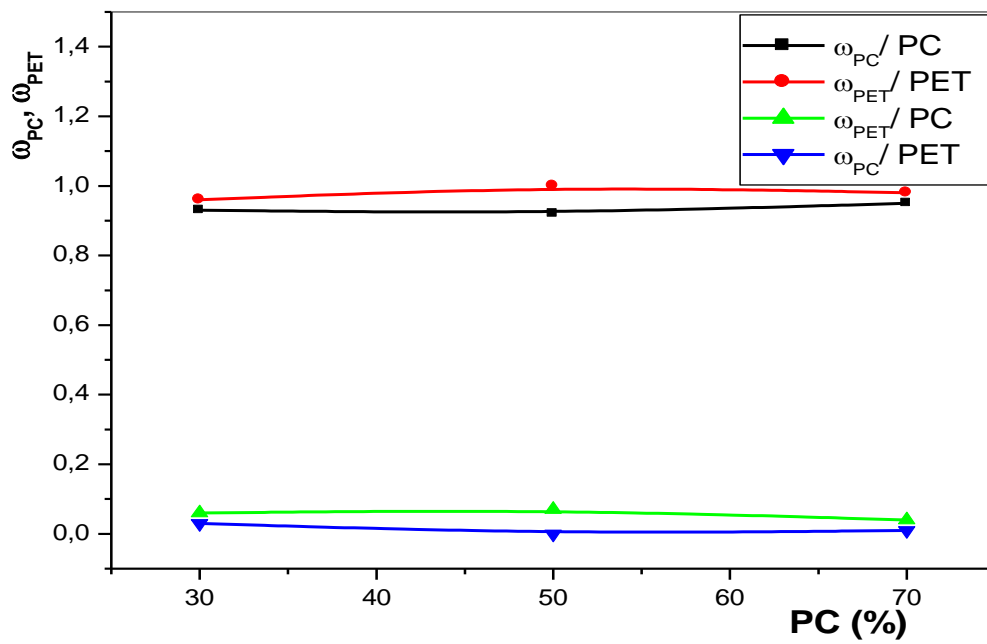


Figure VI-12: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood dans les mélanges extrudés sans TBOT en fonction du taux de PC.

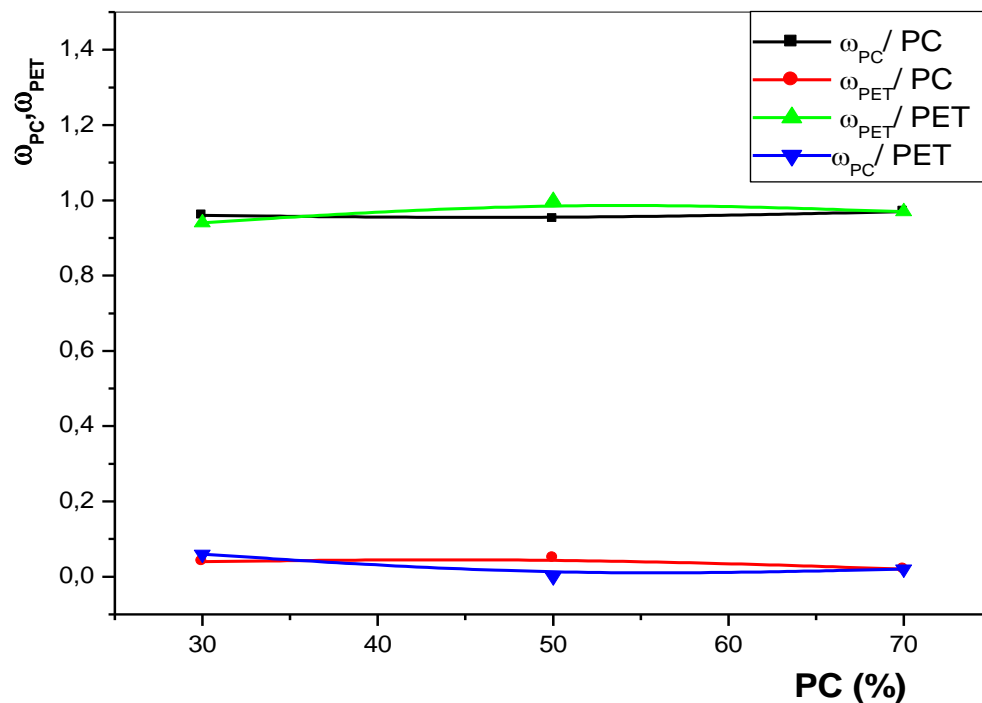


Figure VI-13: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Fox et Couchman, dans les mélanges extrudés sans TBOT en fonction du taux de PC.

Les **figures VI-12 et VI-13** donnent les variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , calculées selon les équations de Wood et de Fox-Couchman en fonction du taux de PC et en absence de TBOT, dans les phases riches en chacun des deux polymères. Par suite du caractère immiscible du mélange PC/PET préparé sans promoteur de réactions de transestérification, nous remarquons d'après les deux figures qu'aucun transfert de segments de chaînes de la phase PC vers celle du PET ou de la phase PET vers celle du PC ne s'est produit. Pour cela, les phases PC et PET ont conservé leur caractère de phase homopolymère et dans ce cas alors, les phases riches en PC et en PET ne sont autres que les phases homopolymères pures.

Par ailleurs, les **figures VI-14 et VI-15** donnent les variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , calculées selon les équations de Wood et de Fox-Couchman, dans le mélange PC/PET (30/70) en fonction du taux de TBOT. Contrairement à ce qui a été observé précédemment, nous remarquons dans ce cas que la présence du catalyseur a permis de promouvoir des transferts de portions de chaînes de PC vers la phase homopolymère de PET et des portions de chaînes de PET vers la phase homopolymère de PC. Ceci s'est traduit par une apparition suivie d'une augmentation progressive des domaines de présence d'un polymère dans l'autre et ce en fonction du taux de TBOT.

Aussi, nous pouvons noter que les valeurs des fractions de PET dans la phase riche en PC sont plus grandes que celles du PC dans la phase riche en PET et ce à la fois pour les fractions calculées selon l'équation de Wood et selon celle de Fox-Couchman. Ceci semble suggérer que le PET se disperse mieux dans la phase PC que le fait le PC dans la phase PET. Dans ce contexte, il a été proposé que cette dissimilitude de dispersion entre le PC et le PET est essentiellement due à la différence de viscosités entre les deux polymères [71].

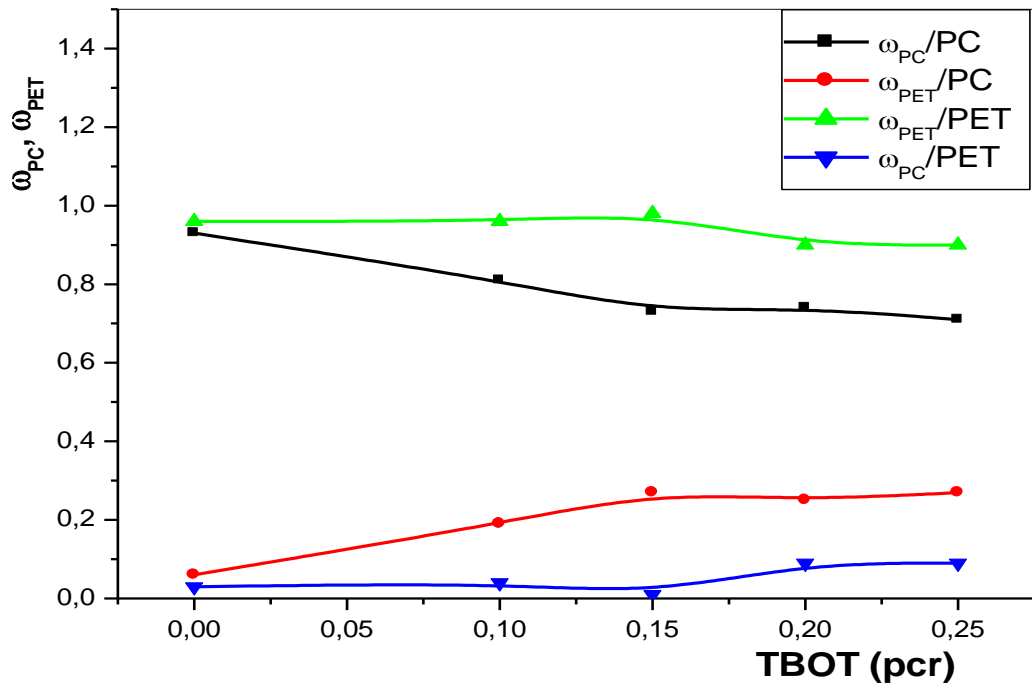


Figure VI-14: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood, dans les phases riches en PC et en PET en fonction du taux de TBOT.

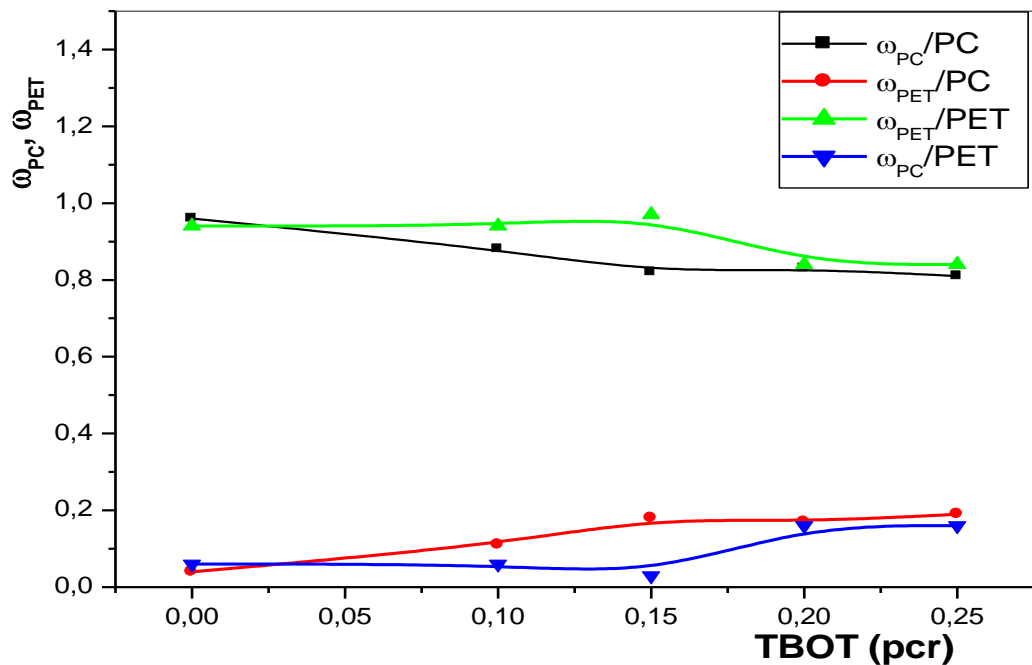


Figure VI-15: Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Fox et Couchman dans les phases riches en PC et en PET en fonction du taux de TBOT

VI-2-3. Mesure de l'indice de fluidité

La **figure VI-16** donne les variations de l'indice de fluidité du mélange PC/PET mesuré à 270 °C en fonction du taux de PC. Du moment que le PC pur présente un indice de fluidité de 3.6 g/10 minutes et le PET pur un indice plus élevé et qui est de l'ordre de 26.4 g/10 minutes, il apparaît évident que les valeurs se rapportant aux mélanges soient d'autant plus faibles que le taux de PC est plus important.

En effet, le PC montre une bonne stabilité thermique pour des températures allant jusqu'à 300°C ce qui lui confère un indice de fluidité assez faible à la température de mesure [82]. Par ailleurs, la stabilité thermique du PET est relativement inférieure vu sa vulnérabilité à nombreux processus de dégradation pouvant engendrer des coupures de chaînes et donc un indice de fluidité supérieur [83]. Par conséquent, la présence du PET dans un mélange avec une grande proportion accentue sa vulnérabilité à la dégradation thermique et contribue à l'augmentation de son indice de fluidité.

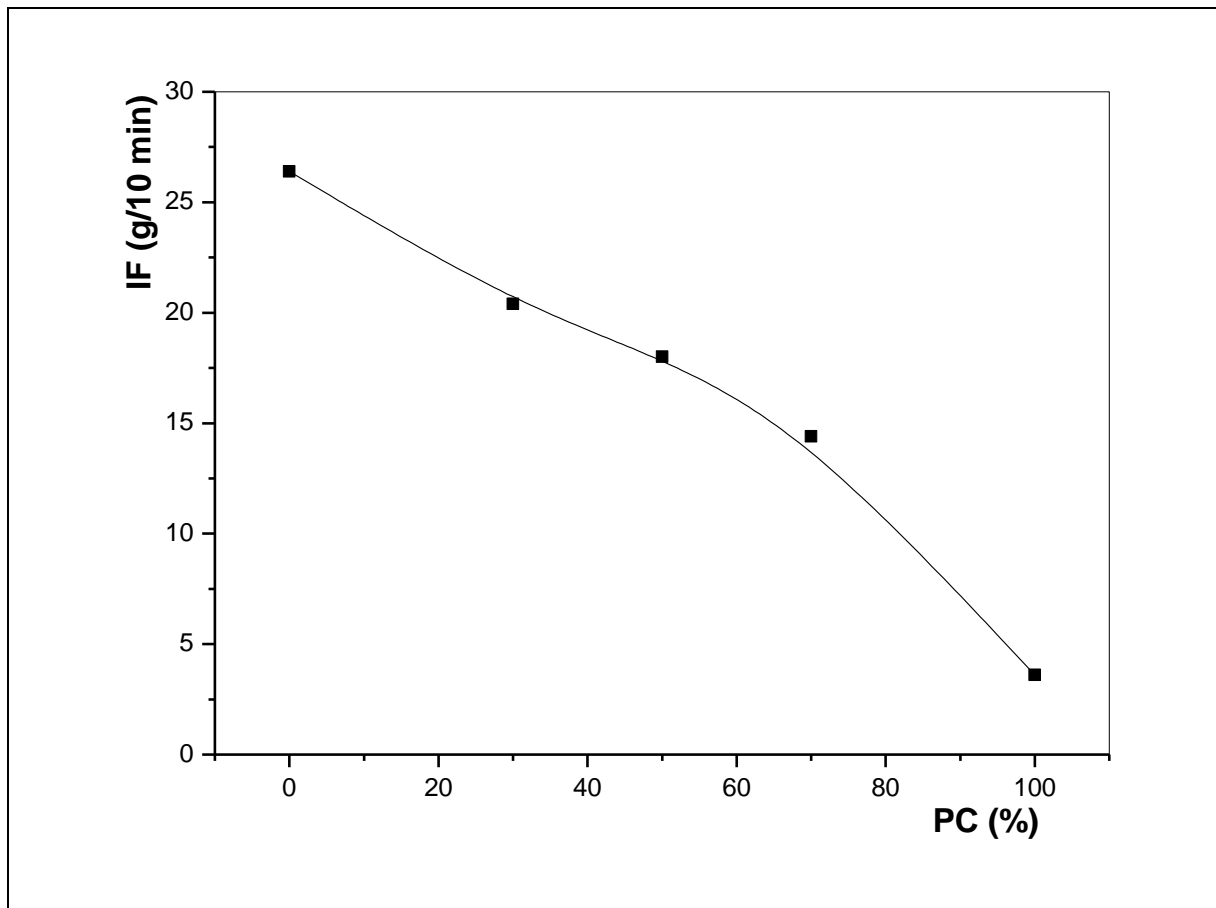


Figure VI-16: Variations de l'indice de fluidité des mélanges PC/PET en fonction du taux de PC.

Lorsque les mélanges sont extrudés en présence de TBOT, les valeurs de l'indice de fluidité montrent une augmentation excessive et qui est d'autant plus brusque que les concentrations de TBOT et de PET dans le mélange sont plus élevés. En effet, la **figure VI-17** donnant les variations de l'indice de fluidité en fonction de la composition illustre clairement que l'effet du taux de TBOT est remarquable sur les trois combinaisons étudiées des mélanges PC/PET. Par sa présence dans ces mélanges, le TBOT favorise des réactions de transestérification accompagnées par des changements significatifs de la masse moléculaire et donc des longueurs des chaînes ce qui se traduit par un accroissement remarquable de la fluidité du mélange.

Pour les mélanges PC/PET 30/70, l'augmentation de l'indice de fluidité est encore plus notable que pour les autres mélanges, car aux réactions de transestérification, viennent aussi s'ajouter les effets des processus de dégradation, accentués par la proportion élevée du PET dans cette composition.

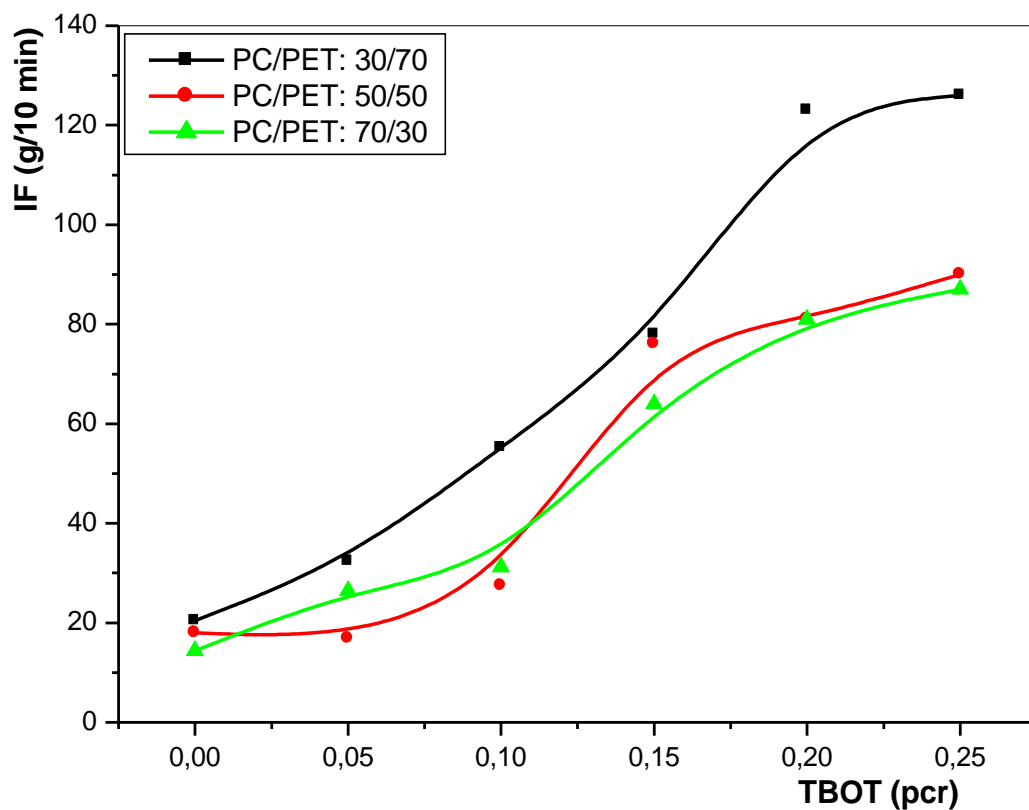


Figure VI-17: Variations de l'indice de fluidité des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.

De ce fait, nous pouvons suggérer que la transformabilité des mélanges est d'autant plus incontrôlable et difficile que les taux de PET et de TBOT sont plus élevés. Ceci est du aux contributions notables à la fois des processus de dégradation et de la transestérification, qui interviennent efficacement dans la réduction du poids moléculaire.

Aussi, ces résultats s'avèrent en parfait accord avec ceux de l'essai de choc et de ceux de **Fiorini** et collaborateurs [3, 4, 32, 33] qui ont déduit, qu'avec l'emploi du TBOT, le contrôle des modifications significatives subies par le système PC/PET devient impossible, vu que ce catalyseur active à la fois les réactions de transestérification et les réactions secondaires susceptibles d'induire des altérations irréversibles sur l'ensemble des propriétés du mélange.

VI-3. Comportements thermiques

L'analyse thermique du PET non extrudé a donné un taux de cristallinité de 40 %, une T_g de 80°C et une T_f de l'ordre de 255°C, alors que celle du PC a permis d'évaluer sa T_g à une valeur de 140°C.

Or, l'analyse thermique d'un échantillon de PET extrudé a donné le thermogramme présenté par la **figure VI-18**. Ce dernier ne met en évidence aucun changement de T_g , mais par contre, il montre un pic de cristallisation dont le maximum se situe à 130°C et dont l'aire est de l'ordre de 16 J/g. La température de fusion n'a montré aucun changement contrairement à l'enthalpie de fusion qui est dans ce cas égale à -32 J/g. Ainsi, le calcul du degré de cristallinité du PET après son extrusion a donné une valeur de 12 %.

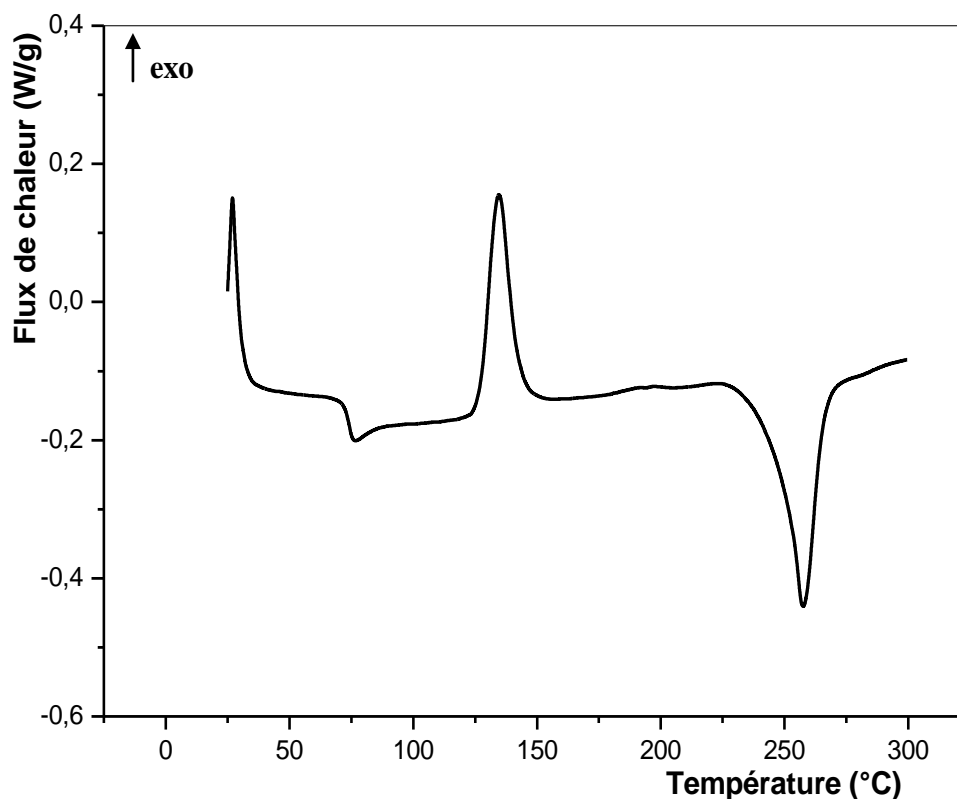


Figure VI-18: Thermogramme du PET extrudé.

Les thermogrammes des mélanges PC/PET 30/70 et 50/50 préparés par extrusion ont la même allure que celui du PET extrudé du fait que la T_g du PC se trouvant vers 140°C est masquée par le pic de cristallisation du PET. Donc, tous ces thermogrammes ne présentent que la T_g du PET et ses pics de cristallisation et de fusion. Cependant, en plus de ces caractéristiques, les thermogrammes des mélanges 70/30 présentent un pic exothermique sous forme d'un épaulement dont le maximum se situe à 190°C et l'aire est approximativement égale à 5.50 J/g. L'apparition de cet épaulement est sans doute due à la proportion élevée de PC. En effet, la présence du PC perturbe la réorganisation des segments de chaînes et leurs agencements en cristaux ce qui est responsable de la création, à de plus hautes températures, de populations cristallines différentes des points de vue taille, forme et perfection.

Les **figures VI-19** et **VI-20** suivantes représentent les variations des flux de chaleur des mélanges 70/30 et 30/70 mettent ainsi en jeu l'effet de la composition sur les propriétés thermiques et l'allure des thermogrammes.

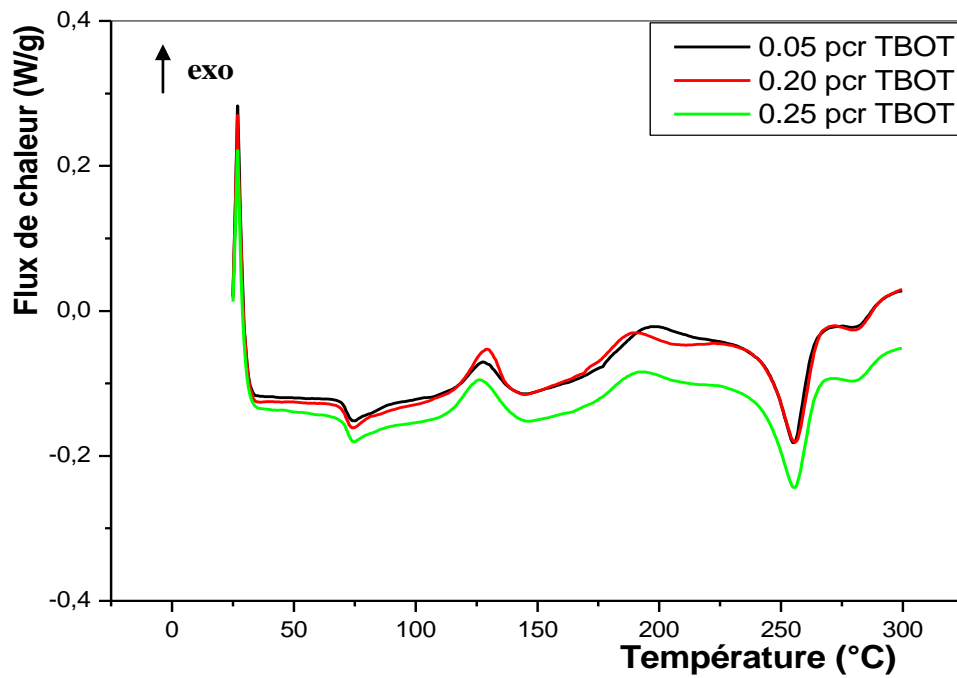


Figure VI-19: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET (70/30) en fonction de la température et du taux de TBOT.

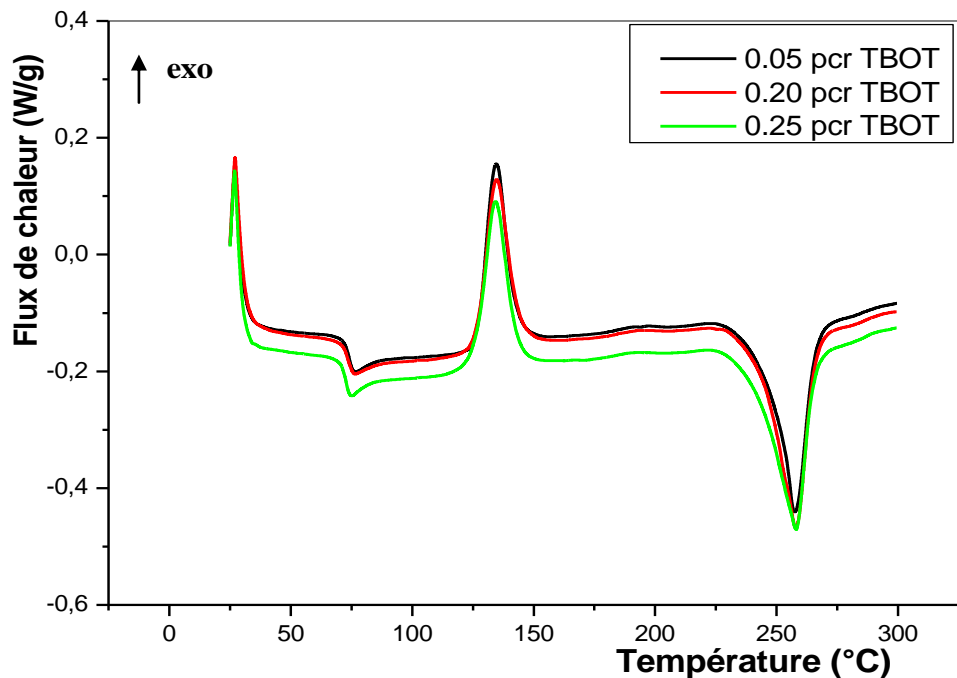


Figure VI-20: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET (30/70) en fonction de la température et du taux de TBOT.

La **figure VI-21** illustrée par la superposition des thermogrammes des mélanges PC/PET 30/70, 50/50 et 70/30 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT permet de détecter les différences entre les comportements thermiques des mélanges de compositions différentes.

Cependant, il est utile de signaler à ce niveau qu'il n'a pas été possible de suivre l'évolution du processus de transition vitreuse par cette méthode d'analyse et ce pour deux raisons. La première vient du fait que l'évaluation de T_{gPC} est impossible durant le premier balayage, étant donné qu'elle est masquée par le pic de cristallisation du PET. Par ailleurs, la deuxième raison se rapporte plutôt au PET dont les variations de T_g ne peuvent être appréciables du moment que sa transition vitreuse s'effectue alors que le PC est encore à l'état vitreux.

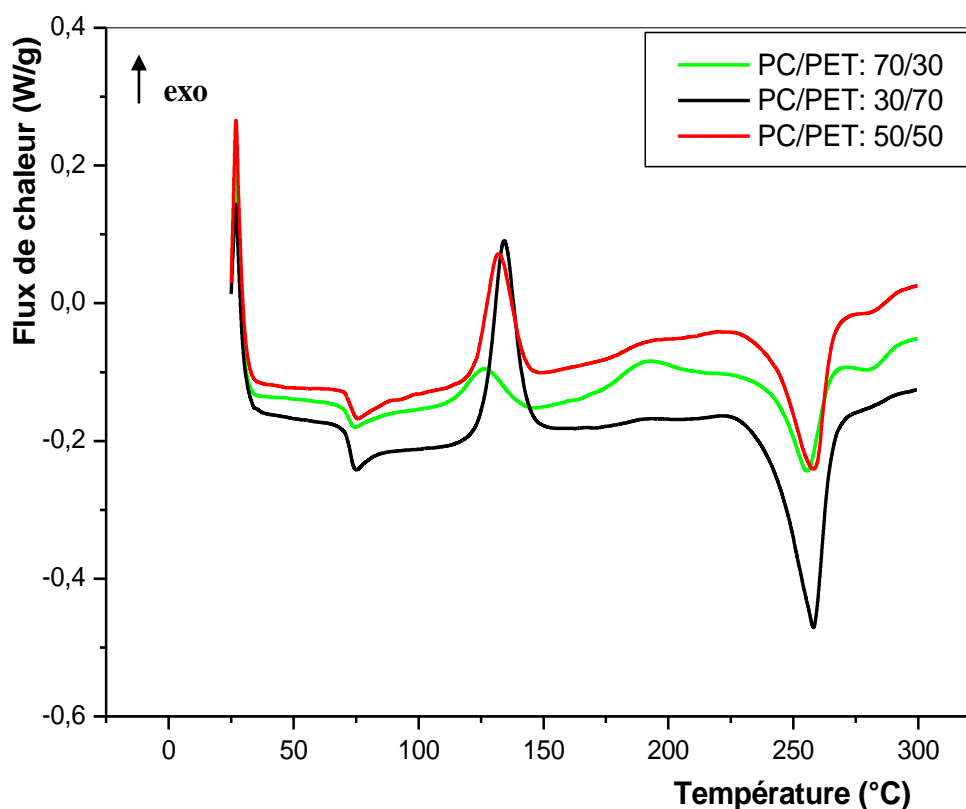


Figure VI-21: Thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur des mélanges PC/PET extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT en fonction de la composition du système.

L'analyse des propriétés thermiques du système PC/PET a permis de suivre l'évolution de la cristallinité, de T_c et de T_f en fonction de la composition en homopolymères et du taux de TBOT. La **figure VI-22** donnant les variations de la cristallinité en fonction de ces deux

paramètres exprime un résultat inattendu et imprévisible. Les valeurs de la cristallinité des mélanges n'ont pas montré une forte dépendance du taux de PET et du taux de TBOT. On s'attendait à ce que le système étudié montre des variations identiques à celles de la plupart des mélanges polymériques à base d'un polymère amorphe et d'un polymère semi cristallin, dans lesquels le taux de cristallinité est étroitement lié à la proportion du polymère semi cristallin. Or, dans notre cas, le système PC/PET ne s'est apparemment pas aligné à cette règle vu que les mélanges contenant différents taux de PET ont montré des taux de cristallinité assez proches [84] .

De plus, l'influence du taux de TBOT sur le taux de cristallinité s'est avérée aussi faible que celle du taux de PET car nous avons constaté qu'en augmentant le taux de TBOT, les valeurs de la cristallinité n'ont montré que des très légères variations. Dans ce contexte, nous pouvons suggérer que les effets produits par la transestérification ont été compensés par l'occurrence de réactions de coupures de chaînes dont l'intervention a contribué efficacement à maintenir presque constant le taux de cristallinité du système.

Théoriquement, les réactions d'échange de segments de chaînes entre le PC et le PET diminuent largement l'aptitude du PET à cristalliser car l'incrustation d'une portion de chaîne de PC au sein d'une chaîne de PET induit un changement dans l'environnement favorable au processus de cristallisation et introduit des restrictions nouvelles qui ne sont plus propices à la formation des cristaux. Ceci devrait être d'autant plus vrai que les échanges entre les polymères sont plus intenses, car en favorisant la transestérification, le matériau perd progressivement ses caractéristiques inhérentes et entre autres sa capacité à cristalliser.

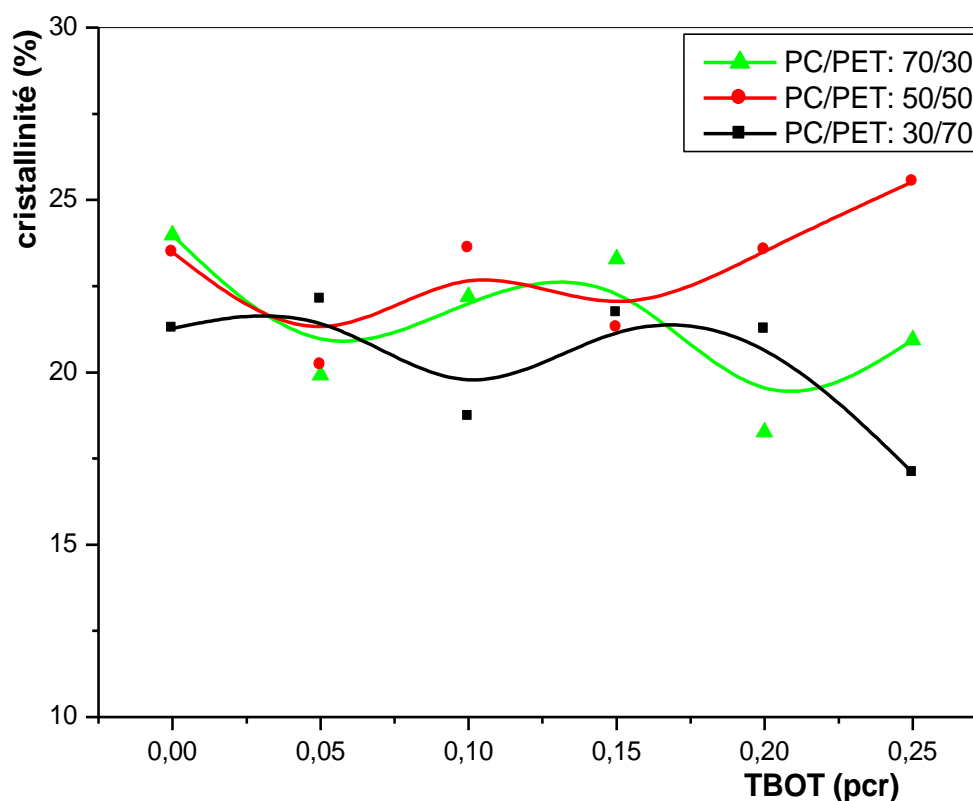


Figure VI-22: Variations du taux de cristallinité des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.

Cependant, dans notre cas les réactions de transestérification ont été sans doute accompagnées de réactions secondaires dont essentiellement la dégradation du PET qui a aussi contribué à la diminution du poids moléculaire et de la longueur des chaînes qui ont été favorables aux processus de cristallisation. Ainsi, en intervenant ensemble, ces deux processus ont participé à maintenir un taux de cristallinité presque constant.

Cette constatation a été aussi émise par **Garcia** et collaborateurs [73] qui ont noté une augmentation du taux de cristallinité lorsque le temps de séjour à l'état fondu est long. Cet accroissement de la cristallinité, qu'ils ont aussi qualifié d'inattendu, a été interprété par l'occurrence de la dégradation du PET et essentiellement par la diminution du poids moléculaire.

Les effets induits par les taux de PET et de TBOT sur la température de cristallisation sont représentés par la **figure VI-23**. Nous remarquons que les mélanges qui contiennent un plus

grand taux de PET présentent des températures de cristallisation plus élevées. Apparemment, lorsque de nombreuses chaînes susceptibles de cristalliser sont en présence les unes des autres, les processus de réarrangements des segments polymériques s'opèrent dans toutes les directions. De ce fait, la formation de cristaux par certaines portions polymériques constitue une restriction sérieuse aux mouvements de réorganisation des segments voisins pour lesquels l'opportunité de former leurs propres cristaux ne peut s'offrir qu'à des températures plus élevées.

Or, lorsque la proportion du polymère amorphe est supérieure, les possibilités de réorganisation sont plus grandes et donc le processus de cristallisation du polymère semi cristallin se produit à des températures plus faibles.

Nous remarquons aussi clairement d'après la même figure, que T_c témoigne une légère dépendance du taux de TBOT car ses valeurs varient faiblement lorsque le taux de TBOT est plus élevé. Si les réactions de transestérification étaient les seuls processus à se produire lors du malaxage, on aurait noté une augmentation de T_c avec l'accroissement de la concentration de TBOT, traduisant ainsi la difficulté croissante rencontrée par les segments de PET lors de leur cristallisation.

Or, puisque au contraire nous avons mis en évidence une légère diminution de T_c , nous pouvons affirmer que les échanges ester- carbonate ont été accompagnés par des réactions de dégradation entretenues par des processus de coupures chaînes. Ces faits ont eu pour conséquences de réduire légèrement les longueurs des chaînes de PET et donc de faciliter leurs réarrangements en cristaux et ce relativement à de plus faibles températures, ce qui semble concordant avec les variations du taux de cristallinité.

D'autre part, la **figure VI-24** montre les variations de la température de fusion en fonction de la composition du mélange en homopolymères et en TBOT. Nous remarquons que la température de fusion diminue légèrement avec l'augmentation du taux de PC et du taux de TBOT dans le mélange.

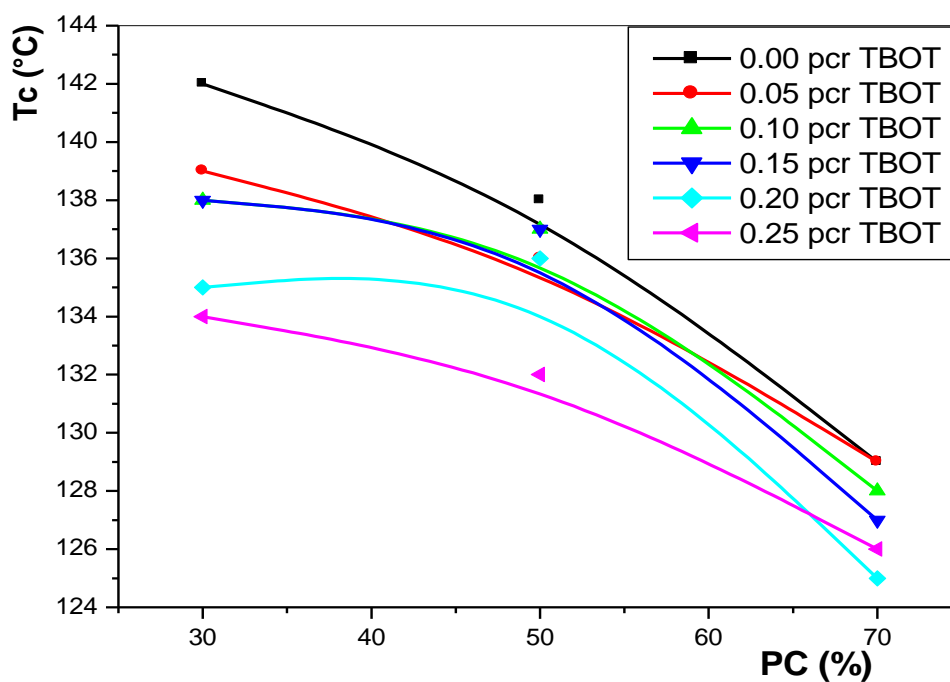


Figure VI-23: Variations de la température de cristallisation des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.

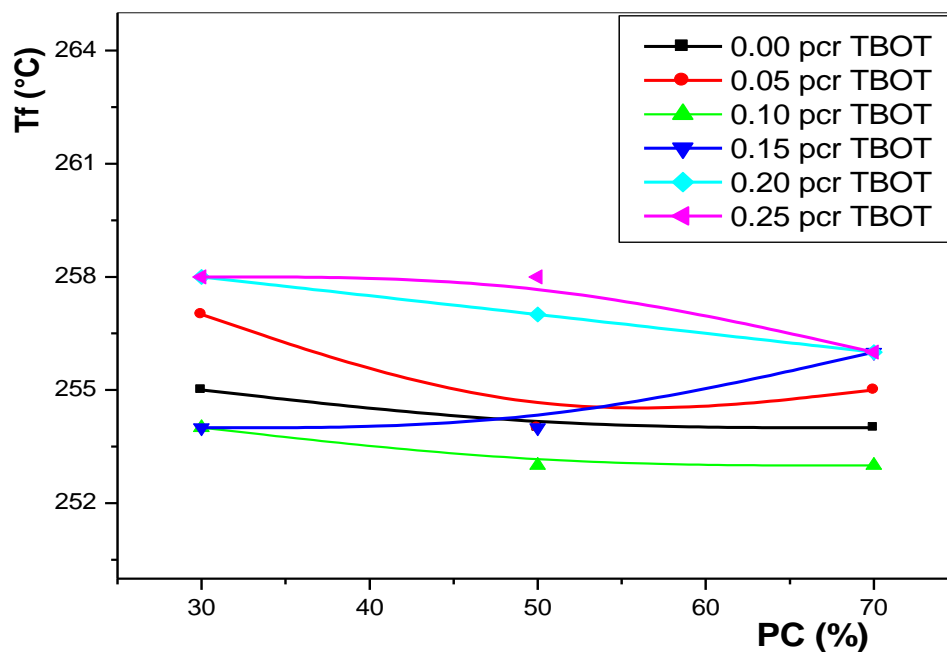


Figure VI-24: Variations de la température de fusion des mélanges PC/PET en fonction du taux de TBOT.

VI-4. Analyse structurale des mélanges après l'extrusion réactive

Le recours à la Spectrophotométrie IRTF a été entrepris dans le but de confirmer les échanges entre le PC et le PET par la mise en évidence des structures caractéristiques des copolymères. Le spectre IRTF d'un film du mélange PC/PET (50/50) extrudé en absence de catalyseur et qui est présenté par la **figure VI-25** a montré dans la région caractéristique des groupements carbonyles à la fois la bande du groupement carbonyle du PC au nombre d'onde égal à 1780 cm^{-1} et celle du PET à 1720 cm^{-1} . Or, aucune des structures caractéristiques des échanges entre les deux polymères n'a été constatée.

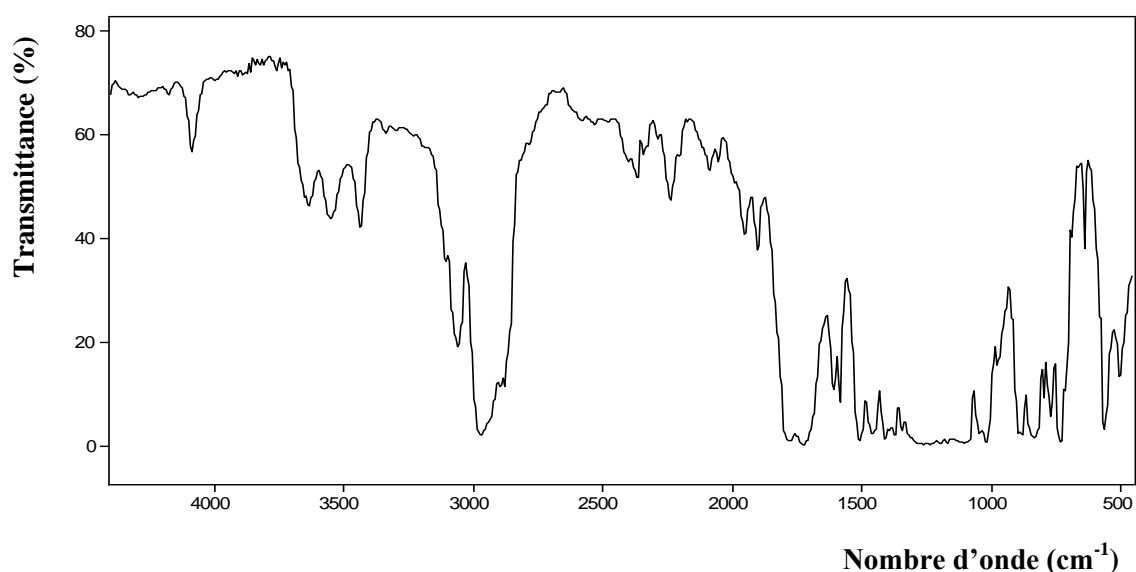


Figure VI-25: Spectre IRTF du mélange PC/PET (50/50) extrudé sans TBOT.

Cette même remarque s'avère valable pour les mélanges extrudés en présence de TBOT, car c'est pratiquement le même spectre qui a été obtenu pour ces systèmes. Ainsi, contrairement au mélange réalisé par malaxage interne en présence de 0.25 pcr de TBOT, pour lequel des changements structuraux importants ont été mis en évidence, les mélanges extrudés n'ont révélé aucune des structures qui pourraient indiquer le déroulement d'un éventuel échange entre les deux polymères. Cette constatation ne conteste en aucun cas la promotion des échanges qui ont été affirmés par les résultats des essais précédents et est principalement due à deux causes essentielles. La première cause est attribuée au temps de séjour relativement court dans l'extrudeuse, raison pour laquelle le taux d'échange est plus

faible que celui obtenu après 30 minutes de malaxage dans le malaxeur interne. Par ailleurs, la deuxième cause est sans doute liée à l'insensibilité du spectrophotomètre IR et son incapacité de déceler des changements lorsque ceux-ci sont assez faibles.

VI-5. Etude morphologique du système PC/PET extrudé avec et sans TBOT

Contrairement à la spectroscopie IRTF, l'analyse des échantillons des mélanges extrudés avec et sans catalyseur par la microscopie électronique à balayage a permis d'acquérir des informations très utiles sur l'évolution des échanges dans le système PC/PET. La **figure VI-26** représentant la microphotographie d'un échantillon du mélange PC/PET (50/50) préparé sans TBOT montre une morphologie biphasique, consistant en une matrice et une phase dispersée, ce qui supporte l'immiscibilité du système. Selon **Pesetskii** et collaborateurs [85], le PET constitue la phase continue et le PC la phase dispersée lorsque le taux de PET dans le mélange PC/PET est supérieur ou égal à 40 %. Ainsi Les nodules observés de la phase dispersée représentent du PC se trouvant sous forme de particules sphériques ayant un diamètre se situant entre 1 et 2.66 μm .

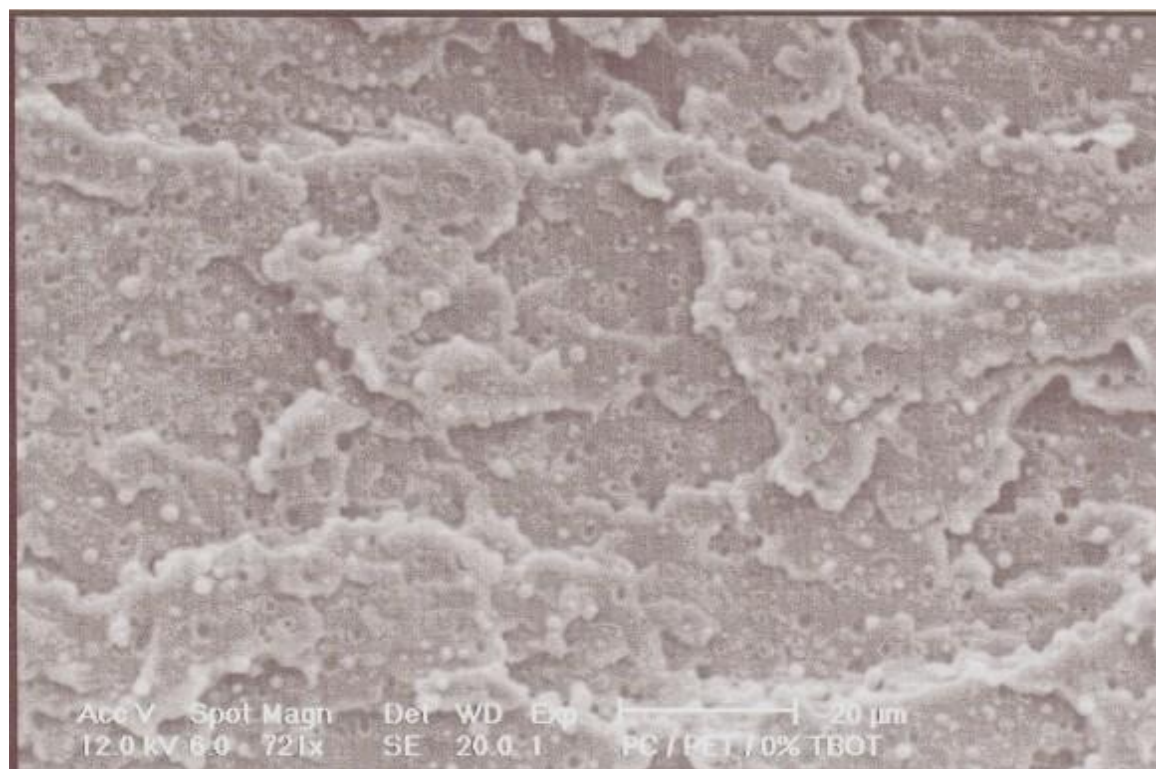
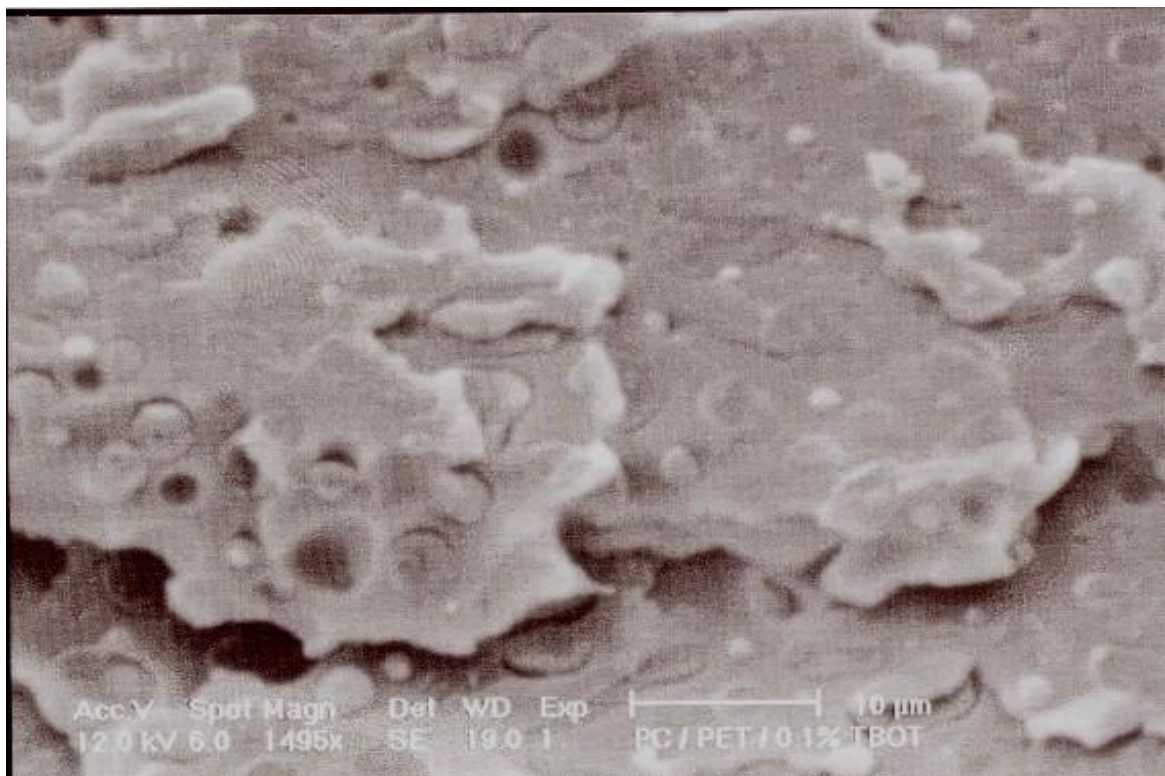


Figure VI-26: Microphotographie du mélange PC/PET (50/50) extrudé sans TBOT.

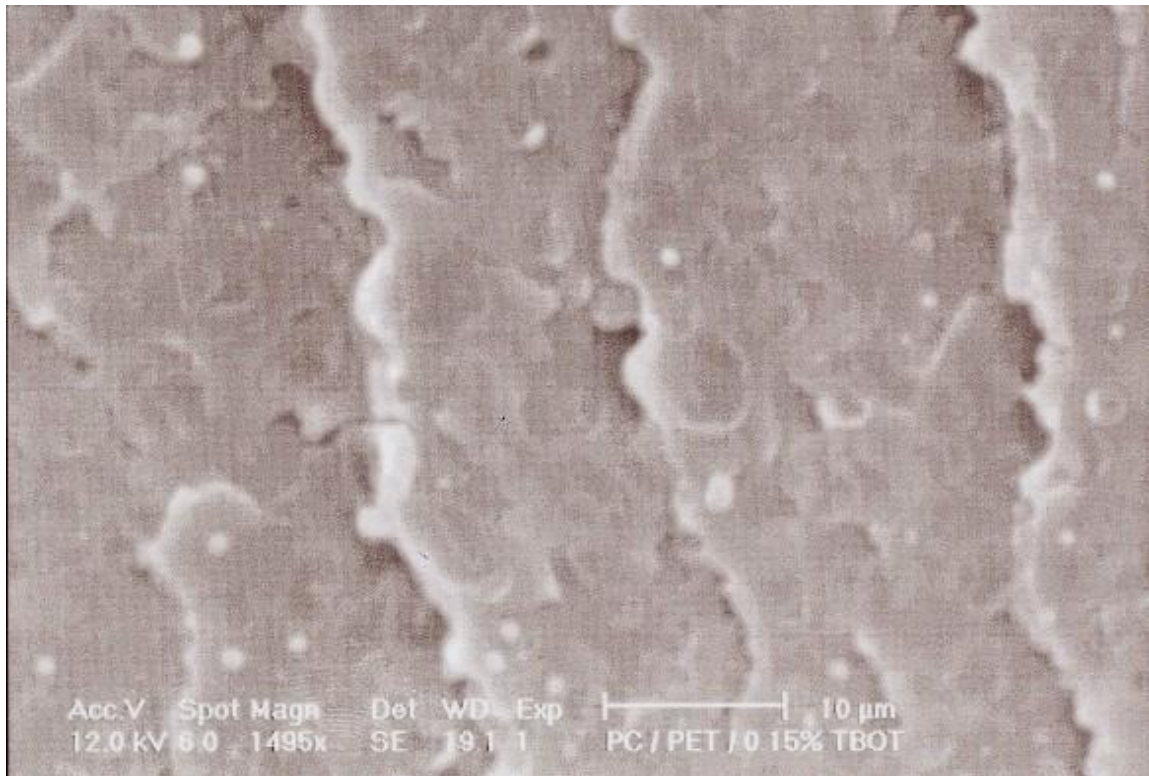
Pour les mélanges préparés en présence de TBOT, la séparation de phase est aussi évidente. Le caractère biphasique de la morphologie persiste et est observé pour la totalité des compositions. Les microphotographies **A** et **B** données par la **figure VI-27** montrent respectivement que les dimensions des nodules varient de 1 à 3 μm pour les mélanges contenant 0.1 et 0.15 pcr de TBOT. Or, la microphotographie **C** présentant la morphologie du mélange préparé en présence de 0.20 pcr de TBOT montre que les nodules de PC ont une valeur uniforme approximativement égale à 1.5 μm .

Pour le mélange à base de 0.25 pcr de TBOT, la micrographie **D** révèle que les particules sphériques de la phase PC restent uniformément dispersées dans la matrice PET mais elles présentent dans ce cas une plus large distribution de diamètres variant de 0.7 à 2.80 μm . Ainsi, le caractère biphasique de la morphologie des mélanges PC/PET indique que pour tous les taux de TBOT, le système a conservé son aspect immiscible. Cependant, la réduction observée dans les valeurs des dimensions des micro- domaines suggère que lorsque le taux de TBOT augmente, le système évolue vers une dispersion de plus en plus fine.

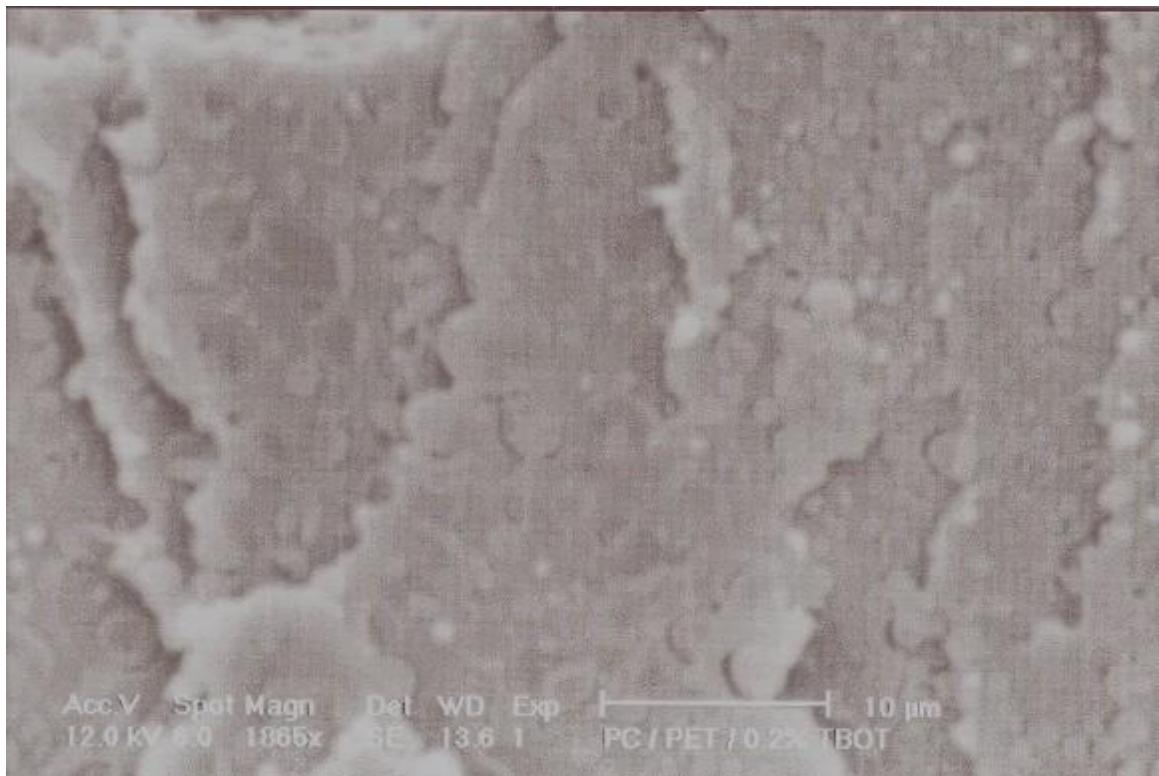
A



B



C



D

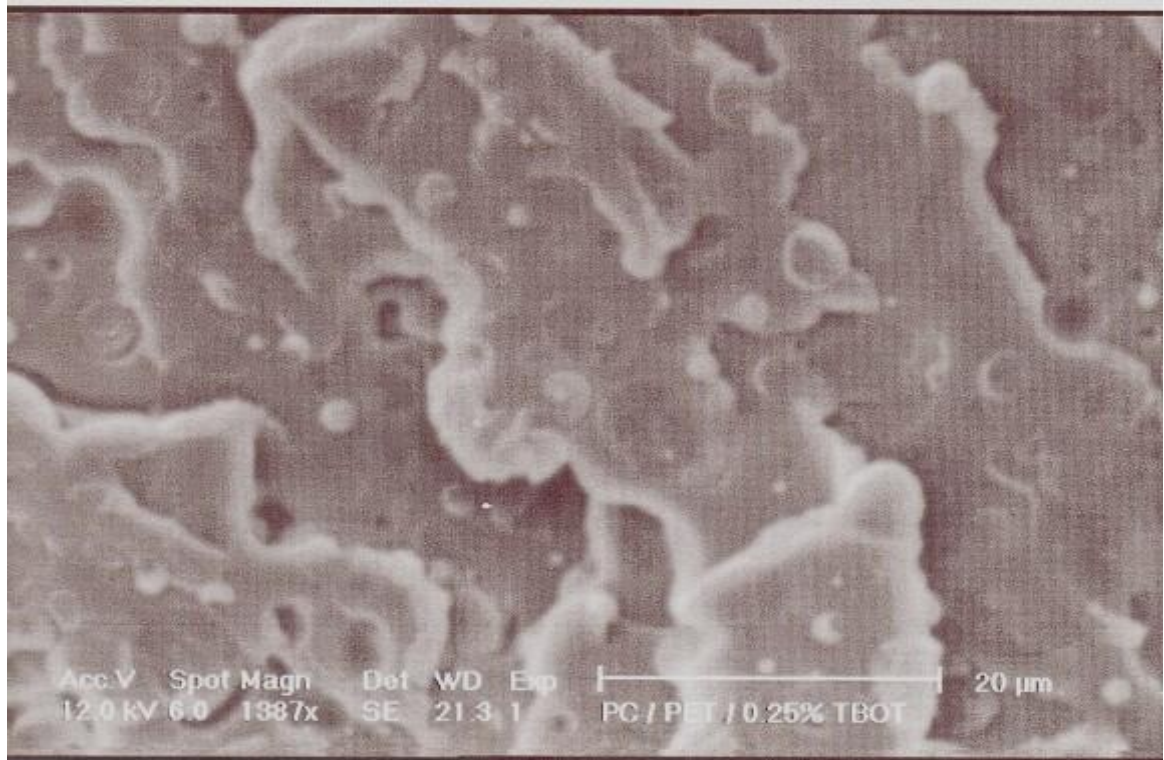
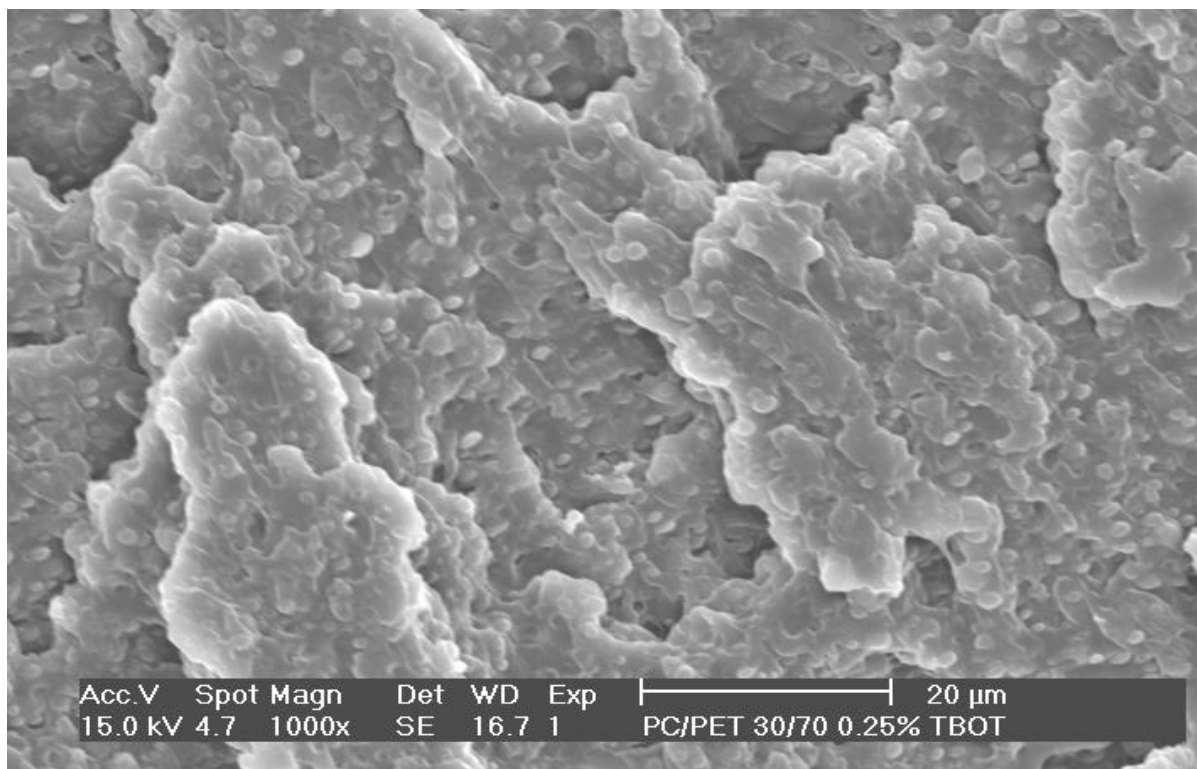


Figure VI-27: Microphotographies des mélanges PC/PET (50/50) extrudés en présence de: (A) 0.10, (B) 0.15, (C) 0.20 et (D) 0.25 pcr de TBOT.

L'observation de la morphologie des mélanges PC/PET (30/70) et (70/30) extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT est illustrée par les micrographies **A et B** de la **figure VI-28** qui montrent que la séparation de phases entre les deux polymères est également confirmée. En effet dans le mélange 30/70, les particules sphériques du PC sont uniformément dispersées dans la matrice PET et présentent des diamètres variant entre 0.74 et 2.22 μm . De même, les nodules de PET formant la phase dispersée dans le mélange 70/30 exhibent des dimensions assez uniformes. Les tailles des nodules semblent très proches et se situent entre 0.90 et 1.60 μm . Dans ce dernier cas, nous remarquons également que les nodules de PET semblent plus nombreux et mieux distribués dans la matrice PC. Cette remarque s'avère en parfait accord avec les résultats de l'analyse dynamique et de ceux de **Kim** et Burns [71] qui ont précisé que le PET se disperse mieux dans la phase riche en PC que ne le fait le PC dans la phase riche en PET. En utilisant un catalyseur de transestérification à base d'étain, **Mbarek** et collaborateurs [86] ont aussi constaté que le système conservait son caractère hétérophasique malgré la promotion des échanges au cours de l'extrusion.

A



B

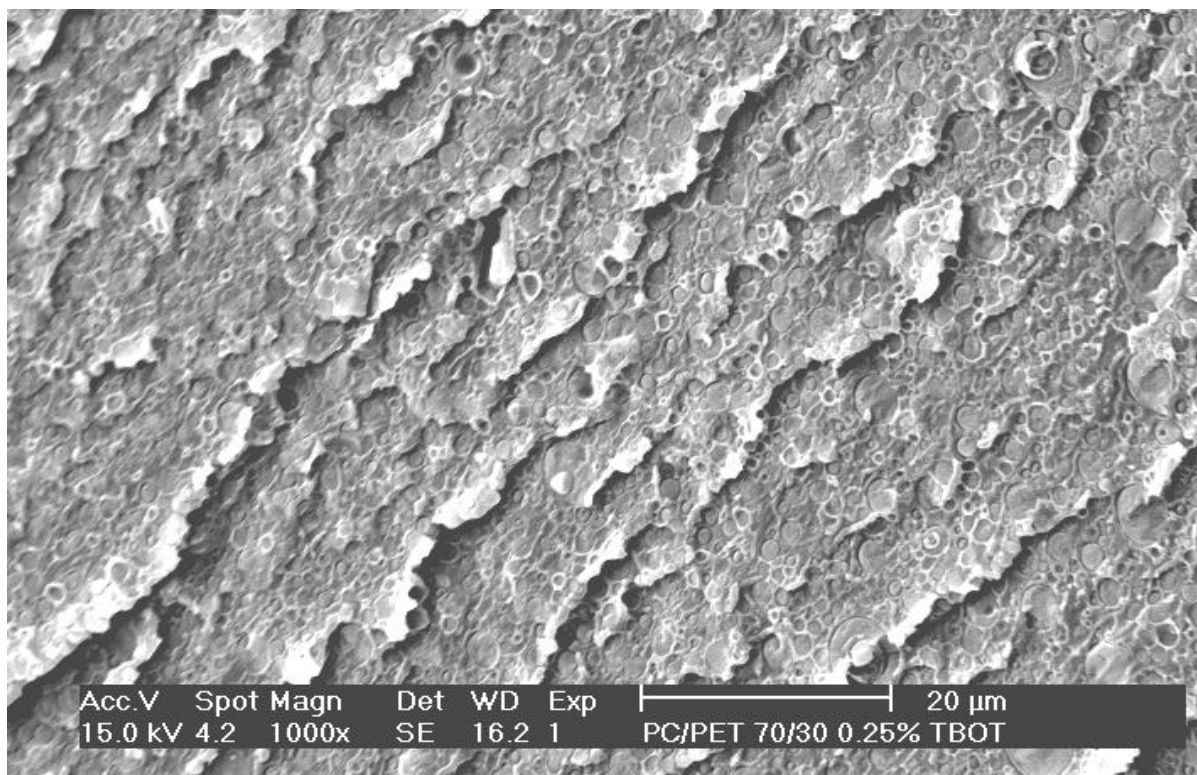
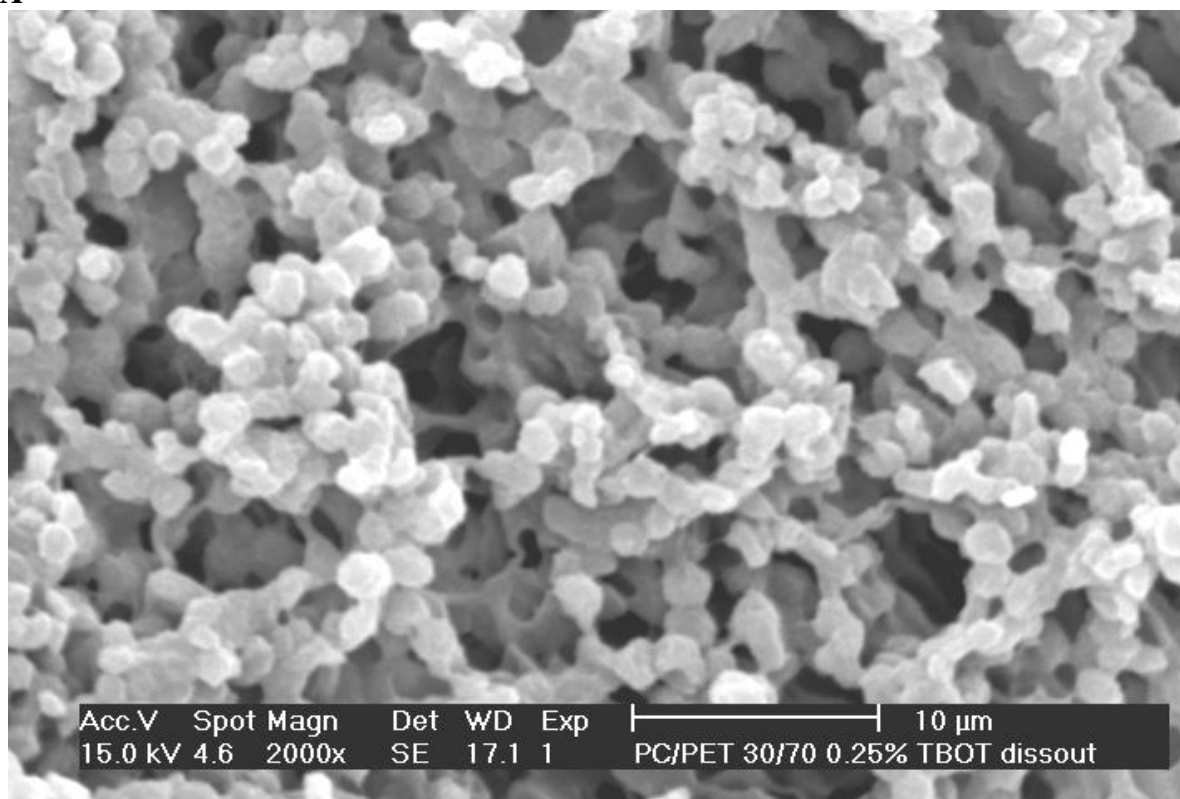


Figure VI-28: Microphotographies des mélanges PC/PET (A) 30/70 et (B) 70/30 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT et non extraits par le CH_2Cl_2 .

La morphologie biphasique des mélanges (30/70) et (70/30) contenant 0.25 pcr de TBOT est encore mieux illustrée lorsque le PC est extrait par le CH_2Cl_2 . Pour le système PC/PET (30/70), la microphotographie **A** illustrée par la **figure VI-29** révèle bien la matrice à base de PET, au sein de laquelle se trouve des vides qui étaient occupés par les nodules de la phase dispersée formée de PC qui a été dissout par le CH_2Cl_2 . Les tailles des nodules qui contenaient le PC semblent variables et irrégulières car comme il a été avancé, le PC ne se disperse pas bien dans la phase riche en PET.

Or pour le système 70/30, la micrographie **B** montre une meilleure dispersion du PET dans la matrice à base de PC car les nodules du PET présentent des tailles presque identiques. Cette morphologie a également été observée dans le cas du mélange non extrait.

A



B

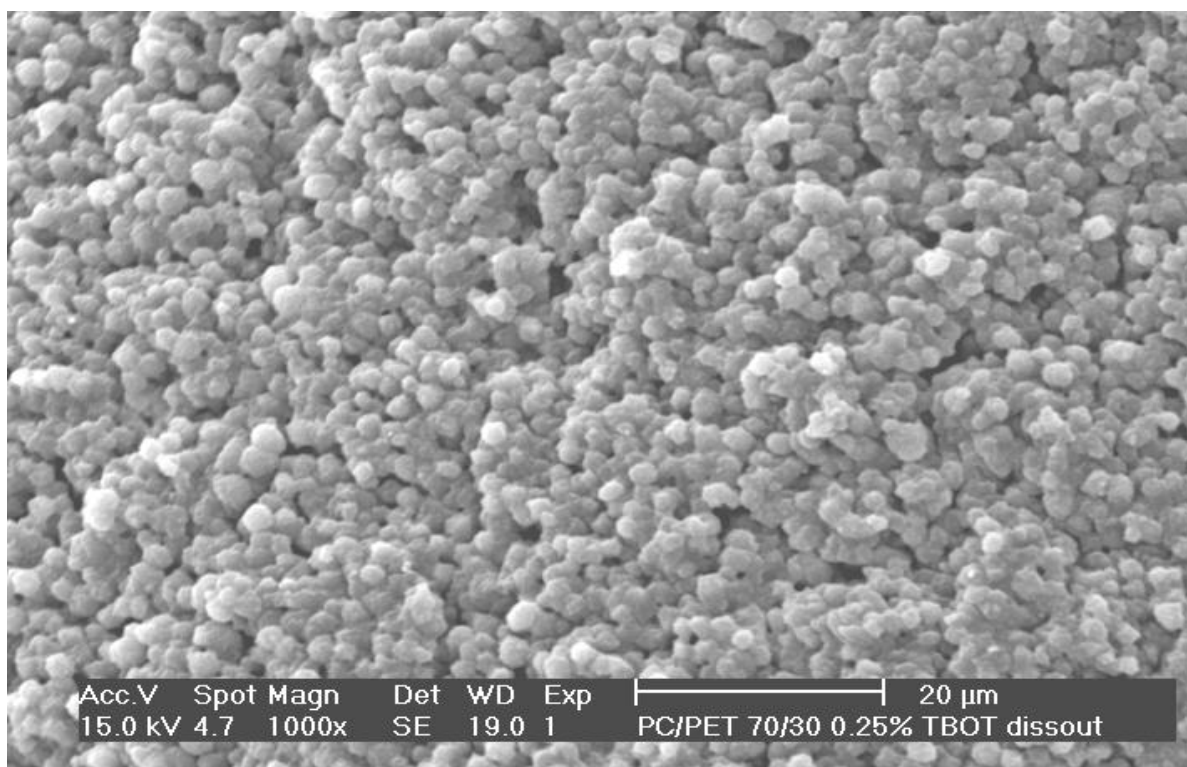


Figure VI-29: Microphotographies des mélanges PC/PET (A) 30/70 et (B) 70/30 extrudés en présence de 0.25 pcr de TBOT et extraits par le CH_2Cl_2 .

VI-6. Conclusion

La caractérisation des propriétés des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT a permis de révéler qu'en absence de catalyseur de transestérification, les échanges entre le PC et le PET sont indétectables sinon exclus. L'étude de la résilience de ces mélanges a montré un comportement typique d'un système immiscible totalement antagoniste, alors que l'analyse dynamique a complètement omis l'occurrence des processus d'échange et donc d'un changement dans l'état de phase du système. En effet, il a été noté que les valeurs des T_g des deux polymères ainsi que les fractions massiques des deux phases n'ont subi aucun changement notable, résultats totalement confirmés par les analyses thermiques spectrales et morphologiques.

Cependant, l'extrusion en présence de TBOT a été favorable au déroulement de variations importantes dans les propriétés et caractéristiques du système. En effet, ce dernier a témoigné un comportement mécanique fragile induit sans doute par l'évolution simultanée des réactions

de transestérification et des processus de dégradation accentués à leur tour par la présence de TBOT.

Les analyses dynamiques et morphologiques ont montré des variations notables avec le changement du taux de TBOT. En effet, nous avons noté qu'en augmentant le taux de TBOT, les T_g des deux polymères varient, traduisant ainsi l'effet compatibilisant induit par la synthèse de copolymère dont la présence a également contribué à l'amélioration de la dispersion d'un polymère dans l'autre. Or, l'étude des propriétés thermiques a révélé que le taux de cristallinité ainsi que les températures de fusion et de cristallisation et la stabilité thermique n'ont été que légèrement affectés par l'extrusion réactive des mélanges.

L'entreprise de cette étude nous a permis de mettre l'accent sur le rôle des réactions secondaires et leur contribution dans la modification du cours d'une opération de compatibilisation, ainsi que sur l'importance du choix du promoteur de transestérification et de sa concentration et des conditions opératoires pour la synthèse d'une gamme désirée de matériaux.

Conclusions Générales

CONCLUSIONS GENERALES

Le présent travail de thèse a eu pour objectif d'étudier les effets de l'incorporation du tétrabutylorthotitanate et de la promotion des échanges ester-carbonate sur les propriétés d'un système de deux polymères de polycondensation, notamment, le polycarbonate et le polyéthylène téréphtalate.

Dans un premier temps, l'étude a essentiellement mis l'accent sur l'importance des conditions de malaxage et de la concentration de catalyseur de transestérification sur le taux des échanges et ce à travers la caractérisation des propriétés structurale, thermique et morphologique.

Ainsi, dans l'étude entreprise pour d'identifier la contribution de chacun de ces paramètres, nous avons conclu que les échanges sont considérablement conditionnés par le temps de malaxage. Au début, les échanges concernent seulement les segments de chaînes se trouvant en contact direct, ce qui fait qu'à de faibles taux de catalyseur et pour de courtes périodes de malaxage, les variations du taux de solubilité, des caractéristiques thermiques et de la morphologie ne soient pas notables.

Mais, pour les durées de malaxage assez prolongées, nous avons constaté que pour un taux de TBOT de 0.25 pcr, l'évolution des propriétés thermiques est remarquable. Les variations des températures de fusion et de cristallisation ainsi que celles du taux de cristallinité ont été précurseurs à la formation d'un système complètement miscible après 30 minutes de malaxage. L'analyse IRTF de ce dernier mélange a confirmé la formation de structures révélatrices d'un échange très intense entre les deux polymères et a supporté l'essai de solubilité qui a mis en évidence la formation d'un matériau totalement soluble.

Par ailleurs, les résultats de cette étude ont montré que la vitesse de malaxage est d'une importance relativement plus faible comparée à celles du temps et de la concentration du catalyseur. En effet, nous avons avancé dans ce contexte que la vitesse à laquelle se produit le renouvellement de l'interface à l'échelle de la réaction entre les groupements réactifs des deux polymères, ne s'accorde pas forcément avec la vitesse du malaxage. Les réactions d'échange

concernées se produisent au niveau moléculaire entre les segments voisins, dont l'environnement n'est sûrement que faiblement affecté lorsque la vitesse de malaxage change. Pour cela, nous avons noté que pour les mêmes taux de TBOT et durées de malaxage, la solubilité ainsi que les propriétés thermiques et morphologiques varient faiblement en modifiant la vitesse de malaxage.

Par ailleurs, l'analyse infrarouge des fractions solubles provenant des essais de solubilité dans le CH_2Cl_2 a permis de constater la tendance du rapport A_{1780}/A_{1720} à décroître en fonction du temps de malaxage et du taux de catalyseur confirmant ainsi l'augmentation du taux de PET dans la phase riche en PC. Or, l'analyse thermique des fractions insolubles a montré que leurs caractéristiques sont presque identiques et ne sont que faiblement affectées par les conditions de malaxage.

En conséquence, il paraît possible d'acquérir des systèmes avec des degrés variables de compatibilité et ce en optimisant seulement les paramètres temps de malaxage et concentration de TBOT de façon à éviter la conversion totale en copolymères et limiter les échanges seulement à un taux satisfaisant permettant d'avoir les caractéristiques et les performances escomptées.

D'autre part, l'étude des effets de l'extrusion du mélange PC/PET en présence de TBOT a permis de conclure que:

- La chute de la résilience des mélanges extrudés est due essentiellement aux processus de dégradation du PET.
- En absence des réactions de transestérification, les T_g des deux phases du mélange restent constantes. Mais, après l'extrusion du système PC/PET (30/70) en présence de TBOT, nous avons noté que la T_g du PC décroît en augmentant le taux du catalyseur.
- La détermination des valeurs de T_g des deux phases riches, respectivement, en PC et en PET a permis la caractérisation de leurs compositions par les équations de Wood et de Fox-Couchman et de mettre en évidence leurs variations en fonction du taux de PC et de TBOT.

- Les mesures de l'indice de fluidité des mélanges extrudés avec et sans catalyseur de transestérification ont montré que celui-ci est d'autant plus élevé que les concentrations de PET et de TBOT sont plus importantes dans le système.
- L'analyse thermique des mélanges a montré que la température de fusion et le taux de cristallinité sont peu affectés par les taux de TBOT et de PC, contrairement à la température de cristallisation dont les valeurs ont marqué une nette diminution en fonction de ces deux paramètres.
- Les résultats de l'analyse dynamique sont en parfait accord avec les observations morphologiques qui ont confirmé la conservation du caractère biphasique, mais en contrepartie, un léger affinement de la dispersion du PC dans la matrice de PET a été mis en évidence dans le mélange PC/PET (50/50).

PERSPECTIVES

- Pour enrichir ce travail, nous proposons pour une poursuite potentielle de la procédure expérimentale accomplie, de mieux cerner les effets propres au TBOT sur l'ensemble des propriétés du système PC/PET en procédant à une séparation des contributions du TBOT et des processus de dégradation des homopolymères. Pour cela, il conviendra de procéder à l'extrusion des mélanges en présence de stabilisants thermiques et d'antioxydants adéquats.

- Il nous paraît aussi indispensable d'envisager une étude par la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui sera d'un apport considérable dans l'évaluation des taux d'échange entre les deux polymères, selon la procédure décrite par **Devaux** et collaborateurs [25, 26, 40].

- Par ailleurs, une étude comparative entre les procédures de compatibilisation par les réactions d'interéchange et par l'introduction d'un copolymère servant de compatibilisant, pourrait aider à décider de la démarche à adopter pour le renforcement de ce système.

- Il serait également intéressant de procéder à la stabilisation de ce système directement à la fin de la première extrusion et ce afin d'éviter le recours à la deuxième extrusion et de minimiser ainsi les effets des processus de dégradation.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **W. Baker**, C. Scott and G. H. Hu, “Reactive Polymer Blending”, Hanser Publishers, Munich (2001).
- [2] **A. Iucciardello**, A. Auditore, F. Samperi and C. Puglisi, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 203-204, 556, (2003).
- [3] **V. N. Ignatov**, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and M. Fiorini, *Polymer*, Vol. 38, 195, (1997).
- [4] **V. N. Ignatov**, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and M. Fiorini, *Polymer*, Vol. 38, 201, (1997).
- [5] **L. A. Utracki**, “Commercial Polymer Blends”, ed. Chapman and Hall, London (1998).
- [6] **D. R. Paul**, “Interfacial Agents, compatibilizers for polymer Blends” in D. R. Paul and S. Newman editors, “Polymer Blends”, Vol. 2, Ed. Academic Press, New York (1978)
- [7] **L. A. Utracki**, “Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology”, Ed. Hanser Publishers, Munich (1989).
- [8] **D. R. Paul**, J. W. Barlow and H. Keskkula, “ Polymer Blends”, in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges editors “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Vol. 12, Ed. John Wiley and Sons, New York (1988).
- [9] **C. Koning**, V. Van Duin, C. Pagnouille and R. Jérôme, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, 707, (1998).
- [10] **M. Xanthos**, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 1392, (1988).
- [11] **A. Ajji** and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36, 1574, (1996).

- [12] **O. Olabisi**, L. M. Robeson and M.T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, Ed. Academic Press, New York (1979).
- [13] **G. Groeninckx**, M. Sarkissova and S. Thomas, “Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers: Transreactions and Molecular and Morphological Characterization”, in D. R. Paul and C. B. Bucknall, “Polymer Blends”, Vol. 1, Ed. John Wiley and Sons, New York (2000).
- [14] **B. Majumdar** and D.R. Paul, “Reactive Compatibilization”, in D. R. Paul and C. B. Bucknall, “Polymer Blends”, Vol. 1, Ed. John Wiley and Sons, New York (2000).
- [15] **S. C. E. Backsona**, R. W. Richards and S. M. King, *Polymer*, Vol. 40, 4205, (1999).
- [16] **J. L. Stanford**, “Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties”, Ed. Blackie Academic and Professional, New York (1998).
- [17] **M. Xanthos**, “Reactive Extrusion: Principles and Practice” Ed. Hanser Publishers, Munich (1992).
- [18] **A. N. Wilkinson**, D. Cole and S. B. Tattum, *Polym. Bull.*, Vol. 35, 751, (1995).
- [19] **J. Devaux**, P. Godard and J.P. Mercier, *J. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 20, 1875, (1982).
- [20] **J. Devaux**, P. Godard and J.P. Mercier, *J. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 20, 1881, (1982).
- [21] **L. Z. Pillon**, L. A. Utracki and D. W. Pillon, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, 562, (1987).
- [22] **G. Montaudo**, C. Puglisi and F. Samperi, “Copolymer Composition: a Key to Mechanisms of Exchange in Reactive Polymer Blending”, in S. Fakirov editor, “Transreactions in Condensation Polymers”, Ed. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [23] **J. Devaux**, P. Godard and J.P. Mercier, *J. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 20, 1895, (1982).

- [24] **F. Pilati**, M. Fiorini and C. Berti, “Effects of Catalysts in the reactive Blending of Bisphenol- A Polycarbonate with poly (alkylene terephthalate)” in S. Fakirov editor, “Transreactions in Condensation Polymers”, Ed. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [25] **P. Godard**, J. M. Dekoninck, V. Devlesaver, and J. Devaux, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 24, 3301, (1986).
- [26] **P. Godard**, J. M. Dekoninck, V Devlesaver, and J. Devaux, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Vol. 24, 3315, (1986).
- [27] **G. Montaudo**, C. Puglisi and F. Samperi, Polym. Degrad. Stab., Vol. 31, 291, (1991).
- [28] **G. Montaudo**, C. Puglisi and F. Samperi, Macromolecules, Vol. 31, 650, (1998).
- [29] **C. Berti**, V. Bonora, F. Pilati and M. Fiorini, Makromol. Chem., Vol. 193, 1665, (1992).
- [30] **C. Berti**, V. Bonora, F. Pilati and M. Fiorini, Makromol. Chem., Vol. 193, 1679, (1992).
- [31] **F. Pilati**, E. Marrriaucci and C. Berti, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 1267, (1985).
- [32] **M. Fiorini**, C. Berti, V. N. Ignatov, M. Toselli and F. Pilati, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 55, 1157, (1995)
- [33] **M. Fiorini**, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and V. N. Ignatov, Polymer, Vol. 38, 413, (1997).
- [34] **V. N. Ignatov**, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and M. Fiorini, Polymer, Vol. 37, 5883, (1996).
- [35] **B. Jacques**, J. Devaux, R. Legras and E. Nield, J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chemistry, Vol. 34, 1189, (1996).
- [36] **J. S. Kollodge** and R. S. Porter, Macromolecules, Vol. 28, 4097, (1995).

- [37] **B. Jacques**, J. Devaux, R. Legras and E. Neild, *Polymer*, Vol. 37, 4085, (1996).
- [38] **B. Jacques**, J. Devaux, R. Legras and E. Neild, *Polymer*, Vol. 37, 1189, (1996).
- [39] **J. Devaux**, P. Godard and J. P. Mercier, *J. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 20, 1901, (1982).
- [40] **J. Devaux**, P. Godard and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 22, 229, (1982).
- [41] **S. S. Lee**, H. M. Jeong, J. Y. Jho and T. O. Ahn, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, Vol. 38, 803, (2000)
- [42] **G. Y. Zhang**, J. W. Ma, B. X. Cui, X. L. Luo and D. Z. Ma, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 202, 604, (2001)
- [43] **S. R. Murff**, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, 3231, (1984)
- [44] **D. Delimoy**, B. Goffaux, J. Devaux and R. Legras, *Polymer*, Vol. 36, 3255, (1995).
- [45] **S. Y. Hobbs**, M. E. J. Dekkers and V. H. Watkins, *Polym. Bull.*, Vol. 17, 341, (1987).
- [46] **D. Delimoy**, C. Bailly, J. Devaux and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 104, (1988).
- [47] **X.Y. Chen** and A. W. Birley, *Br. Polym. J.*, Vol. 17, 347, (1985).
- [48] **S. B. Tattum**, D. Cole and A. N. Wilkinson, *Plas. Rub. Comp. Proc. Appl.*, Vol. 25, 477, (1996).
- [49] **S. B. Tattum**, D. Cole and A. N. Wilkinson, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, Vol. B 39, 459, (2000).
- [50] **J. H. Huang** and L. H. Wang, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, Vol. 7, 255, (1986).
- [51] **G. Pompe**, *Recent Res. Devel. Polym. Sci.*, Vol. 1, 109, (1997).

- [52] **F. J. Balta Calleja**, L. Giri, T. A. Ezquerra, S. Fakirov and Z. Roslaniec, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, Vol. B 36, 655, (1997).
- [53] **Z. denchev**, A. Duchesne, M. Stamm and S. Fakirov, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 68, 429, (1998).
- [54] **F. Berzin** and B. Vergnes, *Récents Procédés en Génie des Procédés*, Vol. 11, 313, (1997).
- [55] **D. Freitag**, U. Grigo, P. R. Muller and W. Nouvertne, "Polycarbonates", in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges editors "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 11, Ed. John Wiley and Sons, New York (1988).
- [56] **D. C Clagett** and S. F. Shafer, "Polycarbonates", in "Comprehensive Polymer Science", Vol. 5, Ed. Pergamon, Oxford (1989).
- [57] **R. Gachter** and H. Muller, "Plastics Additives", Ed. Hanser Publishers, New York (1993).
- [58] **I. Goodman**, "Polyesters", in H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges editors "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 12, Ed. John Wiley and Sons, New York (1988).
- [59] **K. P. McAlea**, J. M. Schultz, K. H. Gardner and G. D. Wignall, *Polymer*, Vol. 27, 1581, (1986)
- [60] **T. R. Nassar**, D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 23, 85, (1979).
- [61] **D.C. Wahrmond**, D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 22, 2155, (1978).
- [62] **B. D. Hanrahan**, S. R. Angeli and J. Runt, *Polym. Bull.*, Vol. 14, 399, (1985).
- [63] **B. D. Hanrahan**, S. R. Angeli and J. Runt, *Polym. Bull.*, Vol. 15, 455, (1986).

- [64] **R. S. Porter** and L. H. Wang, *Polymer*, Vol. 33, 2019, (1992).
- [65] **Z. Zhang**, Y. J. Xie and D. Z. Ma, *Eur. Polym. J.*, Vol. 37, 1961, (2001).
- [66] **D. Z. Ma**, G. Zhang, Y. He, J. Ma and X. Luo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, Vol. 37, 2960, (1999).
- [67] **V. E. Reinsh** and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 59, 1913, (1996)
- [68] **C. H. Molinuevo**, G. A. Mendez and A.J. Muller, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70, 1725, (1998).
- [69] **Z. Denchev**, M. Sarkissova, H. J. Radusch, T. Luepke and S. Fakirov, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 199, 215, (1998).
- [70] **Y. Kong** and J. N. Hay, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Vol. 42, 2129, (2004).
- [71] **W. N. Kim** and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Vol. 28, 1409, (1990).
- [72] **L. Abis**, R. Braglia, I. Cumurati, E. Merlo, K. M. Natarajan, D. Elwood and S. G. Mylonakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 52, 1431, (1994).
- [73] **M. Garcia**, J. I. Eguiazabal and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 81, 121, (2001).
- [74] **P. Marchese**, A. Celli and M. Fiorini, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 203, 695, (2002).
- [75] **Catalogue Fluka** (2000-2001).
- [76] **B. Wunderlich**, "Macromolecular Physics", Academic Press. Inc., Vol. 3, New York (1980).
- [77] **T. G. Fox**, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Vol. 1, 123, (1956).

- [78] **P. R. Couchman**, *Macromolecules*, Vol. 11, 1156, (1978).
- [79] **P. R. Couchman** and F. E. Karasz, *Macromolecules*, Vol. 11, 159, (1978).
- [80] **L. A. Wood**, *J. Polym. Sci.*, Vol. 28, 319, (1958).
- [81] **W. N. Kim** and C. M. Burns, *Makromol. Chem.*, Vol. 190, 661, (1989).
- [82] **I. C. McNeil**, “Thermal Degradation” in A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt Eds., “Comprehensive Polymer Science”, Vol. 6, Ed. Pergamon, Oxford (1989).
- [83] **H. Zimmermann**, in N. Grassie Ed., “Developments in Polymer Degradation”, Vol. 5, Applied Science, London (1984).
- [84] **M. Guessoum** and N. Haddaoui, *Intern. J. Polym. Mater.*, Vol. 55, 715, (2006).
- [85] **S. S. Pesetskii**, B. Jurkowski and V.N. Koval, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 84, 1277, (2002)
- [86] **S. Mbarek**, M. Jaziri and C. Carrot, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 1378, (2006).

Annexes

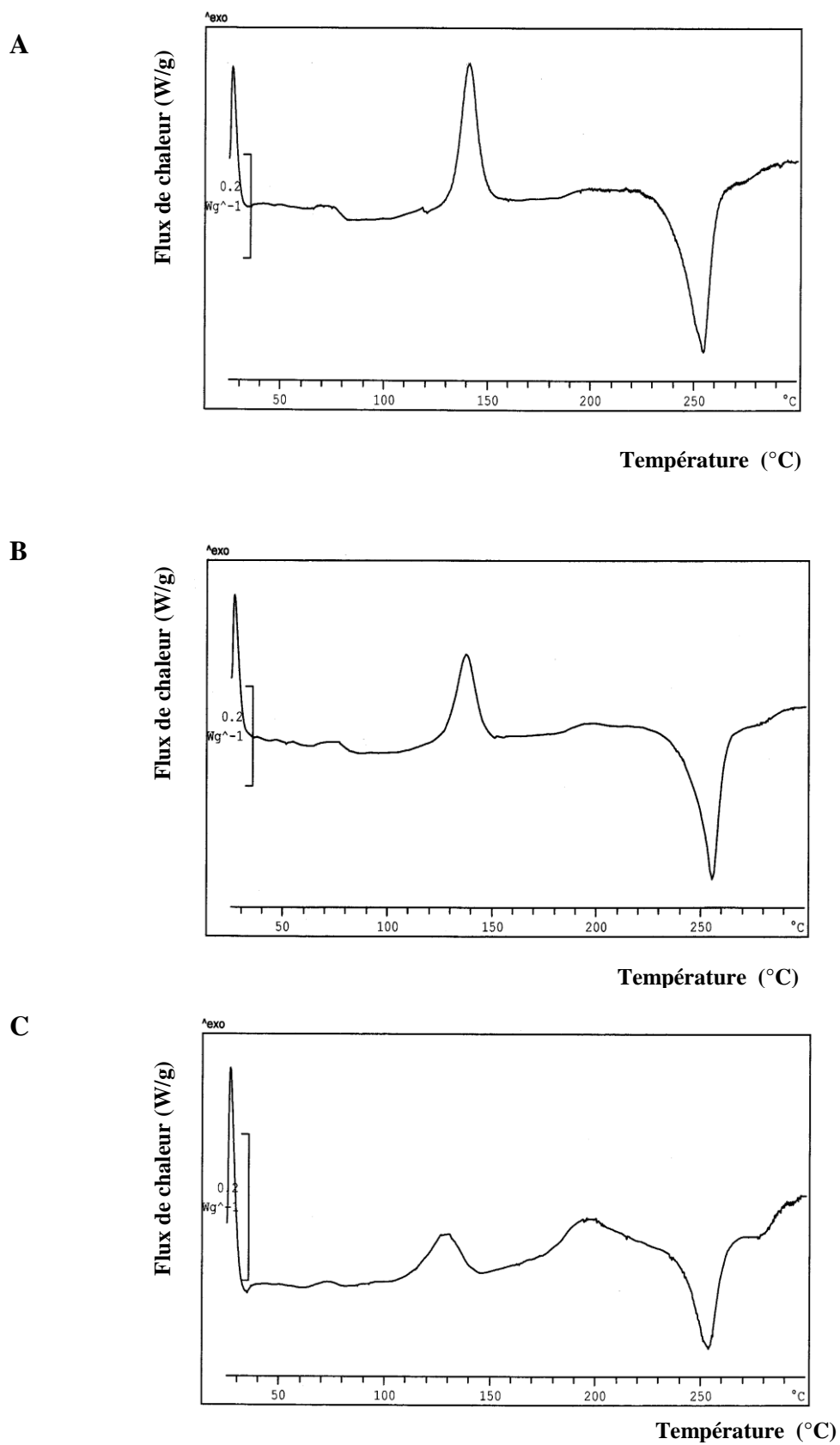


Figure 1: Thermogrammes des mélanges PC/PET extrudés sans TBOT: (A) 30/70, (B) 50/50 et (C) 70/30.

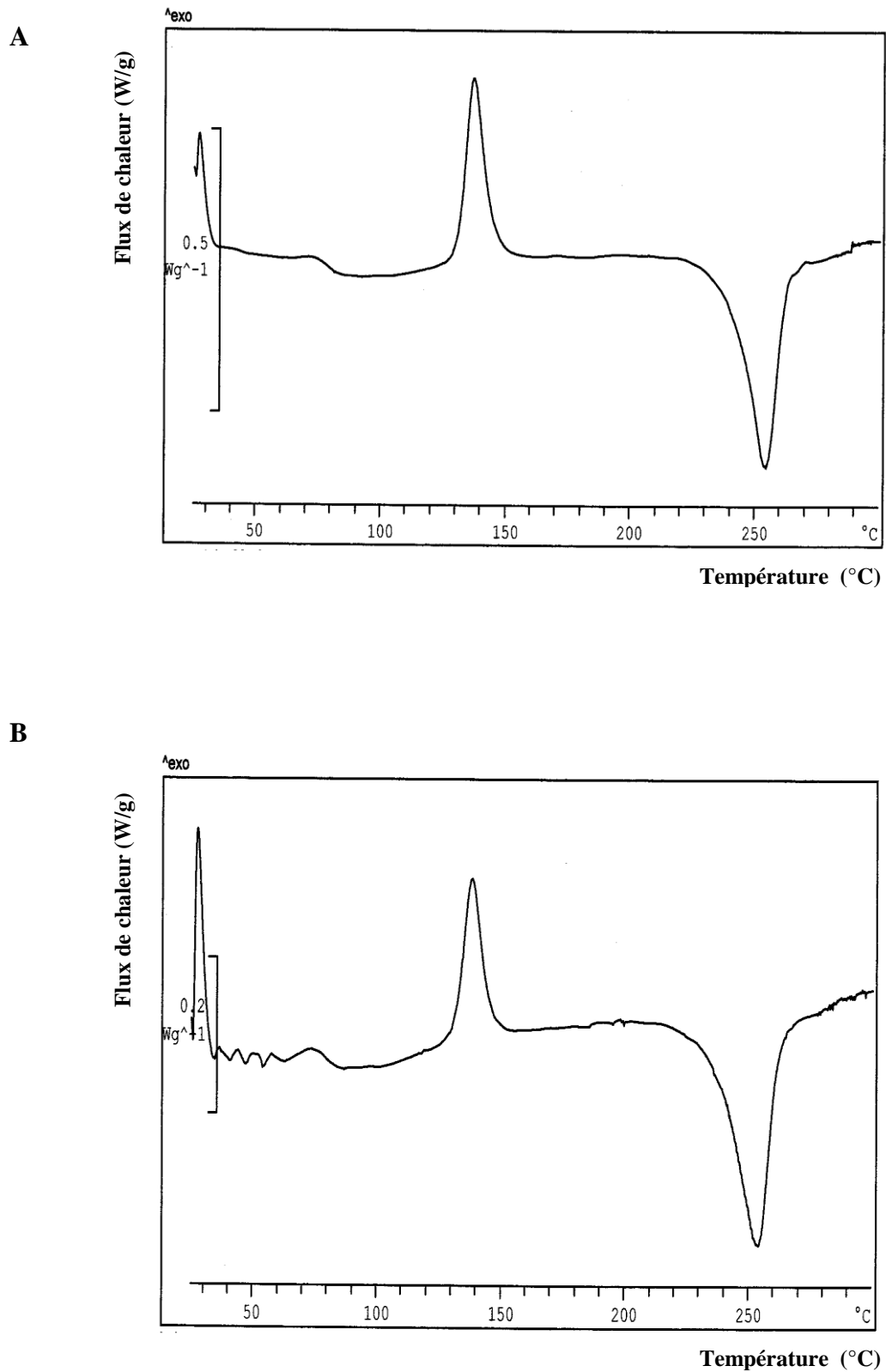


Figure 2: Thermogrammes des mélanges PC/PET (30/70) extrudés en présence de TBOT: (A) 0.10 et (B) 0.15 pcr.

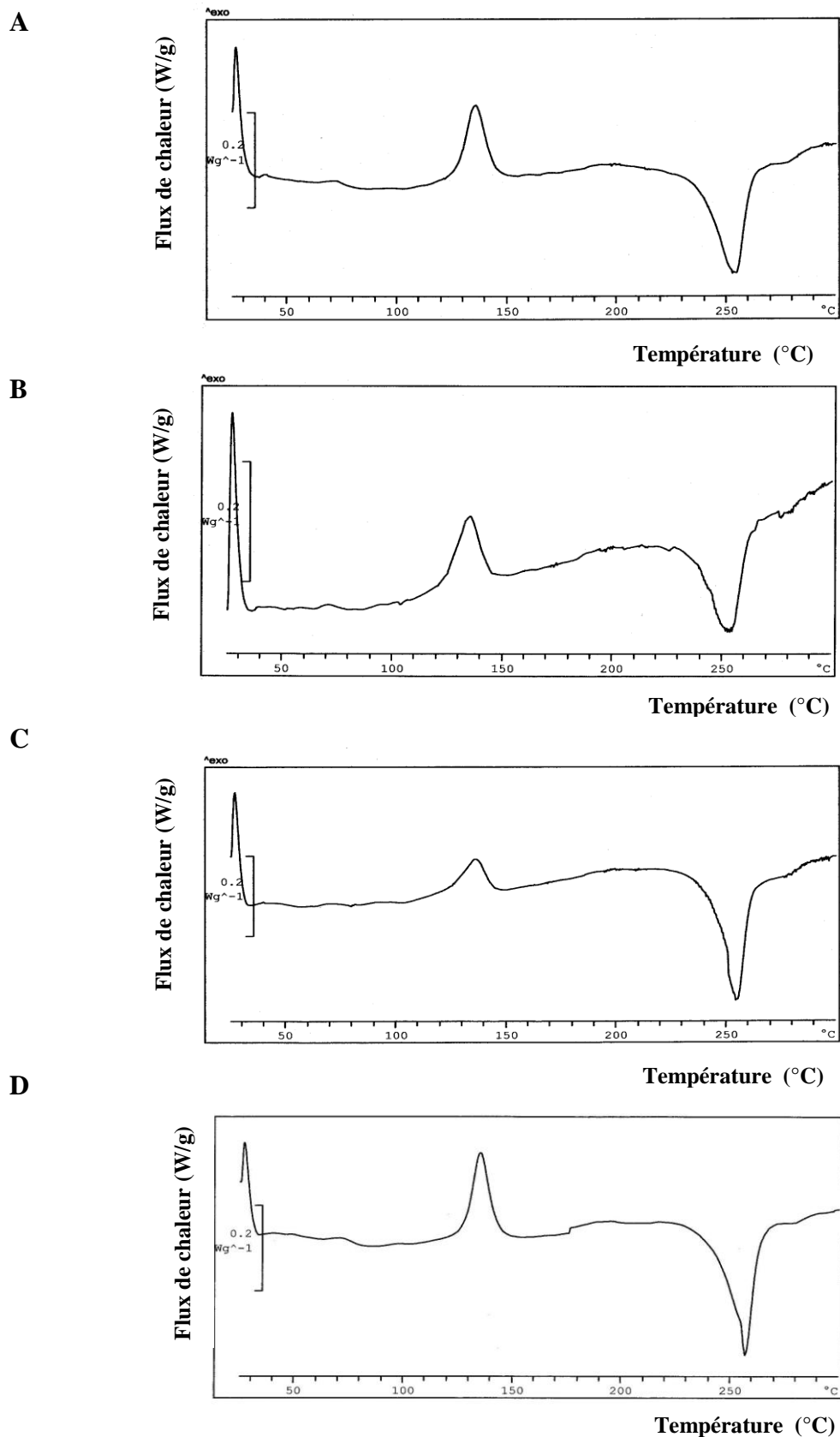
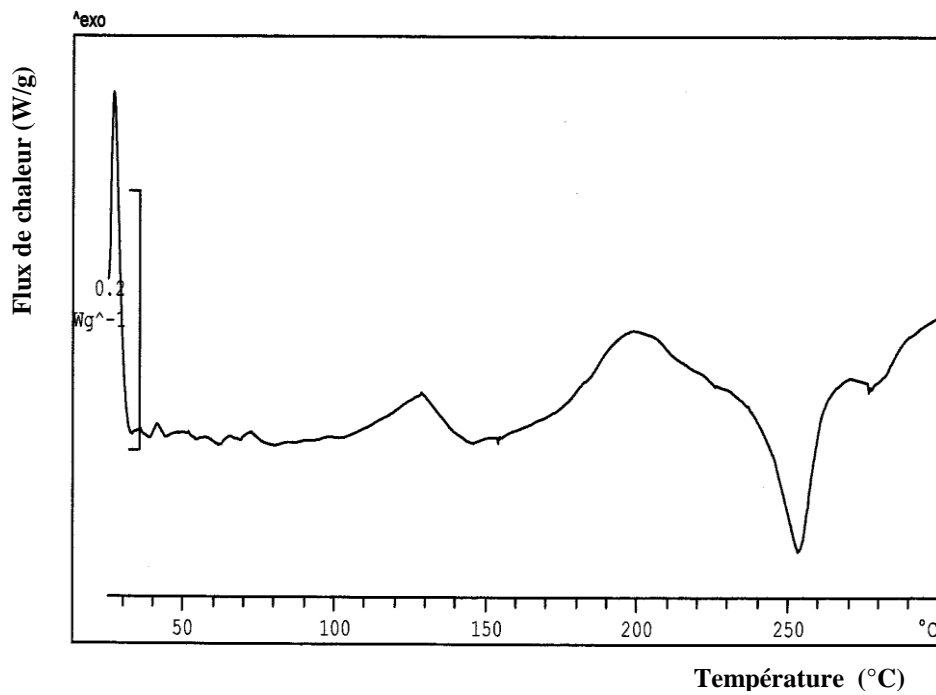


Figure 3: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) extrudés en présence de TBOT: (A) 0.05, (B) 0.10, (C): 0.15 et (D) 0.20 phr.

A



B

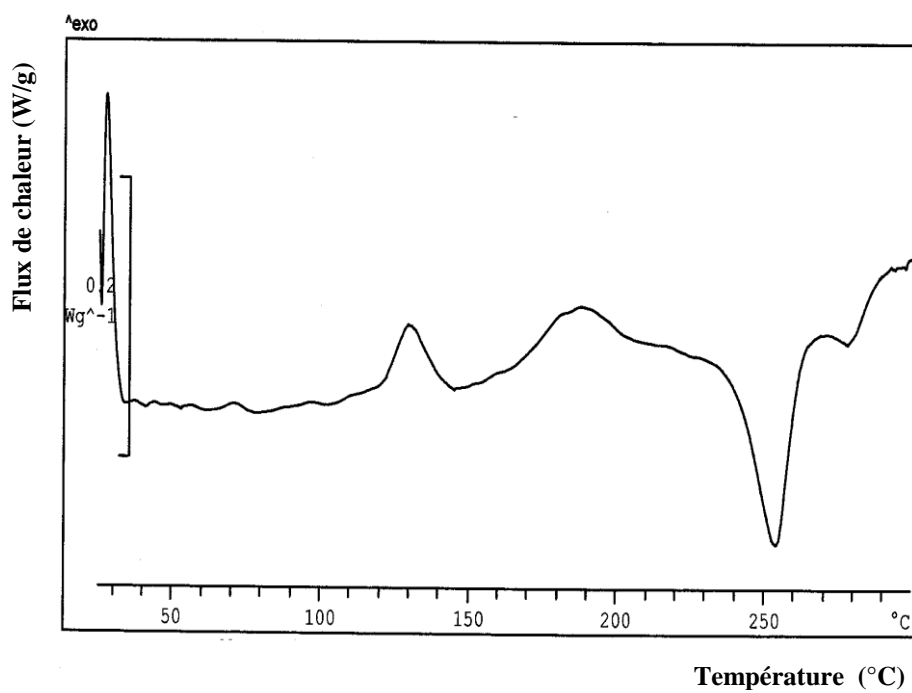


Figure 4: Thermogrammes des mélanges PC/PET (70/30) extrudés en présence de TBOT: (A) 0.10 et (B) 0.15 phr.

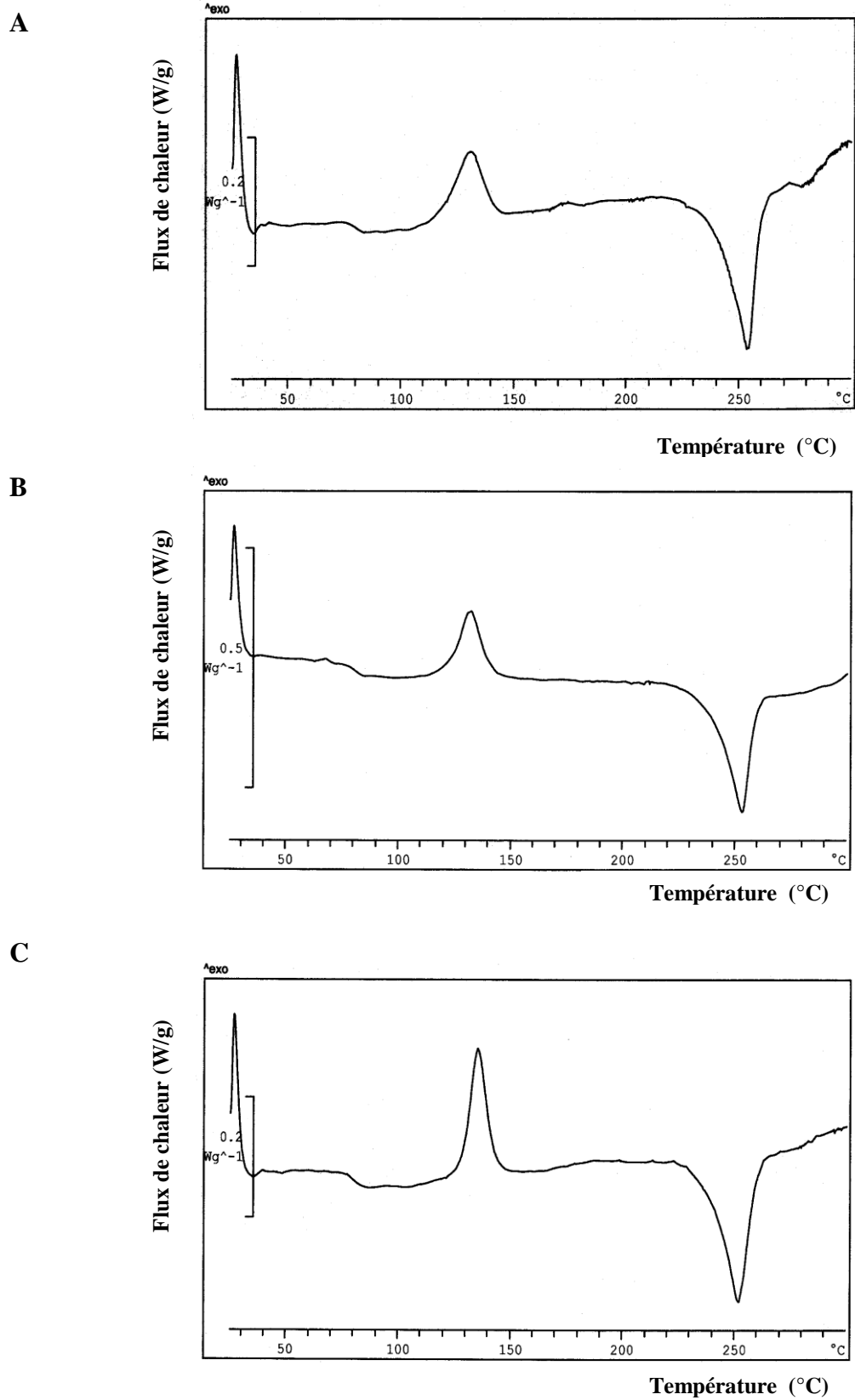


Figure 5: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant 10 minutes à: (A) 30, (B) 80 et (C) 130 trs/min.

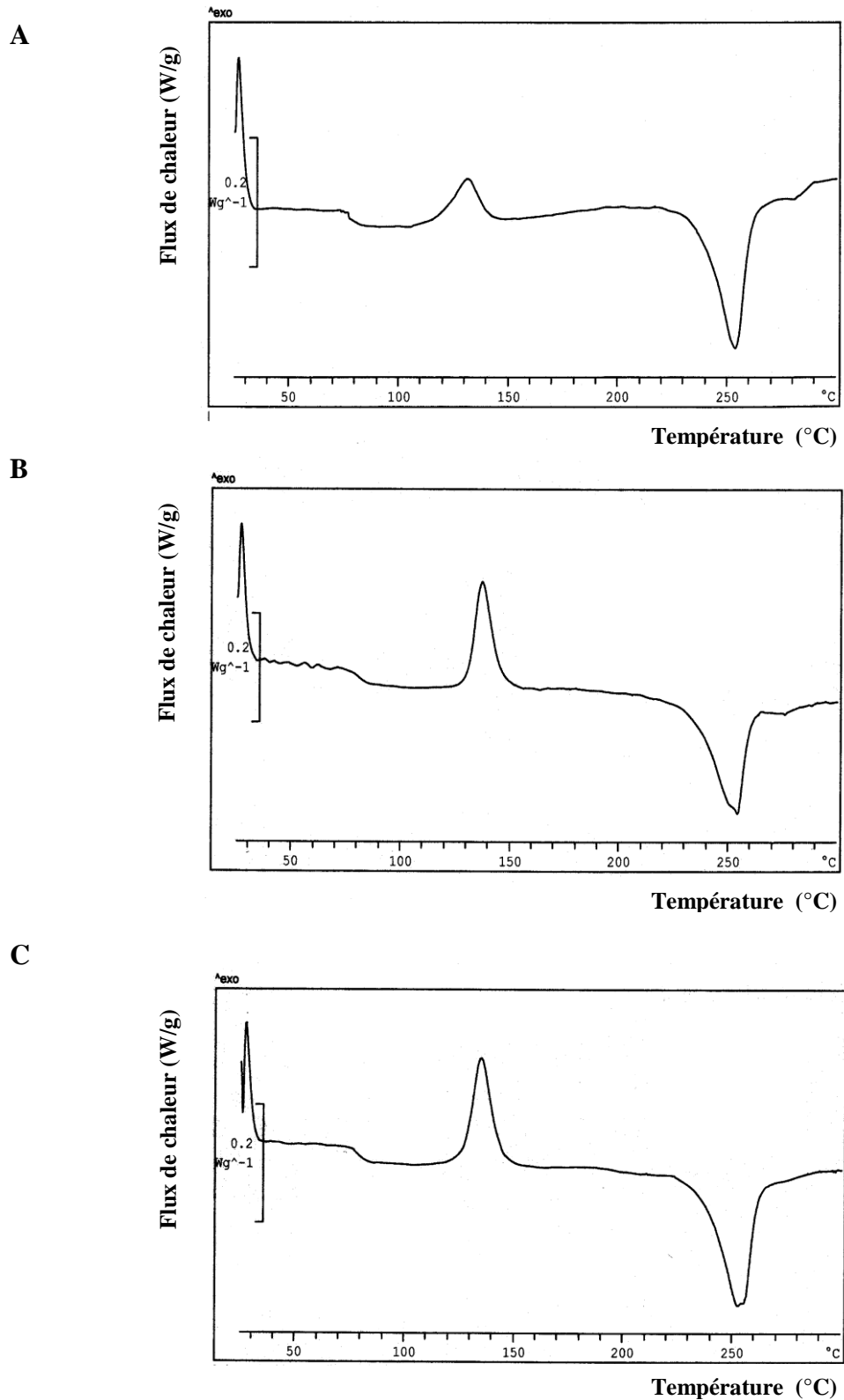


Figure 6: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant 15 minutes à: (A) 30, (B) 80 et (C) 130 trs/min.

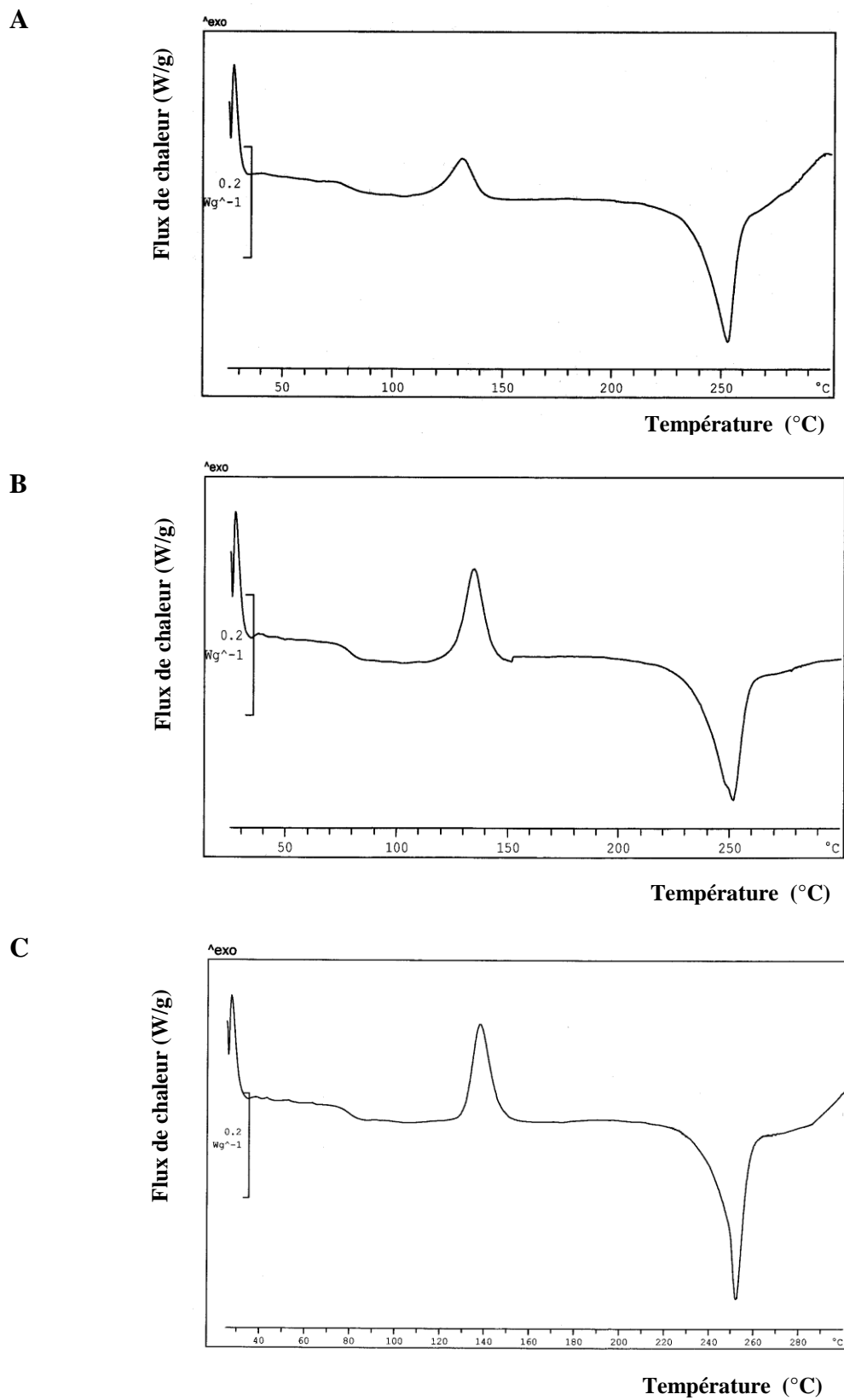
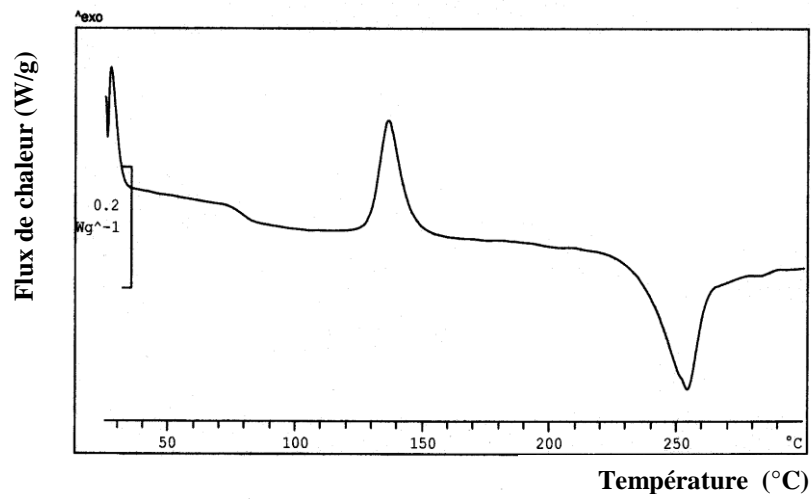
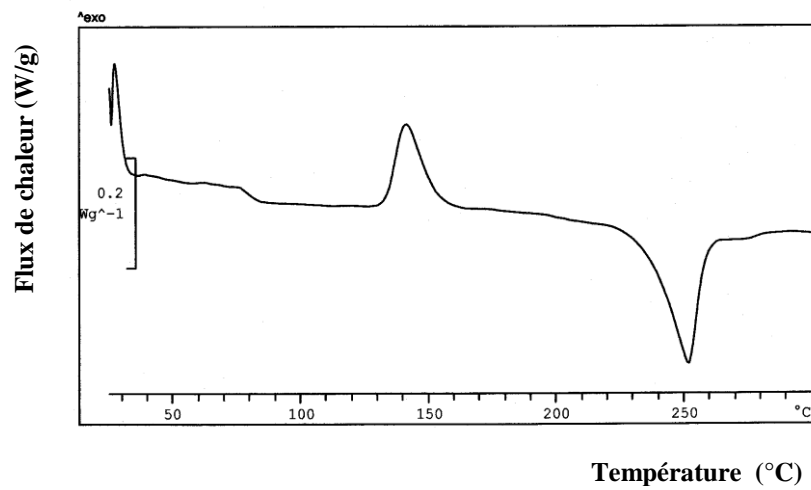


Figure 7: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant 20 minutes à: (A) 30, (B) 80 et (C) 130 trs/min.

A



B



C

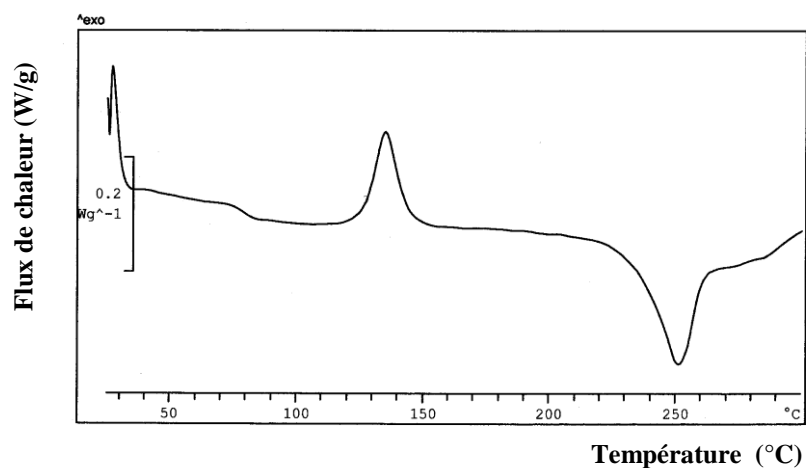


Figure 8: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 phr de TBOT pendant 25 minutes à: (A) 30, (B) 80 et (C) 130 trs/m

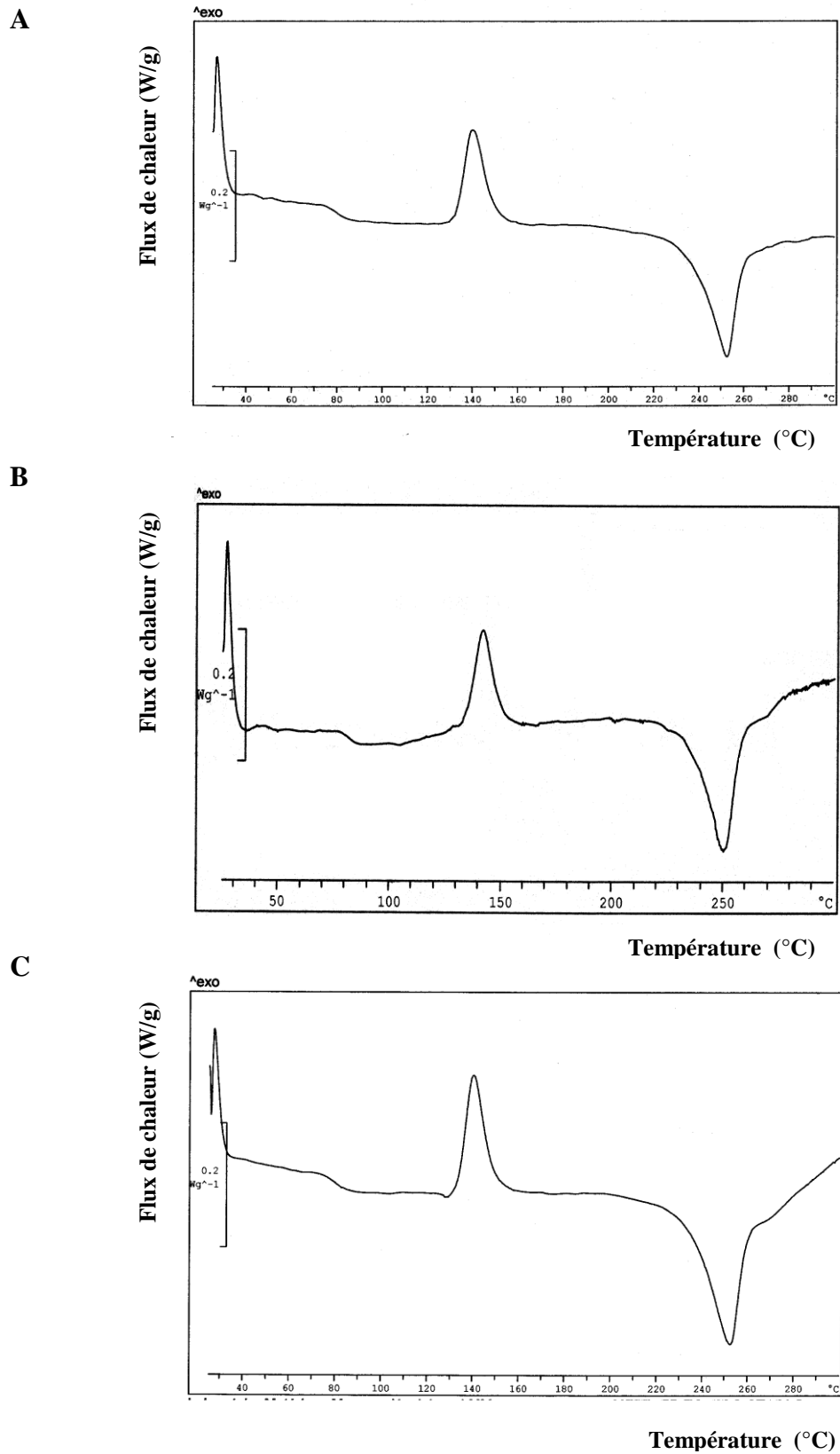


Figure 9: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés en présence de 0.05 pcr de TBOT pendant 30 minutes à: (A) 30, (B) 80 et (C) 130 trs/min.

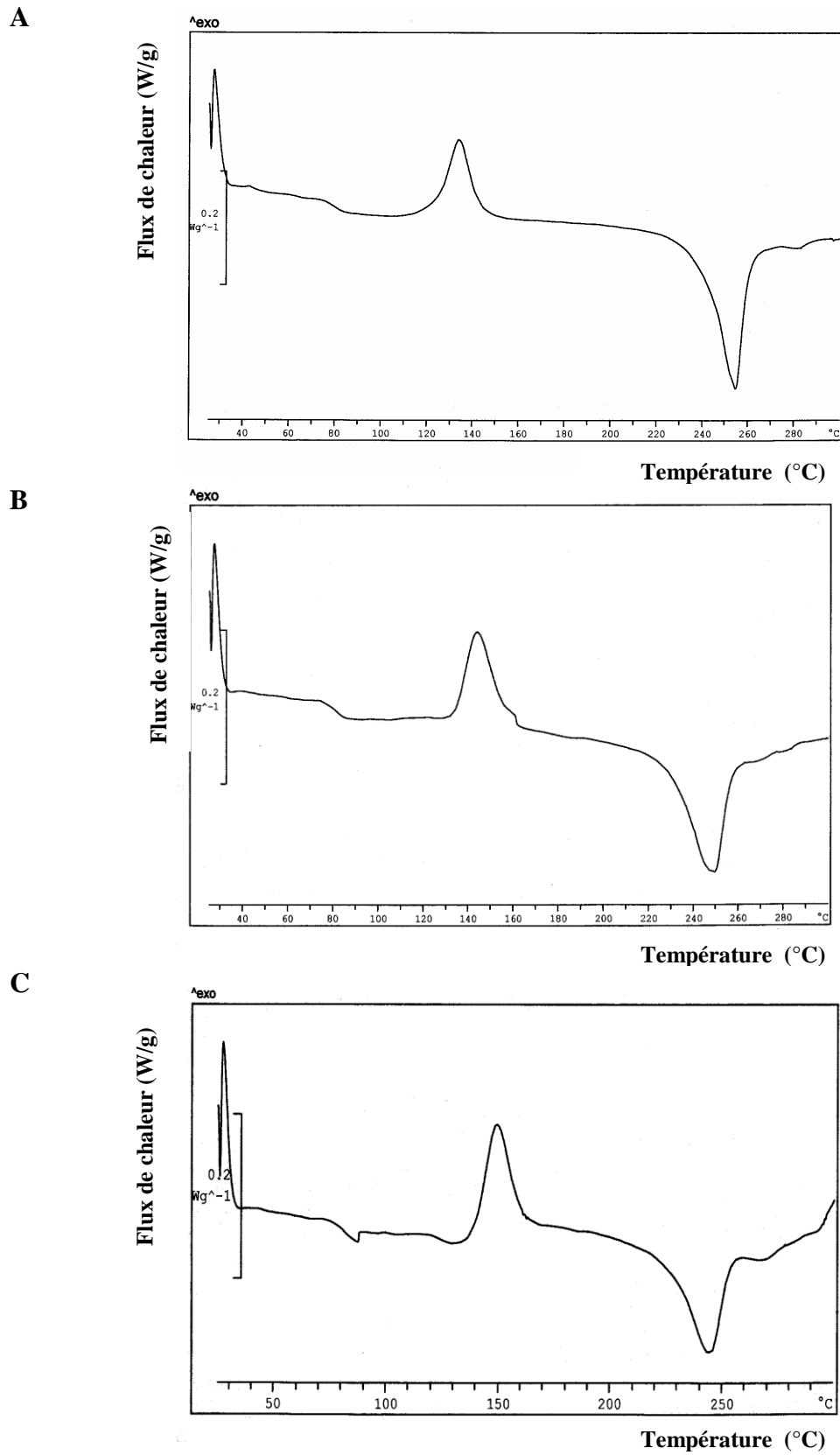


Figure 10: Thermogrammes des mélanges PC/PET (50/50) malaxés pendant 15 minutes à 30 trs/min en présence de: (A) 0.10, (B) 0.15 et (C) 0.20 pcr de TBOT.

Abstract:

Polycarbonate (PC)/polyethylene terephthalate (PET) is one of the polymeric systems which recently gained great industrial and scientific interests, both for representing a large potential market in a number of technical fields and also for involving **transesterification reactions** that permit to get at the interface copolymers during catalyzed **reactive blending**. The control of the rate of these transreactions can provide a new route for preparing a large variety of materials based on homopolymers and their copolymers acting as interfacial agents.

The main purpose of the present thesis was to investigate the principal effects induced on the mechanical, thermal, rheological and morphological properties by the incorporation of a transesterification catalyst, **the tetrabutylorthotitanate (TBOT)** to the PC/PET system.

Keywords: PC/PET blends, transesterification, reactive blending.

Résumé:

Le mélange Polycarbonate (PC)/polyéthylène téréphtalate (PET) a suscité récemment de grands intérêts industriel et scientifique car il représente un large potentiel sur le marché de nombreux domaines techniques et aussi du fait que ces homopolymères sont susceptibles d'entretenir des **réactions de transestérification** qui permettent de synthétiser des copolymères à leur interface durant la réalisation des **mélanges réactifs** en présence de catalyseur. Le contrôle du taux des réactions de transfert permet de préparer une large gamme de nouveaux matériaux à base de ces homopolymères et de leurs copolymères agissant comme agents compatibilisants.

L'objectif fondamental de cette présente thèse était d'étudier les principaux effets induits sur les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques et enfin morphologiques, par suite de l'incorporation d'un catalyseur de transestérification, notamment le **tétrabutylorthotitanate (TBOT)** au système PC/PET.

Mot clés: mélanges PC/PET, transestérification, mélange réactif.

ملخص:

حظي الخليط المتكون من البولي كربونات و البولي إيثيلين تيريفتالات بأهمية كبيرة من الناحية الصناعية و العلمية لإمكانية استعماله في عدة مجالات تقنية و بسبب قدرة مركباته علي القيام بتفاعلات أستر- أستر ، التي تمكنه من إنتاج متعدد الجزيئات في الحد المشترك بينهما و هذا في أثناء تشكيل الخليط المتفاعل في وجود محفز مناسب. بواسطة ضبط درجة التفاعل، يمكن التحصل علي تشكيلة كبيرة من المواد الجديدة المتكونة من هذين المركبين و عن متعدد الجزيئات الناتج عن التفاعل بينهما.

الغرض الأساسي من انجاز هذه الأطروحة، يكمن في دراسة الآثار الرئيسية الناتجة عن إضافة المحفز رباعي بيتيل ارثو تيتانات إلى الخليط المتكون من البولي كربونات و البولي إيثيلين تيريفتالات على الخواص الميكانيكية، الحرارية و المرفولوجية الخاصة بهذا الخليط.

الكلمات المفتاحية: الخليط بولي كربونات / بولي إيثيلين تيريفتالات، تفاعل أستر- أستر، الخليط المتفاعل.