

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1-
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Par

M^{me} Ouahiba MEZIANE

THEME

**OPTIMISATION DE LA DISPERSION D'UN SILICATE LAMELLAIRE
DANS UN SYSTEME HYBRIDE DE POLYMERES REACTIFS.**

Soutenue le : 27 / 06 / 2018 devant le jury :

NEKKAA Soraya	Professeur	Univ. Ferhat. ABBAS, Sétif 1	Président
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. Ferhat. ABBAS, Sétif 1	Directrice de thèse
HALLATI Abdelhak	MCA	Univ. Mohamed. El Bachir. El Ibrahimi	Examineur 1
DJELLALI Souad	MCA	Univ. Mohamed. El Bachir. El Ibrahimi	Examineur 2
MEGHCHICHE Abdelhak	MCA	Univ. El Hadj. Lakhdar. Batna	Examineur 3
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat. ABBAS, Sétif 1	Membre invité

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au niveau du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) à l'université Ferhat ABBAS Sétif -1.

Je remercie ALLAH de m'avoir donnée la force et la volonté pour accomplir ce travail,

J'adresse tout d'abord mes vifs remerciements à ma directrice de thèse, Madame **Melia GUESSOUM**, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif -1, pour son soutien, sa disponibilité et sa gentillesse. Ainsi que ses nombreux conseils et ses encouragements m'ont permis de finaliser ce travail. En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'elle m'a toujours témoignée et de ses qualités humaines.

Je remercie vivement Monsieur **Nacerddine HADDAOUI**, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif -1, pour son soutien constant et ses encouragements.

Mes vifs remerciements s'adressent également :

À madame **Soraya NEKKA**, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif -1, pour le grand honneur qu'elle me fait en présidant le jury de soutenance,

À madame **Souad DJELLALI**, Maître de conférence, à l'université Bordj Bou Arreridj, Monsieur **Abdelhak HALLATI**, Maître de conférence, à l'université Bordj Bou Arreridj, et monsieur **Abdelhak MEGHCHICHE**, Maître de conférence à l'université d'El Hadj Lakhdar, Batna, d'avoir accepté de juger mon travail et d'être membres de jury de cette thèse.

De même, je souhaite remercier aux personnels du département de génie des procédés, de laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) et du Hall des Polymères.

Ma profonde gratitude va à mon mari Abderrahim Bensedira, pour sa patience, sa disponibilité, et ses encouragements et conseils tout au long de ces années. Ainsi que mes enfants : Oumaima, Mohamed et Younes.

Je voudrais également exprimer ma gratitude envers toutes les autres personnes qui de façon directe ou indirecte m'ont aidé dans ce travail.

Je remercie enfin de tout mon cœur ma mère, toute ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs conseils.

Liste des figures

Figure I.1 :	Positionnement d'un copolymère à l'interface du mélange en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc ; (b) copolymère statistique.....	7
Figure I.2 :	Représentation schématique des réactions d'inter-échange dans les mélanges de polycondensats	10
Figure I.3 :	Degrés de transestérification dans les mélanges PC/PET calculés à partir de l'analyse IRTF.....	31
Figure I.4 :	Détermination du taux de catalyseur optimum pour la compatibilisation d'un mélange PET/PC (50/50) à 280°C	32
Figure I.5 :	Micrographies électroniques montrant la dispersion du PET dans les mélanges PC/PET préparés en présence d'acétates de zinc et de calcium et de Sm(acac) ₃	37
Figure I.6 :	Micrographies MET des nanocomposites PBT/PE chargés de 5% d'argile organophile : a) (10/90) et b) (80/20).....	40
Figure I.7 :	Micrographies MET des nanocomposites PE/PA (matrice PE) avec deux agrandissements : a) 300 nm, b) 200 nm.....	41
Figure I.8 :	Micrographies MET des nanocomposites PE/PA/C30B (matrice PA) à différents agrandissements : a) 300 , b) 200 et c) 100 nm.....	42
Schéma I.1 :	Réaction d'inter-échange entre les groupements de deux polyesters...	8
Schéma I.2 :	Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange.....	11
Schéma I.3 :	Structures chimiques des unités formant le copolyester résultant des mélanges PC/PBT.....	18
Schéma I.4 :	Réactions de transestérification dans le système PC/PTT.....	20
Schéma I.5 :	Structures chimiques des unités formant le copolyester résultant des mélanges PC/PTT.....	20
Schéma I.6 :	Réaction de transestérification entre le PLA et le PC.....	21
Schéma I.7 :	Structures copolymères résultant des réactions de transestérification dans le système PC/PET.....	25
Schéma I.8 :	Réaction de décomposition des copolymères PET-PC	26
Schéma I.9 :	Principaux catalyseurs utilisés pour la synthèse du PET	27
Schéma I.10 :	Représentation schématique de la structure intercalée dans les mélanges PP /PS/MMT : a) PP et PS confinés entre les feuillets de MMT, b) des parties de chaînes de PP et PS situées à l'extérieur de la galerie et servant de compatibilisant.....	39
Schéma I.11 :	Représentation schématique de la localisation sélective de l'argile C30B à l'interface du mélange PE/PA à matrice PE	43
Schéma II.1 :	Structure de l'unité répétitive du polycarbonate.....	60
Schéma II.2 :	Formule chimique de l'unité répétitive du PET	61
Schéma II.3 :	Structure cristallographique du feuillet de montmorillonite	62

Schéma II.4 :	Structure de l'alkylammonium quaternaire de type méthyl-(hydroxy éthyle) ₂ tallow utilisé pour la fonctionnalisation de MMT et l'obtention de Nanomer 1.34TCN	63
Schéma II.5 :	Structure chimique du catalyseur Sm(acac) ₃	64
Figure III.1 :	Variations de la solubilité des mélanges PC/PET préparés sans Sm(acac) ₃ en fonction du taux de PC.....	75
Figure III.2 :	Variations de la solubilité du mélange 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac) ₃	76
Figure III.3 :	Spectres infrarouge du PC et du PET.....	78
Figure III.4 :	Spectres IRTF des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans Sm(acac) ₃	79
Figure III.5 :	Spectres IRTF des mélanges 70PC/30PET préparés : a) sans Sm(acac) ₃ , b) avec 0,15 % de Sm(acac) ₃	80
Figure III.6 :	Spectres IRTF des fractions insolubles dans le CH ₂ Cl ₂ issues des mélanges PC/PET préparés sans Sm(acac) ₃	81
Figure III.7 :	Spectres infrarouge des fractions soluble et insoluble du mélange 70PC/30PET préparé en présence de 0,15 % Sm(acac) ₃	82
Figure III.8 :	Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des homopolymères PC et PET.....	83
Figure III.9 :	Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des homopolymères PC, PET et des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans Sm(acac) ₃	85
Figure III.10 :	Effet de la composition sur la température de transition vitreuse des mélanges PC/PET préparés sans Sm(acac) ₃	85
Figure III.11 :	Effet du taux de PC sur le degré de cristallinité du PET dans les mélanges PC/PET préparés sans Sm(acac) ₃	86
Figure III.12 :	Effet du taux de PC sur la température de fusion du PET dans les mélanges PC/PET préparés sans Sm(acac) ₃	87
Figure III.13 :	Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans Sm(acac) ₃	88
Figure III.14 :	Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans Sm(acac) ₃	90
Figure III.15 :	Variations des températures de transition vitreuse des phases PC, PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac) ₃	91
Figure III.16 :	Variations du taux de cristallinité du PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac) ₃	92
Figure III.17 :	Variations de la température de fusion du PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac) ₃	93
Figure III.18 :	Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans Sm(acac) ₃	94
Figure III.19 :	Effet du taux de PC sur l'épaisseur des cristaux du PET dans les mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans Sm(acac) ₃ ..	96

Figure III.20 :	Variations de l'épaisseur des cristaux de PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	97
Figure III.21 :	Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood, dans les mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	99
Figure III.22 :	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 $\text{Sm}(\text{acac})_3$	100
Figure III.23 :	Thermogrammes TG du PC, du PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	102
Figure III.24 :	Thermogrammes DTG du PC, du PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	102
Figure III.25 :	Thermogrammes TG du PC, du PET et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	105
Figure III.26 :	Thermogrammes DTG du PC, du PET et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	105
Figure III.27 :	Micrographies AFM des mélanges PC/PET (70/30) et (30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	108
Figure III.28 :	Micrographies AFM des mélanges 70PC/30PET préparés avec : (a) : 0 %, (b) : 0,10 %, (c) : 0,15 % et (d) : 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	110
Figure IV.1 :	Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN.....	115
Figure IV.2 :	Diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	117
Figure IV.2 :	Diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET/MMT : (a) : 3% MMT, (b) : 5 % MMT et (c) : 7 % MMT et préparés en présence de 0,1 et 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, (d) : 0,15 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$ et 3, 5 et 7 % MMT	118
Figure IV.4 :	Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	120
Figure IV.5 :	Variations des T_g s des phases PET et PC en fonction du taux MMT	121
Figure IV.6 :	Variations de la température de fusion des composites 70PC/30PET/MMT en fonction du taux de MMT.....	122
Figure IV.7 :	Variations du taux de cristallinité de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT en fonction du taux de MMT.....	123
Figure IV.8 :	Variations de l'épaisseur des cristaux de PET dans les composites 70PC/30 PET non catalysés en fonction du taux de MMT.....	124
Figure IV.9 :	Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	125
Figure IV.10 :	Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/3% MMT préparés en présence de : 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	126
Figure IV.11 :	Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/7% MMT préparés en présence de 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	127

Figure IV.12 :	Variations de la T_g de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT en fonction de 0, 3, 5 et 7 de MMT et 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	128
Figure IV.13 :	Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/3% MMT préparés avec 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	130
Figure IV.14 :	Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/7% MMT préparés avec 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	130
Figure IV.15 :	Thermogrammes TG des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET non catalysés préparés avec et sans MMT.....	132
Figure IV.16 :	Thermogrammes DTG des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET non catalysés préparés avec et sans MMT....	132
Figure IV.17 :	Thermogrammes TG du composite 70PC/30PET/MMT avec et sans de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	134
Figure IV.18 :	Thermogrammes DTG du composite 70PC/30PET/MMT avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	134
Figure IV.19 :	Micrographies AFM des composites 70PC/30PET préparés en présence de : (a) :3%, (b) : 5% et (c) : 7% de MMT.....	137
Figure IV.20 :	Micrographies AFM des composites 70PC/30PET/ 3% MMT préparés en présence de (a), 0,1 % (b), 0,15% et (c) 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	139

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Propriétés des mélanges PC/PET préparés avec et sans catalyseur..	34
Tableau II.1 :	Principales propriétés du Makrolon 2807.....	61
Tableau II.2 :	Principales propriétés du TexPet 874-C80.....	62
Tableau II.3 :	Caractéristiques de la montmorillonite Nanomer I.34TCN.....	63
Tableau II.4 :	Principales caractéristiques du CH ₂ Cl ₂	65
Tableau II.5 :	Formulations des mélanges et composites étudiées.....	66
Tableau III.1 :	Evolution des bandes caractéristiques lors des réactions de transestérification entre le PC et le PET.....	77
Tableau III.2 :	Caractéristiques thermiques du PC et du PET et des mélanges PC/PET mélangés sans Sm(acac) ₃ évaluées à partir des cycles de chauffage et de refroidissement	89
Tableau III.3 :	Variations des caractéristiques thermiques des mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac) ₃ évaluées à partir des cycles de chauffage et de refroidissement.....	95
Tableau III.4 :	Paramètres de décomposition du PC, PET et des mélanges PC/PET (70/30, 50/50 et 30/70) préparés sans Sm(acac) ₃	103
Tableau III.5 :	Paramètres de décomposition du PC, du PET et du mélange 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1% de Sm(acac) ₃	106
Tableau IV.1 :	Taille des cristaux L ₀₀₁ de la phase PET dans les composites 70 PC/30 PET/MMT préparés avec et sans Sm(acac) ₃	119
Tableau IV.2 :	Caractéristiques thermiques des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans Sm(acac) ₃ , déterminées par DSC.....	125
Tableau IV.3 :	Paramètres de décomposition du PC, du PET et des composites 70PC/30PET/MMT préparés en présence de 5% MMT sans et avec 0,1% Sm(acac) ₃	135

Table des matières

Remerciements	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux	vi
Table des matières	vii
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Mélanges de polymères de polycondensation : compatibilisation par les réactions d'inter-échange et nanocomposites	6
I. Réactions de transestérification dans les systèmes de polycondensats	6
I.1 Thermodynamique des mélanges de polymères	6
I.2 Stratégie de compatibilisation des mélanges de polymères	7
I.3 Introduction aux Réactions d'échange dans les systèmes de polycondensats	8
I.4 Mécanisme des réactions d'inter-échange dans les mélanges de polycondensats.....	10
I.5 Types de réactions d'inter-échange.....	11
I.5.1 Echanges dans un mélange polyamide-polyamide.....	12
I.5.2 Echanges dans un mélange polyester-polyamide	13
I.5.3 Echanges dans un mélange polyester-polyester	14
I.6 Mélanges de polyesters thermoplastiques	14
I.6.1 Mélanges polyesters/polycarbonate.....	15
I.6.2 Controverse sur la miscibilité des mélanges polyesters/PC	15
I.7 Transestérification dans les mélanges PC/PAT	17
I.7.2 Mélanges PC/poly (triméthylène téréphtalate) (PTT)	19
I.8 Mélanges PC/Poly (acide lactique) (PLA).....	21
I.9 Mélanges PC/ Poly(éthylène téréphtalate) (PET)	21
I.9.1 Réactions d'inter-échange dans les mélanges PC/PET	22
I.9.2 Produits des réactions d'inter-échange entre le PC et le PET	25
I.9.3 Catalyseurs de transestérification dans le mélange PC/PET	26
I.10.1 Propriétés thermiques	31
I.10.2 Cristallisation des mélanges PC/PET	33
I.10.3 Propriétés mécaniques	34
I.10.4 Morphologie des mélanges PC/PET.....	35

II. Systèmes ternaires polymère/polymère/argile	37
II.1 Intérêts de l'ajout des argiles aux mélanges de polymères	37
II.2 Localisation de charges lamellaires dans les mélanges de polymères	40
II.3 Nanocomposites PC/PET/charge minérale	43
Chapitre II: Matériaux utilisés et techniques expérimentales.....	60
I. Matériaux utilisés	60
I.1 Présentation des polymères parents	60
I.2 Montmorillonite organophile	62
I.3 Catalyseur de transestérification	64
I.4 Dichlorométhane	64
II. Mise en œuvre des mélanges	65
II.1 Etuvage des composants du mélange.....	65
II.2 Élaboration des mélanges PC/PET	65
II.3 Elaboration des films	66
III. Techniques de caractérisation des mélanges et composites	66
III.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	66
III.2 Essai de solubilité	67
III.3 Diffraction des rayons X (DRX)	67
III.4 Analyse calorimétrique différentielle	68
III.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
III.6 Microscopie à Force Atomique (AFM)	70
Chapitre III: Propriétés des mélanges PC / PET avant et après l'ajout du Sm(acac) ₃	74
I.1 Variations de la solubilité des mélanges	74
I.1.1 Etude de la solubilité des mélanges sans Sm(acac) ₃	74
I.1.2 Etude de la solubilité des mélanges catalysés par le Sm(acac) ₃	75
I.2 Etude structurale par analyse IRTF	77
I.2.1 Etude structurale par analyse IRTF des mélanges sans Sm(acac) ₃	78
I.2.2 Etude structurale des mélanges catalysés par le Sm(acac) ₃ par analyse IRTF.....	79
I.2.3 Caractérisation des fractions solubles et insolubles par analyse IRTF	80
- Mélanges préparés sans Sm (acac) ₃	80
- Mélanges catalysés par le Sm(acac) ₃	81
I.3 Comportement thermique des mélanges PC/PET sans Sm(acac) ₃	82
I.3.1 Transition vitreuse dans les mélanges sans catalyseur	83
I.3.2 Processus de cristallisation/fusion de la phase PET dans les mélanges non catalysés	86
I.4 Comportement thermique des mélanges 70PC/30PET catalysés.....	89

I.4.1 Transition vitreuse dans les mélanges préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	89
I.4.2 Comportements de cristallisation/fusion du PET dans les mélanges catalysés	91
I.5 Détermination de l'épaisseur des cristaux de PET	95
I.5.1 Epaisseur des cristaux de PET dans les mélanges non catalysés	96
I.5.2 Effet du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur l'épaisseur des cristaux dans les mélanges catalysés.....	96
I.6 Fractions massiques du PC et du PET dans les phases riches en PC et en PET	97
I.6.1 Fractions massiques du PC et du PET dans les mélanges sans catalyseur.....	98
I.6.2 Fractions massiques du PC et du PET dans les mélanges catalysés	99
I.7 Stabilité thermique des mélanges PC/PET.....	100
I.7.1 Stabilité thermique des mélanges sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	100
I.7.2 Effet du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la stabilité thermique des mélanges.....	103
I.8 Caractérisation morphologique des mélanges avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	106
I.8.1 Effet de la composition sur la morphologie des mélanges sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	106
I.8.2 Effet de la concentration du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la morphologie du mélange 70PC/30PET	108
Chapitre IV: Propriétés des composites PC/PET/MMT avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	115
I. Analyse morphologique des composites 70PC/30PET/MMT par DRX.....	115
I.1 Caractérisation de la montmorillonite	115
I.2 Effet du taux de MMT sur la cristallisation du PET dans les composites 70PC/30PET/MMT	116
I.3 Effet de la teneur en $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la cristallisation du PET dans les composites 70PC/30PET/MMT	117
II. Comportement thermique des composites 70PC/30PET/MMT	119
II.1 Comportement thermique des composites 70PC/30PET/MMT non catalysés.....	119
II.1.1 Transitions vitreuses dans les composites 70PC/30PET/MMT.....	120
II.1.2 Cristallisation/fusion de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT	121
II.2. Comportement thermique des composites 70PC/30PET/MMT catalysés.....	126
II.2.1 Transitions vitreuses dans les composites préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$	127
II.2.3 Cristallisation/fusion de la phase PET dans les composites catalysés.....	129
III. Stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT	131
III.1 Stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	131
III. 2 Effet du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT	133
IV. Caractérisation morphologique des composites avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$	135
IV.1 Morphologie des composites 70PC/30PET/MMT	135
IV. 2 Effet de la concentration de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la morphologie des composites 70PC/30PET/MMT	138

Conclusion générale	142
Perspectives	145
Annexes	146

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la technologie des mélanges constitue l'un des secteurs les plus dynamiques et les plus actifs de développement de la recherche dans le domaine des matériaux. Les mélanges de polymères offrent une option clé pour résoudre les nouvelles exigences d'application [1-3]. Cette classe de matériaux offre l'avantage non seulement de réduire leur coûts et faciliter leur mise en œuvre, mais aussi de produire de nouveaux matériaux possédant des propriétés améliorées par rapport à celles de chaque polymère seul, et mieux que le développement de nouveaux monomères/polymères pour obtenir des propriétés similaires. L'élaboration de mélanges permet d'aboutir à une synergie de propriétés, résultant en des performances qui ne sont pas facilement obtenues avec de nouvelles structures polymères [2, 4]. En conséquence, les types de mélanges de polymères sont très variés et comprennent de larges possibilités de combinaisons d'intérêts académique et industriel.

Or, la réalisation de mélanges de polymères à caractère synergétique demeure un processus complexe et exige la connaissance des propriétés de chacun des composants, en particulier les caractéristiques structurales qui sont à l'origine de leur immiscibilité et de la difficulté d'obtenir les propriétés désirées. Dans une telle situation, le recours à l'une des stratégies de compatibilisation s'impose [3-5].

Le polycarbonate (PC) et le poly (éthylène téréphtalate) (PET) sont des polymères techniques en raison de leurs hautes performances. Cependant, leur importance commerciale a rapporté leurs applications dans le domaine des polymères de commodité. La recherche sur le mélange PC/PET s'est largement développée au cours des vingt dernières années, en raison des énormes tonnages de déchets de PET, issus des industries de l'emballage et nécessitant d'être renforcés lors de leur recyclage mécanique. Aussi, le mélange PC/PET offre une combinaison des meilleures propriétés des deux polymères, notamment les excellentes résistances aux chocs et aux solvants du PC et du PET, respectivement [6].

La réalisation des mélanges PC/PET fait toujours appel à une des méthodes de compatibilisation réactive ou non réactive en vue d'améliorer les propriétés du système. Dans ce contexte, la promotion de réactions d'inter-échange à l'interface des deux polymères en vue de la synthèse in-situ de copolymères servant à la compatibilisation s'est avérée être la procédure la plus adéquate [7]. L'évolution de l'ensemble des propriétés est significative et

étroitement dépendante de la composition du système et du taux de réactions d'échange qui conditionnent le taux et la structure du copolymère généré à l'interface. Ceci est fonction de la teneur et du type de catalyseur d'inter-échange utilisé et qui permet de produire le taux de copolymère nécessaire à l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases du mélange pendant le taux de malaxage relativement court. Plusieurs composés ont prouvé leur efficacité comme catalyseurs des réactions d'échange ester-ester, notamment le tétrabutylorthotitanate (TBOT) dont l'emploi a permis d'induire des variations notables sur les propriétés thermiques et morphologiques du mélange avec le prolongement du temps de malaxage et l'augmentation de la teneur en catalyseur [8-10].

Or, du fait que parallèlement aux réactions de synthèse du copolymère, des réactions secondaires susceptibles de fragiliser le mélange se produisent en présence de TBOT, plusieurs travaux de recherches se sont penchées sur la substitution de ce catalyseur par d'autres composés pouvant à la fois favoriser les réactions d'inter-échange et permettre le contrôle de la structure finale du système en produisant le minimum de produits indésirables [11, 12]. Dans ce contexte, les catalyseurs à base de lanthanides tels que le samarium et l'erbium ont montré qu'il était possible d'aboutir à des taux de copolymères acceptables tout en produisant le moins possible de produits secondaires.

Récemment, une nouvelle approche concernant les études sur les nanocomposites consiste en l'élaboration de systèmes à base de matrice formée de mélanges de deux ou plusieurs matériaux polymères. Ces travaux ont montré que l'incorporation de particules inorganiques peut être utilisée comme méthode pour stabiliser la morphologie du mélange en raison de l'effet compatibilisant produit par l'adsorption des nanocharges par les deux polymères [13-15]. Par conséquent, l'ajout de nanocharges peut être considéré comme étant une nouvelle stratégie de compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse consiste en l'étude des propriétés du mélange PC/PET en présence d'un catalyseur de transestérification, le samarium acétylacétonate hydraté ($\text{Sm}(\text{Acac})_3$), d'une montmorillonite organophile et enfin des deux composés à la fois. Notre motivation réside dans la mise en évidence de la contribution des effets produits par le catalyseur et la nanocharge incorporés seuls puis simultanément dans la compatibilisation du système. L'utilisation de ce catalyseur est inspirée par les recherches d'Ignatov et al. [11, 12] qui ont constaté que le $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ présente une activité catalytique intermédiaire, mais suffisante pour compatibiliser le mélange et réduire significativement le taux de réactions secondaires qui contribuent à la dégradation du système. Par ailleurs, le choix

de l'argile Nanomer I.34TCN est particulièrement dicté par la structure de l'agent surfactant inséré dans l'espace interfoliaire du minéral et dont les groupements fonctionnels sont susceptibles d'interagir avec ceux des deux polymères formant le mélange. Afin de mettre en évidence les variations engendrées par les deux processus de compatibilisation, différentes méthodes expérimentales de caractérisation ont été utilisées notamment, l'essai de solubilité et les analyses par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X (DRX), calorimétrie différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TG). La morphologie des mélanges a également été observée par la microscopie à force atomique (AFM).

Le manuscrit est structuré en quatre grands chapitres, pouvant être décrits comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie sur mélanges de polymères, les différentes stratégies de leur compatibilisation et les différents mécanismes et types de réactions d'inter-échange dans les mélanges de polycondensats. Un intérêt particulier a été accordé au système PET/PC pour lequel les réactions d'inter-échange ont été plus profondément détaillées. Le premier chapitre a également comporté des notions sur les nanocomposites, mettant en évidence l'intérêt de l'ajout des argiles particulièrement dans les systèmes ternaires à matrice polymère/polymère.

Dans *le deuxième chapitre* nous avons présenté, en premier lieu, les différents matériaux utilisés dans cette étude ainsi que les méthodes d'élaboration des mélanges, puis décrit les techniques expérimentales de caractérisation.

Le troisième chapitre expose puis discute les résultats relatifs à l'étude des propriétés des mélanges PC/PET avant et après l'ajout du $\text{Sm}(\text{acac})_3$, dans le but de rendre compte de son effet sur l'état de phase du système.

Par la suite, le *quatrième chapitre*, consacré à la présentation des propriétés des composites PC/PET/MMT préparés avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, met l'accent sur l'effet des nanoparticules d'argile d'une part sur la qualité de la dispersion, et d'autre part sur l'intensité des échanges dans le système ternaire relativement au mélange catalysé.

Enfin, le manuscrit est terminé par une **conclusion générale** suivie des principales **perspectives** inspirées de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. M. Robeson, « **Polymer Blends: a Comprehensive Review** », Hanser Publishers, Germany, (2007), P.1.
- [2] L. A. Utracki, « **Polymer Blends Handbook** », Kluwer Academic Publishers, London, (2002), P 13.
- [3] E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski, « **Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties** », Plenum Press, New York, (1979), P. 1-21.
- [4] P. Saini, « **Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites, Synthesis, Properties and Applications** », Scrivener Publishing, Wiley, Canada, (2015), P.8.
- [5] S. Chandran, A. R. Shanks, S. Thomas, « **Polymer Blends** », In: « **Nanostructured Polymer Blends** », Elsevier, USA, (2015). PP. 1-14.
- [6] C. Carrotet al, « **Immiscible Blends of PC and PET, Current Knowledge and New Results: Rheological Properties** », Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 292, N°. 6, (2007), PP. 693-706.
- [7] C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, « **Strategies for Compatibilization of Polymer Blends** », Progress in Polymer Science, Vol. 23, N°. 97, (1998), PP. 707-757.
- [8] M. Guessoum, N. Haddaoui, « **Influence of the Addition of Tetrabutyl Orthotitanate on the Rheological , Mechanical , Thermal , and Morphological Properties of Polycarbonate/Poly (ethylene terephthalate) Blend** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 55, N°. 9, (2006), PP. 715-732.
- [9] M. Guessoum, S. Nekkaa, N. Haddaoui, « **Effects of Blending Conditions and Transesterification Catalyst Concentration on the Structural, Thermal and Morphological Properties of Polycarbonate / Poly (ethylene terephthalate) Blends** », International Journal of Polymeric Materials, Vol. 57, (2008), PP.759-770.
- [10] M. Guessoum, F. Fenouillot - Rimlinger, N. Haddaoui, « **Effects of Reactive Extrusion and Interchange Catalyst on the Thermal Properties of Polycarbonate/Poly (ethylene terephthalate) System** », International Journal of Polymeric Materials, Vol. 57, (2008), PP. 657-674.
- [11] V. N. Ignatov et al, « **PET/PC Blends and Copolymers by One-Step Extrusion: 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends** », Polymer, Vol. 38, N°.1, (1997), PP. 195-200.

- [12] V. N. Ignatov et al, « **PET/PC Blends and Copolymers by One-Step Extrusion: 2. Influence of the Initial Polymer Composition and Type of Catalyst** », Polymer, Vol. 38, N° .1, (1997), PP. 201-205.
- [13] C. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler, « **The role of the MMT on the Morphology and Mechanical Properties of the PP/PET Blends** », Composites Science and Technology, Vol. 68, (2008), PP.2193-2200.
- [14] G. Filippone, N. T. Dintcheva, D. Acierno, F. P. L. Mantia, « **The role of Organoclay in Promoting Co-continuous Morphology in High-Density Poly(ethylene)/Poly (amide)6 Blends** », Polymer, Vol. 49, (2008), PP.1312-1322.
- [15] H. Zou et al, « **Clay Locked Phase Morphology in the PPS/PA66/Clay Blends During Compounding in an Internal Mixer** », Polymer, Vol. 47, (2006), PP. 6-11.

Chapitre I

Mélanges de polymères de polycondensation : compatibilisation par les réactions d'inter-échange et nanocomposites

I. Réactions de transestérification dans les systèmes de polycondensats

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile pour développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de modes de polymérisation [1, 2].

I.1 Thermodynamique des mélanges de polymères

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des mélanges de polymères aux propriétés intéressantes est la non-miscibilité des polymères de structures chimiques différentes faisant que la plupart des mélanges de polymères soient immiscibles.

En effet, la miscibilité d'un mélange est régie par la thermodynamique du système. Il faut pouvoir créer au sein du mélange des interactions qui permettent le mélange intime au niveau moléculaire des différents composants. Cette caractéristique peut être décrite par l'énergie libre ΔG_m du mélange qui s'exprime par la relation de Gibbs selon l'équation I.1 [3, 4] :

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

Avec ΔH_m et ΔS_m définissant, respectivement, l'enthalpie et l'entropie du mélange et T étant la température.

La condition nécessaire pour qu'un mélange soit miscible ou un système homogène est que ΔG_m soit négative. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dès que ΔG_m est positive [3, 4].

I.2 Stratégie de compatibilisation des mélanges de polymères

L'importance de l'interface dans des systèmes polymères multiphasiques est depuis longtemps reconnue. Les interactions physiques et chimiques aux limites entre deux phases contrôlent les performances globales des mélanges de polymères immiscibles. Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de ces systèmes doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases [5, 6].

Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité d'un mélange immiscible. La première se fait grâce à l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant). Ce compatibilisant doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Dans cette catégorie, on peut trouver, entre autres, les copolymères greffés ou à blocs ainsi qu'une grande variété de produits chimiques réactifs de faibles masses molaires. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère à bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange (figure I. 1) [5-7].

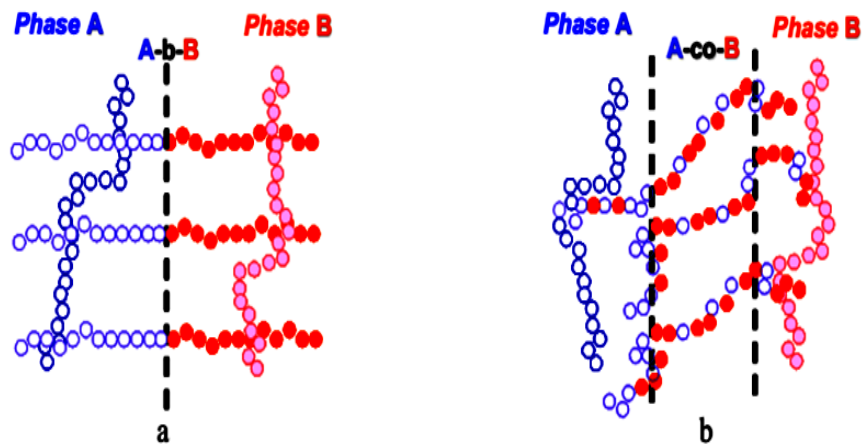


Figure I.1 : Positionnement d'un copolymère à l'interface du mélange en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc ; (b) copolymère statistique [8].

La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des copolymères à blocs ou greffés peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons covalentes ou ioniques [5, 6]. Différents procédés sont utilisés pour réaliser ce type de compatibilisation et parmi lesquels on cite : l'addition de polymères réactifs,

d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires, l'introduction d'interactions spécifiques, l'addition d'agents de réticulation et de vulcanisation, la compatibilisation mécano-chimique et l'incorporation d'un troisième polymère partiellement miscible avec les phases d'un mélange [4].

Il existe également la compatibilisation par réaction d'inter-échange, qui est utilisée pour les systèmes de polycondensats tels que les mélanges de polyesters, de polyamides et polyester/polyamide. Cette voie repose sur l'occurrence de réactions spécifiques entre les différents groupements fonctionnels constituant les polymères issus de la polycondensation tels que les groupements amine, amide, ester, carbonate, uréthane, ...etc [4, 7].

I.3 Introduction aux Réactions d'échange dans les systèmes de polycondensats

Les réactions d'échange entre les polymères ont été reconnues depuis l'innovation des mélanges de polymères. Ainsi, l'histoire a commencé en 1940 après les travaux de **Flory** [9], lorsqu'il a mélangé deux poly (déca-méthylène adipate) de différentes masses moléculaires, afin de prouver la relation entre la viscosité et le degré de polymérisation moyen. Or et d'une manière inattendue, il a trouvé après 30 minutes de traitement à 120°C une diminution de la viscosité du mélange qu'il a attribué à la modification de la distribution de la masse moléculaire du mélange par suite à des réactions d'échange entre les groupements hydroxyles terminaux et les groupements esters des chaînes de polymères, comme suit (schéma I. 1) :

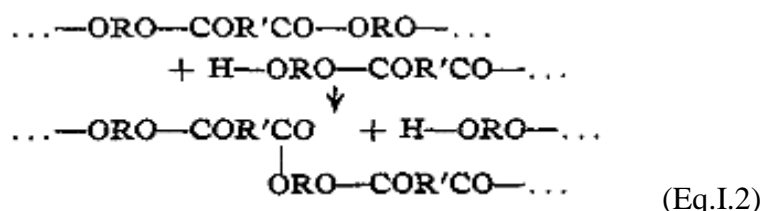


Schéma I.1 : Réaction d'inter-échange entre les groupements de deux polyesters [9].

-ORO- et -COR'CO- représentent, respectivement, le glycol et les résidus d'acide dibasique du polyester linéaire formé par polycondensation d'un glycol et d'un acide dibasique [9, 10].

Au début, les réactions d'inter-échange dans les polymères de polycondensation ont eu un intérêt très limité dans la littérature, mais cette situation s'est vue inversée et leur importance industrielle a grandi, depuis qu'elles ont été utilisées, la première fois, pour la synthèse des polyesters contenant un diol volatil [11]. Depuis, les réactions d'inter-échange ont fait l'objet de plusieurs recherches approfondies en raison de leur importance en tant que nouvelle voie

pour améliorer la compatibilité entre les polymères immiscibles, et la production de nouveaux matériaux de différentes compositions dont la synthèse est difficile et voire même impossible par les méthodes classiques de polymérisation [12-14]. Les réactions d'inter-échange sont typiques aux polymères de condensation (polyesters, polyamides, ...). Au cours des dernières années, des études impliquant ces réactions d'échange dans les systèmes comportant des groupes uréthanes, Si-O et/ou urée,... etc ont été entreprises [12].

D'une manière générale, les réactions d'inter-échange sont considérées comme des interactions réversibles ayant lieu entre les groupements fonctionnels appartenant aux molécules à différents degrés de polymérisation ou à différentes compositions chimiques et à des températures élevées (le plus fréquemment à l'état fondu et en présence de catalyseurs) [12].

Ainsi, lorsque deux ou plusieurs polycondensats sont mélangés à l'état fondu, plusieurs réactions peuvent se produire en fonction, essentiellement, du type de polymères, de la nature et de la concentration des groupements réactifs (soit dans la chaîne principale, soit comme groupes terminaux), de la température de mélange, de l'humidité, du temps de séjour à l'état fondu et de la présence et la concentration d'un catalyseur d'inter-échange [4].

La figure I.2 résume les réactions qui se produisent pendant le mélange de deux polycondensats (polyester/polyester, polyester/polyamide, polyamide/polyamide) en fonction de la température. Généralement, la plupart des polyesters commerciaux sont transformés à l'état fondu dans un intervalle de températures variant entre 200 et 300°C. Les réactions d'inter-échange peuvent être activées soit par les groupements terminaux portés par les deux polymères (A et B), soit par la présence de catalyseurs appropriés. Au-dessus de 300°C, la formation du copolymère est activée thermiquement, et simultanément, des processus de décomposition thermique se produisent souvent. Alors que les températures < 200°C sont généralement inférieures au point de fusion de la plupart des polyesters. Ces derniers sont à l'état solide [15].

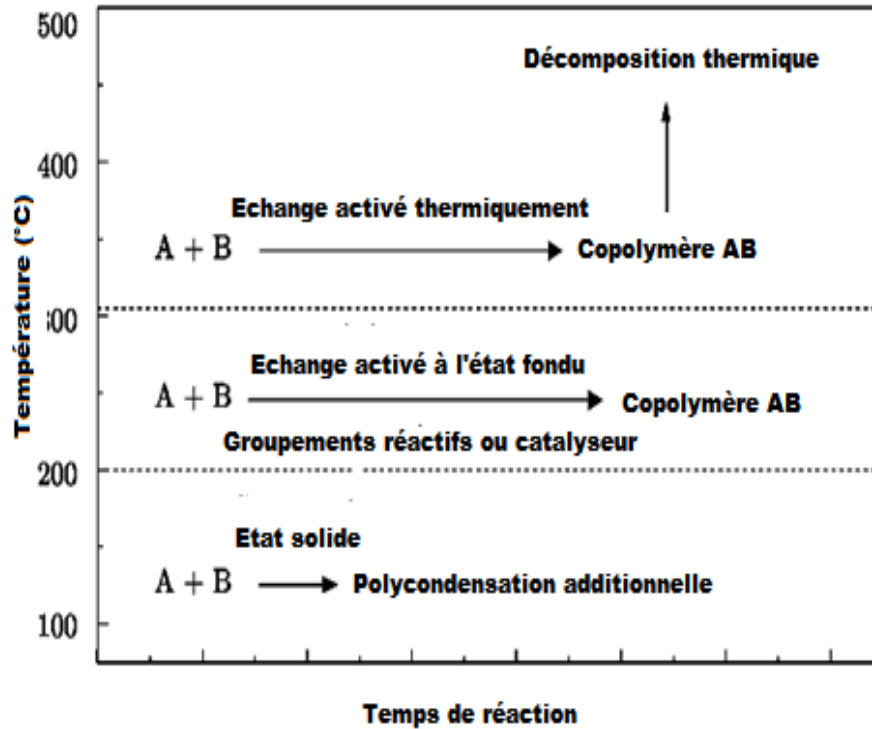


Figure I. 2 : Représentation schématique des réactions d'inter-échange dans les mélanges de polycondensats [15].

I.4 Mécanisme des réactions d'inter-échange dans les mélanges de polycondensats

Le mécanisme des réactions d'échange et la structure des produits obtenus sont généralement fonction de la position des groupements réactifs dans la chaîne macromoléculaire ; selon que les groupes fonctionnels se trouvent à l'intérieur des chaînes des polymères ou en extrémités de ces dernières, les échanges peuvent procéder via deux voies chimiques différentes qui sont soit le processus intermoléculaire ou intramoléculaire, tel qu'il est résumé dans le schéma I.2 donné ci-dessous [15, 16].

- **Processus d'échange intramoléculaire (interne-interne)**

Les réactions interne-interne (inner - inner) se produisent par un échange direct entre les groupements fonctionnels internes de la même chaîne de l'homopolymère, selon le processus intramoléculaire décrit par l'alternative A. Elles donnent naissance à un homopolymère cyclique de bas poids moléculaire et une courte chaîne linéaire d'homopolymère. Or, le processus intermoléculaire produit deux chaînes linéaires de copolymères selon l'alternative B.

- **Le processus intramoléculaire (externe-interne)**

Les réactions externe-interne (outer-inner) se produisent par un échange indirect selon les alternatives C et D, par l'attaque des groupements terminaux réactifs se trouvant en bouts de chaînes par les groupements fonctionnels internes situés le long de la chaîne macromoléculaire du deuxième polymère. Lorsque l'échange se fait par le processus intramoléculaire externe-interne décrit par l'alternative C, un homopolymère cyclique ainsi qu'une courte chaîne homopolymère sont produits. Le processus d'échange s'effectuant selon le schéma D, ne produit pas deux chaînes de copolymères comme c'est le cas pour le mécanisme B, car seules les chaînes de polymères portant en 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 [15].

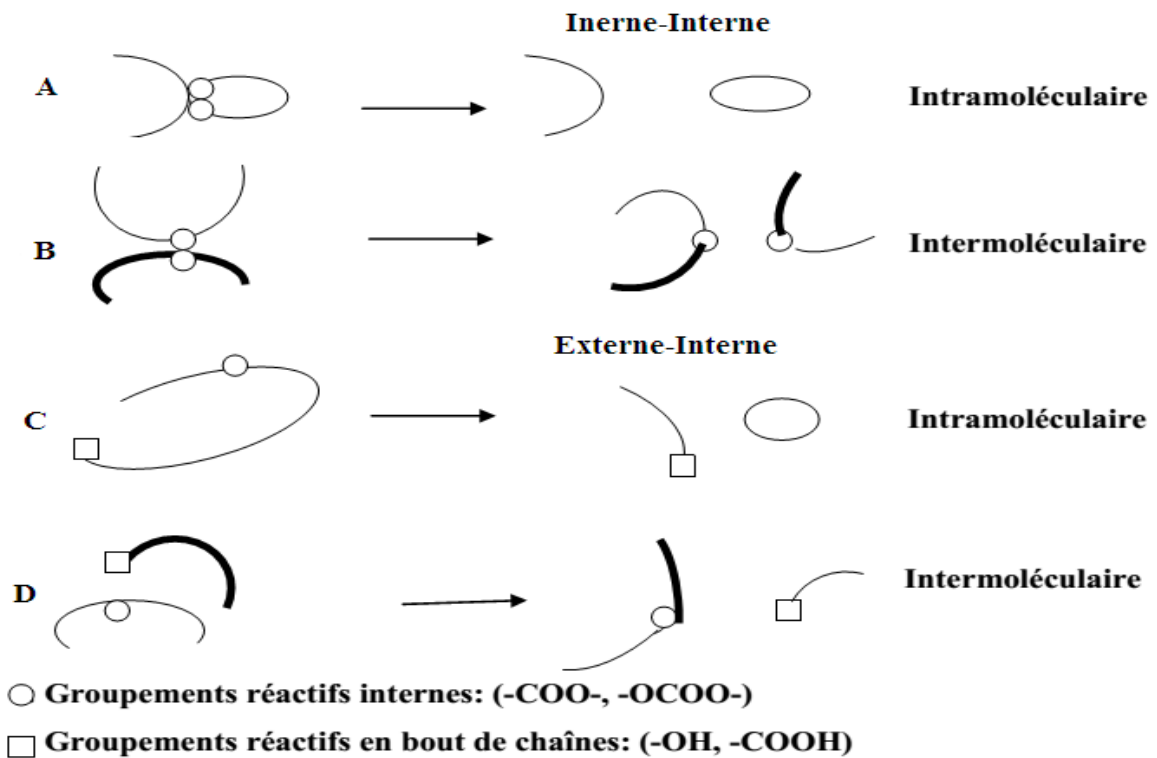


Schéma I.2 : Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange [15].

I.5 Types de réactions d'inter-échange

La compatibilisation par les réactions d'inter-échange est généralement envisagée dans le cas des mélanges de polymères issus de la polycondensation, notamment ceux à bases de polyesters tels que le poly (éthylène téréphtalate) (PET), le poly (butylène téréphtalate) (PBT),

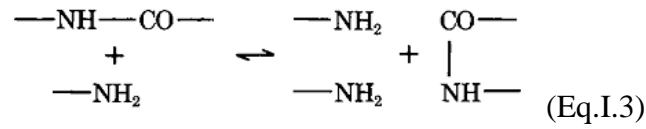
les polycarbonates (PC), les polyarylates (PAr), ainsi que les polyamides. D'une façon plus exhaustive, ce type de compatibilisation concerne tout mélange de polymères portant, dans leurs chaînes macromoléculaires, des groupes fonctionnels (ester, carbonate, amide, etc.) susceptibles d'interagir entre eux. En effet, les mélanges de deux polyesters, deux polyamides ou d'un polyester et d'un polyamide s'orientent souvent vers la compatibilisation réactive grâce à leurs groupements fonctionnels susceptibles d'entreprendre, respectivement, des réactions spécifiques de transfert ester-ester (transestérification), amide-amide (transamidation) ou ester-amide [13, 15, 17]. Ces réactions d'échange peuvent être favorisées par la présence de catalyseurs résiduels utilisés dans la polymérisation ou peuvent être provoquées par des groupes terminaux réactifs (OH, COOH et NH₂), initialement présents dans les polymères, ou générés in-situ par décompositions thermiques et /ou par réactions de dégradation hydrolytique [16]. Les réactions d'inter-échange dépendent généralement du type de polymères, de la nature et la concentration des groupements réactifs (situés dans la chaîne principale ou en extrémités de celle-ci), la température de malaxage, le temps de séjour à l'état fondu et la présence et la concentration d'un catalyseur d'échange [4].

Lors du mélange à l'état fondu de deux polycondensats (deux polyesters, un polyester et un polyamide ou deux polyamides), un certain nombre de réactions sont susceptibles de se produire entre leurs groupements réactifs, notamment les réactions d'acidolyse, d'alcoolyse, de transestérification, de transamidation, d'aminolyse ou encore par de transfert ester-amide, aboutissant à des structures copolymères pouvant être aléatoires, à blocs ou greffées [18]. Ces réactions peuvent être détaillées comme suit :

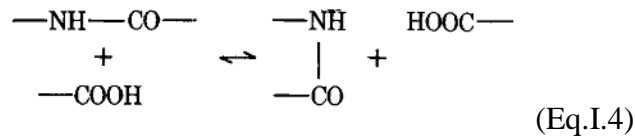
I.5.1 Echanges dans un mélange polyamide-polyamide

Dans les systèmes de polyamides, les réactions d'échange, souvent dites transamidation, sont généralement référées aux réactions entre deux amides pour former une nouvelle structure amide. Il a été reporté que les polyamides ayant des groupements amine et carboxyle peuvent subir des réactions d'échange mais avec un taux plus faible [19]. Aussi, il a été rapporté que lorsque deux ou plusieurs polyamides étaient chauffés simultanément, le point de fusion ainsi que d'autres propriétés du mélange étaient très proches de celles du copolymère correspondant [20]. Selon Kotliar [19], trois réactions sont possibles entre les chaînes de deux polyamides, notamment :

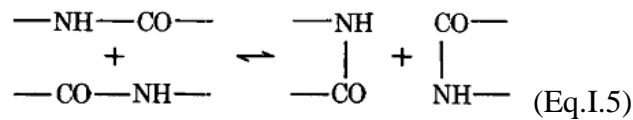
- Réaction d'aminolyse :



- Réaction d'acidolyse :



- Réaction d'amidolyse :



Dans ce contexte, plusieurs exemples de mélanges de polyamides ont été cités dans la littérature, à savoir : la sébacamide/ N, N-diacétyl-hexaméthylène diamine [20], nylon 6,10, nylon 6,6 [21], acide amide (transamide)/c-caprolactame (cis-amide) [22], N-éthyle-caproamide /N-hexyle acétamide [23].

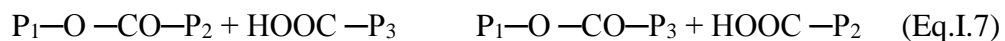
I.5.2 Echanges dans un mélange polyester-polyamide

Les réactions d'échange possibles dans les systèmes polyester-polyamide sont l'acidolyse, l'aminolyse et l'amidolyse. Ces réactions sont schématisées comme suit [19] :

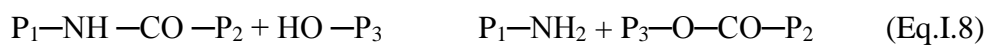
- Réaction d'aminolyse :



- Réaction d'acidolyse :



- Réaction d'alcoololyse :

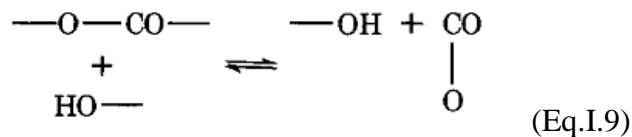


La littérature a reporté différentes études sur les mélanges polyamide/polyester, dont les systèmes : PET/nylon 6 [16, 24-26], PBT/nylon 6 [27, 28], PET/nylon 6,6 [29- 31], et PC/nylon 6 [32].

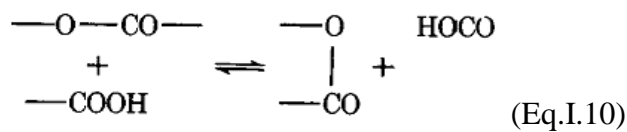
I.5.3 Echanges dans un mélange polyester-polyester

Dans les systèmes de polyesters, trois types de réactions d'échange sont possibles lorsque les chaînes sont terminées par des groupes hydroxyles ou carboxyles, notamment [19] :

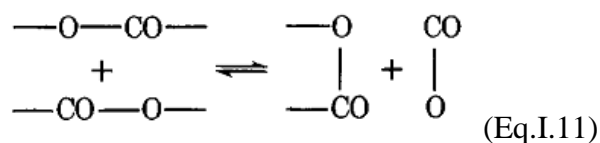
- Réaction d'alcoolyse :



- Réaction d'acidolyse :



- Réaction de transestérification :



I.6 Mélanges de polyesters thermoplastiques

Les mélanges thermoplastiques techniques de polyesters sont basés essentiellement sur quatre principaux polymères, à savoir : le PET, le PBT, le poly (éthylène 2,6-naphtalate) (PEN) et le poly (triméthylène téréphtalate) (PTT). Le PET est le polyester le plus utilisé dans diverses applications, telles que les fibres textiles, les films d'emballage et les bouteilles. Le PBT est un polyester très utilisé pour la fabrication de fibres. Le PEN et le PTT sont deux polymères relativement nouveaux dans la famille des polyesters thermoplastiques, et sont utilisés pour la fabrication de films et de fibres, respectivement [33].

La principale raison de mélanger des polyesters thermoplastiques avec d'autres polymères ou même avec d'autres polyesters thermoplastiques est d'élaborer de nouveaux matériaux polymères de hautes performances et de coût réduit et ce pour répondre aux besoins industriels. Une autre raison pour le développement de mélanges thermoplastiques de polyesters techniques est de faciliter le recyclage de polyesters, tels que le PET [33].

Les différents polymères qui peuvent se mélanger avec des polyesters sont, d'une manière générale, les thermoplastiques techniques cristallins (par exemple, les polyamides), les thermoplastiques amorphes (par exemple, les polycarbonates (PC), les copolymères acrylonitrile butadiène styrène (ABS), les polyarylates (PAr) (polyesters aromatiques formés d'un acide téréphtalique/ acide isophtalique et un bisphénol A), les polyétherimides (PEI)), les polyoléfines, les élastomères et les polymères cristallins liquides. Aussi, des mélanges de polyesters sont déjà commercialisés et entre autres, on peut citer les mélanges PET/PBT, PC/PET, PBT/PC, polyester/PAr, PET ou PBT/élastomère [33].

I.6.1 Mélanges polyesters/polycarbonate

Les mélanges de polymères de polycondensation forment une classe de matériaux très intéressante en raison du grand nombre de sites réactifs dans leurs squelettes macromoléculaires susceptibles d'interagir entre eux. Parmi ces systèmes, ceux à base de poly(alkylènes téréphtalate) (PAT) et de PC ont un intérêt commercial et académique important du fait de la présence de groupements carbonate et ester pouvant subir différentes réactions d'échange et conduire à la formation de copolymères séquencés. La plupart des études sur ces mélanges ont porté sur la miscibilité, le comportement de phase et les réactions qui se produisent entre les composants à l'état fondu. Aussi, une classe très importante de mélanges commerciaux a été développée par le mélange de PC avec des PAT dont le PBT et le PET [34, 35]. Les propriétés de ces mélanges sont fortement liées à la miscibilité qui est à son tour très influencée par les réactions de transestérification entre les polymères mélangés [36].

I.6.2 Controverse sur la miscibilité des mélanges polyesters/PC

La miscibilité du PC avec les polyesters a fait l'objet d'une grande controverse dans la littérature : entre une miscibilité complète, une miscibilité partielle et une immiscibilité pour toutes les compositions étudiées [37-45]. Cette controverse a pu être engendrée par les réactions d'échange qui apparaissent dans certaines conditions lors du mélange à l'état fondu et dont le taux d'avancement est à l'origine des différents niveaux de miscibilité constatés. En effet, la transestérification dépend fortement des résidus catalytiques de polymérisation présents dans les polyesters, des impuretés et des conditions de mélangeage (température, temps). Ainsi, suivant la nature du polyester, la composition du mélange, et le procédé utilisé, il est possible d'aboutir à une compatibilité par formation de copolymères polyester-PC. Ainsi, d'une manière générale, les réactions de transestérification modifient les homopolymères initiaux dans un

premier temps et les transforment en copolymères à blocs puis aléatoires ce qui affecte l'état de phase du système [35, 37, 38].

L'état de phase des mélanges PC/polyester a fait l'objet de plusieurs études [46-49]. Dans ce contexte, il a été avancé que la miscibilité entre les polyesters et les chaînes de polycarbonate se produit généralement par des interactions physiques plutôt que par des réactions chimiques lors du mélange à l'état fondu [50]. Aussi, **Cruz** et al. [51] ont proposé que la miscibilité dans ces systèmes provienne de l'interaction du dipôle porté par le groupement carbonyle du polyester avec la structure du carbonate aromatique hautement polarisable.

L'étude de **Wahrmund** et al. [39] sur l'état de phase du mélange PC/PBT s'est basée sur les analyses calorimétriques différentielles (DSC) et dynamique mécanique (DMA) qui ont montré la présence de deux températures de transitions vitreuses (T_g) et par conséquent deux phases amorphes, signifiant la miscibilité partielle des deux polymères. Cependant, ces T_g s, dans certains cas, ne correspondent pas à celles des homopolymères et varient selon la composition du mélange, ce qui indique l'existence de deux types de polymères dans chacune des phases amorphes.

Nassar et al. [40] ont étudié, par DSC et par DMA, le comportement du système PC/PET préparé par malaxage à l'état fondu et ont conclu une seule T_g pour les compositions contenant plus de 70% de PET alors que pour celles en contenant moins, ils ont trouvé deux T_g s. Ils ont alors proposé que les phases amorphes du PC et du PET soient complètement miscibles pour les compositions riches en PET et exhibent une seule phase amorphe, alors que les mélanges riches en PC se séparent en deux phases amorphes indépendantes. Ces résultats ont été confirmés, par la suite, par **Murff** et al. [52] et **Hanrahan** et al. [53] qui n'ont trouvé qu'une seule T_g pour les compositions contenant de 60 à 70% en poids de PET, alors que deux valeurs de T_g ont été observées pour les autres taux. Or, des résultats contradictoires ont été obtenus par, **Chen** et **Bireley** [54] et **Suzuki** et al. [55] qui ont trouvé que les mélanges PC/PET sont immiscibles sur toute l'étendue des compositions et ce quel que soit la température et le procédé utilisé pour la préparation des mélanges (extrusion ou solvatation)

Mohn et al. [41] ont également observé une seule T_g lors du mélange à l'état fondu du PC avec le Kodol (polyester formé de 1,4-cyclohexane di-méthanol et l'acide téréphtalique), et avec le Kodar (copolyester formé en remplaçant une partie de l'acide téréphtalique par l'acide isophtalique).

De leur côté, **Cruz** et al. [44] ont montré que les mélanges du PC avec le poly (1,4-cyclohexane diméthylène succinate) (PCDS) sont complètement miscibles alors que ceux avec le poly (éthylène orthophtalate) (PEOP) ne sont miscibles qu'à mi- concentrations et sont immiscibles pour toutes les autres proportions. Ces mêmes auteurs [43] ont constaté que les mélanges du PC avec les polyesters aliphatiques à savoir le poly (éthylène succinate) (PES), le poly (éthylène adipate) (PEA), le poly (1, 4-butylène adipate) (PBA) exhibaient une seule T_g , détectée par DSC, et par conséquent formaient une seule phase amorphe avec le PC alors que, les mélanges PC/poly(hexaméthylène sébacate) (PHS) sont partiellement miscibles.

Cruz et al. [42] ont aussi observé une seule T_g , par DSC et par DMA, pour les mélanges PC/polycaprolactone (PCL) préparés par mélange à l'état fondu et par solvation. Ils ont constaté que cette température est fonction de la composition du mélange et est indépendante de la technique de mélange utilisée. Ce comportement a conduit à conclure que ces deux polymères forment des mélanges contenant une seule phase amorphe à base des deux composants, et que cette phase miscible résulte principalement d'une miscibilité physique due aux interactions et n'est pas causée par des réactions chimiques.

Les polyesters aliphatiques linéaires sont complètement miscibles avec le PC lorsque le nombre des unités méthylène dans la chaîne ester est inférieur à environ six. Cependant, les ramifications peuvent perturber cette interaction favorable. Les polyesters aromatiques basés sur le 1,4-cyclohexane di-méthanol ont été considérés miscibles avec le PC alors que ceux à base de l'éthylène et le butylène glycol sont partiellement miscibles avec ce polymère [44]. Par ailleurs, **Mondragon** [50] a étudié la miscibilité des mélanges PC/PAr préparés par extrusion et par solvation par DSC et par analyse thermo-optique (TOA). Il a noté que toutes les compositions présentaient une seule T_g , ce qui suggère l'existence d'une seule phase amorphe.

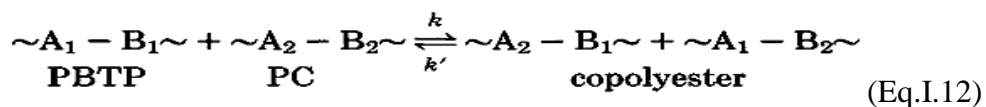
I.7 Transestérification dans les mélanges PC/PAT

La compréhension des réactions se produisant lors du mélange à l'état fondu des mélanges PC/PAT a constitué un axe de recherche exaltant et ce dans le but de développer une nouvelle voie pour l'élaboration de nouveaux matériaux polymères grâce au mélange réactif contrôlé. Généralement, les réactions d'échange dans les systèmes PC/PAT peuvent se produire selon un processus inter- ou intra- moléculaire par l'intermédiaire des groupements ester, carbonate, hydroxyle, carboxyle ou encore phénol. Ainsi, ces réactions d'échange se produisent communément entre les composants à proximité et au-dessus de leurs points de fusion [36].

I.7.1 Mélanges PC/ Poly (butylène téréphtalate) (PBT)

Les premiers brevets concernant les mélanges PC/PBT ont été publiés au début des années 1970 [57] alors que la première étude sur la miscibilité des deux polymères a été réalisée par Paul et al. [39] en 1978. Ils ont rapporté que les mélanges PC/PBT présentent deux T_g s différentes de celles des homopolymères ce qui les a conduit à conclure que le mélange PC/PBT présentaient des phases amorphes partiellement miscibles, et sans mentionner les réactions possibles lors du mélange de ce système.

Ensuite, une série d'études consacrée à ce système a été rapportée par Devaux et al. [58-62] qui ont conclu que le mécanisme le plus probable était une réaction d'échange réversible directe de type ester-ester ou une transestérification réactivée par des résidus de titane présents dans le PBT commercial. Ces études ont donné une image très cohérente de la structure des copolyesters PC-PBT : A_2-B_1 (bisphenol A-téréphtalate) et A_1-B_2 (butylène-carbonate) formés en quantités équimolaires après l'échange entre l'ester aliphatique (A_1B_1) et le carbonate aromatique (A_2B_2). Il a été alors conclu que dans ce cas, le mécanisme réactionnel le plus probable est celui du transfert ester-ester, comme il est résumé par l'équation ci- dessous [58-62] :



La formule générale du copolycondensat formé PC-PBT est reportée dans le schéma I.3.

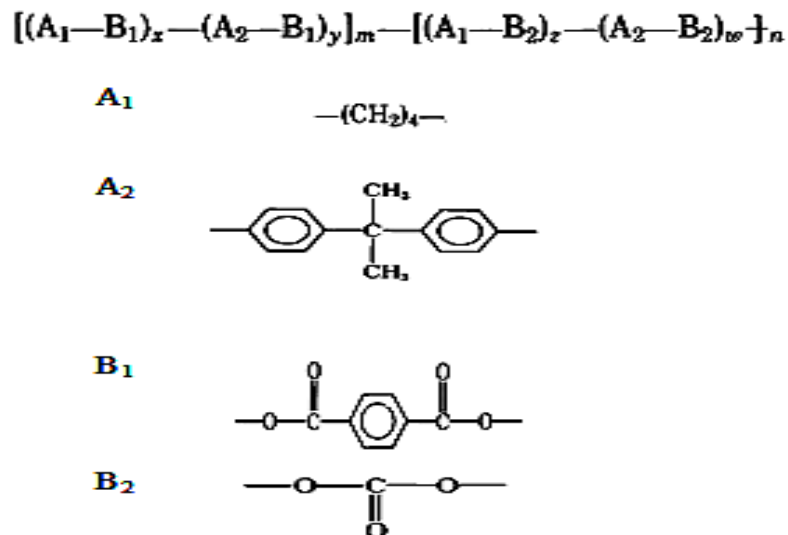
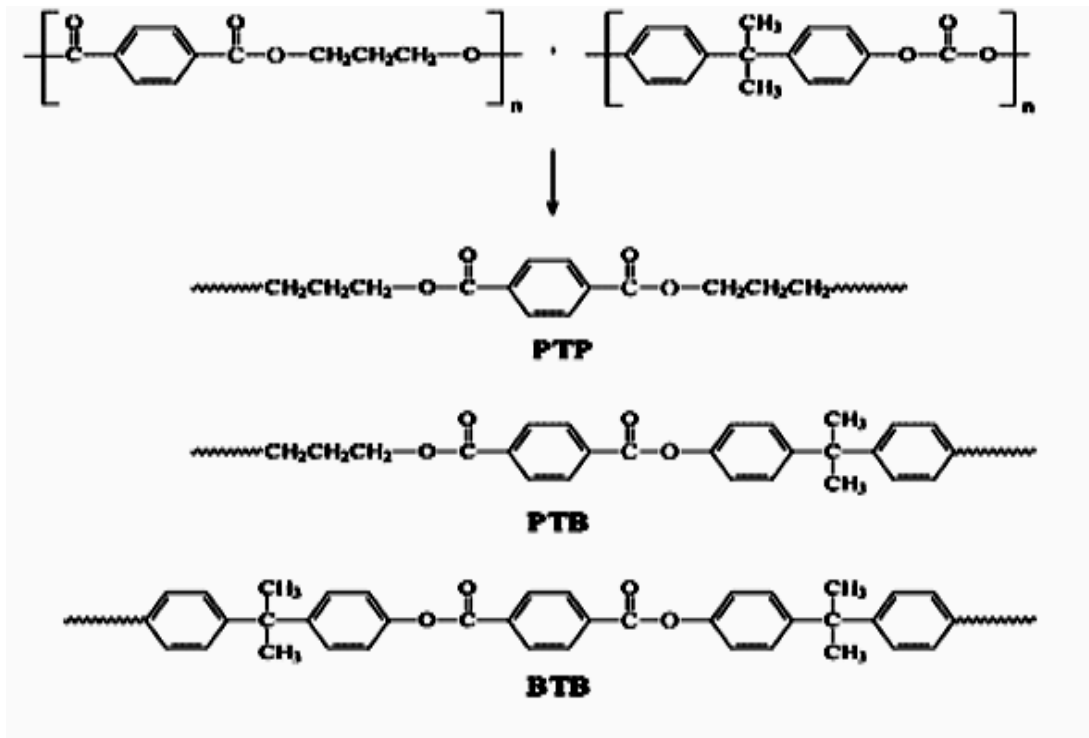


Schéma I.3 : Structures chimiques des unités formant le copolyester résultant des mélanges PC/PBT [58-62].

La composition, la microstructure et les propriétés mécaniques des mélanges PC/PBT ont été établies par **Birley et al. [63, 64]** Qui ont constaté qu'une réaction de transestérification a lieu entre le PBT et le PC ce qui a conduit à une miscibilité partielle et la mise en évidence de deux T_g s, attribuées aux phases amorphes séparées.

I.7.2 Mélanges PC/poly (triméthylène téréphtalate) (PTT)

Le poly (triméthylène téréphtalate) est une nouvelle génération de polyesters, préparée essentiellement par la polycondensation du 1,3-propanediol dérivé du maïs et de l'acide téréphtalique. Ce nouveau polymère présente des propriétés exceptionnelles telles que la bonne élasticité, résilience et résistance aux tâches, combinées à une faible perméabilité aux gaz. Les mélanges PC/PTT ont un intérêt commercial important en raison de la combinaison potentielle des propriétés, à savoir la résilience et les résistances thermique, chimique et à l'abrasion élevées [65]. Les mélanges PC/PTT sont immiscibles et leur miscibilité peut être obtenue par les réactions de transestérification se produisant lors d'un recuit [65-67]. Ceci a été prouvé par **Yavari et al. [68]** qui ont considéré que ce mélange partiellement miscible, devient totalement miscible après un recuit à 300°C pendant 10 minutes, dû aux réactions d'échange entre les deux polymères. Ce résultat a été confirmé par **Aravind et al. [69]**, qui ont aussi examiné l'effet du recuit sur la miscibilité et l'état de phase des mélanges PC/PTT. Ces auteurs ont montré que les mélanges non recuits ont une morphologie hétérogène impliquant l'immiscibilité du PTT et du PC. Après un recuit à 260°C, le déroulement des réactions d'inter-échange a abouti à un copolyester aléatoire agissant tel un agent compatibilisant entre les deux polymères. Aussi, le taux du copolyester formé augmente avec le temps de recuit et la teneur en PTT, rendant ainsi le système homogène avec une seule T_g . Le mécanisme de la réaction de transestérification entre le PC et le PTT montre que les groupes carbonyles du PTT sont échangés avec les groupes carbonate du PC lors du recuit à des températures élevées, ce qui conduit à l'éventuelle formation d'un nouveau copolymère contenant les fragments de chaînes du PC et du PTT, comme il est illustré dans le schéma I.4.



(Eq.I.13)

Schéma I.4 : Réactions de transestérification dans le système PC/PTT [69].

Les quatre composants contenus dans les copolyesters obtenus après réactions d'échange entre le PTT et le PC sont représentés par le schéma I.5 : les composants propylène (P) et téréphthalate (T) sont contenus dans la chaîne $(\text{PT})_n$ du PTT, et les composants bisphénol A (B) et carbonate (C) sont contenus dans la chaîne $(\text{BC})_m$ du PC [69].

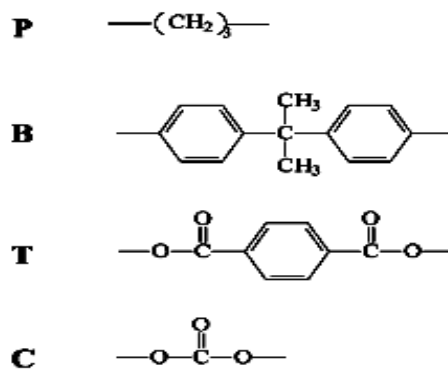
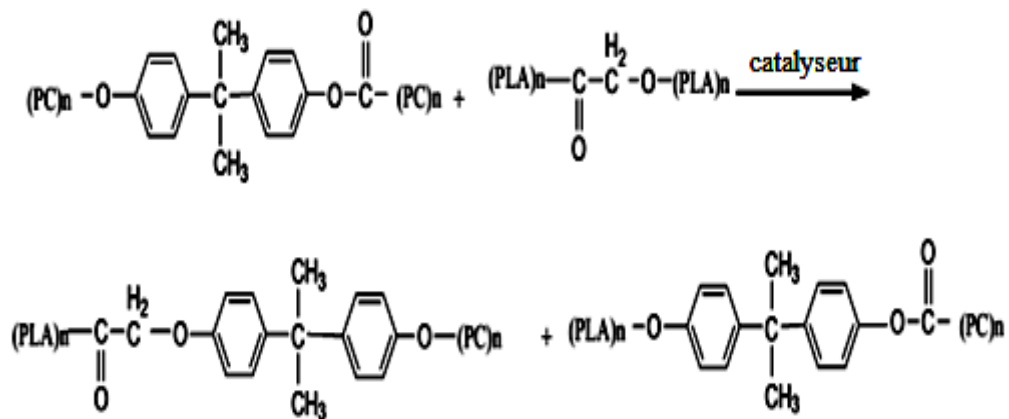


Schéma I.5 : Structures chimiques des unités formant le copolyester résultant des mélanges PC/PTT [69].

I.8 Mélanges PC/Poly (acide lactique) (PLA)

Récemment, les mélanges de poly (acide lactique) (PLA) biodégradable et de PC ont attiré l'attention de nombreux chercheurs [70], pour leur potentiel dans le domaine de la protection de l'environnement et leurs différentes applications industrielles telles que les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires et les pièces automobiles. La combinaison du PLA au PC permet la biodégradabilité du matériau, mais pour l'amélioration des propriétés, la compatibilisation du mélange s'impose. Dans ce contexte, il a été reporté que les propriétés du système PC/PLA sont souvent améliorées après l'ajout de compatibilisants ou le recours au mélange réactif en présence d'un catalyseur de transestérification [71, 72].

La réaction de transestérification entre le PLA et le PC est possible même sans catalyseur, mais pour augmenter son rendement en copolymères, différents catalyseurs ont été utilisés, notamment l'oxyde de monobutylétain (MBTO), l'oxyde de dibutylétain (DBTO) [73], l'oxyde de di-n-octylétain (DOTO), le dibutyltin dilaurate (DBTL) [71], le tétrabutyl orthotitanate $Ti(OBu)_4$ [72, 74], le borate de zinc, les pigments de titane, le tétrabutyl ammonium tétraphényl borate (TBATPB), le triacétine (TA) [75] et le samarium acétylacétonate ($Sm-Acac)_3$ [70]. Le schéma I.6 donne les produits de la réaction de transestérification entre le PC et le PLA en présence de catalyseur [71].



(Eq.I.14)

Schéma I.6 : Réaction de transestérification entre le PLA et le PC [71].

I.9 Mélanges PC/ Poly(éthylène téréphtalate) (PET)

Le PC et le PET sont des polymères techniques en raison de leurs hautes performances. Cependant, leur importance commerciale a rapporté leurs applications dans le domaine des

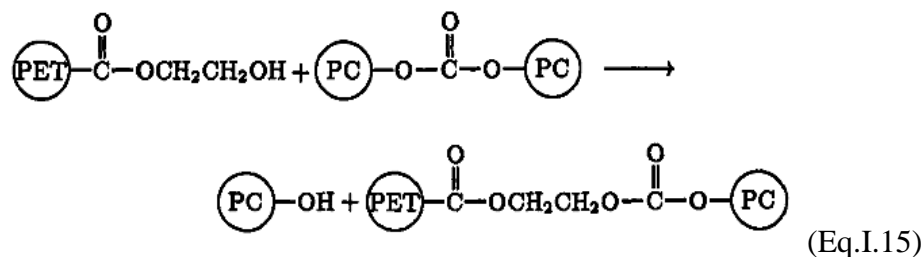
polymères de commodité. La recherche sur les mélanges PC/PET s'est largement développée au cours des vingt dernières années, en raison des énormes tonnages des déchets de PET, issus des industries de l'emballage et des bouteilles et nécessitant d'être renforcés lors de leur recyclage mécanique. Aussi, les mélanges PC/PET offrent une combinaison des meilleures propriétés des deux polymères, notamment les excellentes résistances aux chocs et aux solvants du PC et du PET, respectivement [37].

I.9.1 Réactions d'inter-échange dans les mélanges PC/PET

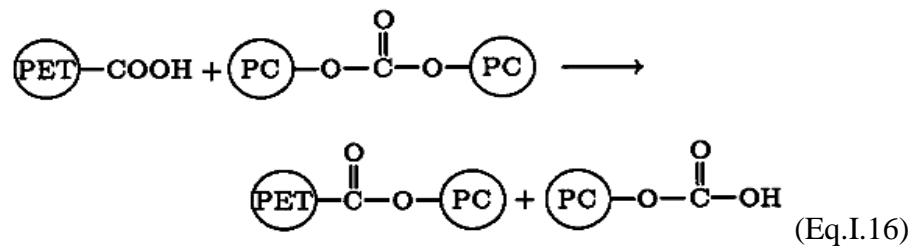
Devaux [76] est le premier à mettre en évidence une réaction compatibilisante par échange ester-ester entre le PC et le PET et apparaissant dans certaines conditions seulement. Aussi, **Godard et al. [77]** ont étudié les réactions d'échange dans les mélanges PC/PET à l'état fondu dans l'intervalle de températures entre 240 et 274°C. Ils ont constaté qu'une réaction de transestérification s'est produite plus lentement avec le PET que pour le PBT, mais donne également lieu à des copolycondensats à quatre composants en présence du $Ti(OBu)_4$ utilisé comme catalyseur. Ils ont étudié les réactions par analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C) et ont trouvé que la réaction d'échange ester-ester entre les groupes carbonate et téréphtalate s'avère être la première réaction à avoir lieu dans les mélanges PC/PET et que d'autres réactions secondaires sont aussi possibles.

En effet, plusieurs réactions d'échange peuvent avoir lieu entre le PC et le PET à l'état fondu, car le PC et le PET possèdent tous les deux des extrémités alcools et acides et des fonctions esters au sein de leurs chaînes macromoléculaires. En conséquence, **Pilati et al. [78]** ont proposé que les réactions capables de se produire peuvent être représentées comme suit :

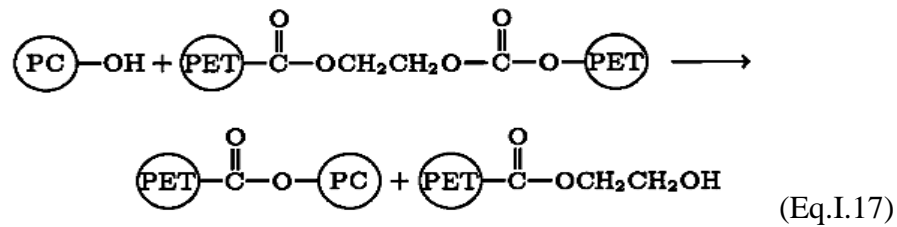
- Les réactions des groupements hydroxyles terminaux du PET avec les groupements carbonates du PC (alcoolyse) :



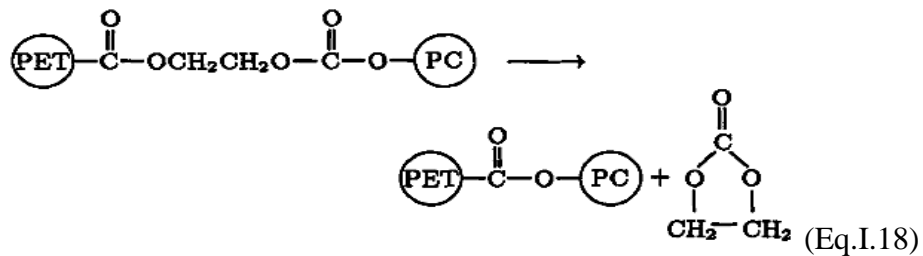
- Les réactions des groupements carboxyles terminaux du PET avec les groupements carbonates du PC (acidolyse) :



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



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



I.9.2 Produits des réactions d'inter-échange entre le PC et le PET

En présence de catalyseur, la réaction de transestérification entre le PC et le PET est prépondérante devant les réactions d'alkoolyse et d'acidolyse [77]. Généralement, elle transforme dans un premier temps, les homopolymères en copolymères à blocs puis en copolymères statistiques [79, 80]. **Montaudo** et al. [80] ont proposé le schéma général des échanges entre le PC et le PET et ont suggéré qu'ils forment des copolymères (C et D) tel qu'il est représenté par le schéma I.7 qui suit :

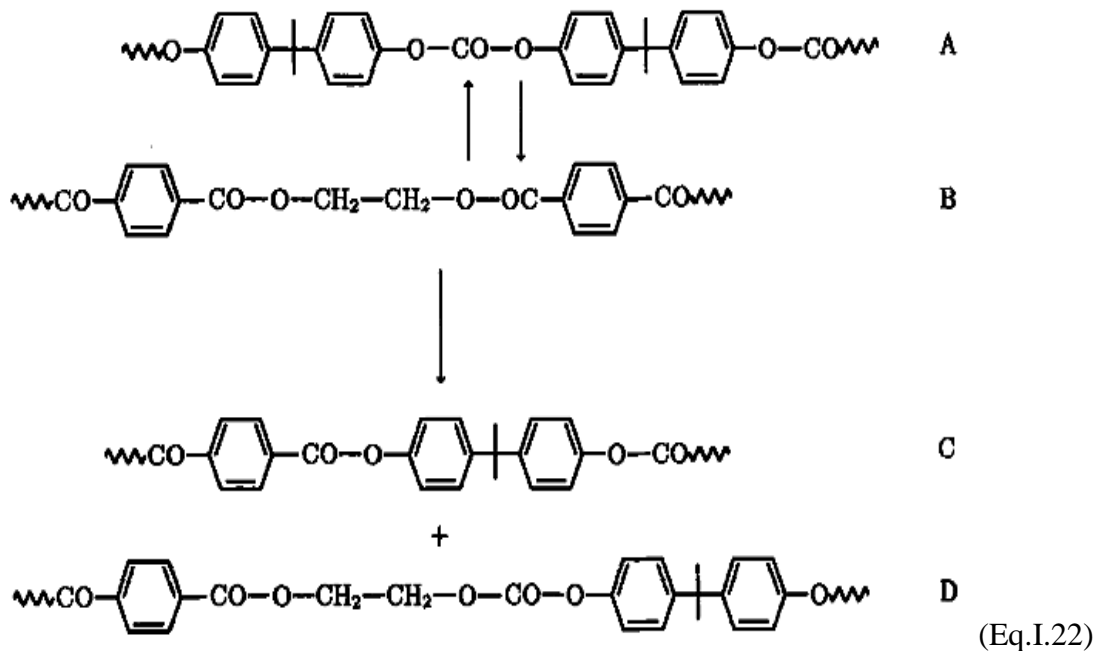
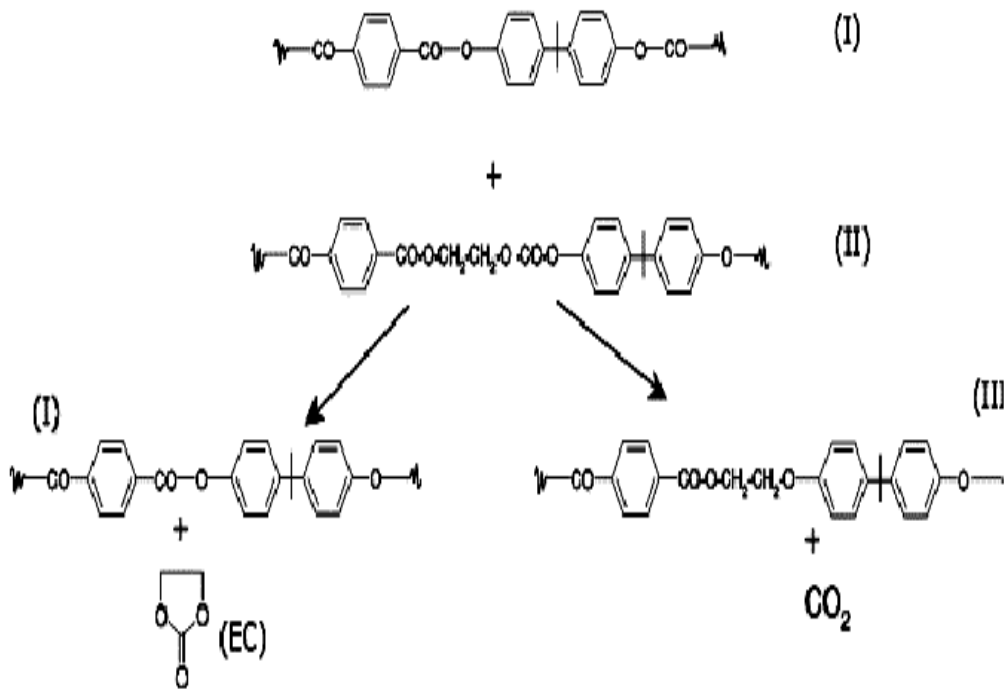


Schéma I.7 : Structures copolymères résultant des réactions de transestérification dans le système PC/PET [80].

Cette réaction de transestérification peut s'accompagner de réactions de dégradation des copolymères. En effet, les unités éthylène carbonate aliphatiques formées sont thermiquement instables et subissent une décomposition thermique en donnant deux produits volatiles à savoir le dioxyde de carbone (CO₂) et l'éthylène carbonate (ETC), comme le montre le schéma I.8.



(Eq.I.23)

Schéma I.8 : Réaction de décomposition des copolymères PET-PC [80].

I.9.3 Catalyseurs de transestérification dans le mélange PC/PET

L'activité du catalyseur et sa solubilité sélective dans les différentes phases polymériques jouent un rôle très important vis-à-vis des réactions d'échange. Donc, le choix d'un catalyseur approprié est une nécessité, car il permet d'obtenir des matériaux avec une structure chimique bien précise et des propriétés améliorées [81].

Marchese et al. [82] ont étudié l'effet de la réaction de transestérification sur la structure moléculaire et les propriétés thermiques des mélanges PET/PC. Ils ont montré que les propriétés chimiques et physiques des matériaux résultants sont fortement dépendantes de la nature des catalyseurs résiduels utilisés pour la synthèse du PET et qui peuvent favoriser, avec une efficacité différente, les réactions à l'état fondu. Les catalyseurs utilisés pour la synthèse du PET, pouvant éventuellement être présents sous forme de résidus et catalyser les réactions de transestérification sont présentés dans le schéma I. 9 ci-dessous :

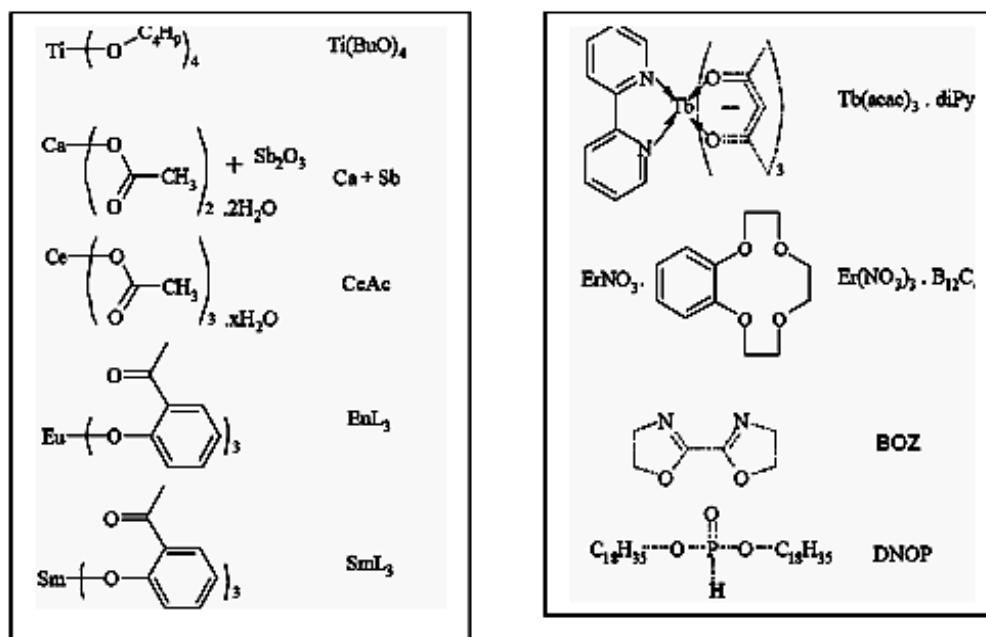
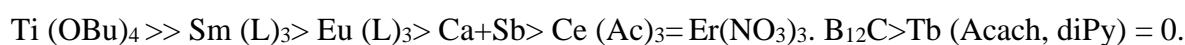


Schéma I.9 : Principaux catalyseurs utilisés pour la synthèse du PET [83].

Les acétates de manganèse, de plomb et de zinc sont également connus pour catalyser les réactions de transestérification mais sont facilement empoisonnés par de très petites quantités de groupes carboxyliques terminaux [83]. Les catalyseurs résiduels à base des composés (acétate de calcium /oxyde d'antimoine) présents dans le PET commercial possédant une activité catalytique très faible et sont par conséquent moins efficaces pour la formation de mélanges compatibles [84].

Fiorini et al. [57] ont testé des catalyseurs puis les ont classés par ordre décroissant de leur efficacité et réactivité comme suit :



Ainsi, il a été noté que le catalyseur à base de titane et qui est le $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ est le plus efficace dans la catalyse des réactions d'échange ester-carbonate. Ces résultats ont été confirmés par les analyses RMN après 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'éthylène cyclique. Pour les autres catalyseurs, les spectres RMN des mélanges étaient très similaires à ceux du système non catalysé. 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 [57].

De plus, **Fiorini** et al. [81] ont rapporté que les catalyseurs basés sur les lanthanides et essentiellement ceux à base de samarium, europium et cérium possèdent une activité catalytique importante. Dépendamment de leur activité et pendant un temps déterminé, les différents catalyseurs utilisés ont conduit à des structures chimiques différentes. Aussi, relativement aux catalyseurs traditionnels tels que les titanates ou les composés (acétate de calcium/oxyde d'antimoine), il a été constaté que les catalyseurs à base de lanthane présentent plusieurs avantages, notamment leur excellente efficacité dans la catalyse des échanges (plus actifs que les composés acétate de calcium/oxyde d'antimoine), et leur inhibition des réactions secondaires (pas de coloration des produits finaux comme ceux à base de titane). En plus, les catalyseurs à base de lanthanides offrent la possibilité de contrôler la structure des produits formés et sont alors très prometteurs pour l'application des mélanges réactifs PC/PET à l'échelle industrielle.

Ignatov et al. [85-87] ont également examiné l'effet du $Ti(OBu)_4$ introduit dans le mélange PET/PC avant leur mélange et ont constaté qu'il était actif mais il engendre plusieurs désavantages par rapport à ses résidus présents dans le PET. Donc, ils ont conclu que ce catalyseur n'est pas le plus adapté pour la mise en œuvre de la réaction de transestérification ; la compatibilisation se fait quasiment instantanément, avec une coloration de la résine et une décarboxylation des produits qui conduit à la formation de liaisons éther dans le copolymère (le copoly(éther ester carbonate) et à l'élimination du CO_2 et du carbonate d'éthylène cyclique, enrichissant ainsi la structure finale avec des fragments aromatiques. A l'opposé, ils ont trouvé que le $Sm(acac)_3$ fraîchement ajoutés aux polymères montre une activité catalytique similaire à celle des résidus de $Ti(OBu)_4$ présents dans le PET, et conduit à la formation de copolymères avec des structures chimiques différentes.

D'autre part, l'activité des catalyseurs résiduels présents dans le PET commercial nécessite un temps de malaxage optimal pour produire un effet sur l'état de phase du système. **Pilati** et al. [78] ont étudié l'effet du temps de malaxage sur les mélanges PC/PET (50/50) en présence de $Ti(OBu)_4$ et ont observé que lorsque la période de malaxage est relativement longue, les réactions d'échange sont accompagnées d'élimination progressive de CO_2 et de carbonate d'éthylène cyclique. Aussi, **Ignatov** et al. [86] ont réalisé une étude comparative entre l'activité catalytique des catalyseurs résiduels et celle des mêmes catalyseurs fraîchement ajoutés juste avant le mélange réactif à l'état fondu et ont déduit que l'activité catalytique des catalyseurs fraîchement ajoutés aux mélanges était beaucoup plus élevée à l'égard des réactions d'échange.

L'activité catalytique est également liée à la nature des ligands et des métaux qui peuvent fortement influencer la solubilité du catalyseur dans les systèmes PC/PET. Ainsi, **Ignatov** et al. [87] ont testé ces paramètres et ont constaté que le ligand acétonate d'acétyle assure la meilleure solubilité dans le mélange PET/PC. Aussi, les résultats ont révélé que le lanthanum a la même activité catalytique que le samarium. Au bout de ces études, un classement des catalyseurs a été émis et est comme suit [85] :

$\text{Sm}(\text{acac})_3 = \text{Sm}(\text{formylephénolate})_3 > \text{La}(\text{acac})_3 > \text{Al}(\text{acac})_3 = \text{Ba}(\text{acac})_2 > \text{Zn}(\text{acac})_2 = \text{Zn}(\text{ac})_2 >$
 $\text{Sr}(\text{acac})_2 = \text{Ca}(\text{acac})_2 > \text{La}(\text{phthalimide})_3 > \text{La}_2(\text{tartrate})_3 > \text{La}_2(\text{oxalate})_3 = \text{Sm}(\text{phthalate})_3 = \text{Sm}(\text{ac})_3$
 = résidus catalytiques dans le PET.

De leur côté, **Marchese** et al. [82] ont évalué l'efficacité du catalyseur en déterminant la longueur des blocs de PET dans les produits finaux par mesure de la viscosité intrinsèque après dégradation sélective. Ils ont constaté qu'en présence de catalyseurs inertes vis-à-vis des réactions de transestérification ou pour un temps de réaction insuffisant, des mélanges immiscibles sont obtenus. Or, si le catalyseur est capable de favoriser des réactions de transestérification entre le PET et le PC, des copolymères séquencés sont formés, avec diminution de la longueur des blocs quand le temps de mélange s'accroît. A la fin, ils ont conclu que lorsque la longueur des blocs PET et PC a diminué jusqu'à environ 15 unités monomères, une seule phase amorphe homogène est observée. Ils ont noté que le $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ permet d'aboutir à des copolymères statistiques, et que les catalyseurs à base d'erbium et de calcium/antimoine conduisent à la formation de copolymères à blocs pour les temps de mélanges assez longs. Les catalyseurs contenant le samarium, l'euprimum et le cérium ont une activité intermédiaire à l'opposé de celui à base de terbium qui n'a révélé aucune activité. **Guessoum** et al. [88] ont aussi constaté qu'en prolongeant le malaxage et en incorporant une concentration suffisante de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, les échanges évoluent plus rapidement et permettent d'induire des variations notables sur la totalité des caractéristiques du mélange. Ces résultats ont suggéré 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. Ces auteurs ont aussi conclu que le $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ présente une grande réactivité dans la catalyse des échanges ester-ester entre le PC et le PET et permet de convertir le mélange immiscible en un seul matériau sous forme d'un seul copolymère statistique totalement soluble dans le dichlorométhane [89, 90]

Zahedi et **Arefazar** [91] ont noté que les mélanges PC/PET préparés sans catalyseur ont deux T_g s indépendantes de la composition. Or, quand ils ont ajouté de l'acétylacétonate de

lanthane, deux T_g s différentes de celles des homopolymères sont obtenues ; la T_g de la phase riche en PET est légèrement supérieure à celle du PET seul, et augmente avec le taux de PC, tandis que la T_g de phase riche en PC est inférieure à celle du PC, et augmente aussi avec le taux de PC. **Lu et al. [92]** ont également reporté que la compatibilité des mélanges dépend largement du taux de la réaction interfaciale entre les deux polymères.

L'acétylacétonate de cobalt $\text{Co}(\text{acac})$ a été aussi utilisé comme catalyseur dans les mélanges PET/PC par **Mendes et al. [45, 93-95]** qui ont noté que le taux de la réaction de transestérification contrôle la production des copolymères à bloc et/ou aléatoire et affecte la miscibilité du système. Ils ont trouvé qu'en présence de $\text{Co}(\text{acac})$, la diminution des masses molaires et de la viscosité et l'augmentation de l'indice de fluidité (IF) sont importantes. Aussi, ils ont suggéré que les réactions d'alcoolyse, d'acidolyse et de transestérification à l'interface dépendent de la composition de la matrice (polymère majoritaire) dans le mélange et semblent se produire dans les mélanges où le PET est la matrice. Mais, au bout de leur étude ils ont trouvé l'inverse c'est-à-dire que ces réactions se produisaient beaucoup plus dans les mélanges où le PC est le polymère majoritaire [45, 48, 93, 94].

Par ailleurs, **Carrot et al. [95]** ont étudié l'effet des catalyseurs : acétate de fer (AcFe), acétate de lanthane et acétylacétonate de lanthane sur la morphologie des mélanges PC/PET et ont suggéré qu'en présence des catalyseurs, la morphologie des mélanges a montré une structure plus fine par suite à la miscibilité accrue à l'interface entre le PC et le PET, en particulier, les catalyseurs AcFe et $\text{La}(\text{acac})$.

Les catalyseurs à base de samarium sont très intéressants car ils permettent d'obtenir, pour un mélange PET/PC (50/50), une homogénéisation avec seulement 0,045% en poids de catalyseur et un temps de séjour dans l'extrudeuse de 1 minute. Les tests sur les catalyseurs montrent qu'un taux inférieur à 0,03% en poids donne un polymère opaque non compatibilisé, alors qu'entre 0,03% et 0,045% en poids, le mélange est transparent mais n'est pas tout à fait compatibilisé. Au-dessus de 0,045% en poids, le polymère est transparent et entièrement compatibilisé [86].

Al-Jabareen et al. [96] ont testé les activités des catalyseurs suivants : acétylacétonate de samarium et les acétates de calcium et de zinc hydratés dans les mélanges PC/PET riches en PC. Ils ont conclu que ceux à base de Zn et Sm sont les plus efficaces. Le calcul du degré de transestérification des systèmes PC/PET à partir des spectres IRTF a montré que ce dernier est fonction de la quantité de PET et du type de catalyseur comme le montre la figure I.3. En effet,

les mélanges préparés sans catalyseurs ont présenté un degré de transestérification qui diminue avec l'augmentation de la teneur en PET dans le mélange et devient important pour les mélanges contenant $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

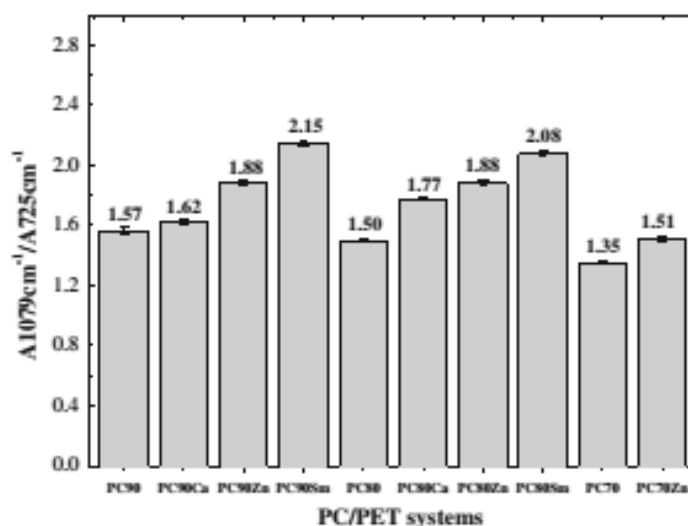


Figure I.3 : Degrés de transestérification dans les mélanges PC/PET calculés à partir de l'analyse IRTF [96].

Le catalyseur à base de Zn favorise un taux d'échange élevé seulement pour les mélanges PC90Zn et PC80Zn, tandis que les mélanges PC/PET qui sont préparés en présence de catalyseur à base de Ca montrent un degré de transestérification faible [96].

I.10 Propriétés des mélanges PC/PET

I.10.1 Propriétés thermiques

La présence d'une seule T_g dans les thermogrammes DSC est souvent considérée comme étant une confirmation inéluctable de la formation d'une seule phase amorphe et par conséquent la compatibilité du mélange. Or, l'observation de deux T_g s est prise comme preuve de la séparation de phases et donc de l'incompatibilité du mélange étudié [97]. Donc si deux polymères sont complètement miscibles ils forment une seule phase amorphe avec une seule température de transition vitreuse, T_g , variant avec la composition du mélange [50]. Dans ce contexte, **Ignatov** et al. [87] ont pu aboutir à une seule T_g à une concentration de catalyseur de l'ordre de 0,045% pour les mélanges PET/PC (50/50). L'augmentation de la concentration jusqu'à 0,09% n'entraîne aucun changement sur T_g . A des concentrations inférieures à 0,045%,

deux T_g distinctes sont observées. Donc, un taux de catalyseur égal à 0,045% suffit pour obtenir un mélange homogène comme le montre la figure I.4.

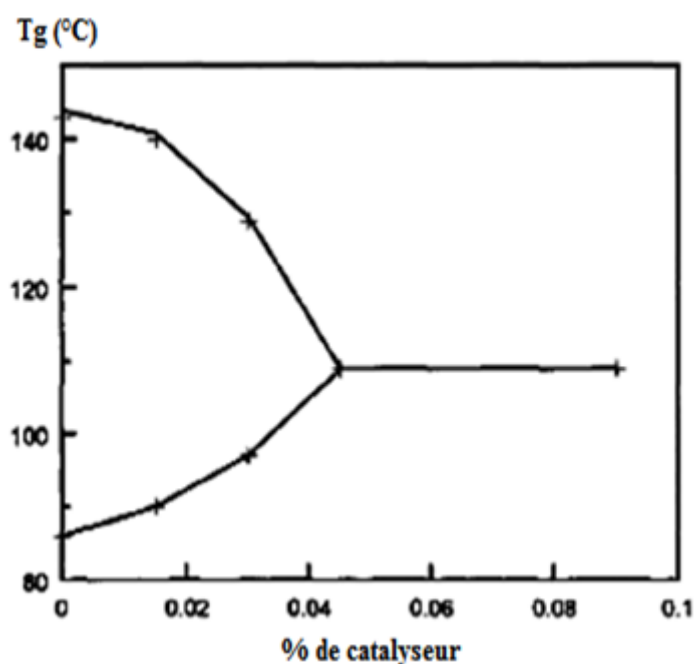


Figure I.4 : Détermination du taux de catalyseur optimum pour la compatibilisation d'un mélange PET/PC (50/50) à 280°C [87].

Murff et al. [98] ont étudié, par DSC, le comportement transitionnel du système PC/PET préparé par malaxage à l'état fondu. Ils ont observé deux T_g s pour les mélanges riches en PC et une seule T_g pour les systèmes riches en PET (plus de 60 %). D'après ces résultats, les auteurs ont conclu que le PC et le PET sont complètement miscibles dans la phase amorphe pour des compositions riches en PET, alors que les mélanges riches en PC se séparent en deux phases amorphes qui contiennent apparemment les deux composants. Ils ont aussi noté l'augmentation de la température de cristallisation (T_c) et la diminution de la température de fusion (T_f) après l'ajout du PC. Ces résultats ont été expliqués par le fait que la présence du PC altère considérablement le processus de cristallisation du PET.

Fraisse et al. [99] ont préparé des mélanges PC/PET par extrusion réactive en utilisant des PET et PC recyclés. Ils ont constaté l'augmentation de la T_g du PET dans le cas des mélanges riches en PET de 80 à 85°C due au déroulement des réactions de transestérification entre les matériaux recyclés.

Zhang et al. [100] ont étudié les effets induits par les réactions de transestérification sur les propriétés thermiques du système PC/PET. Ils ont suggéré qu'un taux de seulement 5% de réactions d'échange est suffisant pour convertir le mélange initialement immiscible à un système complètement miscible avec une seule T_g . Par la suite, ces auteurs ont suivi les variations des valeurs de T_g en fonction de la teneur en PET et ont constaté que la valeur de T_g du mélange miscible diminue en augmentant la concentration du PET dans le mélange. Ce résultat a ainsi montré que T_g dépend seulement de la composition du mélange et non pas du taux de transestérification.

I.10.2 Cristallisation des mélanges PC/PET

Les effets du mélange et des réactions de transestérification sur la cristallisation des mélanges ont fait l'objet de nombreuses études en présence ou en l'absence de catalyseurs [49, 95, 101-103]. Il a été ainsi conclu que plus la réaction de transestérification est favorisée et plus le taux de cristallisation du PET diminue, [104]. De même, l'augmentation de la teneur en PC et la présence de catalyseur dans la matrice de PET diminuent le taux de cristallisation qui, dans certains cas, disparaît complètement relativement au PET vierge. Cette inhibition de cristallisation du PET est attribuée, pour les mélanges sans catalyseur, à la restriction physique induite par la présence de PC, Alors que pour les mélanges préparés en présence de catalyseur, l'absence de la cristallisation est souvent attribuée à la formation des copolymères et par conséquent à la miscibilité entre le PC et le PET induite par la production de réaction de transestérification [95, 105]. De même, **Reinsch** et al. [106] ont observé la diminution du degré de cristallinité du PET dans les mélanges PC/PET, et en particulier pour les mélanges présentant une forte teneur en PC (supérieure à 70%), ce qui est peut être le résultat d'une transestérification entre le PC et le PET. Cette même constatation a été émise par **Mendes** et al. [93] qui ont noté qu'en présence de PC, le degré de cristallinité du PET dans les mélanges diminue d'environ 50% de sa valeur dans le PET vierge.

Aussi, **Marchese** et al. [49] ont rapporté que si le processus de cristallisation du PET dans les mélanges PC/PET est empêché, cela pourrait être dû soit à la formation d'un mélange plus homogène soit à la diminution de la longueur des blocs du PET dans le copolymère formé, ceci étant attribué aux réactions d'échange qui se produisent dans le système PC/PET pendant le traitement thermique à haute température. Ils ont également suggéré que la cristallisation du PET était inhibée par la présence du PC, en particulier à haute teneur en PC (supérieure à 60%), lorsque les mélanges étaient préparés en présence d'un catalyseur de transestérification.

I.10.3 Propriétés mécaniques

L'introduction du PC dans une matrice PET a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange, notamment sa rigidité et sa résistance au choc. D'une façon générale, les études mécaniques des mélanges préparés sans catalyseurs ont montré que l'incorporation de PC ne permettait pas d'obtenir des améliorations significatives, et que ce n'est qu'après compatibilisation que des propriétés légèrement meilleures du mélange PC/PET sont obtenues. Ceci est le cas des travaux de **Mubarek** et al. [107] qui ont comparé les propriétés mécaniques des mélanges PC/PET avant et après compatibilisation, comme le montre les valeurs reportées dans le tableau I.1.

Les auteurs ont constaté que pour les deux systèmes de mélanges, l'allongement à la rupture est amélioré après l'ajout du PC au PET recyclé, et que les mélanges PET/PC ont présenté de bonnes propriétés de traction par rapport aux polymères purs, en particulier pour les compositions où le PET est majoritaire (supérieures à 50%). Ces propriétés sont encore améliorées après l'addition du catalyseur de transestérification, malgré la diminution du module d'Young des mélanges en raison de la réduction de la taille des particules de PC dispersées dans la matrice PET.

Tableau I.1 : Propriétés des mélanges PC/PET préparés avec et sans catalyseur [107].

Echantillon	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
Compositions sans catalyseur				
PC	820 ± 80	58 ± 1	54 ± 3	110 ± 10
PET/PC 20/80	930 ± 100	62 ± 1	51 ± 4	130 ± 20
PET/PC 40/60	900 ± 100	63 ± 1	53 ± 3	160 ± 20
PET/PC 50/50	970 ± 100	64 ± 1	51 ± 5	170 ± 30
PET/PC 60/40	830 ± 100	65 ± 1	46 ± 5	210 ± 70
PET/PC 80/20	910 ± 90	62 ± 2	41 ± 5	240 ± 70
PET	1000 ± 60	61 ± 2	64 ± 3	9 ± 1
Composition avec catalyseur				
PC	930 ± 30	61 ± 1	49 ± 7	16 ± 5
PET/PC 20/80	960 ± 40	64 ± 2	44 ± 2	30 ± 10
PET/PC 50/50	1000 ± 30	65 ± 1	50 ± 4	180 ± 20
PET/PC 80/20	810 ± 80	63 ± 2	45 ± 10	360 ± 100
PET	1040 ± 30	64 ± 2	30 ± 2	60 ± 30

Mubarek et al. [107] ont également suggéré que l'effet des réactions de transestérification sur les propriétés mécaniques des mélanges PC/PET est fortement lié à la composition en homopolymères. En effet, l'allongement à la rupture et la résistance maximale des mélanges préparés en présence du catalyseur de transestérification sont supérieurs à ceux des mélanges

PC/PET préparés sans catalyseur pour des compositions dans lesquelles le PC est le composant minoritaire, car la morphologie matrice/gouttelette des mélanges PC/PET est la plus favorable pour de bonnes résistances aux chocs et à la rupture. Au contraire, lorsque le PC est le composant majoritaire, l'addition du catalyseur a un effet antagoniste car l'allongement à la rupture diminue. Cela pourrait être attribué à la dégradation du PC lors de la réaction de transestérification, ce qui induit une perte de ductilité.

En effet, le PET peut subir le même processus de dégradation que le PC mais pas dans les mêmes conditions, puisqu'en présence de catalyseur, la fonction ester du PC est plus réactive que celle du PET en raison de la différence d'électronégativité. Ainsi, la dégradation du PC augmente avec l'augmentation du taux de catalyseur. Par conséquent, pour les mélanges où le PET est majoritaire, les esters de carbonate seront concernés d'abord en raison de leur électronégativité ; la réaction d'échange se déroulera sur les groupements ester de la phase PET qui sont les plus nombreux, produisant un copolymère PET-PC avec un pouvoir compatibilisant important. D'autre part, pour les mélanges où le PC est majoritaire, les chaînes PC seront initialement brisées et la réaction se déroulera dans la phase PC.

Aussi, **Mubarek** et al. [108] ont vérifié l'effet de l'excès du catalyseur de transestérification dans les mélanges PC/PET, en faisant varier la quantité de catalyseur et en maintenant constante la composition en homopolymères. Ils ont constaté que l'utilisation d'excès de catalyseur peut conduire à la fragilisation du matériau après une dégradation excessive des polymères due à l'activation des réactions de transestérification.

Par ailleurs, **Fraisse** et al. [99] ont trouvé que les mélanges PC/PET préparés grâce aux matières recyclées ont présenté des propriétés en traction et en flexion satisfaisantes avec un module d'Young relativement plus élevé que celui du PET seul et une résistance au choc restée assez faible dans toutes les compositions étudiées. Par conséquent, ces mélanges ont montré des propriétés mécaniques proches de celles du PVC, et sont appropriés pour les applications de construction.

I.10.4 Morphologie des mélanges PC/PET

La morphologie plus fine des mélanges PC/PET préparés en présence de catalyseurs de transestérification par rapport aux mélanges préparés en l'absence de catalyseurs est la conséquence de l'occurrence des réactions de transfert ester-ester entre le PC et le PET. Ceci est synonyme de la diminution de la tension interfaciale grâce aux molécules de copolymères générées à l'interface par ces réactions [96].

Il est bien connu que les mélanges à base de polymères immiscibles sont caractérisés par une grande tension interfaciale qui rend difficile la dispersion pendant le mélange à l'état fondu, et contribue à la génération d'une morphologie instable et d'une mauvaise adhésion. En plus de l'effet émulsifiant, il est également admis que la présence d'une couche de copolymère, recouvrant les particules, empêche la coalescence pendant le mélange à l'état fondu et pourrait même avoir un effet plus important que la réduction de la tension interfaciale. La réduction de la taille moyenne des particules et l'augmentation du nombre de particules de mélanges catalysés révèlent que l'addition de catalyseurs de transestérification est suffisante pour empêcher la coalescence particule-particule et ainsi générer une morphologie co-continue [96].

Al-Jabareen et al. [96] ont étudié l'effet de la composition et des différents types de catalyseurs de transestérification sur les propriétés des mélanges PC/PET, riches en PC, préparés par extrusion réactive à l'état fondu. La caractérisation de la morphologie des mélanges a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les résultats ont montré clairement la présence d'une structure biphasique pour tous les mélanges préparés sans catalyseurs de transestérification. Les mélanges PC90 ont présenté une meilleure dispersion par rapport aux mélanges PC80 et PC70 qui ont présenté une dispersion moins uniforme avec une taille moyenne de particules plus élevée. Par conséquent, comme la quantité du PET dans le mélange a diminué, la structure a présenté des particules de forme sphérique plus fines réparties uniformément dans la matrice continue, comme le montre les micrographies présentées dans la figure I.5.

Bien qu'aucun catalyseur n'ait été ajouté pour ces mélanges, les résultats ont montré l'existence d'interactions entre le PET et le PC. Cependant, les auteurs ont proposé que la morphologie fine et l'adhésion interfaciale ne peuvent être obtenues que par l'action d'un émulsifiant à l'interface, en particulier à faible teneur en PET.

Lorsque les mélanges sont préparés en présence de catalyseurs de transestérification, les auteurs ont constaté que les mélanges présentent une morphologie plus fine avec des particules sphériques plus petites par rapport à celles obtenues pour les compositions préparées sans catalyseur.

En comparant l'effet du type des catalyseurs utilisés et qui sont les acétates de zinc et de calcium hydratés et l'acétylacétonate de samarium, **Al-Jabareen** et al. [96] ont déduit que les mélanges préparés par le catalyseur à base de Zn ont présenté la meilleure morphologie et une dispersion plus uniforme par rapport aux autres mélanges et ainsi il s'avère que le catalyseur à base de Zn soit le plus actif parmi les catalyseurs étudiés.

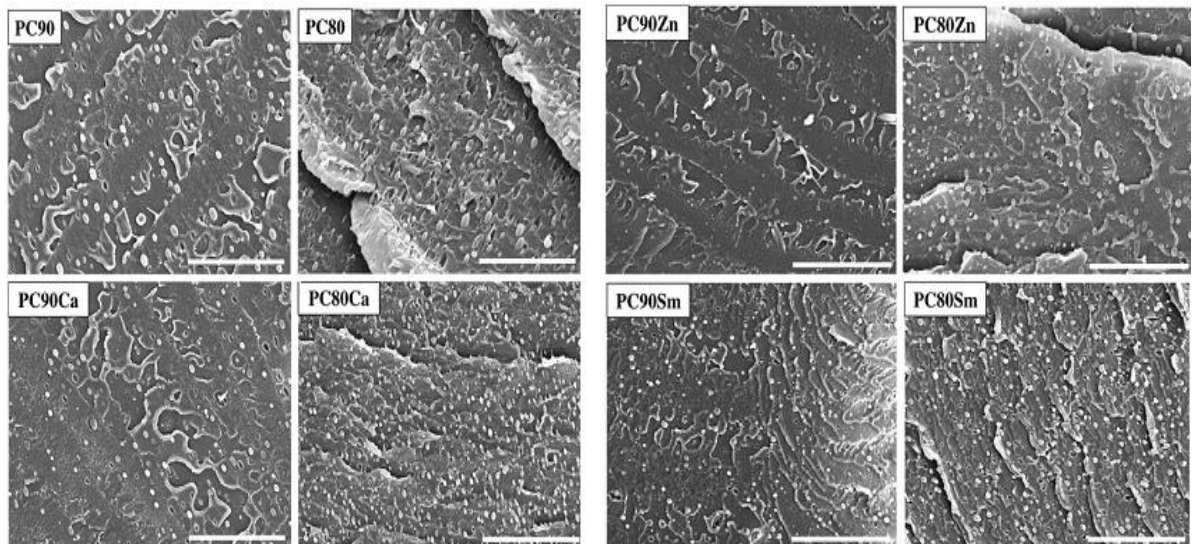


Figure I.5 : Micrographies électroniques montrant la dispersion du PET dans les mélanges PC/PET préparés en présence d'acétates de zinc, de calcium et de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ [96].

D'autre part, **Kong et al. [105]** se sont intéressés à l'étude de la morphologie des mélanges PET/PC non compatibilisés et compatibilisés, réalisés en différentes compositions dans une extrudeuse bis-vis et à 300°C. Ils ont constaté que les mélanges 50/50 (catalysés ou non) ont une morphologie co-continue alors que les autres compositions ont une morphologie nodulaire. Dans le cas des mélanges non compatibilisés et majoritaires en PET, la taille des nodules de PC varie entre 3 et 5 μm pour le mélange 70/30 et entre 1 et 2 μm pour celui à 90/10. Lorsque le mélange est compatibilisé, la taille des nodules a tendance à décroître. En conséquence, ils ont émis que les mélanges PC/PET non compatibilisés sont totalement immiscibles et présentent clairement deux phases. Alors que les mélanges compatibilisés montrent une miscibilité partielle.

II. Systèmes ternaires polymère/polymère/argile

II.1 Intérêts de l'ajout des argiles aux mélanges de polymères

De nombreux chercheurs ont élaboré des nanocomposites polymères-argile basés sur une seule matrice polymère [109-115].

La nouvelle approche dans l'étude des nanocomposites consiste en l'élaboration de ces matériaux en utilisant une matrice constituée d'un mélange de deux ou plusieurs polymères. En conséquence, beaucoup de travaux de recherche se sont récemment penchés sur l'incorporation de nanocharges dans les mélanges de polymères synthétiques et biodégradables. Ce type de

nanocomposites peut conduire à une nouvelle classe de matériaux à haute performance, qui combine, à la fois, les avantages des mélanges de polymères et ceux des nanocomposites [116-121]. Le mélange de deux polymères et d'une nanocharge lamellaire produit un système qui contient, outre l'argile dispersée, soit un seul système polymère miscible, soit un système immiscible à deux phases polymériques. Dans ce dernier cas, on obtient habituellement des mélanges d'un matériau thermoplastique et d'un matériau caoutchouteux, ou de deux thermoplastiques [117]. Dans ce contexte, les études ont montré que l'ajout de charges minérales peut être une nouvelle stratégie pour compatibiliser un mélange de polymères immiscibles. L'effet compatibilisant de l'argile dépend, principalement, de l'affinité sélective des nanocharges pour l'un des deux composants, notamment, la matrice ou la phase dispersée [123-133]. **Lipatov** et al. [134] ont ainsi suggéré que l'incorporation de particules inorganiques dans les mélanges de polymères, constitue une méthode efficace pour stabiliser la morphologie en raison de l'effet de compatibilité produit par l'adsorption des deux polymères à la surface des charges.

En outre, les particules inorganiques ont également été utilisées dans un polymère à matrice durcissable dans le but d'introduire des améliorations au niveau des propriétés élastiques et d'augmenter la ténacité.

Récemment, plusieurs études ont montré que les argiles peuvent effectivement réduire la taille des domaines des polymères dans les mélanges et jouer le rôle de compatibilisant dans différents mélanges de polymères immiscibles [135, 136].

Nesterov et **Lipatov** [134] ont proposé que l'introduction d'une charge minérale dans un mélange binaire de polymères, puisse entraîner soit une augmentation ou une diminution de la compatibilité entre les deux polymères. Deux cas de compatibilité ont été considérés: i) une compatibilisation équilibrée due au fait qu'après l'introduction de la charge, la stabilité thermodynamique du système augmente, et ii) une compatibilisation non équilibrée en raison de l'interaction des deux composants avec la surface de la charge, ce qui diminue la mobilité moléculaire des macromolécules empêchant ainsi la séparation des phases dans le système.

Hong et al. [137] ont étudié l'effet de la nanocharge organophile (Nanofil 919) sur les mélanges de polymères immiscibles PBT/PE afin de mettre en évidence sa contribution dans le mélange en tant qu'agent compatibilisant. Ils ont constaté qu'à faible teneur de l'argile, cette dernière se trouve située d'abord à l'interface en montrant une dispersion non uniforme le long de celle-ci puis elle se localise sélectivement dans la phase PBT en raison de sa grande affinité

pour cette phase. De même que pour les agents compatibilisants, les particules à l'interface réduisent la tension interfaciale, et permettent ainsi de prévenir le processus de coalescence des nodules de la phase dispersée.

De leur côté, **Wang et al. [124]** ont utilisé l'argile comme agent compatibilisant pour les mélanges non miscibles polypropylène/polystyrène. Une diminution considérable du nombre des domaines de polystyrène a été observée après l'ajout de petites quantités de la nanocharge organophile (2-5% en poids) aux mélanges. Ils ont attribué ce phénomène au fait que les deux chaînes de polymères immiscibles peuvent co-exister ensemble, sous forme intercalée entre les feuillets de l'argile. La structure lamellaire de la charge est ainsi assimilée à un « nano-box » (schéma 10). L'entraînement du PP et du PS dans ce nano-box provoque le mélange forcé de ces deux polymères, ce qui aboutit à une distribution homogène des nanofeuillets de l'argile dans le mélange de polymères. Il est également possible que les chaînes du PP ou de PS ne soient intercalées entre les feuillets de la montmorillonite que d'une façon partielle, où des parties de macromolécules sont situées à l'extérieur des feuillets. En conséquence, il est probable que les chaînes situées à l'extérieur de la galerie jouent le rôle d'agent compatibilisant comme un copolymère séquencé.

En outre, les nanofeuillets d'argiles situées à l'interface sont plus rigides que les polymères, ce qui donne une forte énergie à l'interface. Cela favorise la formation de petits domaines et favorise alors le processus de la compatibilité.

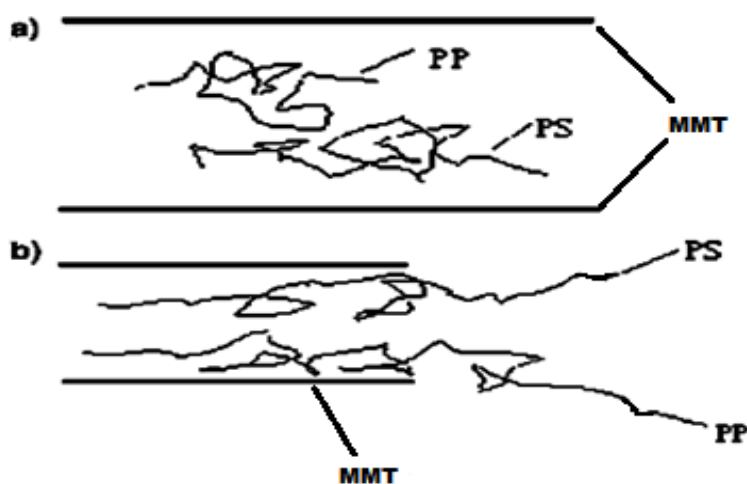


Schéma I.10 : Représentation schématique de la structure intercalée dans les mélanges PP /PS/MMT : a) PP et PS confinés entre les feuillets de MMT, b) des parties de chaînes de PP et PS situées à l'extérieur de la galerie [124].

II.2 Localisation de charges lamellaires dans les mélanges de polymères

Trois éventualités ont été proposées au sujet de la localisation de l'argile dans les mélanges de polymères [131, 137-139] :

- Localisation à l'interface : la dispersion de l'argile organophile à l'interface, d'une manière non homogène, permet la compatibilisation du mélange suite au changement de la tension interfaciale résultant en la prévention du phénomène de la coalescence des domaines de polymères. Ceci a été évident dans le système immiscible PBT/PE [137].
- Dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice ce qui entrave ou supprime complètement la coalescence de la phase dispersée,
- Localisation de l'argile dans les deux composants du mélange.

Hong et al. [136] ont préparé des systèmes ternaires PBT/PE/argile organophile à matrice PBT. Ils ont suggéré que lorsqu'une très petite quantité de nanocharges est ajoutée aux mélanges, les nanoparticules argiles se localisent préférentiellement à l'interface, comme le montre les micrographies du microscope électronique à transmission (MET), données par la figure I.6. Ceci est à l'origine de la stabilisation de la morphologie du mélange par suite à la suppression de la coalescence des nodules. Une réduction de la taille des nodules est aussi observée due à l'emplacement de la nanocharge dont la dispersion est déterminée par la différence d'affinité de l'argile pour chacune des phases du mélange et par la teneur en nanoparticules. Ainsi, plus le taux de charge augmente et plus l'argile s'insère dans la phase PBT, pour laquelle elle a la plus grande affinité.

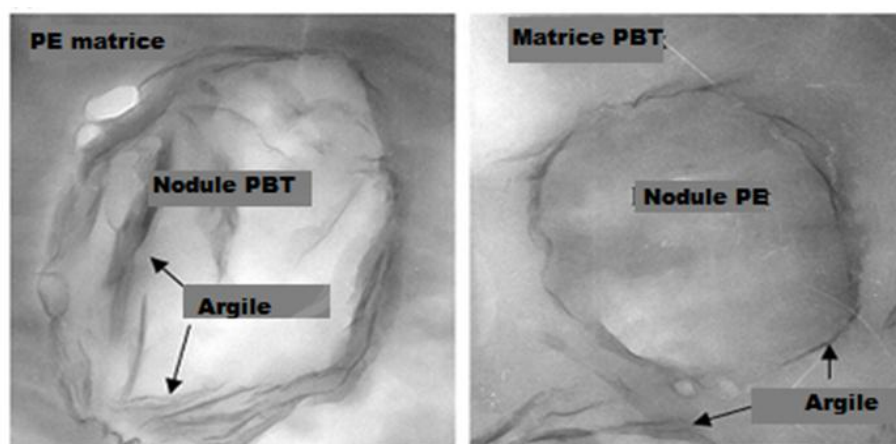


Figure I.6 : Micrographies MET des nanocomposites PBT/PE chargés de 5% d'argile organophile : a) (10/90) et b) (80/20) [136].

Les travaux de **Jullien-Ville [138]** ont contribué à mettre en évidence l'effet de l'introduction d'une nanocharge argileuse de type montmorillonite modifiée « Cloisite 30B » (C30B) dans le mélange immiscible PE/PA. L'objectif de l'étude a consisté à comparer les propriétés structurale et morphologique des mélanges à matrice PE avec celles des mélanges à matrice PA. La cloisite 30B présente une bonne affinité pour le polyamide en raison des groupements fonctionnels portés par l'agent surfactant inséré dans l'espace interfoliaire de la nanocharge. Il a constaté que l'ajout d'une faible concentration de C30B réduit et uniformise la taille des nodules de PE et qu'à partir d'une teneur optimale en argile, la taille des nodules n'évolue plus. Les clichés MET ont permis de localiser l'argile et de quantifier, pour un taux de nanocharge donné, la fraction d'argile à l'interphase et celle se trouvant dans la matrice.

Pour les systèmes à matrice PE, l'argile s'est localisée à l'interface et favorise la formation d'une interphase continue à des taux de charges élevés (figure I.7). La réduction de la taille des nodules de PA est attribuée à la suppression de la coalescence. Ainsi, cet effet se combine à la réduction de la tension interfaciale apparente et met en évidence le caractère compatibilisant de l'argile C30B.

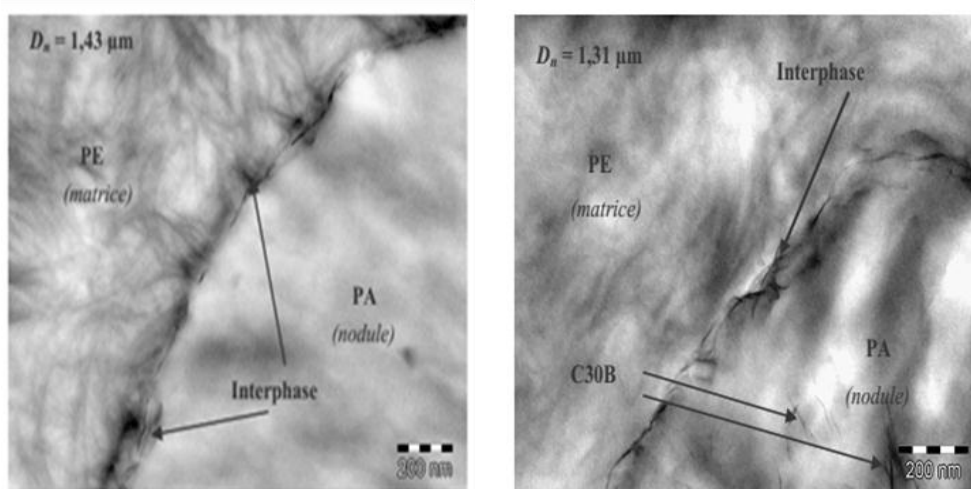


Figure I.7 : Micrographies MET des nanocomposites PE/PA (matrice PE) avec deux agrandissements : a) 300 nm, b) 200 nm [138].

Pour les systèmes à matrice PA, l'argile se localise non seulement à l'interface matrice/nodule (figure I.8) mais aussi elle se trouve dispersée sous forme de feuillets isolés et d'empilements dans la matrice. L'interphase semble continue dès le plus faible taux de charge qui est de l'ordre de 1% (figure I.8.a). La présence d'argile dans la matrice génère un effet

barrière à la coalescence ce qui contribue à la réduction significative de la taille des nodules de PE.

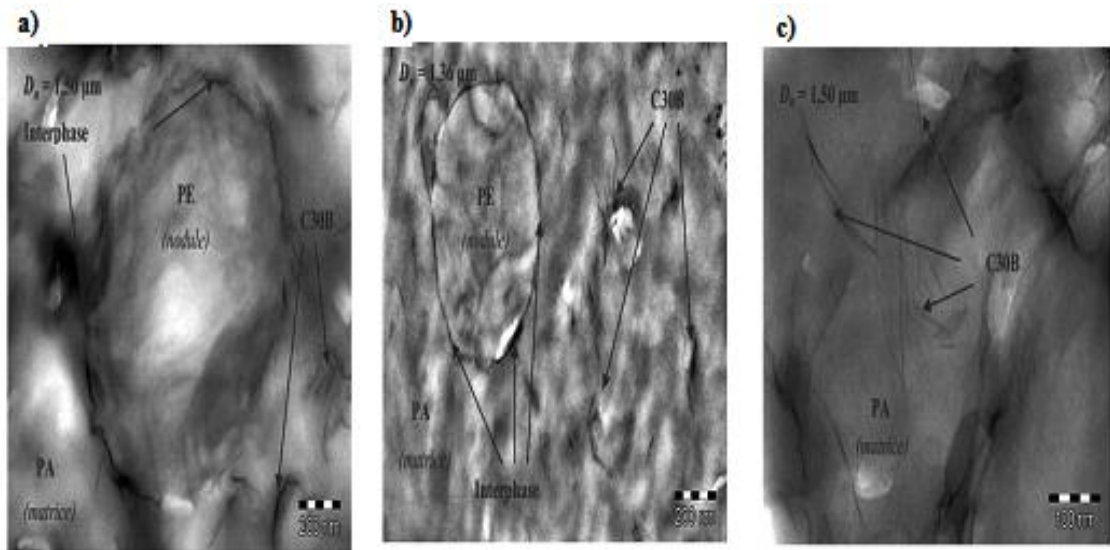


Figure I.8 : Micrographies MET des nanocomposites PE/PA/C30B (matrice PA) à différents agrandissements : a) 300 nm, b) 200 nm et c) 100 nm [138].

En conclusion, **Jullien-Ville [138]** a proposé des schémas représentatifs de l'interphase dans le cas où le PE forme la matrice (schéma 11). Le schéma montre qu'en se localisant à l'interface, les nanofeuillets d'argile s'interposent entre les domaines des deux polymères. Aussi, en augmentant la teneur en nanoparticules, il y a formation d'une interface continue autour des nodules de la phase PA ce qui prévient la coalescence et améliore la dispersion au sein du mélange.

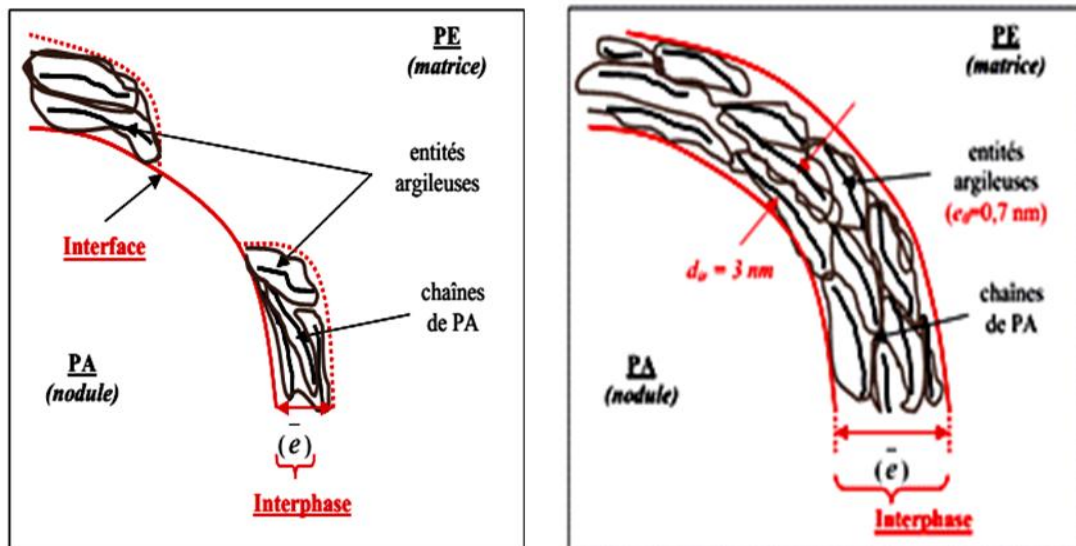


Schéma 11 : Représentation schématique de la localisation sélective de l'argile C30B à l'interface du mélange PE/PA à matrice PE [138].

II.3 Nanocomposites PC/PET/charge minérale

Le PET est l'un des polymères les plus importants de la famille des polyesters thermoplastiques. Il est utilisé dans différentes applications telles que la fabrication des bouteilles, films extrudés, feuilles, monofilaments, et également pour les fibres textiles. En effet, ce large éventail de domaines d'applications du PET est dû aux différentes propriétés telles que la rigidité, la résistance chimique, la transparence et la stabilité thermique. Malgré ces avantages, le PET a une mauvaise résistance aux chocs, une forte absorption d'humidité et une cristallisation assez lente ce qui limite son utilisation dans certaines applications comme par exemple, dans la fabrication des récipients en PET du fait que ceux-ci rétrécissent ou se déforment au-dessus de 80°C. En conséquence, le mélange du PET avec d'autres polymères et son renforcement avec des charges minérales pour former des composites semblent être des alternatives très attrayantes pour venir à bout de ces inconvénients et voire même étendre les applications du PET à d'autres domaines. Parmi les polymères combinés au PET, le PC semble être l'un des matériaux qui a permis d'introduire les modifications les plus avantageuses sur la plupart des performances du PET [88-90].

Le PC est un matériau présentant d'excellentes propriétés telles que la rigidité, la résistance aux chocs, et une Tg élevée. En conséquence, il est largement utilisé comme thermoplastique commercial pour des applications techniques. Or, le PC est caractérisé par une mauvaise résistance chimique qui limite son application dans certains milieux. En revanche, le

mélange PET/PC constitue une combinaison plus que convenable pour la mauvaise résistance aux solvants du PC et la résilience médiocre du PET. Toutefois, l'incorporation du PET au PC réduit certaines de ses propriétés utiles telles que la rigidité, la résistance aux chocs et la température de déflexion sous charge, en raison de l'immiscibilité du mélange. Pour remédier à cette situation, un renforcement approprié est souvent nécessaire pour rehausser les performances du système [140].

Dans ce contexte, et pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PET/PC catalysés par l'acétylacétonate de lanthane, **Mubarak** et al. [107] ont introduit une argile organophile commerciale (Nanofil 9) comme renfort. Ils ont constaté qu'en augmentant le taux de l'argile, les échantillons deviennent plus fragiles en raison de la mauvaise dispersion des nanoparticules dans les mélanges. En effet, à des concentrations élevées de nanofil 9, la nanocharge forme, au sein des mélanges, des agglomérations qui agissent en tant que sites fragiles permettant l'initiation, puis la rupture fragile des échantillons. Cela signifie que la dispersion du nanofil 9 est limitée par sa teneur car à partir d'une concentration optimale, l'aggrégation devient favorisée et produit des effets néfastes sur les performances mécaniques, en particulier. En d'autres termes, l'augmentation de la fraction massique de l'argile entraîne forcément son agglomération dans le mélange due aux conditions inappropriées de malaxage et/ou au temps de malaxage insuffisant pour une bonne dispersion des nanoparticules dans le mélange résultant de la rupture des interactions particule/particules.

Mubarak et al. [107] ont observé que l'addition de nanofil 9 aux mélanges PET/PC a amélioré le module d'Young et ont suggéré que le taux optimal de charge susceptible de permettre l'obtention de meilleures propriétés mécaniques est de seulement 1-2% en poids. L'addition de nanofil 9 n'a pas modifié la T_g du PET, mais elle a fait augmenter sa température de cristallisation de 189,5 à 202,5°C lorsque le taux de nanofil 9 s'accroît de 0 à 4%. En outre, ces auteurs ont constaté que l'ajout du catalyseur aux mélanges PET/PC chargés de nanofil 9 empêche l'agglomération des particules fines et permet de produire des échantillons avec une meilleure dispersion de la nanocharge. T_c du PET a été notablement affecté par la présence de nanofil 9 et a varié de 202,5°C pour le mélange sans catalyseur à 214°C pour le mélange préparé avec l'acétylacétonate de lanthane et contenant 4% de nanofil 9. De même, T_f a diminué de 248,3 à 217,8°C pour les échantillons avec 4% de nanofil 9, préparés sans et avec catalyseur, respectivement. Enfin, T_c a varié de 189,5 à 196°C et T_f de 253,6 à 239,5°C lorsque le taux de PC augmente de 0 à 50% en poids dans le cas des mélanges préparés sans argile.

Manias et al. [141] ont élaboré des nanocomposites à base des mélanges PET/PC et d'une montmorillonite organophile conçue pour se disperser sélectivement dans la phase de PET et favoriser le mélange physique ou la compatibilisation du système. Ils ont constaté que la structure des composites est indépendante des conditions de traitement de la nanocharge, et que pour ces systèmes, la thermodynamique de la dispersion gouverne étroitement la structure du composite obtenue, faisant que le choix du traitement et de l'agent surfactant soit d'une importance secondaire. La caractérisation supplémentaire des nanocomposites par les analyses IRTF et RMN a montré que la compatibilité résultante est purement physique car elle est catalysée par la nanocharge ajoutée et qu'aucune réaction de transestérification ne s'est produite. En conséquence, les variations notables observées sur les valeurs de T_g et de T_c du PET ont également été accompagnées par des améliorations significatives sur le module d'Young, l'allongement à rupture et la ténacité des matériaux étudiés.

Swoboda [142] a incorporé des nanocharges modifiées qui sont le kaolin et la montmorillonite dans le mélange PET/PC afin de favoriser la création d'une structure carbonnée protectrice pendant la combustion du matériau. Cette dernière approche doit permettre de synthétiser des systèmes retardateurs de flamme non toxiques et efficaces à des taux de charge faibles. Il a constaté que l'utilisation de MMT ou de kaolin s'avère avantageuse pour renforcer à la fois les propriétés mécaniques et thermiques du PET et du mélange PET/PC. Il a proposé que la rigidité du matériau dépend essentiellement de la dispersion des charges dans la matrice, celle-ci étant fortement favorisée par leurs modifications par des composés organiques. L'étude a aussi montré que la modification de la montmorillonite par des ions phosphonium permettait d'augmenter l'effet catalytique de la charge et de promouvoir son action ignifugeante. Aussi, l'argile ainsi modifiée a pu jouer le rôle de catalyseur de transestérification et compatibiliser le mélange PET/PC en phase fondue. Par ailleurs, l'ajout du triphénylphosphate (TPP) au mélange PET/PC compatibilisé a abouti à un composite ignifugé performant. En effet, lors de la combustion, la présence simultanée des copolymères, du TPP et de la montmorillonite permet la formation d'une structure carbonnée importante.

References Bibliographiques

- [1] D. R. Paul, « **Polymer Blends** », Academic Press, New York, (1978), P. 2.
- [2] Utracki L.A, « **Introduction to Polymer Blends** », In: L. A. Utracki, C. A. Wilkie, « **Polymer Blends Handbook** », Springer, New York, (2003), P. 1-122.
- [3] J. B. Zeng, K. A. Li, A.K. Du, « **Compatibilization Strategies in Poly (lactic acid)-Based Blends** », RSC Advances journal, Vol. 5, N°.41, 41, (2015), PP. 1-68.
- [4] C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, « **Strategies for Compatibilization of Polymer Blends** », Progress in Polymer Science, Vol. 23, N°. 97, (1998), PP. 707-757.
- [5] M. Xanthos « **Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems** », Recent Advances Polymer Engineering and Science, (1988), Vol.28, N°. 27, PP. 1392-1400.
- [6] M. Xanthos, S. S. Dagli, « **Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing** », Polymer Engineering and Science, Vol. 31, N°. 13, (1991), PP. 929-935.
- [7] H. R. Kricheldorf, Z. Denchev, « **Interchange Reactions in Condensation Polymers and Their Analysis by NMR Spectroscopy** », In: S. Fakirov. «**Transreactions in Condensation Polymers** », In: S. Fakirov, « **Transreactions in Condensation Polymers** », WILEY-VCH, New York, (1999), PP.1-79.
- [8] E. Fel, « **Mise en Œuvre de Mélanges de Polyoléfines Comptabilisées par Ajout de Copolymères ou à L'aide D'irradiation Gamma : Caractérisation D'espèces Réactives par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)** », Thèse de Doctorat, École doctorale des Matériaux de Lyon, soutenu le : 03/06/ 2014, 191P.
- [9] P. J. Flory, « **Viscosities of Linear Polyesters. An Exact Relationship between Viscosity and Chain Length** », Journal of the American Chemical Society (JACS), Vol. 62, N° 5, (1940), PP. 1057-1070.
- [10] P. J. Flory, « **Random Reorganization of Molecular Weight Distribution in Linear Condensation Polymers** », Journal of the American Chemical Society, Vol. 64, N° 9, (1942), PP. 2205-2212.
- [11] J. H. Wook et al, « **Relationship between Sequence Distribution and Transesterification of PEN/PET Random/Block copolyesters** », Polymer, Vol. 40, (1999), PP.1473-1480.
- [12] Z. Denchev, « **Chemical Interactions in Blends of Condensation Polymers Involving Polyesters** », In: S. Fakirov, « **Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers», Blends, and Composites**, (2002), Wiley-VCH, PP. 755-813.

- [13] L. Minkova et al, « **Ester Exchange Reactions in Equimolar Poly(ethyleneterephthalate)/Poly(phenylene sebacate) Blends** », Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 202, N° 5, (2001), PP. 681-688.
- [14] S. Fakirov, M. Sarkissova, Z. Denchev, « **Sequential Reordering in Condensation Copolymers .1. Melting- and Crystallization-Induced Sequential Reordering in Immiscible Blends of Poly (ethylene terephthalate) with Polycarbonate or Polyarylate** », journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 197, N° 9, (1996), PP. 2837-2867.
- [15] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, « **Copolymer Composition: a Key to the Mechanisms of Exchange in Reactive Polymer Blending** ». In: S. Fahirov, «Transreactions in Condensation Polymers», WILEY-VCH. (1999), PP. 159-193.
- [16] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montando, « **Essential Role of Chain Ends in The Nylon-6/Poly(ethylene terephthalate) Exchange** », Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 41, N°. 18, (2003), PP. 2778-2793.
- [17] M. Guessoum, « **Contribution A L'étude Des Effets Des Réactions De Transesterification En Présence D'un Titanate Sur Les Propriétés Du Système PC/PET** », Thèse doctorat, Soutenue le 21/04/ 2007, Université Ferhat Abbas- Sétif, 202 P.
- [18] M. S. Montaudo, « **Analysis of Melt Copolymers** », European journal of mass spectrometry, Vol. 13, N°. 1, (2007), PP. 61-67.
- [19] A. M. Kotliar, « **Interchange Reactions Involving Condensation Polymers** », Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews, Vol. 16, (1981), PP. 367-395.
- [20] L. F. Beste, R. C. Houtz, « **Amide Interchange Reactions** », Journal of Polymer Science, Vol. 8, N°. 4, (1952), PP. 395-407.
- [21] C. Puglisi , F. Samperi S. D. Giorgi, G. Montaudo, « **Exchange Reactions Occurring through Active Chain Ends. Maldi-Tof Characterization of Copolymers from Nylon 6, 6 and Nylon 6, 10** », Macromolecules, Vol. 36, N°. 4, (2003), PP. 1098-1107.
- [22] N. Ogata, « **Studies on Polymerization and Depolymerization of ϵ -caprolactam Polymer VII. On the Amide, Interchange Reaction** », Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 30, (1959), PP. 212-224.
- [23] K. Miller, « **Amide-Exchange Reactions in Mixtures of N-Alkyl Amides and in Polyamide Melt Blends** », Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, Vol. 14, (1976), PP.1403-1417.

- [24] S. Fakirov, M. Evstatiev, S. Petrovich, « **Microfibrillar Reinforced Composites from Binary and Ternary Blends of Polyesters and Nylon 6** », *Macromolecules*, Vol. 26, (1993), PP. 5219-5226.
- [25] A. Retolaza, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal, « **Reactive Processing Compatibilization of Direct Injection Molded Polyamide-6/Poly (ethylene terephthalate) Blends** », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, (2005), PP. 564-574.
- [26] T. Serhatkulu et al, « **Dynamic Mechanical Study of Amorphous Phases in Poly (ethylene terephthalate) /Nylon-6 Blends** », *Polymer*, Vol. 36, N°.12, (1995), PP. 2371-2377.
- [27] Q. Shu-hao, Y. Jie, Z. Qiang, H. Min, Z. Hong, « **Morphology and Mechanical Properties of Nylon 6/PBT Blends Compatibilized with Styrene/Maleic Anhydride Copolymer** », *Chemical Research in Chinese Universities*, Vol. 23, N°. 6, (2007), PP. 726-732.
- [28] S. J. Kim, D. K. Kim, W. J. Cho, C. S. Ha, « **Morphology and Properties of PBT/Nylon 6/EVA-g-MAH Ternary Blends Prepared by Reactive Extrusion** », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, N°. 6, (2004), PP.1298-1311.
- [29] M. Evstatiev et al, « **In situ Polymer/Polymer Composites From Poly(ethylene terephthalate), Polyamide-6, and Polyamide-66 Blends** », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, (1998), PP.723-737.
- [30] A. Retolaza, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal, « **Structure and Mechanical Properties of Polyamide-6, 6/poly (ethylene terephthalate) Blends** », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, (2004), PP.1405-1413.
- [31] L. Z. Pillon, L. A. Utracki, « **Compatibilization of Polyester/Polyamide Blends via Catalytic Ester-Amide Interchange Reaction**», *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, N°. 17, (1984), PP. 1300-1305.
- [32] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, « **Exchange Reactions Occurring Through Active Chain Ends: Melt Mixing of Nylon 6 and Polycarbonate** », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 32, N°. 1, (1994), PP.15-31.
- [33] V. M. Nadkarni, A. K. Rath, « **Blends of Thermoplastic Polyesters**. In: S. Fakirov. **Handbook of Thermoplastic Polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites** », WILEY-VCH, (2002), PP. 835-869.
- [34] L. M. Robeson, « **Perspectives in Polymer Blend Technology** », In: Utracki L. A. « **Polymer Blends Handbook** », Springer, Dordrecht, (2003), PP. 1167-1200.

- [35] M. K. Akkapeddi, « **Commercial Polymer Blends**, In: L. A. Utracki, « **Polymer Blends Handbook** », Kluwer Academic Publishers », Netherlands, (2003), PP.1023-1115.
- [36] R. S. Porter, L.H. Wang, « **Compatibility and Transesterification in Binary Polymer Blends, Polymer** », Vol. 33, N°. 10, (1992), PP. 2019-2030.
- [37] C. Carrot et al, « **Immiscible Blends of PC and PET, Current Knowledge and New Results: Rheological Properties** », Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 292, N°. 6, (2007), PP. 693-706.
- [38] F. A. Yavari et al, « **Effect of transesterification products on the miscibility and phase behavior of poly(trimethylene terephthalate) / Bisphenol A Polycarbonate blends** », European Polymer Journal, Vol. 41, N°. 12, (2005), PP. 2880-2886.
- [39] D. C. Wahrmund, D. R. Paul, J. W. Barlow, « **Polyester-Polycarbonate Blends. I. Poly(butylene terephthalate)** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, N°. 8. (1978), PP. 2155-2164.
- [40] T. R. Nassar, D. R. Paul, J. W. Barlow, « **Polyester-Polycarbonate Blends. II. Poly (ethylene terephthalate)** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, N°. 1, (1979), PP 85-99.
- [41] R. N. Mohn, D. R. Paul, J. W. Barlow, C. A. Cruz, « **Polyester-Polycarbonate Blends. III. Polyesters Based on 1, 4-cyclohexanedimethanol/terephthalic acid/isophthalic acid** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, N° 2, (1979), PP. 575-587.
- [42] C. A. Cruz, D. R. Paul, J. W. Barlow, « **Polyester-Polycarbonate Blends. IV. Poly (ϵ -caprolactone)** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, N°. 2, (1979), PP. 589-600.
- [43] C. A. Cruz, D. R. Paul, J. W. Barlow, « **Polyester-Polycarbonate Blends. V. Linear Aliphatic Polyesters** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 24, N°. 10, (1979), PP. 2101-2112.
- [44] C. A. Cruz, J. W. Barlow, D. R. Paul, « **Polyester-Polycarbonate Blends. VII. Ring-Containing Polyesters** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, N°. 8, (1980), PP.1549-1558.
- [45] P. S. C. Pereira, L. C. Mendes, R. E. Abrigo, « **Changes in Properties of PET/PC Blend by Catalyst and Time** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 57, N°. 5, (2008), PP. 37-41.
- [46] H. Yoon, Y. Feng, Y. Qiu, C. C. Han, « **Structural Stabilization of Phase Separating PC/Polyester Blends Through Interfacial Modification by Transesterification Reaction** », J. Polymer Science Part B Polymer Physics, Vol. 32, N°. 8, (1994), PP. 1485-1492.
- [47] R. M. Kooshki, I. Ghasemi, M. Karabi, « **Transesterification Reactions in PC/PBT Blend in Presence of Nanoclay Particles and Their Effect on Blend Morphology**», Vol. 26, N°. 2, (2013), PP. 101-113.

- [48] P. S. C. Pereira, L. C. Mendes, V. D. Ramos, « **Rheological Study Bringing New Insights Into PET/PC Reactive Blends** », *Macromolecular Symposia*, Vol. 290, N°. 1, (2010), PP. 121-131.
- [49] P. Marchese, A. Celli, M. Fiorini, M. Gabaldi, « **Effects of Annealing on Crystallinity and Phase Behaviour of PET/PC Block Copolymers** », *European Polymer Journal*, Vol. 39, N°. 6, (2003), PP. 1081-1089.
- [50] I. Mondragon, M. Cortazar, G. M. Guzmán, « **Miscibility in Blends of Polycarbonate and an Aromatic Polyester** », *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 184, N° 8. (1983), PP. 1741-1747.
- [51] C. A. Cruz, J. W. Barlow, D. R. Paul, « **The Basis for Miscibility in Polyester Polycarbonate Blends** », *American Chemical Society*, Vol. 12, N°. 4, (1979), PP.726-731.
- [52] S. R. Murff, J. W. Barlow, D. R. Paul, « **Thermal and Mechanical Behavior of Polycarbonate-Poly (ethylene Terephthalate) Blends** », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, (1984), PP. 3231-3240.
- [53] B. D. Hanrahan, S. R. Angeli, J. Runt, « **Miscibility and Melting in Poly (ethylene terephthalate)/ Poly(bisphenol-A-carbonate) Blends** », *Polymer Bulletin*, Vol. 15, N°. 5, (1986), PP. 455-463.
- [54] X. Chen, A. W. Birley, « **Preliminary Study of Blends of Bisphenol A Polycarbonate and Poly (ethylene terephthalate)** », *British polymer journal*, Vol. 17, N°. 4, (1985), PP. 347-353.
- [55] T. Suzuki, H. Tanaka, T. Nishi, « **Miscibility and Transesterification in Bisphenol A Polycarbonate/Poly(ethylene Terephthalate) Blends** », *Polymer*, Vol. 30, N°. 7, (1989), PP. 1287-1297.
- [56] B. D. Hanrahan, S.R. Angeli, J. Runt, « **Miscibility and Melting in Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Bisphenol A-Carbonate) Blends** », *Polymer Bulletin*, Vol. 14, (1985), PP. 399-406.
- [57] F. Pilati, M. Fiorini, C. Berti, « **Effects of Catalysts in the Reactive Blending of Bisphenol A Polycarbonate with Poly (alkyleneterephthalate)** », In: S. Fakirov, « *Transreactions in Condensation Polymers* », Wiley-VCH, New York, (1999), PP. 79-124.
- [58] J. Devaux, p. Godard, J. P. Mercier, « **Bisphenol-A Polycarbonate-Poly(butylene Terephthalate) Transesterification. I. Theoretical Study of the Structure and of the Degree of Randomness in Four-Component Copolycondensates** », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, (1982), PP. 1875-1880.
- [59] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, « **Bisphenol-A Polycarbonate-Poly (butylene Terephthalate) Transesterification. II. Structure Analysis of the Reaction**

- Products by IR and ¹H and ¹³C NMR** », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, (1982), PP.1881-1894.
- [60] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, « **Bisphenol-A Polycarbonate-Poly (butylene Terephthalate) Transesterification. III. Study of Model Reactions** », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, (1982), PP.1895-1900.
- [61] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, « **Bisphenol -A Polycarbonate- Poly (butylene Terephthalate) Transesterification. IV. Kinetics and Mechanism of the Exchange Reaction** », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, (1982), PP. 1901-1907.
- [62] J. Devaux, P. Godard, J. P. Mercier, « **The Transesterification of Bisphenol I - A Polycarbonate (PC) and Poly(butylene Terephthalate) (PBTP): A New Route to Block Co-polycondensates** », Polymer Engineering and Science, Vol. 22, N°.4, (1982), PP. 229-233.
- [63] A. W. Birley, X.Y. Chen, « **Studies of polycarbonate - poly (butylene terephthalate) blends** », Polymer International, Vol. 16, N°. 2, (1984), PP. 77-82.
- [64] A. W. Birley, X. Y. Chen, « **Further Studies of Polycarbonate-Poly (butylene terephthalate) Blends** », British Polymer Journal, Vol. 17, N°.3, (1985), PP. 297-305.
- [65] I. Aravind, J. Pionteck, S. Thomas, « **Transreactions in poly trimethylene terephthalate/bisphenol-A polycarbonate (PC) blends analysed by pressure-volume-temperature measurements** », Polymer Testing, Vol. 31, N°. 1, (2012), PP. 16-24.
- [66] S. K. Na et al « **Transesterification and compatibilization in the blends of bisphenol-A polycarbonate and poly(trimethylene terephthalate)** », Macromolecular Research, Vol. 13, N°. 2, (2005), PP. 88-95.
- [67] F. C. Chiu, M. H. Ting, « **Thermal Properties and Phase Morphology of Melt-mixed Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends Mixing Time Effect** », Polymer Testing, Vol. 26, N°. 3, (2007), PP. 338-350.
- [68] F. B. Yavari, A. Asadinezhad, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, « **Effect of Transesterification Products on the Miscibility and Phase Behavior of Poly(trimethylene terephthalate)/Bisphenol A Polycarbonate Blends** », European Polymer Journal, Vol. 41, N°. 12, (2005), PP. 2880-2886.
- [69] I. Aravind et al, « **A Study on Reaction-Induced Miscibility of Poly (trimethylene terephthalate)/ Polycarbonate Blends** », Journal of Physical Chemistry, Vol. 113, N°. 6, (2009), PP. 1569-1578.

- [70] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, « **Contribution of Catalytic Transesterification Reactions to the Compatibilization of Poly (lactic acid)/Polycarbonate Blends: Thermal, Morphological and Viscoelastic Characterization** », Journal of Polymers and the Environment, Vol.26, N°.1, (2018), PP. 342-354.
- [71] Y. Chen et al, « **The Effect of Various Catalysts on Transesterification in Reactive Blending PC/PLA Blends** », Advanced Materials Research, Vol. 741, (2013), PP.24-27.
- [72] D. Bao1 et al, « **Effects of Enhanced Compatibility by Transesterification on the Cell Morphology of Poly(lactic acid)/ Polycarbonate Blends Using Supercritical Carbon Dioxide**», Journal of Cellular Plastics. Vol. 51, N°. 4, (2015), PP. 349-372.
- [73] Y. Zhou, L. Luo, W. Liu, Y. Chen, « **Preparation and Characteristic of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion** », Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 6, (2015), PP.1-9.
- [74] C. Liu, S. Lin, C. Zhou, W. Yu, « **Influence of Catalyst on Transesterification Between Poly(lactic acid) and Polycarbonate Under Flow Field** », Polymer, Vol. 54, (2013), PP. 310-319.
- [75] V. T. Phuong et al, « **Compatibilization and Property Enhancement of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blends Through Triacetin-mediated Interchange Reactions in the Melt** », Polymer, Vol. 55, N°. 17, (2014), PP. 4498-4513.
- [76] J. Devaux, « **Cinétique et mécanisme de la transestérification entre le polybutylène téréphtalate et le polycarbonate de bisphénol-A** », Thèse de l'université de Catholique de Louvain, (1979), In : B. Swoboda, «**Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés**», (2007), Université Montpellier II, 271P.
- [77] P. Godard, J. M. Dekoninck, V. Devlesaver, J. Devaux, « **Molten Bisphenol-A Polycarbonate Poly(ethylene terephthalate)Blends. I. Identification of the Reactions**», Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 24, (1986), PP. 3301-3313.
- [78] F. Pilati, E. Marianucci, C. Berti, « **Study of the Reactions Occurring During Melt Mixing of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycarbonate** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, N°. 3, (1985), PP. 1267-1275.
- [79] A. Licciardello, A. Auditore, F. Samperi, C. Puglisi, « **Surface Evolution of Polycarbonate/Polyethylene Terephthalate Blends Induced by Thermal Treatments** », Applied Surface Science, Vol. 203-204, (2003), PP. 556-560.

- [80] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, « **Copolymer Composition: a Key to the Mechanisms of Exchange in Reactive Polymer Blending** » In: S. Fahirov, « **Transreactions in Condensation Polymers** », WILEY-VCH, (1999), PP. 159-193.
- [81] F. P. M. Fiorini, M. T. C. Berti, V. Ignatov, « **Reactive Blending of Poly (ethylene terephthalate) and BisphenoI-A Polycarbonate : Effect of Various Catalysts and Mixing Time on the Extent of Exchange Reactions** », Polymer, Vol. 38, N° 2, (1997), PP. 413-419.
- [82] P. Marchese et al, « **Influence of the Activity of Transesterification Catalysts on the Phase Behavior of PC-PET Blends** », Macromolecular chemistry and physics, Vol. 203, N° 4, (2002), PP. 695-704.
- [83] M. J. Cannon, «**Transesterification of Poly (Ethylene Terephthalate) and Bisphenol- A- Polycarbonate** », Durham theses, Durham University. Valable en ligne sur Durham E-Theses Online: <http://etheses.dur.ac.uk/2589/>, (2006). Consulté le: 27/03/2014.
- [84] V. N. Ignatov et al, « **PET Synthesis in the Presence of Lanthanide Catalysts** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 58, N° 4, (1995), PP. 771-777.
- [85] V. N. Ignatov et al, « **Reactive Blending of Commercial PET and PC with Freshly Added Catalysts** », Polymer, Vol. 37, N° 26, (1996), PP. 5883-5887.
- [86] V. N. Ignatov et al, « **PET / PC Blends and Copolymers by One-step Extrusion : 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50 / 50 Blends** », Polymer, Vol. 38, N° 1, (1997), PP. 195-200.
- [87] V. N. Ignatov et al, « **PET/PC Blends and Copolymers by One-step Extrusion: 2. Influence of the Initial Polymer Composition and Type of catalyst** », Polymer, Vol. 38, N° 1, (1997), PP. 201-205.
- [88] M. Guessoum, N. Haddaoui, « **Influence of the Addition of Tetrabutyl Orthotitanate on the Rheological, Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Polycarbonate / Poly (Ethylene terephthalate) Blend** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 55, N° 9, (2006), PP. 715-732.
- [89] M. Guessoum, S. Nekkaa, N. Haddaoui, « **Effects of Blending Conditions and Transesterification Catalyst Concentration on the Structural, Thermal and Morphological Properties of Polycarbonate / Poly (ethylene terephthalate) Blends** », International Journal of Polymeric Materials, Vol. 57, (2008), PP.759-770.
- [90] M. Guessoum, F. Fenouillot-Rimlinger, N. Haddaoui, « **Effects of Reactive Extrusion and Interchange Catalyst on the Thermal Properties of Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) System** », International Journal of Polymeric Materials, Vol. 57, (2008), PP. 657-674.

- [91] P. Zahedi, A. Arefazar, « **Blends of Poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate by the Use of Lanthanum Acetyl Acetonate Catalyst** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, (2008), PP. 2917-2922.
- [92] X. Lu, H. Zhang, Y. Zhang, « **Study on Ester-amide Exchange Reactions between Nylon 10-10 and Ethylene-vinyl Acetate Rubber with Different Metal Derivatives**», Journal of Polymer Research, Vol. 21, N°.539, (2014), PP.1-10.
- [93] L. C. Mendes, R. E. Abrigo, V. D. Ramos, P. S. C. Pereira, « **Effect of Melt Flow Rate of Polycarbonate and Cobalt Catalyst on Properties of PET/PC (80/20 wt. %) Reactive Blending** », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 99, N°. 2, (2010), PP. 545-549.
- [94] L. C. Mendes, P. S. C. Pereira, V. D. Ramos, « **Effectiveness of the Transesterification Catalyst on the Thermal, Dynamic-Mechanical and Rheological Properties of PET/PC reactive melting blends** », Macromolecular Symposia, Vol. 299, N°. 1, (2011), PP. 183-189.
- [95] C. Carrot et al, « **Immiscible Blends of PC and PET, Current Knowledge and New Results: Rheological Properties** », Macromolecular Materials and Engineering. Vol. 292, N°. 6, (2007), PP. 693-706.
- [96] A. Al-Jabareen, S. Illescas, M. L. MasPOCH, O. O. Santana, « **Effects of Composition and Transesterification Catalysts on the Physico-Chemical and Dynamic Properties of PC/PET Blends Rich in PC** », Journal of Material Science, Vol.45, PP. 6623-6633.
- [97] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, « **Characterization of Polymer Blends Miscibility: Morphology and Interfaces**», Wiley-VCH, Germany, (2015), PP. 625.
- [98] S. R. Murff, J. W. Barlow, D. R. Paul, «**Thermal and Mechanical Behavior of Polycarbonate-Poly (ethylene Terephthalate) Blends** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, (1984), PP. 3231-3240.
- [99] F. Fraïsse, V. Verney, S. Commereuc, M. Obadal, « **Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends** », Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, N°. 2, (2005), PP. 250-255.
- [100] Z. Zhang, Y. Xie, D. Ma, « **Relationship between miscibility and chemical structures in reactive blending of poly (bisphenol A carbonate) and poly (ethylene terephthalate)** », European Polymer Journal, Vol. 37, (2001), PP. 1961-1966.
- [101] E. Veronika, L. R. Rebenfeld, « **Crystallization of Poly (ethylene terephthalate)/ Polycarbonate Blends. II. the Effects of Fiber Reinforcement** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59, (1996), PP.1929-1936.

- [102] Z. Denchev, A. Duchesne, M. Stamm, S. Fakirov, « **Sequence length determination in poly(ethylene terephthalate) - Bisphenol-A polycarbonate random copolymers by application of selective degradation** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68, N°. 3, (1998), PP. 429-440.
- [103] C. H. Molinuevo, G. A. Mendez, A. J. Mu, « **Nucleation and Crystallization of PET Droplets Dispersed in an Amorphous PC Matrix** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, (1998), PP.1725-1735.
- [104] I. Hopfe, G. Pompe, K. J. Eichhorn, « **Ordered structures and progressive transesterification in PC/PBT melt blends studied by FTIR spectroscopy combined with DSC and NMR** », Polymer, Vol. 38, N°. 10, (1997), PP. 2321-2327.
- [105] Y. Kong, J. N. Hay, « **Miscibility and crystallisation behaviour of poly (ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends** », Polymer, Vol. 43, (2002), PP. 1805-1811.
- [106] V. E. Reinsch, L. Rebenfeld, « **Crystallization of Poly (ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends. 1. Unreinforced Systems** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59, (1996), PP. 1913-1927.
- [107] Y. A. Mubarak, « **Thermal and Mechanical Properties of Polyethylene Terephthalate/Polycarbonate Nanocomposites Modified by Lanthanum Acetyl Acetate Hydrate** », Polymer Plastics Technology and Engineering, Vol. 50, N°. 6, (2011), PP. 35-645.
- [108] S. Mbarek, M. Jaziri, C. Carrot, « **Recycling Poly(ethylene terephthalate) Wastes: Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends and the Effect of a Transesterification Catalyst** », Polymer Engineering and Science, Vol. 46, N°. 10, (2006), PP. 1378-1386.
- [109] A. K. Mikitaev, O. B. Lednev, A. Y. Bedanokov, M. A. Mikitaev, « **Polymer/Silicate Nanocomposites Based On Organomodified Clays**» In: A.K. Mikitaev, M.K. Ligidov et al, « **Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications** », Nova Science Publishers, Inc, New York, (2006), PP.1-15.
- [110] J. W. Gilman et al, « **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites From Thermally Stable trialkylimidazolium-Treated Montmorillonite** », Chemistry of Materials, Vol. 14, N°. 9, (2002), PP. 3776-3785.
- [111] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, « **Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties.**

- Part I. Factors Influencing Thermal Stability and Mechanisms of Thermal Stability Improvement** », *Thermochimica Acta*, Vol. 453, N°. 2, (2007), PP. 75-96.
- [112] S. C. Tjong, « **Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites**» *Materials Science and Engineering*, Vol. 53, N°. 3-4, (2006), PP. 73-197.
- [113] M. Tarameshlou et al, « **PET-Based Nanocomposites Made by Reactive and Remodified Clays**», *Iranian Polymer Journal*, Vol. 19, N°. 7, (2010), PP. 521-529.
- [114] L. Cui et al, « **Polyamide- and Polycarbonate-based Nanocomposites Prepared From Thermally Stable Imidazolium Organoclays** », *Polymer*, Vol. 50, N°. 11, (2009), PP. 2492-2502.
- [115] A. Pegoretti, J. Kolarik, C. Peroni, C. Migliaresi, « **Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Layered Silicate Nanocomposites: Morphology and Tensile Mechanical Properties** », *Polymer*, Vol. 45, N°. 8, (2004), PP. 2751-2759.
- [116] L. Ashabi, S. H. Jafari, B. Baghaei, H. A. Khonakdar, « **Structural Analysis of Multicomponent Nanoclay-Containing Polymer Blends Through Simple Model Systems** », *Polymer*, Vol. 49, N°. 8, (2008), PP. 2119-2126.
- [117] I. Goitisoló, J. I. Eguiazábal, J. Nazabal, « **Structure and Properties of an Hybrid System Based on Bisphenol A Polycarbonate Modified by A Polyamide 6/O Nanocomposite** », *European Polymer Journal*, Vol. 44, N°. 7, (2008), PP. 1978-1987.
- [118] F. C. Chiu, H. Z. Yen, C. C. Chen, « **Phase Morphology and Physical Properties of PP/HDPE/Organoclay (nano) Composites with and without a Maleated EPDM as a Compatibilizer** », *Polymer Testing*, Vol. 29, N°. 6, (2010), PP. 706-716.
- [119] S. Boufassa et al « **Effect of Compatibilizing Agents on the Physical Properties of iPP/HDPE Organoclay blends** », *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 33, N°.7, (2013), PP. 589-598.
- [120] F. C. Chiu, H. Z. Yen, C. Lee, « **Characterization of PP/HDPE Blend-Based Nanocomposites Using Different Maleated Polyolefins as Compatibilizers** », *Polymer Testing*, Vol. 29, (2010), PP. 397-406.
- [121] F. Wang, X. Meng, X. Xu, B. Wen, « **Inhibited Transesterification of PET/PBT Blends Filled With Silica Nanoparticles During Melt Processing**», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, (2008), PP.1397-1404.
- [122] P. Mahallati, A. Arefazar, G. Naderi, « **Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR** », *Iranian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 8, No.1, (2011), PP. 56-65.

- [123] B. Swoboda, E. Leroy, F. Laoutid, J. M. Lopez-Cuesta, « **Flame-retardant PET-PC blends compatibilized by organomodified montmorillonites** », ACS Symposium Series, Vol. 1013, (2009), PP. 83-101.
- [124] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, « **Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay** », Macromolecular Rapid Communications, Vol. 24, (2003), PP.231-235.
- [125] J. Ville, J. Huitric, P. Médéric, T. Aubry, « **Morphologie et Propriétés Rhéologiques de Mélanges Ternaires PE/PA /Argile : Influence du Mode D'élaboration et de la Fraction D'argile** », 18ème Congrès Français de Mécanique. 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, N°. 2003, (2007), PP. 27-31.
- [126] H. Zou, Q. Zhang, H. Tan, K. Wang, « **Clay Locked Phase Morphology in the PPS/PA66/Clay Blends During Compounding in an Internal Mixer** », Polymer, Vol. 47, (2005), PP. 6-11.
- [127] G. X. Chen, H. S. Kim, E. S. Kim, J. S. Yoon, « **Compatibilization-like Effect of Reactive Organoclay on the Poly(L-lactide)/Poly(butylene succinate) Blends**», Polymer, Vol. 46, (2005), PP.1829-11836.
- [128] G. Filippone. N. T. Dintcheva. D. Acierno, F. P. La Mantia, «**The Role of Organoclay in Promoting Po-Pontinuous Morphology in High-Density Poly(ethylene)/poly (amide)6 Blends**, Polymer, Vol. 49, N°. 5, (2008), PP. 1312-1322.
- [129] F. Xiang, Y. Shi, X. Li, T. Huang, « **Co-Continuous Morphology of Immiscible High-Density Polyethylene/polyamide6 Blend Induced by Multiwalled Carbon Nanotubes network** », European Polymer Journal, Vol. 48, N°. 2, (2012), PP 350-361.
- [130] G. Filippone, N. T. Dintcheva, F. P. Mantia, D. Acierno, « **Using Organoclay to Promote Morphology Refinement and Co-continuity in High-Density Polyethylene/Polyamide 6 Blends -Effect of Filler Content and Polymer Matrix Composition** », Polymer, Vol. 51, N° 17, (2010), PP. 3956-3965.
- [131] A. Taguet, P. Cassagnau, J. M. Cuesta, « **Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (nano) Fillers in Polymer Blends** », Progress in Polymer Science, Vol. 39, N°.8, (2014), PP. 1526-1563.
- [132] G. Chen, P. Li, Y. Huang, M. Kong, « **Hybrid Nanoparticles With Different Surface Chemistries Show Higher efficiency in Compatibilizing Immiscible Polymer Blends** », Composites Science and Technology, Vol. 105, N°.10, (2014), PP. 37-43.

- [133] A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno, « **Nanoparticle-induced Co-Continuity in Immiscible Polymer Blends-A Comparative Study on Bio-based PLA-PA11 Blends Filled with Organoclay, Sepiolite, and Carbon Nanotubes** », *Polymer*, Vol. 55, N°.19, (2014), PP. 4908-4919.
- [134] Y. S. Lipatov, « **Polymer Blends and Interpenetrating Polymer Networks at the Interface with Solids** », *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, N°. 9, (2002), PP. 1721-1801.
- [135] J. S. Hong et al, «**The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Breakup and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends**», *Polymer*, Vol. 47, N°. 11, (2006), PP. 3967-3975.
- [136] Y. Zhu, H.Y. Ma, L. F. Tong, Z. P. Fang, « **Effect of Organoclay Platelets in Compatibilizing Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends** », *Journal of Zhejiang University* , Vol. 9, N°. 11, (2008), PP. 1614-1620.
- [137] J. S. Hong et al, « **Interfacial Tension Reduction in PBT/PE/Clay Nanocomposite** », *Rheological Acta*, Vol. 46, (2007), PP. 469-478.
- [138] J. Ville, « **Alliages de Thermoplastiques Immiscibles Polyethylene/Polyamide Chargés de Nanoparticules D'argile : Relations Structure-Morphologie-Rhéologie**», Thèse Doctorat, Bretagne, (2009), 141P.
- [139] M. Liebscher, M. O. Blais, P. Pötschke, G. Heinrich, « **A Morphological Study on the Dispersion and Selective Localization Behavior of Graphene Nanoplatelets in Immiscible Polymer Blends of PC and SAN**», *Polymer*, Vol. 54, N°. 21, (2013), PP. 5875-5882.
- [140] N. A. Jamaludin et al, « **Mechanical and Thermal Properties of SEBS-g-MA Compatibilized Halloysite Nanotubes Reinforced Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate/Nanocomposites** », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132, N°. 39, (2015).
- [141] E. Manias, M. J. Heidecker, J.Y. Chung, J. Mason, « **Selective Dispersion of Nanofillers in Pet/Pc Blends, Tailored By Thermodynamics of Mixing and Melt-Processing Conditions**», *Proceedings Published by the American Chemical Society, The 233rd ACS National Meeting, Chicago, 25-29 Mars, (2007).*
- [142] B. Swoboda, « **Amélioration du Comportement au Feu de PET et D'alliages PET/PC Recyclés** », Thèse Doctorat, Soutenue le : 20/11/2007, Université Montpellier II, 279P.

Partie Expérimentale

Chapitre II

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous avons tenu, en premier lieu, à décrire les principales caractéristiques des deux polymères thermoplastiques, le PC et le PET, puis nous avons donné les structures et caractéristiques du renfort argileux et du catalyseur de transestérification utilisés. En second lieu, nous avons soigneusement exposé la procédure expérimentale suivie pour l'élaboration des mélanges PC/PET préparés sans et avec catalyseur et des composites puis donné de brefs aperçus sur les techniques de caractérisation auxquelles nous avons fait appels au cours de notre étude.

I. Matériaux utilisés

I.1 Présentation des polymères parents

Les deux polymères thermoplastiques PC et PET font partie de la famille des polyesters. Certaines caractéristiques de ces deux polymères sont données directement par le fournisseur tandis que d'autres sont déterminées au laboratoire.

✓ Le PC est un thermoplastique amorphe et transparent, et est essentiellement utilisé pour sa dureté, sa très grande résistance aux chocs et sa transparence. Les principaux inconvénients du PC sont son prix relativement élevé et sa faible résistance chimique [1]. Les marques déposées les plus répandues du polycarbonate de bisphénol-A sont commercialisées par General Electric sous le nom de Lexan et par Bayer sous le nom de Makrolon [2]. Le PC est obtenu par la réaction de polycondensation du sel de bisphénol-A sur le phosgène et sa formule chimique est donnée par la formule représentée par le schéma suivant :

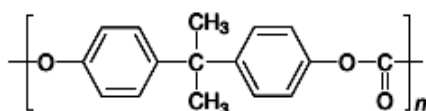


Schéma II.1 : Structure de l'unité répétitive du polycarbonate [3]

Le PC utilisé dans notre étude est commercialisé par le groupe Bayer sous l'appellation Makrolon 2807. Les principales propriétés du Makrolon 2807 sont reportées sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Principales propriétés du Makrolon 2807 [4]

Propriété	Norme	Valeur
Densité	---	1200
Indice de fluidité (g/10 min)	Iso 1133	9,5
T _g (°C)	---	144

La caractérisation par DSC du PC a permis de mettre en évidence sa structure totalement amorphe et d'observer sa T_g aux environs de 147°C.

✓ Le PET est un polycondensat de la famille des polyesters aromatiques. Suivant ses applications, le PET doit être plus ou moins cristallin. Ainsi pour des applications d'emballage alimentaire (film, bouteille), le taux de cristallisation sera généralement faible. En revanche, pour des applications plus techniques (automobile, isolant,...), le taux de cristallisation est généralement plus élevé. La cristallinité du PET dépend essentiellement des conditions de refroidissement de celui-ci lors de sa mise en forme et donc sa T_g varie selon le degré de cristallinité et de la technique de sa mesure et ses valeurs varient de 70 à 120°C. Par ailleurs, la T_f du PET se situe autour de 260°C [1, 2]. Le PET est également caractérisé par sa forte résistance chimique et ses propriétés de perméabilité. La formule chimique de l'unité répétitive du PET est donnée par le schéma II. 2 [2].

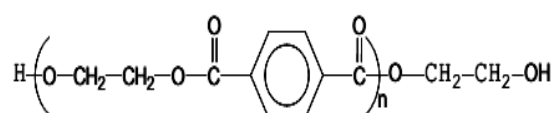


Schéma II.2 : Formule chimique de l'unité répétitive du PET [2].

Le PET est un polymère dont la microstructure peut se présenter sous deux formes différentes :

- Une structure complètement amorphe lorsque le PET subit un refroidissement brutal de l'état fondu à l'état solide,

- Une structure semi-cristalline lorsque le PET est refroidi lentement, le taux de cristallinité maximum atteignant alors 50 à 60%.

Le PET utilisé dans cette étude est commercialisé sous le nom TexPet 874-C80 fourni par la firme Tongkook. Ses principales caractéristiques sont reportées dans le tableau II.2, telles données par la fiche technique du fournisseur.

Tableau II.2 : Principales propriétés du TexPet 874-C80 [5]

Propriété	Valeur
Viscosité intrinsèque (gr/dl)	0,80±0,02
Température de fusion (°C)	260,0
Densité	1,39±0,01

La T_g et le taux de cristallinité du PET déterminés par DSC sont de l'ordre de 79°C et 33%, respectivement.

I.2 Montmorillonite organophile

L'argile utilisée dans cette étude est une Nanomer I.34TCN fournie par la société Nanocor. Cette argile organophile est obtenue à partir de la fonctionnalisation d'une argile naturelle de type montmorillonite qui appartient à la famille des smectites. Le schéma II.3 représente la structure cristallographique de la montmorillonite [6].

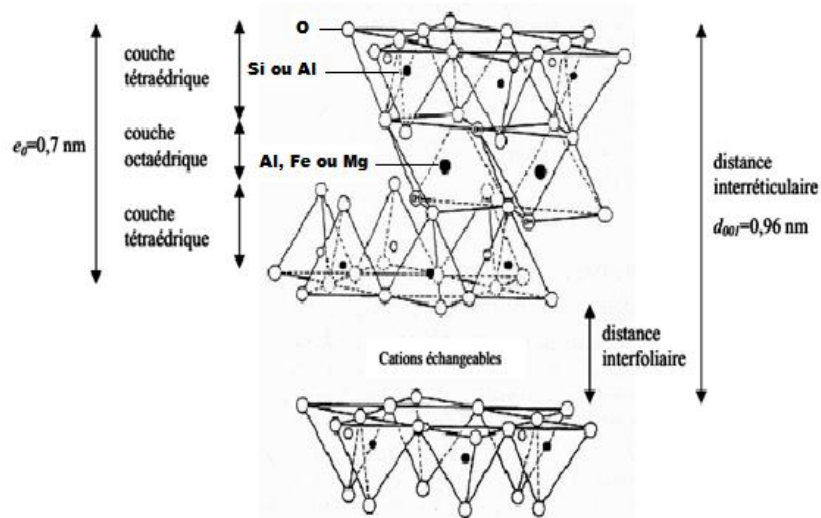


Schéma II.3 : Structure cristallographique du feuillet de montmorillonite [6].

Pour faciliter la dispersion de la montmorillonite dans une phase thermoplastique jusqu'à l'échelle du feuillet élémentaire, il faut procéder à une modification chimique pour la rendre organophile, cette modification repose essentiellement sur la capacité d'échange cationique élevée de la montmorillonite, comprise entre 70 meq.100g⁻¹ et 120 meq.100g⁻¹. Cette quantité correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs, pour 100 g d'argile.

La montmorillonite Nanomer I.34TCN est modifiée par le procédé de l'échange cationique par un alkylammonium quaternaire de type méthyl-(hydroxy éthyl)₂ tallow alkylammonium, le terme tallow désignant une distribution de chaînes hydrocarbonées aliphatiques saturées possédant entre 14 et 18 atomes de carbone (65% C18, 30% C16, 5% C14). Sa formule chimique est illustrée par le schéma II.4. D'après la structure chimique de l'agent surfactant de l'argile Nanomer 1.34TCN, il semblerait que cette argile soit convenable pour le renforcement d'une grande variété de polymères [7]. Le tableau II.3 qui suit résume quelques propriétés de l'argile Nanomer I.34TCN.

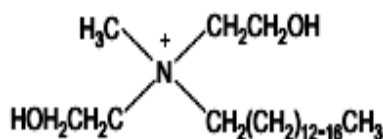


Schéma II.4 : Structure de l'alkylammonium quaternaire de type méthyl-(hydroxy éthyle)₂ tallow utilisé pour la fonctionnalisation de MMT et l'obtention de Nanomer 1.34TCN [8].

Tableau II.3 : Caractéristiques de la montmorillonite Nanomer I.34TCN [7]

Propriété	Valeur
Apparence	Poudre blanche
Concentration de l'alkyl ammonium (% en masse)	30-32
Densité	250-300
Taille des particules (micron)	14-18
Viscosité intrinsèque	0,088
Distance interlamellaire d ₀₀₁ (Å)	18-22

I.3 Catalyseur de transestérification

L'acétylacétonate de samarium (III) hydraté ($\text{Sm}(\text{acac})_3$) est représenté par la structure chimique $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Sm}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (schéma II.5). Ce composé a été proposé par **Ignatov** et al. [9], comme étant le catalyseur le plus adapté pour favoriser les échanges ester-ester dans les mélanges PC/PET. Le catalyseur utilisé dans notre étude est fourni par Sigma-Aldrich.

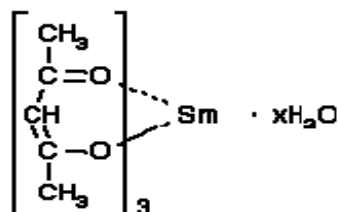


Schéma II.5 : Structure chimique du catalyseur $\text{Sm}(\text{acac})_3$ [2]

I.4 Dichlorométhane

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène, est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil. Le dichlorométhane est réputé être le moins toxique des chlorohydrocarbures simples. Ce solvant, fourni par Sigma Aldrich, solubilise le PC et non le PET ce qui en fait un produit de choix pour l'étude de la solubilité des mélanges PC/PET. Les principales caractéristiques du CH_2Cl_2 sont reportées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Principales caractéristiques du CH_2Cl_2 [10]

Propriété	Valeur
Formule	CH_2Cl_2
Masse volumique (g/cm^3)	1,33
Masse molaire (g/mol)	84,93
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	39,6
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	-96,7

II. Mise en œuvre des mélanges

II.1 Etuvage des composants du mélange

Le séchage des résines PET et PC et des autres composés mis en œuvre avec ces polymères est indispensable afin d'éviter au maximum l'introduction de traces d'eau lors du procédé de malaxage à l'état fondu et éviter ainsi les dégradations hydrolytiques. Donc avant chaque étape de transformation des polymères, un étuvage préalable du PET, du PC et de l'argile est effectué pendant une durée de 24 heures à une température de 100°C.

II.2 Élaboration des mélanges PC/PET

Les mélanges ont été mis en œuvre dans un mélangeur interne de type Brabender. Cet appareil est constitué d'une chambre interne et de deux pales contrarotatives. Les pales utilisées sont de type roller rotors conçues pour les thermoplastiques. La température du mélangeage est mesurée localement à l'aide d'un thermocouple situé au centre de la chambre du mélangeur.

Le mode d'élaboration des mélanges PC/PET consiste à mélanger simultanément tous les composants pendant une période de malaxage de l'ordre de 20 minutes à une vitesse de 30 tours/min. La température de malaxage est fixée à 270°C et son choix est justifié par le fait qu'à cette température, une bonne fusion des deux résines est obtenue. Aussi, la dégradation thermique des ions alkylammoniums ne pourrait avoir lieu que pour des températures supérieures à 270°C [7]. Au bout de 20min, les mélanges ainsi préparés sont extraits de la chambre du mélangeur, refroidis à l'air libre, découpés et enfin broyés dans un broyeur de type Controlab.

Trois types de formulations sont élaborés :

- Des mélanges PC/PET sans catalyseur ayant les compositions (pourcentage massique) suivantes : 100/0 (PC pur), 70/30, 50/50, 30/70 et 0/100 (PET pur),
- Des mélanges PC/PET (70/30) avec des taux de catalyseur de (0,1, 0,15 et 0,20 %),
- Des nanocomposites PC/PET/argile sont élaborés en incorporant au système PC/PET (70/30) des concentrations de 3, 5 et 7% d'argile Nanomer 1.34TCN, et ce avec et en absence de catalyseur. Les formulations réalisées sont détaillées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Formulations des mélanges et composites étudiées

PC/PET sans Sm(acac)₃					
PC (%)	0	30	50	70	100
PET (%)	100	70	50	30	0
70PC/30PET/Sm(acac)₃					
0,1 %	0,15 %		0,20 %		
70PC/30PET/MMT					
3%	5%		7%		
70PC/30PET/MMT/Sm(acac)₃					
70PC/30PET/ 3% MMT					
0,1 %	0,15 %		0,20 %		
70PC/30PET/ 5% MMT					
0,1 %	0,15 %		0,20 %		
70PC/30PET/ 7% MMT					
0,1 %	0,15 %		0,20 %		

II.3 Elaboration des films

La mise en forme des échantillons broyés est réalisée par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique manuelle de type Carver. Elle est constituée d'un vérin hydraulique et de deux plaques chauffantes carrées de 200 mm de côté. Le vérin hydraulique permet d'exercer une pression de 150 kg/cm². Les échantillons sont mis en forme sous pression à 200°C durant 10 minutes, dont 4 min pour le préchauffage, 1 min pour le dégazage et 5 min pour la compression.

III. Techniques de caractérisation des mélanges et composites

III.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse infrarouge permet de déterminer la nature des liaisons chimiques et groupements fonctionnels dans une molécule. Cette technique d'analyse est basée sur la vibration propre à chaque liaison. Ainsi, la sollicitation énergétique du faisceau IR de l'appareil engendre une réponse propre en fonction de la nature de la liaison (rotation ou vibration). Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison. L'analyse IRTF a

été utilisée pour indiquer les variations structurales après les réactions d'échange entre le PC et le PET. Les spectres IRTF ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type Perkin Elmer 1000 sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 500 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 2 cm^{-1} et un nombre de scans de 10.

III.2 Essai de solubilité

L'essai de solubilité fournit une approche assez précise du taux de changements de structures qui se produisent dans un système. Il est basé sur la solubilité sélective de l'un des composants d'un mélange dans un solvant et sur le changement de comportement de ce composant par rapport au même solvant après les changements structurels résultant par exemple de la transestérification. Par conséquent, les mesures de solubilité peuvent fournir des renseignements très utiles sur le taux des réactions d'échange et sur la structure du copolymère formé (structures à bloc ou statistique) [11].

Afin d'obtenir des informations sur les changements de solubilité en raison de l'évolution structurale des composants du mélange lors du malaxage à l'état fondu, des échantillons des formulations PC/PET de masse 0,10 g (m_0) sont mis sous agitation pendant 24h à la température ambiante dans un volume de 30 ml de CH_2Cl_2 qui solubilise le PC et non le PET [12]. Au bout de cette période, la suspension est filtrée et les fractions solubles et insolubles sont récupérées. Les films des fractions solubles sont obtenus après évaporation du solvant. La fraction insoluble est séchée à 70°C pendant 24 heures, puis pesée (masse m) à l'aide une balance de haute précision pour évaluer la solubilité selon la relation suivante donnée par **Birley** et **Chen** [13] :

$$\text{Solubilité (\%)} = \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. II.1})$$

III.3 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est l'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines. Elle est utilisée principalement pour identifier les distances interlamellaires des argiles, sous forme de poudre ou mélangée avec le polymère, par mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins.

Pour cette caractérisation, un diffractomètre Bruker D8 a été utilisé. Ce diffractomètre est équipé d'un tube en céramique à rayon X muni d'une anode en cuivre et alimenté par un courant de 45 kV et une intensité de 30 mA, émettant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda =$

1,54056 Å (raie Cu-K α). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02° et un temps de mesure de 5,8153 secondes/pas. La diffraction du faisceau, de longueur d'onde λ , se manifeste par un pic d'intensité correspondant à un angle θ relié par la loi de Bragg à la distance interlamellaire d_{001} par l'équation [14] :

$$d_{001} = \frac{K\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où d_{001} est la distance basale, θ : l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans, λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ; K : l'ordre de la diffraction (nombre entier positif).

La diffraction des rayons X a aussi été utilisée par calculer la taille des cristallites (L) en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic au 2θ considéré [15].

A partir des diffractogrammes RX, le taux cristallinité χ_c est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Où A_c est la surface de la partie cristalline, A_a est la surface de la partie amorphe et A_t est la surface totale.

III.4 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique permettant de détecter les changements d'état physique de la matière lors des cycles de chauffage ou de refroidissement par l'enregistrement des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température. Cette technique permet de déceler tout changement d'état physique des polymères semi-cristallins, notamment :

- la transition vitreuse de la partie amorphe,
- la température et l'enthalpie de fusion (phénomène endothermique) de la partie cristalline,
- la température et l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique).

Donc en général, le but d'une étude DSC est de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau et le taux de cristallinité du polymère.

Dans notre étude, l'analyse DSC a été réalisée sur un appareil de marque Setarame (DSC131 EVO). Des échantillons pesant environ 10mg ont été placés dans un creuset en aluminium et scellés. Ensuite, les échantillons ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 300°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, maintenus à cette température pendant 2 minutes, puis refroidis jusqu'à 25°C. Enfin, un second scan est effectué jusqu'à 300°C à une vitesse de 10°C/min. Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère inerte.

La température de fusion T_f et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) du PET ont été estimées, respectivement, à partir du maximum et l'aire du pic de fusion (endothermique) appartenant aux seconds scans de chauffage des échantillons. La T_g du PET a été déterminée à partir du changement du flux de chaleur dans les thermogrammes des seconds cycles de chauffage. Les valeurs de T_g ont été également estimées en utilisant l'équation de **Fox [16]**, afin de prédire s'il y a eu un changement dans l'état de phase du mélange après l'ajout du catalyseur :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_{PET}}{T_{gPET}} + \frac{\omega_{PC}}{T_{gPC}} \quad (\text{Eq. II.5})$$

Où ω_{PET} et ω_{PC} sont, respectivement, les fractions massiques du PET et PC dans les mélanges alors que T_g , T_{gPET} et T_{gPC} sont les températures de transition vitreuse du mélange PC/PET, du PET et du PC, respectivement.

Le taux de cristallinité χ_c du PET est calculé à partir de l'aire du pic de fusion donnée en J/g divisée par l'aire du pic de fusion du PET 100% cristallin ($\Delta H_f^0 = 140 \text{ J.g}^{-1}$) [17], selon l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. II.6})$$

Dans le cas des nanocomposites, le taux de cristallinité du PET sera déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \left(1 - \left(\frac{\% MMT}{100} \right) \right)} \times 100$$

(Eq. II.7)

% MMT étant le pourcentage en masse de la nanocharge dans le mélange [18].

III.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique permettant de mesurer les variations de masse accompagnant les modifications de la structure lors d'un traitement thermique tel que la décomposition ou l'oxydation. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une montée en température programmée. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température ou du temps.

Le suivi du comportement thermique des mélanges a été réalisé sur un appareil Perkin Elmer TGA-4000 qui permet d'effectuer simultanément des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles en fonction de la température. L'échantillon subit une montée en température régulière allant de 30°C à 700°C avec une vitesse de 10°C/min sous atmosphère inerte (azote). L'analyse permet ainsi de tracer les thermogrammes des variations de la perte de masse (TG) et de la dérivée de la perte de masse (DTG) en fonction de la température.

La température de début de dégradation (T_{d0}) est définie comme étant la température correspondant à une perte de masse de 5% de l'échantillon. La température de fin de décomposition (T_{df}), la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale (T_{dmax}), la perte de masse ainsi que le taux de résidus sont déterminées à partir des thermogrammes TG et DTG obtenus.

III.6 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique permettant de visualiser, avec une résolution nanométrique, la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau [19]. **Mizes** et al. [20] ont utilisé cette technique pour étudier la dépendance de l'adhésion de la topographie d'un mélange et ont constaté que l'intensité de l'adhésion diminue quand les courbures locales à la surface augmentent. Cette méthode a aussi été employée pour étudier la

structure de surface et les forces interactives dans des films nanostructurés. Dans notre étude, la topographie de la surface des mélanges et des composites est observée au moyen d'un microscope à force atomique de marque Asylum Research-Model MFP-3D, dans les conditions ambiantes et à une fréquence de résonance de 1 Hz.

Références Bibliographiques

- [1] M. Guessoum, « **Contribution A L'étude Des Effets Des Réactions De Transesterification En Présence D'un Titanate Sur Les Propriétés Du Système PC/PET** », Thèse Doctorat, Soutenue le : 21/04/ 2007, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 202 P.
- [2] B. Swoboda, « **Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés** », Thèse Doctorat, Soutenue le : 20/11/2007, Université Montpellier II, 279P.
- [3] K. Takeuchi, « **Polycarbonates** » **In:** « **Encyclopedia of Chemical Technology** », doi/book/10.1002/0471238961, (2012), PP. 363-375.
- [4] Fiche technique de Polycarbonate (PC) Makrolon 2807 fabriqué par la firme Bayer.
- [5] Fiche technique de Poly(éthylène téréphtalate) (PET) TexPet 874-C80 fabriqué par la TK Chemicals.
- [6] J. Ville, J. Huitric, P. Médéric, T. Aubry, « **Morphologie et Propriétés Rhéologiques de Mélanges Ternaires PE/PA / Argile : Influence du Mode D'élaboration et de la Fraction D'argile** », 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, N°. 2003, (2007), PP. 27-31.
- [7] Z. Zhang et al, « **Morphology, Thermal Stability and Rheology of Poly(propylene carbonate)/Organoclay Nanocomposites with Different Pillaring Agents** », Polymer, Vol. 49, (2008), PP. 2947-2956.
- [8] Fiche technique de la montmorillonite Nanomer I.34TCN donnée par Nanocor, valable sur le site : « www.nanocor.com », consulté le 14/01/2012.
- [9] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa et al, « **PET / PC Blends and Copolymers by One-step Extrusion : 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends** », Polymer, Vol. 38, N°. 1, (1997), PP. 195-200.
- [10] Fiche technique du Dichlorométhane donnée par Sigma Aldrich valable sur le site : www.sigmaaldrich.com, consulté le 14/12/2017.
- [11] V. N. Ignatov et al, « **Reactive Blending of Commercial PET and PC with Freshly Added Aatalysts** », Polymer, Vol. 37, N°. 26, (1996), PP. 5883-5887.
- [12] L. C. Mendes, A. M. Giornes, M. L. Dias, A.F. Cordeiro et al « **Miscibility of PET/PC Blends Induced by Cobalt Complexes** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 56, N°.3, (2007), PP. 257-272.
- [13] X. Chen, A. W. Birley, « **Preliminary Study of Blends of Bisphenol a Polycarbonate and Poly (ethylene terephtalate)** », British polymer journal, Vol. 17, N°. 4, (1985), PP. 347-353.

- [14] S. S. Lee, Y. T. Ma, H. W. Rhee, J. Kim, « **Exfoliation of Layered Silicate Facilitated by Ring-Opening Reaction of Cyclic Oligomers in PET-Clay Nanocomposites** », *Polymer*, Vol. 46, N°. 7, (2005), PP. 2201-2210.
- [15] A. Monshi, « **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD** », *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol. 02, N°. 03, (2012), PP. 154-160.
- [16] G. G. Echevarría, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal, « **Interfacial Tension as a Parameter to Characterize the Miscibility Level of Polymer Blends**», *Polymer Testing*, Vol. 19, N°. 7, (2000), PP. 849-854.
- [17] M. Guessoum, F. Fenouillot-Rimlinger, N. Haddaoui, « **Effects of Reactive Extrusion and Interchange Catalyst on the Thermal Properties of Polycarbonate/ Poly(ethylene terephthalate) System** », *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 57, (2008), PP. 657-674.
- [18] H. E. Dehaghani et al, « **On O₂ Gas Permeability of PP/PLA/Clay Nanocomposites: A Molecular Dynamic Simulation Approach** », *Polymer Testing*, Vol. 45, (2015), PP.139-151.
- [19] V. Jankauskaitė, K. Žukienė, K. V. Mickus, « **AFM Surface Studies of Polychloroprene/ Piperylene-Styrene Copolymer Blends** », *Materials Science*, Vol. 11, N°. 3. (2005), PP. 1392-1320.
- [20] H. A. Mizes et al, « **Submicron Probe of Polymer Adhesion with Atomic Force Microscopy: Dependence on Topography and Material in Homogeneities** », *Applied Physics Letters*, Vol. 59, N°. 22, (1991), PP. 2901-2903.

Chapitre III

Propriétés des mélanges PC / PET avant et après l'ajout du $\text{Sm}(\text{acac})_3$

I.1 Variations de la solubilité des mélanges

La première évidence sur le déroulement des réactions d'échange entre le PC et le PET pendant le mélange à l'état fondu est apportée par les résultats de l'essai de solubilité. Ce test consiste à plonger une partie représentative du mélange dans un solvant qui solubilise le PC mais pas le PET. Si aucune réaction n'a eu lieu entre les deux polymères, on retrouve toute la partie PC dans la fraction soluble et toute la partie PET dans la fraction insoluble. Or, si des réactions se sont produites, des variations plus ou moins importantes seront notées sur les valeurs des fractions soluble et insoluble, en fonction du taux des réactions qui se sont déroulées. Ainsi, cet essai fournit des informations non seulement sur l'efficacité d'un catalyseur mais aussi sur la nature des copolymères formés (à blocs, alternés ou statistiques). La formation d'un copolymère à bloc fait chuter la fraction soluble totale alors que la formation d'un copolymère alterné l'augmente. En effet les copolymères par bloc sont insolubles alors que les copolymères alternés sont plus solubles dans les solvants. La formation d'un copolymère aléatoire est conclue après la solubilisation totale de l'échantillon testé [1, 2].

I.1.1 Etude de la solubilité des mélanges sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

La figure III.1 montrent les variations de la solubilité des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés pendant 15 minutes à une vitesse de 30 trs/min sans l'ajout de catalyseur de transestérification.

Les mélanges à 30, 50 et 70% de PC montrent, respectivement, des solubilités de 23, 45 et 74%, valeurs très proches des fractions contenues dans les mélanges et excluant totalement l'occurrence d'un quelconque transfert d'unités entre les deux polymères. **Ignatov** et al. [3] ont suivi la solubilité, dans le CH_2Cl_2 , des mélanges PC/PET (50/50) préparés en absence/présence d'un catalyseur et ont constaté que lorsque les catalyseurs résiduels dans le PET commercial ne peuvent pas favoriser les réactions d'échange entre les deux polymères se trouvant à l'état

fondu, la valeur de la solubilité du mélange PC/PET préparés sans catalyseur, était proche de 50% (48%). Or, pour les mélanges préparés par extrusion réactive en présence du catalyseur, la solubilité a diminué jusqu'à une valeur de l'ordre de 26%, confirmant la formation de copolymères à blocs de solubilité limitée.

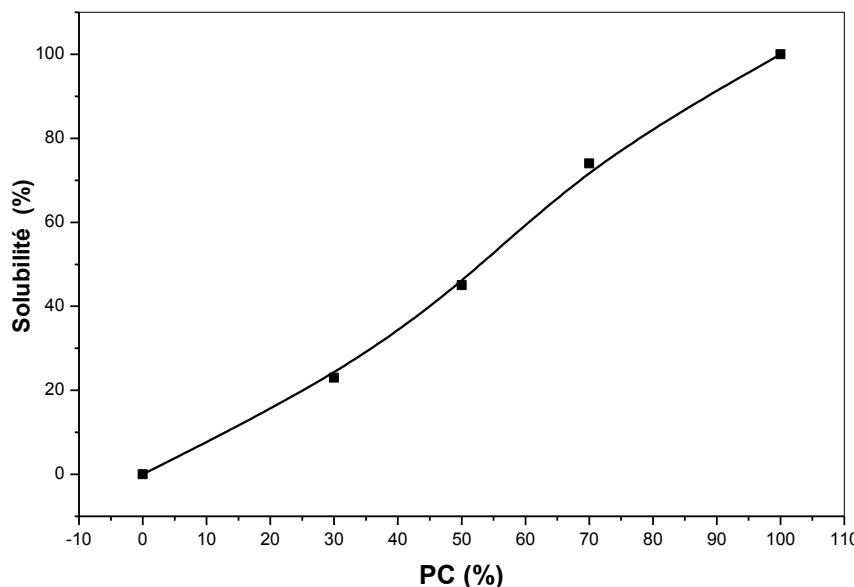


Figure III.1 : Variations de la solubilité des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ en fonction du taux de PC.

I.1.2 Etude de la solubilité des mélanges catalysés par le $\text{Sm}(\text{acac})_3$

La figure III.2 représente les variations de la solubilité, dans le CH_2Cl_2 , des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec $\text{Sm}(\text{acac})_3$. La solubilité du mélange 70PC/30PET a diminué d'une valeur de 74% observée pour le système non catalysé à une valeur de 67% pour celui contenant 0,1 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$. D'après **Pilati** et al. [4], **Mendes** et al. [5] et **Ignatov** et al. [2], toute variation de la solubilité ne peut être attribuée qu'aux réactions d'échange entre le PC et le PET, c'est-à-dire à une modification de structure de l'un ou des deux polymères, d'où le changement dans son comportement vis-à-vis du CH_2Cl_2 . En effet, les variations structurales qui se sont produites à l'interface ont probablement contribué à la formation d'une structure à bloc de solubilité plus faible.

Après l'addition de 0,15 et 0,20 % de catalyseur, la solubilité a augmenté à environ 80 et 92%, respectivement, ce qui indique qu'un processus d'échange s'est produit et d'une manière plus active. L'augmentation de la solubilité est due au fait que de plus grandes proportions des deux polymères ont été échangées à l'interface et que ceci a été accompagné d'une modification

de structure au sein du copolymère dont les segments PC et PET ont subi des réactions d'échanges intramoléculaires, aboutissant à leur rétrécissement et leur conversion en copolymère alterné ou aléatoire. En d'autres termes, on peut penser que l'augmentation de la concentration du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ ne favorise pas seulement les échanges ester-ester à l'interface des deux polymères, mais permet aussi de promouvoir des échanges intramoléculaires qui rendent possible l'évolution locale de la structure du copolymère de la forme à bloc, à la structure statistique hautement soluble.

Au cours des réactions intramoléculaires, les séquences PC ou PET formant le copolymère deviennent de plus en plus courtes, jusqu'à n'être formées que de quelques unités répétitives liées les unes autres d'une manière totalement aléatoire, ce qui est en faveur de leur dissolution dans le CH_2Cl_2 . En effet, les chaînes de copolymères sont riches en unités PC (le PC majoritaire) qui lors de leur dissolution vont donc entraîner avec elles les unités PET avec lesquelles elles sont liées. Par analogie avec ces résultats, **Guessoum** et al. [6] ont noté que le mélange à l'état fondu du système PC/PET en présence de 0,25 % de TBOT pendant 30 minutes produit des copolymères statistiques totalement solubles dans le CH_2Cl_2 . De plus, **Fiorini** et al. [7] ont suggéré que la diminution de la solubilité est due à la formation d'un copolymère à bloc, alors qu'une augmentation de la solubilité résulte d'un copolymère alterné.

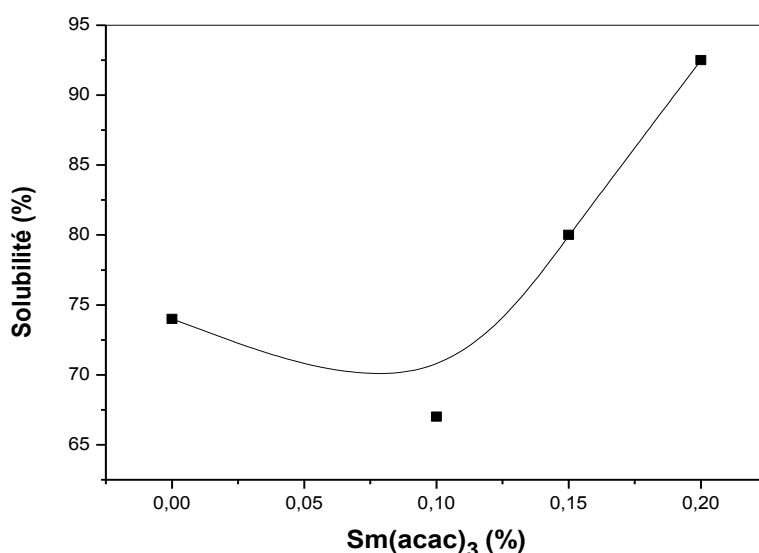
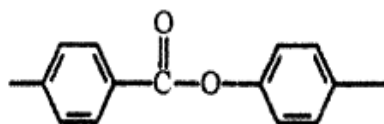


Figure III.2 : Variations de la solubilité du mélange 70PC/30PET en fonction du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$

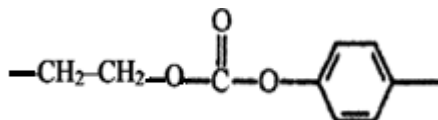
I.2 Etude structurale par analyse IRTF

La transestérification est une réaction chimique qui peut modifier la composition des polymères de polycondensation formant un mélange. Pour cela, la spectroscopie IRTF pourrait constituer un outil assez efficace pour la détection de nouvelles structures résultant des échanges entre ces polymères. Les bandes d'absorption des groupes carbonyles du PET et du PC sont détectées, respectivement, vers 1720 cm^{-1} et 1780 cm^{-1} et leurs changements ont couramment été utilisés pour identifier les réactions de transestérification entre le PET et le PC. Si des réactions de transestérification ont eu lieu entre ces homopolymères, la fréquence de vibration de la bande correspondant au groupe carbonyle du PET augmente alors que celle de la bande du PC diminue avec le taux de copolymère.

Ainsi, si la réaction de transestérification se produit dans les mélanges PC/PET, et la concentration en copolymère augmente, de nouvelles bandes apparaissent aux nombres d'onde 1740 et 1070 cm^{-1} et sont caractéristiques de la structure ester aromatique de la forme [8] :



Et de la structure carbonate aliphatique-aromatique de la forme :



Aussi, le glissement de la bande caractéristique du groupement carbonyle du PC de 1780 à 1770 cm^{-1} signifie que la structure a bien évolué. En conséquence, la bande à 1740 cm^{-1} s'intensifie et celle à 1780 cm^{-1} diminue [9]. L'évolution des bandes caractéristiques du PC et du PET lors de la réaction de transestérification est résumée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Evolution des bandes caractéristiques lors des réactions de transestérification entre le PC et le PET [1]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Evolution lorsque la réaction progresse
1720	Carbonyle du PET : Augmente
1780	Carbonyle du PC : Diminue
1070	Carbonate de l'ester aromatique : Apparaît/Augmente
1740	Apparaît/Augmente

I.2.1 Etude structurale par analyse IRTF des mélanges sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

Les spectres infrarouge du PC, du PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sont présentés dans les figures III.3 et III.4.

La figure III.3 donnant le spectre du PC montre les bandes à 3050, 2950 et à 1780 cm^{-1} assignées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques, C-H aliphatiques et du groupement carbonyle C=O, respectivement. La bande à 1500 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons C=C dans le plan du cycle aromatique du PC. Une bande assez intense est localisée dans la région 1300-1000 cm^{-1} et est caractéristique de la déformation des liaisons C-O du groupement ester [1, 9, 10].

D'autre part, le spectre du PET montre la bande de vibration du groupement hydroxyle située dans la zone comprise entre 3600-3300 cm^{-1} . Les bandes à 3050 et à 2950 cm^{-1} sont assignées, respectivement, aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. La vibration d'élongation des liaisons C=C dans le plan du cycle aromatique est située dans la zone entre 1600-1400 cm^{-1} . La vibration d'élongation des groupements carbonyles est détectée aux environs de 1720 cm^{-1} alors que celle de la liaison C-O du polyester est observée dans la zone comprise entre 1300-1000 cm^{-1} . Enfin, la déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques est située entre 900-700 cm^{-1} [1, 9, 10].

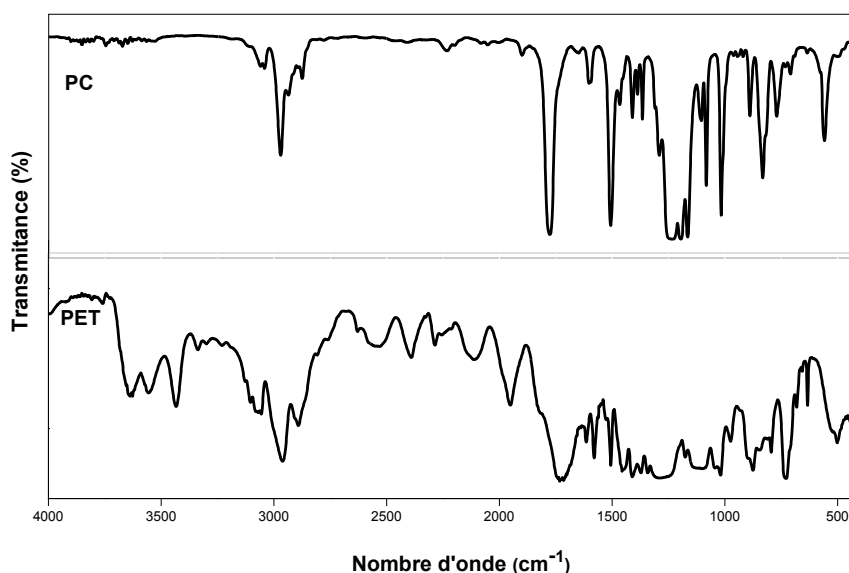


Figure III.3 : Spectres infrarouge du PC et du PET.

Les spectres IRTF des mélanges regroupent les bandes de vibrations des deux polymères et ne révèlent pas de nouvelles bandes ni aucun glissement dans les fréquences de vibration des

groupements carbonyles du PC et du PET. En effet, la région caractéristique des groupes carbonyles ne met pas en évidence la présence des bandes de vibration des groupements carbonyles aromatiques/aliphatiques et aliphatiques/aliphatiques à 1763 et 1745 cm^{-1} , respectivement. Ceci est probablement dû au fait qu'en absence de catalyseur peu ou aucun processus d'inter-échange n'a pu se produire entre les deux polymères.

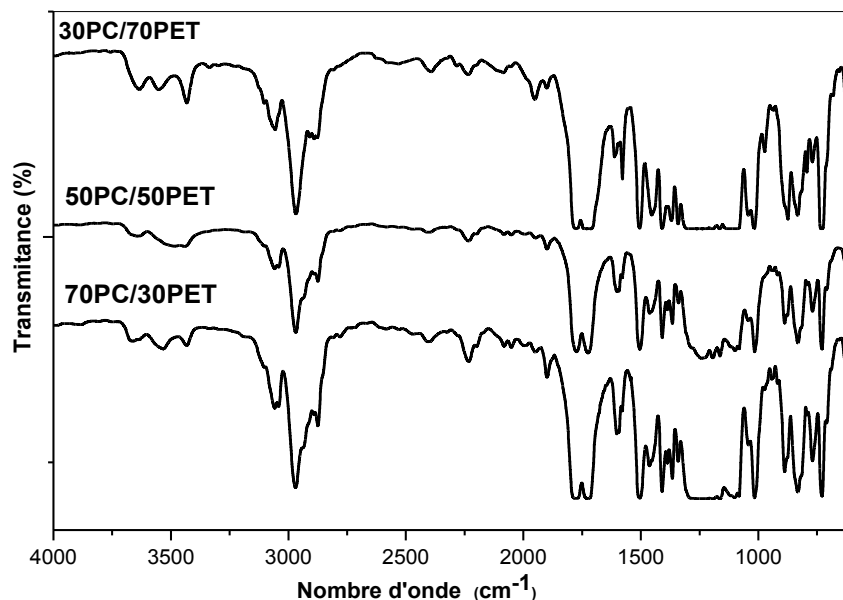


Figure III.4 : Spectres IRTF des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.2.2 Etude structurale des mélanges catalysés par le $\text{Sm}(\text{acac})_3$ par analyse IRTF

Le spectre IRTF du mélange 70PC/30PET malaxé en présence de 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ est illustré par la figure III.5. Le spectre du mélange catalysé montre clairement le léger glissement de la bande de vibration des groupements carbonyles du PC vers une plus faible fréquence, alors que celle du carbonyle du PET s'est déplacée vers une fréquence plus élevée. Ceci témoigne d'un changement dans la structure proche des carbonyles c'est-à-dire dans l'environnement immédiat de ces groupements par suite aux échanges ester-ester entre les deux composants du mélange et la formation de structure copolymères. Dans ce contexte, **Guessoum [10]** a proposé que les variations dans les fréquences de vibration des groupements carbonyles dans le mélange catalysé pourraient être dues à la présence simultanée des structures esters aromatique-aromatique (1740 cm^{-1}) et aromatique-aliphatique (1720 cm^{-1}) et les structures carbonates aromatique-aliphatique (1763 cm^{-1}), aliphatique-aliphatique (1745 cm^{-1}), et aromatique-aromatique (1780 cm^{-1}). Il a aussi été reporté que la mise en évidence des

groupements carbonate est délicate en raison de leur faible stabilité thermique. Ces structures sont rarement présentes en concentrations notables car leur taux de disparition par des réactions secondaires est très élevé [11].

Pour une meilleure identification des structures présentes au sein des mélanges avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, nous avons choisi d'analyser, par spectroscopie IRTF, les fractions solubles et insolubles issues de l'essai de solubilité.

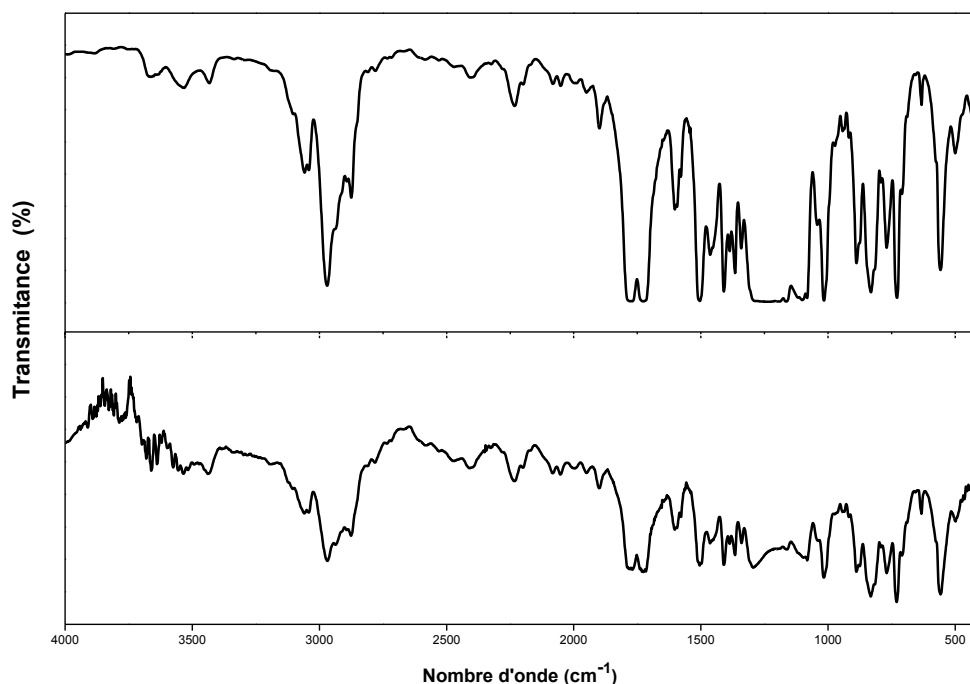


Figure III.5 : Spectres IRTF des mélanges 70PC/30PET préparés : a) sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, b) avec 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.2.3 Caractérisation des fractions solubles et insolubles par analyse IRTF

- Mélanges préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

La figure III.6 montre les spectres IRTF des fractions insolubles des mélanges PC/PET préparés sans catalyseur. Les spectres des fractions insolubles des mélanges 50PC/50PET et 70PC/30PET montrent clairement l'existence des deux bandes caractérisant les vibrations des carbonyles du PET et du PC, ce qui signifie la présence des deux homopolymères dans la fraction insoluble dans le CH_2Cl_2 . Ceci pourrait être expliqué par le fait que due aux traces de catalyseur résiduel dans le PET, des transferts de segments de chaînes de PC se sont probablement produits à travers l'interface et formé des structures copolymères en faibles

concentrations. Aussi, il est possible qu'en raison de sa faible viscosité, le PET enrobe parfaitement les domaines de PC rendant plus difficile l'accès du CH_2Cl_2 à cette phase ce qui prévient sa dissolution totale et fait qu'elle soit entraînée par la fraction insoluble de PET. D'autre part, le spectre de la fraction insoluble du mélange 30PC/70PET ne comporte plus que la bande de vibration du PET, excluant totalement la présence de PC dans cette phase. Ceci supporte le fait que la différence de viscosité entre les deux polymères favorise la séparation de phases et favorise la dissolution des domaines de PC.

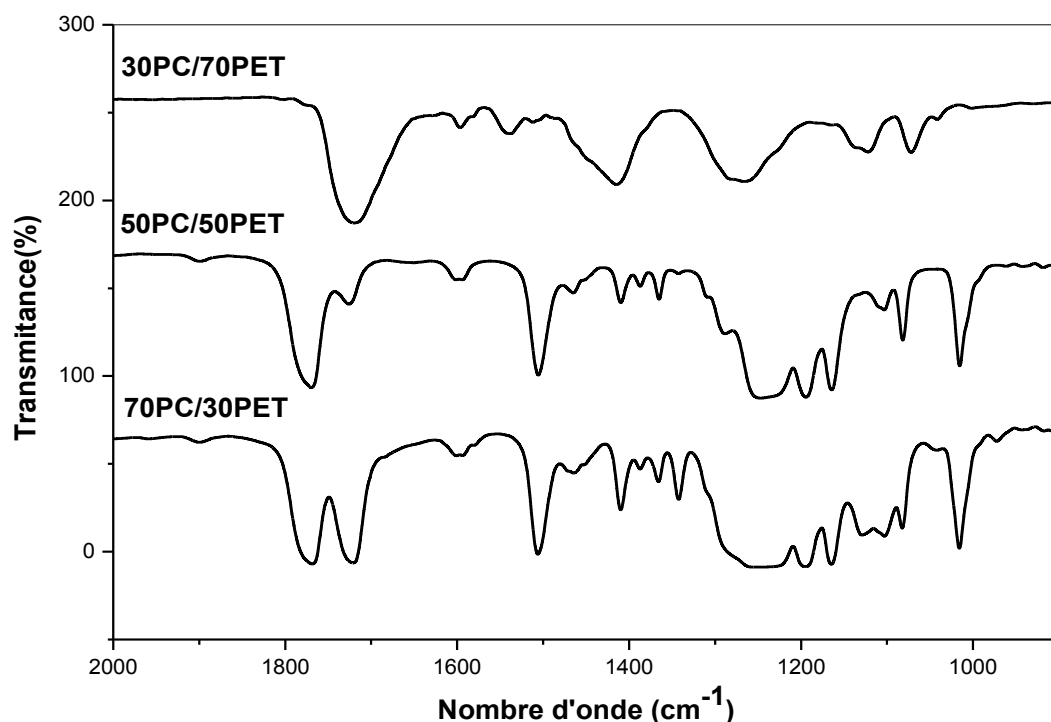


Figure III.6 : Spectres IRTF des fractions insolubles dans le CH_2Cl_2 issues des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

- **Mélanges catalysés par le $\text{Sm}(\text{acac})_3$**

l'analyse IRTF des fractions soluble et insoluble du mélange (70PC/30PET) catalysé par 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a donné les spectres présentés dans la figure III.7. On remarque que le spectre de la fraction insoluble qui ne devait contenir que du PET montre également la bande de vibration du groupement carbonyle du PC. De même, on observe que le spectre infrarouge de la fraction soluble comporte aussi la bande de vibration du groupement carbonyle du PET en plus de celle du carbonyle du PC. Si aucune réaction d'inter-échange n'a eu lieu, les spectres IRTF des fractions solubles et insolubles ne devraient révéler que les bandes des polymères

correspondants, ce qui n'est pas le cas. Au fait, ces résultats confirment que des séquences PET ont été transférées à la phase riche en PC et se trouvent liées à ses unités ce qui les a rendues solubles dans CH_2Cl_2 . De la même manière, des segments de chaînes de PC se sont s'insérées dans la phase riche en PET insoluble dans le CH_2Cl_2 . Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [12, 13].

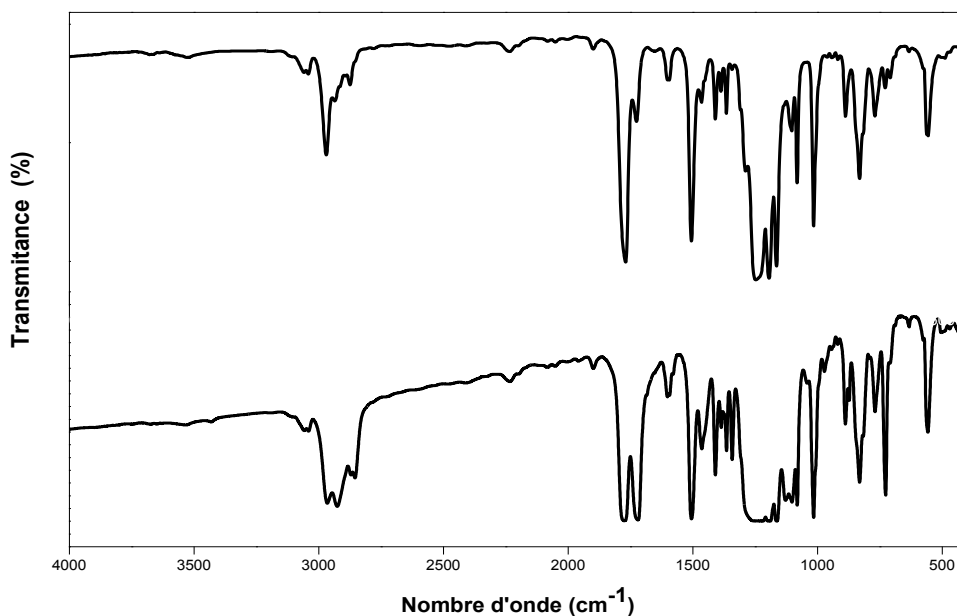


Figure III.7 : Spectres infrarouge des fractions soluble et insoluble du mélange 70PC/30PET préparé en présence de 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.3 Comportement thermique des mélanges PC/PET sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

La figure III.8 présente les thermogrammes DSC des homopolymères PC et PET. Le thermogramme du PET révèle essentiellement la température de transition vitreuse à environ 79°C et un pic endothermique de fusion compris entre 200 et 270°C et présentant un maximum à environ 248°C . Le PET possède un taux de cristallinité d'environ 33%. Cependant, le thermogramme du PC ne montre que la transition vitreuse aux alentours de 147°C .

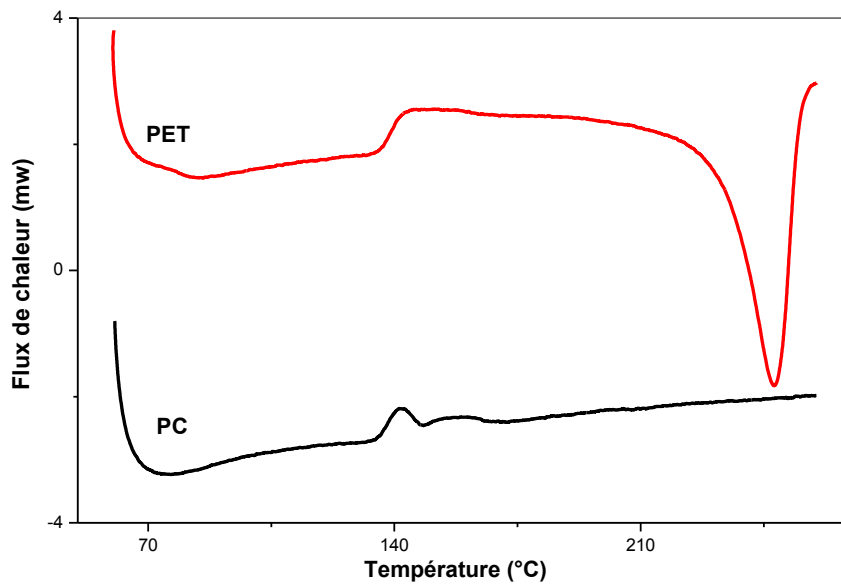


Figure III.8 : Thermogrammes DSC des homopolymères PC et PET des deuxièmes cycles d'échauffement.

I.3.1 Transition vitreuse dans les mélanges sans catalyseur

Les thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des mélanges PC/PET préparés sans catalyseur avec différentes compositions (70/30, 50/50 et 30/70) sont représentés dans les figures III.9. Les thermogrammes ne montrent aucune évidence d'une quelconque cristallisation de la phase PET à partir de l'état fondu ou après le cycle de refroidissement effectué en DSC. Ceci est expliqué par le fait que le refroidissement lent à partir de l'état fondu, lors de la mise en œuvre des mélanges, a permis au polymère de bien cristalliser. Aussi, lors de l'essai de DSC, le PET a complété sa cristallisation durant le cycle de refroidissement ce qui prévient tout autre processus de cristallisation lors du second cycle de chauffage.

L'estimation des T_g s des phases PET et PC à partir des seconds cycles de chauffage a donné les valeurs reportées dans le tableau III.2. Nous remarquons que la T_g de la phase PET est légèrement déplacée par rapport à celle du PET pur et présente une augmentation de 79°C jusqu'à 86°C pour le mélange 30PC/70PET. Cette variation pourrait être expliquée par le fait que la phase PC, qui est encore à l'état vitreux, impose des restrictions à la mobilité des unités de PET. Cependant, la T_g de la phase PC se trouve déplacée à des températures légèrement plus faibles que celle notée pour l'homopolymère. En effet, lorsque le PC approche sa T_g , le PET se trouve à l'état caoutchoutique et plastifie alors la phase PC ce qui réduit sa T_g relativement à la valeur déterminée pour le PC pur. **Chelghoum** et al. [13] a aussi observé l'augmentation de la

T_g du PLA et la diminution de celle du PC en combinant les deux polymères. Les variations observées ont été interprétées par le fait que la transition vitreuse du PLA se produit au moment où le PC se trouve à l'état vitreux. En conséquence, les mouvements de chaînes de PLA se trouvent ralentis et ne peuvent se produire qu'aux températures supérieures. De l'autre côté, le PLA agit en tant que plastifiant et permet aux mouvements coopératifs des segments de chaînes de PC de se produire à des températures plus faibles. Les valeurs de T_g des phases PC et PET dans les mélanges sont totalement différentes de celles prévues par l'équation de Fox pour la phase amorphe du mélange miscible relatif à chaque composition.

De leur côté, **Fraisse** et al. [14] et **Reinsch** et al. [15] ont rapporté une autre interprétation liant ce changement de la T_g de PET aux réactions de transestérification en présence de catalyseur résiduel. En effet, ils ont constaté que dans les mélanges PC/PET préparés en absence de catalyseur, la T_g du PET dans le mélange est proche de 85°C tandis que celle du PET pur est d'environ 80°C. Ils ont alors proposé que l'augmentation de la T_g du PET serait peut être le résultat de réactions de transestérification entre le PC et le PET.

Nous remarquons, d'après les valeurs reportées dans le tableau III.2 que les T_g s des deux phases varient peu avec leurs taux dans les mélanges en raison de l'immiscibilité des deux polymères et du fait que la variation est totalement due à l'effet restrictif exercé par la phase vitreuse PC ou l'effet plastifiant du PET (figure III.10). De la même manière, **Frounchi** et al. [16] ont constaté que les T_g s des phases PC et PET dans les mélanges PC/PET sont pratiquement indépendantes de la composition, suggérant que les chaînes du PC ont une moindre tendance à diffuser dans la phase PET, en raison de la grande différence de viscosité à l'état fondu entre les deux polymères.

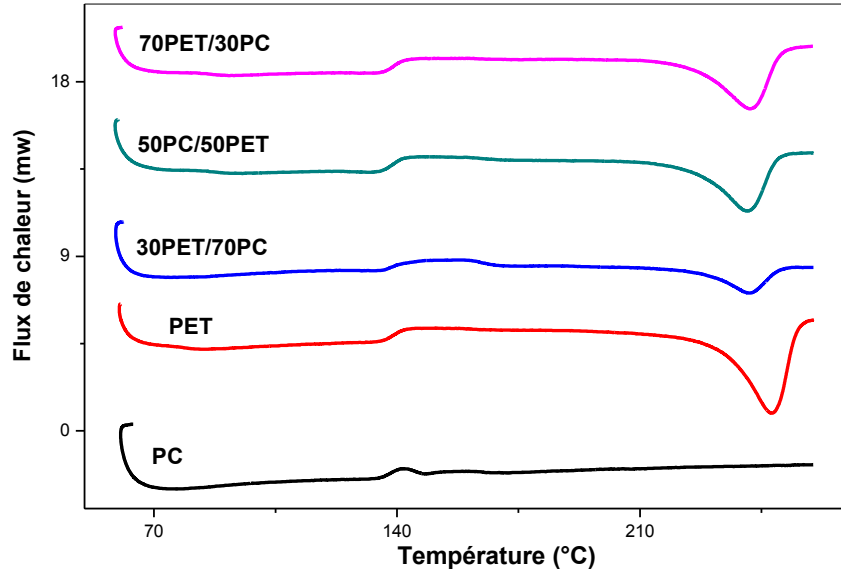


Figure III.9 : Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des homopolymères PC, PET et des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

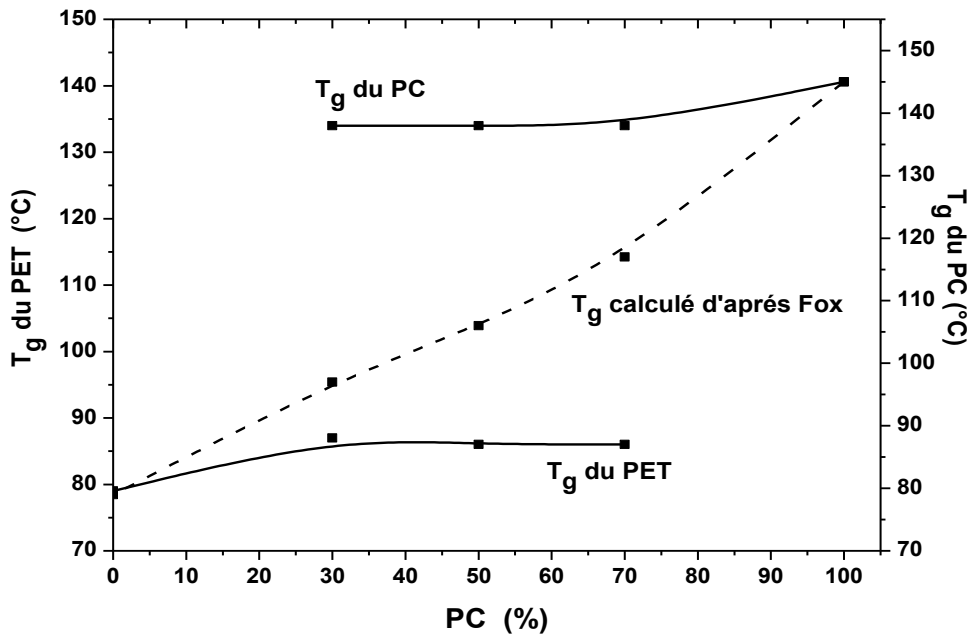


Figure III.10 : Effet de la composition sur la température de transition vitreuse des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.3.2 Processus de cristallisation/fusion de la phase PET dans les mélanges non catalysés

Les thermogrammes des deuxièmes cycles de chauffage des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ montrent que le degré de cristallinité de la phase PET varie notablement en augmentant la teneur en PC dans les mélanges, comme le montre la figure III.11. En effet, on a trouvé que la cristallinité diminue de 33% pour le PET pur à 23%, 17% puis 16% pour les mélanges à 30, 50 et 70% de PC, respectivement.

La diminution de l'aptitude à la cristallisation de la phase PET est attribuée au fait que celle-ci commence à se produire alors que la phase PC est encore à l'état vitreux. En conséquence, d'importantes restrictions sont imposées par les chaînes de PC aux mouvements de réarrangements des chaînes de PET qui vont alors former des cristaux moins parfaits et présentant une large distribution de tailles. Des résultats identiques ont été reportés par plusieurs auteurs qui ont conclu que la cristallinité du PET tend à diminuer et, dans certains cas, à disparaître avec l'augmentation de la teneur en PC dans les mélanges [15, 17-19]. Aussi, il a été proposé que dans le cas de mélanges de polymères composés d'un polymère amorphe et un polymère cristallin, la cristallinité de ce dernier peut être inhibée par la présence de la phase amorphe du premier composant [6]. **Reinsch** et al. [15] ont également constaté que le degré de cristallinité du PET dans les mélanges PC/PET était significativement diminué dans des mélanges lorsque le taux de PC est supérieur à 70%.

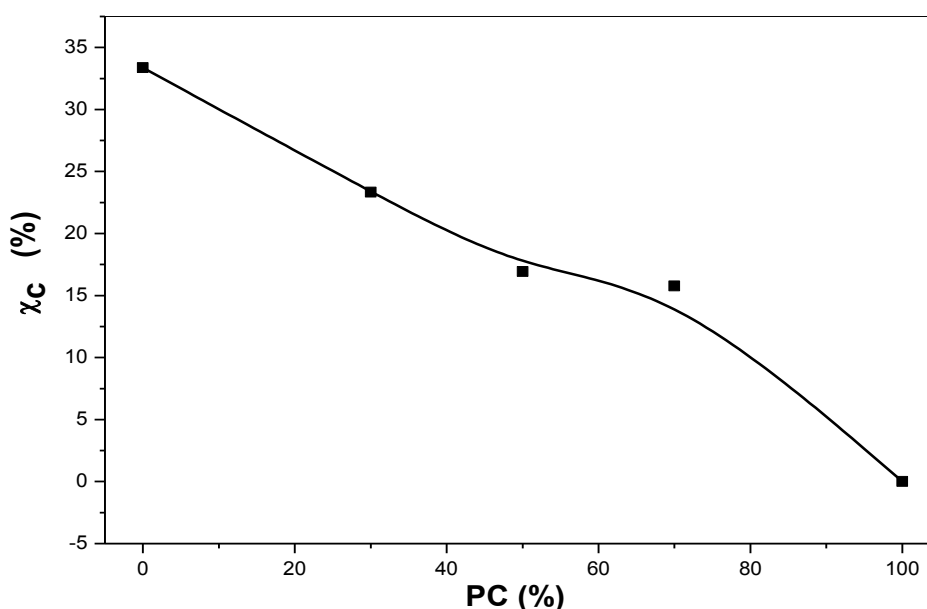


Figure III.11 : Effet du taux de PC sur le degré de cristallinité du PET dans les mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

En conséquence aux résultats de la cristallinité, les températures de fusion de la phase PET dans les mélanges sont clairement influencées par la présence du PC car elles diminuent de 248°C, valeur obtenue pour le PET pur, à 242°C pour le mélange à 70% de PC, comme le montre la figure III.12. Ce résultat est identique à celui trouvé par **Hanrahan** et al. [20] qui ont proposé qu'en général, la température de fusion du PET diminue avec la diminution de sa teneur dans les mélanges. Aussi, ils ont suggéré que le deuxième composant d'un mélange immiscible affecte notablement le comportement de fusion du polymère cristallisable en raison de son effet sur la nucléation et sur le taux de croissance des sphérolites. Ceci est particulièrement évident sur les pics endothermiques dont les changements indiquent que la fusion des cristaux de PET s'est produite à des températures plus basses car ils ne sont pas aussi parfaits que ceux formés dans le PET pur. En effet, le pic de fusion du PET pur est étroit ce qui montre que la taille des cristaux et leur degré de perfectionnement sont homogènes. Or, les pics de fusion de la phase PET dans les mélanges sont relativement plus larges, ce qui signifie que la distribution de la taille des cristaux et leur forme sont hétérogènes à cause de la phase PC.

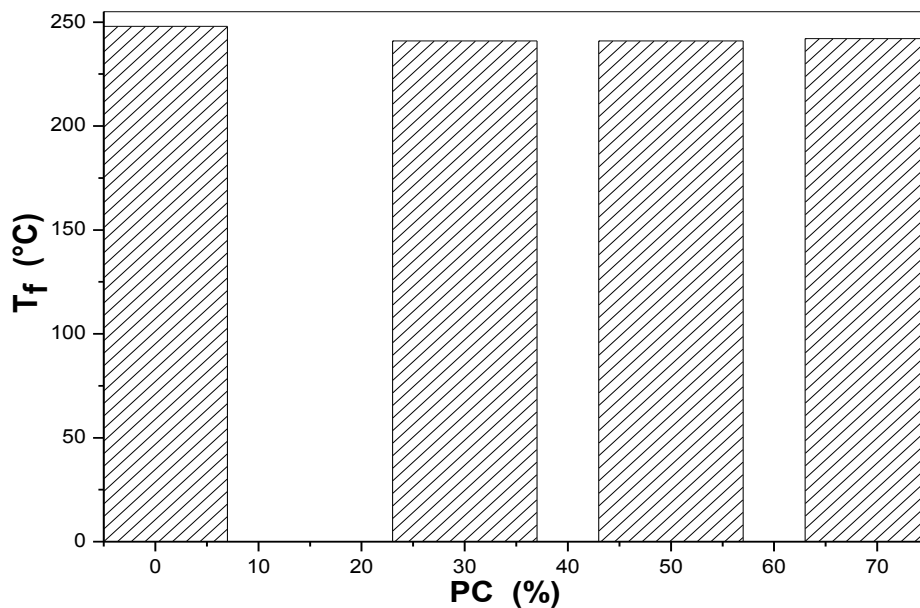


Figure III.12 : Effet du taux de PC sur la température de fusion du PET dans les mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans Sm(acac)₃.

Le comportement de cristallisation froide du PET dans les mélanges sans catalyseur est étudié à partir des cycles de refroidissement donnés par la figure III.13. Nous remarquons que la présence de PC affecte considérablement la température de cristallisation et le degré de cristallinité de la phase PET dans le mélange. En effet, en présence de PC, les chaînes de PET

nécessitent un refroidissement plus important pour la nucléation et le développement des cristallites. Les domaines de PC agissent sur la dynamique des chaînes de PET en ralentissant notablement leur réarrangement ce qui diminue la température de cristallisation relativement au PET pur. En conséquence, le taux de cristallinité de la phase PET dans les mélanges est d'autant plus faible que la teneur en PC augmente, comme le montre le tableau III.3, qui résume les caractéristiques thermiques du PC, du PET et des mélanges PC/PET mélangés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, évaluées à partir des seconds cycles de chauffage et des cycles de refroidissement.

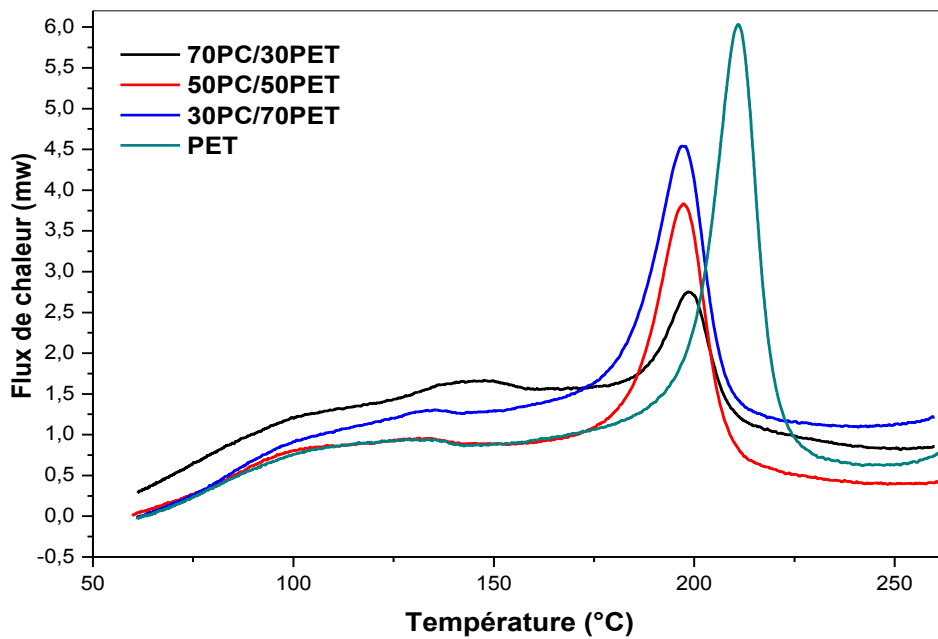


Figure III.13 : Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

Tableau III.2 : Caractéristiques thermiques du PC, du PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ évaluées à partir des cycles de chauffage et de refroidissement.

	$T_{g,\text{PET}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,\text{PC}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,\text{Fox}} (^{\circ}\text{C})$	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$X_c (\%)$
Premier cycle de chauffage					
PET	76	-	-	250	33
PC	-	147	-	-	-
70PC/30PET	87	-	91	244	15
50PC/50PET	86	-	102	245	23
30PC/70PET	86	-	92,98	246	26
Deuxième cycle de chauffage					
PET	79	-	-	248	33
PC	-	145	-	-	-
70PC/30PET	87	138	117	241	16
50PC/50PET	86	138	106	241	25
30PC/70PET	86	138	97	242	30
	$T_{g,\text{PET}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,\text{PC}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,\text{Fox}} (^{\circ}\text{C})$	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$X_c (\%)$
Cycle de refroidissement					
	$T_c (^{\circ}\text{C})$			$X_c (\%)$	
PET	211			35	
PC	-			-	
70PC/30PET	198			15	
50PC/50PET	197			32	
30PC/70PET	199			34	

I.4 Comportement thermique des mélanges 70PC/30PET catalysés

I.4.1 Transition vitreuse dans les mélanges préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$

La figure III.14 représente les thermogrammes DSC du second cycle de chauffage des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET préparés par fusion sans et avec différents taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, (0,15 et 0,20 %).

D'après les thermogrammes DSC, nous remarquons que la T_g de la phase PET est déplacée vers des températures plus élevées dépassant 100°C , contrairement à celle de la phase PC qui varie légèrement avec le taux de catalyseur. Ainsi, l'insertion d'unités de PC, ayant une T_g supérieure au sein des chaînes de PET, provoque le déplacement de la T_g de toute la nouvelle phase mixte résultante vers des températures plus élevées. Cette diffusion de segments de chaînes de PC à travers l'interface, en présence du catalyseur de transestérification, est à l'origine de la formation de structures copolymères susceptibles de réagir comme agents interfaciaux et de compatibiliser le mélange [21, 22]. Aussi, nous remarquons que plus la concentration du catalyseur est élevée et plus la T_g du PET est plus importante. Ceci indique

que les échanges sont plus actifs et qu'un taux supérieur d'unités de PC est transféré à la phase PET.

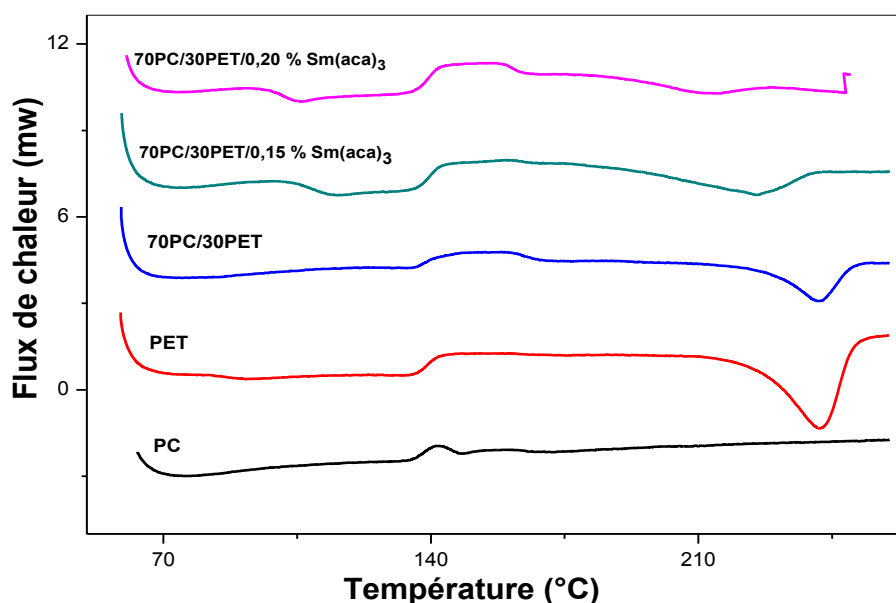


Figure III.14 : Thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

D'autre part, la faible variation de la T_g de la phase PC est essentiellement attribuée à la grande viscosité à l'état fondu, qui rend difficile la diffusion des fragments de chaînes de PET au sein de cette phase. Ceci résulte en des changements structuraux négligeables à l'intérieur de la phase qui ainsi conserve son aspect de phase à prédominance homopolymère. En revanche, la phase PET est sujette à des modifications structurales importantes lui conférant son caractère de phase copolymère, comme vont en témoigner les résultats des calculs des compositions de chacune des phases.

Par ailleurs, le calcul de la T_g de la phase amorphe du mélange miscible en utilisant l'équation de Fox a donné les valeurs représentées dans la figure III.15. Ces valeurs sont assez proches de celle de la phase riche en PET dans le cas du mélange 70PC/30PET à 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, ce qui nous laisse penser que la concentration de catalyseur nécessaire pour aboutir au mélange miscible et homogénéiser le système est légèrement supérieure à 0,20 %. Aussi, la valeur de T_g du mélange miscible diminue avec l'augmentation du taux de catalyseur ; plus la teneur en $\text{Sm}(\text{acac})_3$ augmente et plus la T_g du mélange miscible est faible.

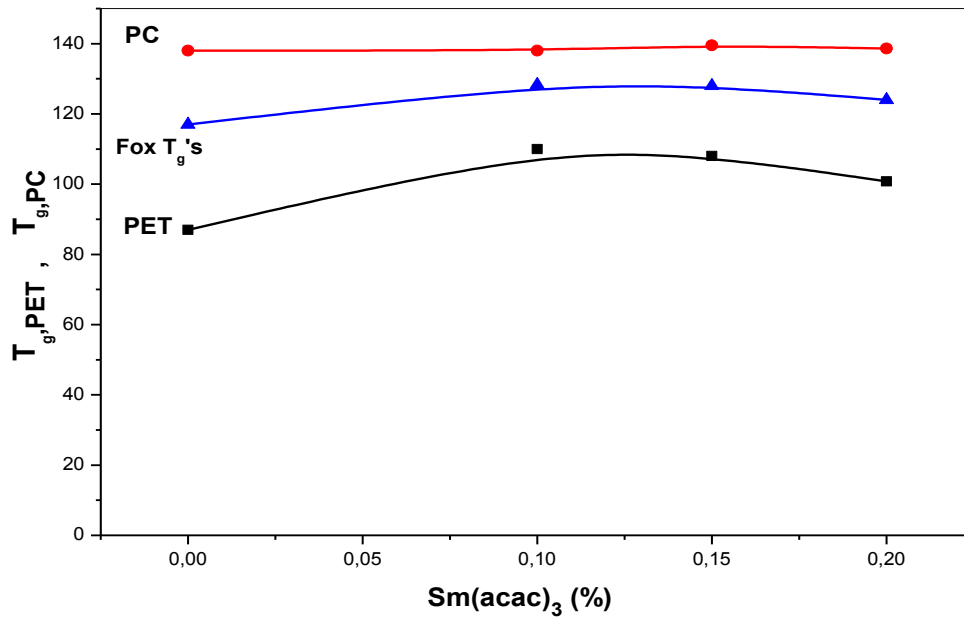


Figure III.15 : Variations des températures de transition vitreuse des phases PC, PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac)₃.

I.4.2 Comportements de cristallisation/fusion du PET dans les mélanges catalysés

Les thermogrammes des premiers cycles de chauffage montrent que les pics de fusion de la phase riche en PET sont déplacés vers des températures plus faibles ce qui suggère que les cristaux formés lors du processus de cristallisation sont moins parfaits et présentent des tailles différentes de celles formés dans le PET et dans le mélange sans catalyseur. L'effet important engendré par l'ajout du catalyseur de transestérification sur les processus de fusion et de cristallisation est encore plus évident sur les thermogrammes des seconds cycles de chauffage et de refroidissement.

En effet, les thermogrammes des seconds cycles de chauffage des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans Sm(acac)₃ montrent que malgré la présence d'unités de PC dans les chaînes de PET, leur aptitude à la cristallisation est conservée, ce qui implique que les segments de chaînes de la phase riche en PET sont suffisamment longs pour pouvoir s'arranger en cristallites. En effet, si les blocs de PET dans le copolymère étaient trop courts, leur pouvoir de cristallisation serait perdu. Pour cela, on observe que plus le taux de catalyseur est important et plus le taux de cristallinité du PET dans le mélange est faible, comme le montre la figure III.18. Dans ce contexte, il a été reporté que l'empêchement de la cristallisation est dû généralement à l'insertion de segments de chaînes de PC dans les chaînes PET [23, 24]. Aussi, **Marches** et al. [25] ont constaté que si le processus de cristallisation est entravé, cela pourrait être dû soit à la

formation d'un mélange plus homogène, soit à la diminution de la longueur des blocs de PET dans le copolymère formé.

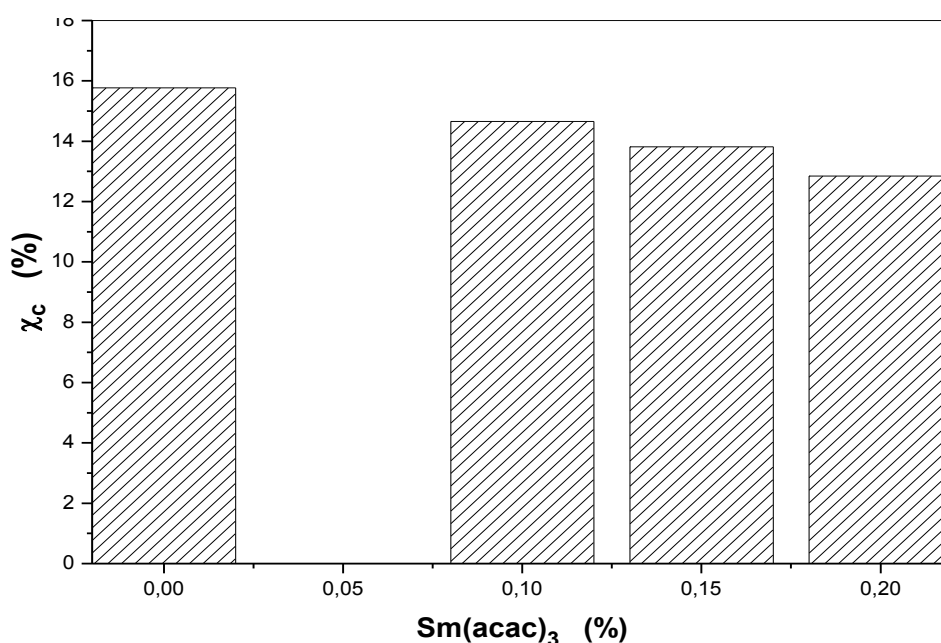


Figure III.16 : Variations du taux de cristallinité du PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac)₃.

Par ailleurs, les cristallites formés ne présentent pas les mêmes caractéristiques que celles du PET pur et de ce fait, un déplacement remarquable vers des températures plus basses est noté pour le pic endothermique du PET dans les mélanges [15]. Ainsi, la température de fusion diminue d'une valeur de 248°C observée pour le PET pur à 215°C pour le mélange à 0,20 % de Sm(acac)₃, comme le montre la figure III.17.

L'insertion de fragments de chaînes de PC dans la phase PET, via les processus d'échange, inhibe considérablement sa cristallisation en prévenant les mouvements d'organisation de chaînes, ce qui est à l'origine de la perturbation notable des processus de nucléation et de croissance des cristallites.

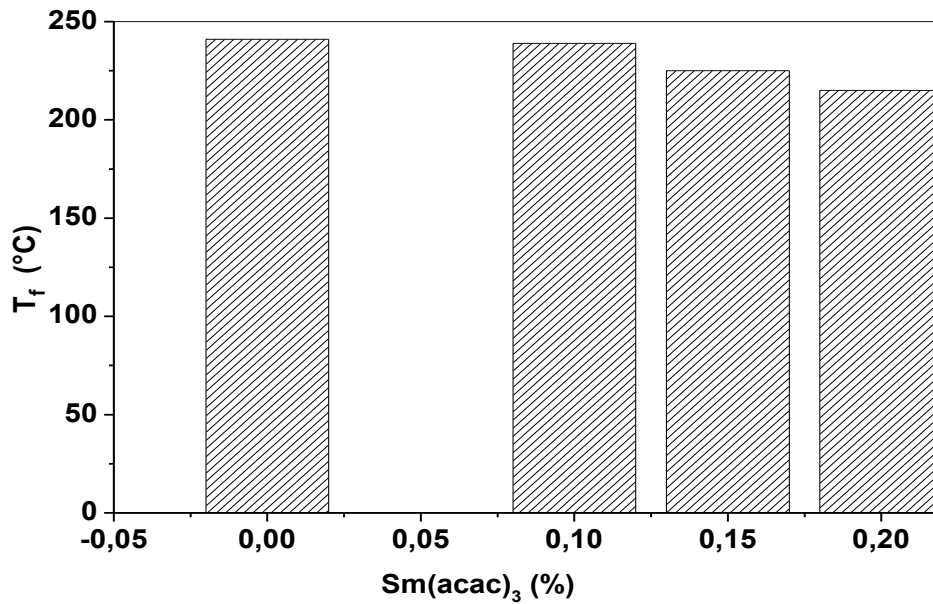


Figure III.17 : Variations de la température de fusion du PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac)₃.

Les thermogrammes des cycles de refroidissement, donnés par la figure III.18, révèlent que la température et l'aire du pic de cristallisation du PET sont d'autant plus faibles que le taux de catalyseur est plus important. Le déplacement du pic de cristallisation vers des températures plus faibles montre que les mouvements de réarrangements des chaînes de PET sont devenus plus difficiles, ce qui se répercute aussi sur l'aire du pic de cristallisation qui se trouve par conséquent réduite.

La régression de l'aptitude du PET à la cristallisation à partir de l'état fondu est expliquée par l'insertion d'unités volumineuses de PC au sein des chaînes de PET, ce qui diminue leur tendance à se réarranger en cristaux dont la formation ne devient possible qu'à des températures assez faibles. Ceci signifie que pour pouvoir cristalliser, le mélange à 0,15 % de Sm(acac)₃ requiert un refroidissement à des températures suffisamment faibles pour développer des sites de nucléation des cristaux de PET.

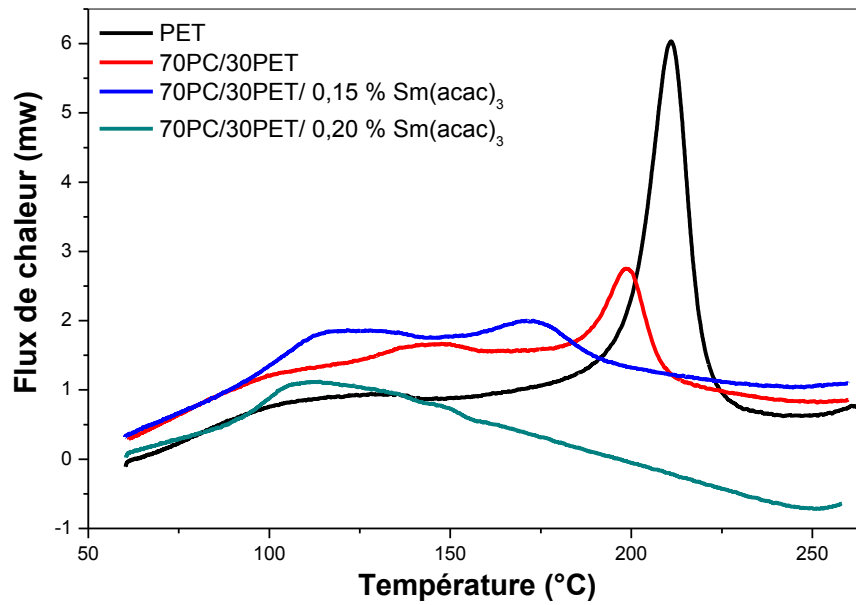


Figure III.18 : Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans Sm(acac)₃.

Le tableau III.3 résume les caractéristiques thermiques du PC, du PET et des mélanges 70PC/30PET mélangés en présence de Sm(acac)₃, évaluées à partir des premiers et seconds cycles de chauffage et des cycles de refroidissement.

Tableau III.3 : Variations des caractéristiques thermiques des mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de Sm(acac)₃ évaluées à partir des cycles de chauffage et de refroidissement

Taux Sm(acac) ₃ (%)	T _{g,PET} (°C)	T _{g,PC} (°C)	T _{g, Fox} (°C)	T _f (°C)
Premier cycle de chauffage				
0.15	83	-	-	231
0.20	85	-	-	224
Deuxième cycle de chauffage				
0.15	108	139	128	225
0.20	100	138	124	215
Cycle de refroidissement				
	T_c (°C)		X_c (%)	
0.15	172		-	
0.20	112		-	

I.5 Détermination de l'épaisseur des cristaux de PET

D'après les résultats de DSC des mélanges PC/PET, nous avons pu déterminer l'épaisseur des cristaux (l_c) du PET, en utilisant l'équation de **Thomson-Gibbs** [26] :

$$T_f = T_f^0 \left[1 - \left(\frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^\infty l_c} \right) \right] \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où :

ΔH_f^∞ : L'enthalpie de fusion pour un cristal infiniment épais ;

σ_e : l'énergie libre de surface ;

T_f^0 : Le point de fusion d'équilibre.

Pour les calculs, nous avons utilisé les valeurs suivantes :

T_f^0 (PET) = 561°K [26] et σ_e (PET) = 151-161 erg/cm² [26].

I.5.1 Épaisseur des cristaux de PET dans les mélanges non catalysés

Les valeurs de l'épaisseur des cristaux de PET dans les mélanges préparés sans catalyseur sont données dans la figure III.19. Les résultats montrent que l'épaisseur des cristaux de la phase PET est légèrement affectée par la présence des domaines de PC. En effet, la taille des cristaux la phase PET n'a pas été affectée par la présence du polycarbonate due à l'immiscibilité du mélange qui fait que les restrictions imposées par la phase PC aux réarrangements de chaînes de PET soient négligeables.

Ces résultats confirment également la faible variation de la température de fusion de la phase PET en fonction du taux de PC [27]. Plus l'épaisseur des cristaux diminue et plus leur température de fusion est faible. Puisque l'incorporation du PC affecte peu la taille des cristaux, on remarque que la température de fusion varie légèrement après le mélange avec le PC.

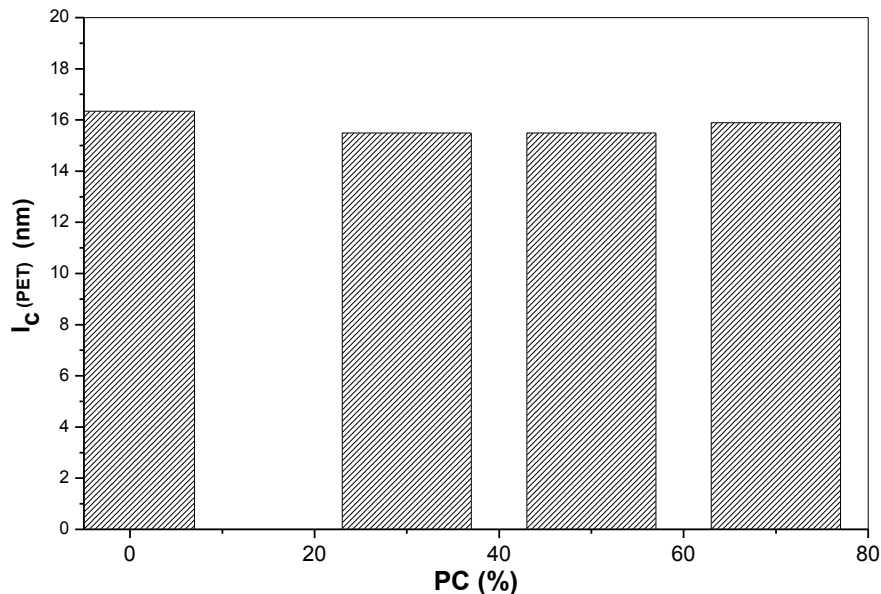


Figure III.19 : Effet du taux de PC sur l'épaisseur des cristaux du PET dans les mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.5.2 Effet du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur l'épaisseur des cristaux dans les mélanges catalysés

Les variations de l'épaisseur des cristallites de PET dans les mélanges 70PC/30PET préparés en présence de différents taux de catalyseur, sont représentées par la figure III.20.

Les résultats montrent clairement la diminution des valeurs de l'épaisseur des cristallites du PET dans le mélange 70PC/30PET après l'incorporation du catalyseur. Les valeurs de I_c varient de 15 nm pour le mélange préparé sans catalyseur à 9 nm pour celui à 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$. Ceci est interprété par le fait que l'insertion de segments de PC dans les chaînes de PET, grâce aux réactions d'inter-échanges, diminue, de manière notable, la tendance de la phase PET à la cristallisation, ce qui aboutit à la diminution significative de l'épaisseur de ses cristallites.

On observe aussi que plus le taux de catalyseur est élevé et plus la taille des cristaux est faible. En effet, il paraît que plus le taux d'unités inter-échangées entre les deux polymères est important, et plus la cristallisation est défavorisée. Les unités de PC présentent une faible tendance à la cristallisation ce qui fait que leur insertion au sein des chaînes de PET décroît significativement l'aptitude de ces dernières à l'organisation.

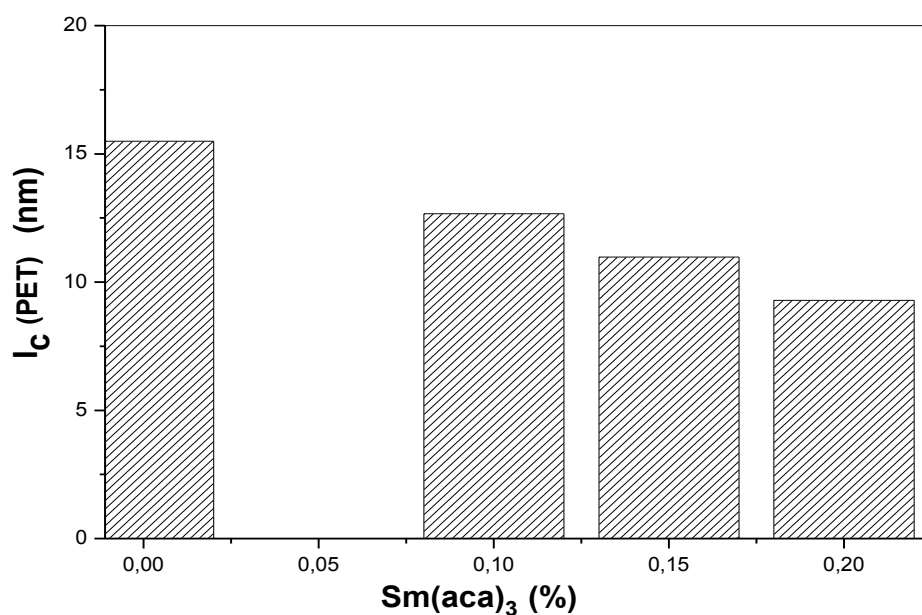


Figure III.20 : Variations de l'épaisseur des cristaux de PET dans les mélanges 70PC/30PET en fonction du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.6 Fractions massiques du PC et du PET dans les phases riches en PC et en PET

Les fractions massiques apparentes du PC et du PET dissoutes, respectivement, dans chacune des phases des mélanges peuvent être évaluées d'après les valeurs de T_g des phases PC et PET. Les fractions massiques de PC sont déterminées dans la phase riche en PC et la phase

riche en PET en utilisant l'équation de **Wood [28]**, qui est utilisée pour décrire la dépendance de T_g de la composition dans le cas de copolymères. L'équation de Wood est donnée comme suit :

$$T_g = \omega_1 T_{g1} + \omega_2 T_{g2} \quad (\text{Eq. III. 2})$$

Où : T_g est la température de transition vitreuse du copolymère, ω_1 est la fraction massique de l'homopolymère 1 ayant T_{g1} et ω_2 est la fraction massique de l'homopolymère 2 ayant T_{g2} .

Kim et al. [29] ont réarrangé l'équation (Eq.III. 3) sous la forme ci-dessous :

$$\omega_1' = \frac{T_{g1,b} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

Où ω_1' est la fraction massique apparente du polymère 1 dans la phase riche en polymère 1, $T_{g1,b}$ est la température de transition vitreuse du polymère 1 dans les mélanges.

La fraction ω_2' du polymère 2 dans la phase riche en polymère 1 est déterminée d'après la valeur de ω_1' comme suit :

$$\omega_2' = 1 - \omega_1' \quad (\text{Eq.III.4})$$

I.6.1 Fractions massiques du PC et du PET dans les mélanges sans catalyseur

La figure III.21 donne les variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} dans les phases PC et PET, respectivement, formant les mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ et calculées selon l'équation de **Wood [28]**.

Les résultats montrent que les phases PC et PET sont à prédominance des phases homopolymères. Toutefois, malgré l'absence de catalyseur, il y a tout de même des chaînes de PET confinées dans la phase PC et des chaînes de PC dans la phase PET et ce indépendamment de la composition du mélange. Nous remarquons également que dans le cas du mélange 70PC/30PET, la fraction de PC présente dans la phase minoritaire PET est légèrement supérieure à celles du même polymère dans le reste des mélanges. Ceci pourrait s'expliquer par la facilité de passage des unités de PC qui constitue la phase majoritaire, dans la phase PET ayant une viscosité relativement plus faible et ce due à la présence des catalyseurs résiduels.

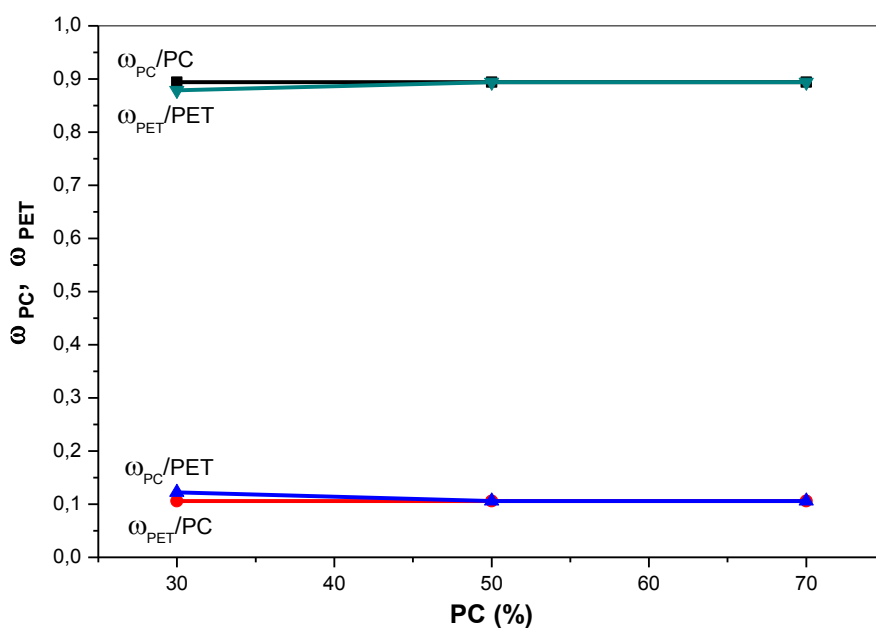


Figure III.21 : Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood, dans les mélanges PC/PET préparés sans $Sm(acac)_3$

I.6.2 Fractions massiques du PC et du PET dans les mélanges catalysés

La figure III.22 présentent les variations des fractions massiques du PC et du PET dans des phases riches en PC et en PET pour les mélanges (70PC/30PET) en fonction de la concentration du catalyseur $Sm(acac)_3$. Nous observons que les fractions du PC et du PET dans les phases riches en PET et en PC, sont nettement supérieures à celles notées pour le mélange sans catalyseur. Nous remarquons que dans ce cas aussi les fractions massiques de PC dissoutes dans la phase riche en PET sont supérieures à celles des unités de chaînes de PET dans la phase riche en PC.

En effet, la présence du catalyseur a permis de favoriser, d'une manière assez intense, les réactions de transfert de segments de chaînes de PC vers la phase riche en PET. A l'opposé, le transfert d'unités de PET vers la phase riche en PC a été moins important. On pourrait penser que dans le cas de la phase riche en PC, les échanges ont été limités à l'interface en raison de sa grande viscosité.

De l'autre côté, la phase PET a été témoin, au début, à des réactions d'échanges interfaciales, puis à des transferts intramoléculaires facilités par sa viscosité relativement faible. La faible viscosité de la phase PET permet aux segments de PC de s'introduire puis s'insérer

dans les chaînes de polyester. Au contraire, la haute viscosité de la phase PC rend la diffusion des chaînes de PET difficiles, ce qui limite leur accès et leur insertion dans les chaînes de PC.

Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [21, 30], qui ont expliqué que pendant la première étape de mélange, les réactions d'inter-échange sont limitées aux régions interfaciales où seulement les chaînes PET et PC situées dans cette zone sont concernées par des échanges. Par la suite, les réactions de transestérification continuent probablement entre les blocs contenus dans ces mêmes chaînes de copolymères et ce dans la masse du mélange, alors que le renouvellement de l'interface permet, à tout moment, d'introduire des nouveaux segments de chaînes de PC dans la phase PET.

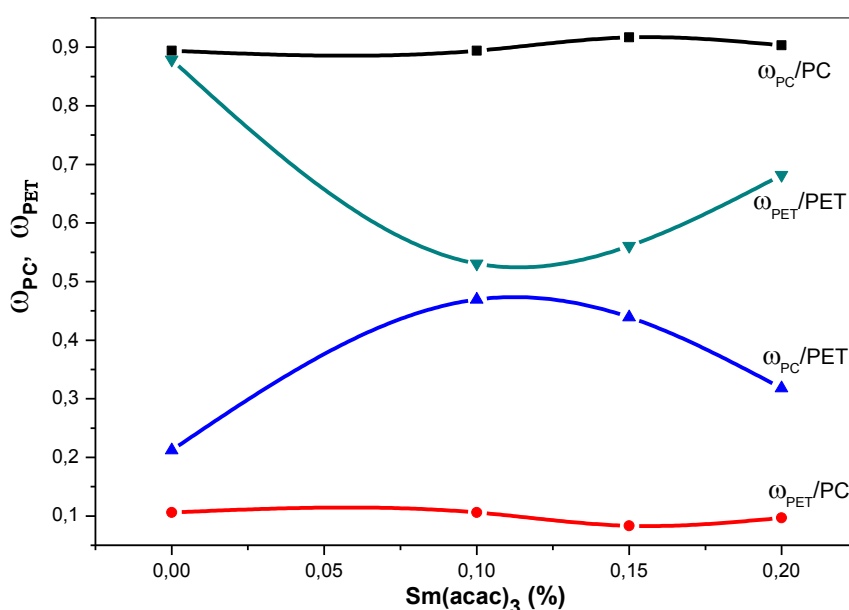


Figure III.22 : Variations des fractions ω_{PC} et ω_{PET} , évaluées selon l'équation de Wood, dans les phases riches en PC et en PET en fonction du taux de $Sm(acac)_3$.

I.7 Stabilité thermique des mélanges PC/PET

I.7.1 Stabilité thermique des mélanges sans $Sm(acac)_3$

Les figures III.23 et III.24 montrent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG des homopolymères PC, PET et des mélanges PC/PET préparés sans catalyseur. Les caractéristiques thermiques, à savoir T_{d0} , T_{dmax} , T_{df} et les résidus sont représentées dans le tableau III.4.

Les thermogrammes des deux homopolymères montrent que le PC et le PET se décomposent en une seule étape. Aussi, le PET présente une stabilité thermique plus faible que celle du PC ; les valeurs des températures de début et de fin de dégradation sont nettement inférieures à celles du PC. Le PC commence à se décomposer vers 445°C, présente une T_{dmax} à laquelle la vitesse de dégradation est maximale de 523°C, une température de fin de décomposition de 593°C et enfin un résidu d'environ 24%. Or, le PET entame sa décomposition assez tôt vers 375°C et montre une T_{dmax} de 444°C, une température de fin de décomposition de l'ordre de 498°C et un résidu d'environ 16%.

Les thermogrammes des mélanges PC/PET (70/30, 50/50 et 30/70) préparés sans catalyseur, sont intermédiaires entre ceux des deux homopolymères et montrent essentiellement deux stades de décomposition pour les mélanges 70PC/PET30, 50PC/50PET ; le premier stade est propre à la phase PET qui est de plus faible stabilité, alors que le second stade correspond à la décomposition de la phase PC. Or, le mélange 30PC/70PET présente un unique stade de décomposition qui marque à la fois les dégradations du PC et du PET. Aussi, il est important de souligner que les mélanges des deux polymères présentent des stabilités thermiques à haute température meilleures que celle du PET pur ; plus le taux de PC est important et plus la stabilité est meilleure.

Par ailleurs, en comparant les valeurs des paramètres de décomposition des mélanges, on note que les températures de début et de fin de décomposition sont d'autant plus élevées que le taux de PC est plus important. Ainsi, le mélange 30PC/70PET, révélant un seul stade de décomposition, montre une seule T_{dmax} intermédiaire entre celles des deux homopolymères. Cependant, nous remarquons pour le mélange 70PC/30PET que T_{dmax} du PET ne change pas alors celle du PC diminue et que pour le mélange 50PC/50PET, T_{dmax} du PET augmente alors que celle du PC diminue. Ces faits ont déjà été observés par **Chelghoum** et al. [13], qui ont constaté que la T_{dmax} de la phase PLA n'est pas affectée, contrairement à celle de la phase PC qui glisse vers des températures plus basses. Ils ont alors proposé que cela résulte de la dégradation du PLA qui aurait accéléré la décomposition de la phase PC. Ainsi, il semblerait que le PC retarde la décomposition de la phase PET et augmente sa stabilité. A l'opposé, la présence de PET favorise la décomposition du PC.

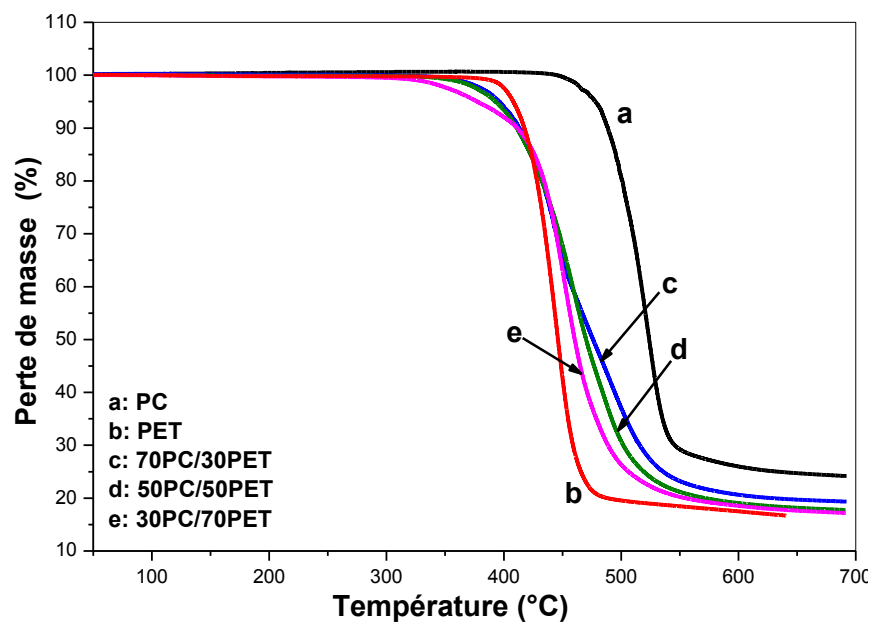


Figure III.23 : Thermogrammes TG du PC, du PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

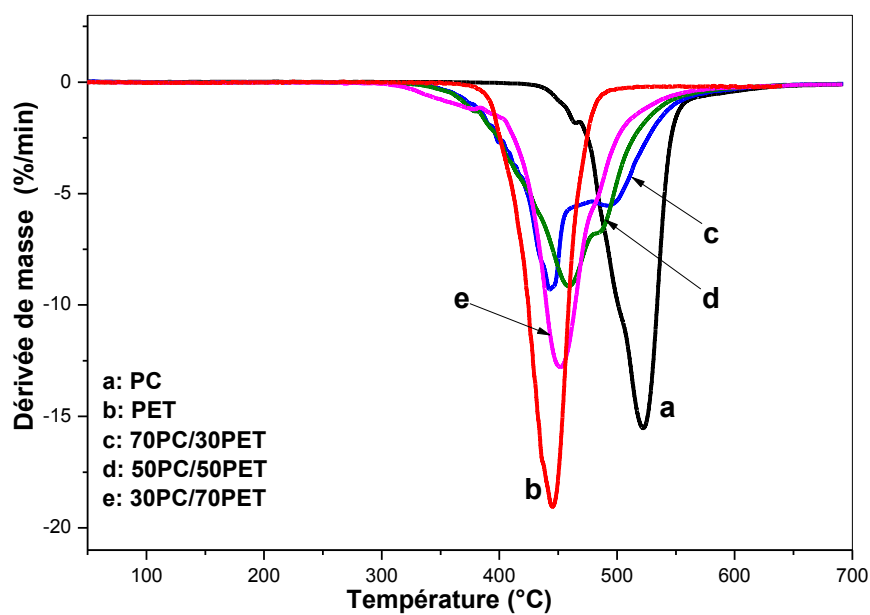


Figure III. 24 : Thermogrammes DTG du PC, PET et des mélanges PC/PET préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$

Tableau III.4 : Paramètres de décomposition du PC, PET et des mélanges préparés sans Sm(acac)₃.

	PC	PET	70 PC /30 PET	50 PC /50 PET	30 PC /70 PET
Premier stade					
T_{d0} (°C)	445	375	365	365	400
T_{df} (°C)	593	498	456	478	476
T_{dmax} (°C)	523	444	443	460	451
Perte de masse (%)	76	83	81	12	83
deuxième stade					
T_{d0} (°C)	-	-	478	478	476
T_{df} (°C)	-	-	555	548	515
T_{dmax} (°C)	-	-	495	487	485
Perte de masse (%)	-	-	-	82	-

I.7.2 Effet du Sm(acac)₃ sur la stabilité thermique des mélanges

Les thermogrammes TG et DTG du PET, du PC et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de Sm(acac)₃ sont représentés, respectivement, sur les figures III.25 et III.26. Aussi, leurs caractéristiques de décomposition sont évaluées puis reportées dans le tableau III.5.

Nous observons d'après les thermogrammes TG et DTG que la décomposition thermique du mélange 70PC/30PET préparé en présence de 0,1 % de Sm(acac)₃ s'effectue en trois étapes, c'est-à-dire qu'elle présente une étape de dégradation supplémentaire qui n'était pas mise en évidence dans le cas du mélange préparé sans catalyseur. Même les étapes de dégradation observées ne présentent pas des caractéristiques identiques à celles notées pour le mélange non catalysé. Un petit épaulement est également constaté sur le thermogramme DTG et à la fin du dernier stade de décomposition du mélange catalysé. Ceci suggère que quatre différentes structures sont effectivement présentes dans le mélange.

La première étape de décomposition, non détectée dans le cas du mélange non catalysé, débute vers 285°C, présente une T_{dmax} d'environ 356°C et s'achève aux alentours de 379°C. A la fin de ce stade, une perte de masse de presque 15% est notée. Vue sa faible stabilité, on pourrait penser que cette phase est particulièrement riche en produits moins stables résultant de réactions secondaires. Un résultat identique a été trouvé par **Swoboda** et al. [31, 32] Qui ont également observé un pic supplémentaire situé avant les deux étapes de dégradation initiales des polymères du mélange et ont conclu qu'un mécanisme de dégradation thermique résultant des réactions secondaires conduit à la formation d'espèces volatiles. Le second stade caractérise

une structure relativement plus stable et qui est à base de PET. Il débute vers 379°C, montre une T_{dmax} de presque 420°C et se termine à environ 440°C avec une perte de masse de 30%. Le troisième stade de décomposition est entamé vers 440°C et montre un maximum aux environs de 465°C et s'achève vers 485°C avec une perte de masse de presque 50%. Ce stade est localisée entre les deux stades de dégradation des phases PC et PET dans le mélange sans catalyseur, ce qui nous incite à penser que la structure de cette phase pourrait être celle d'un copolymère résultant des échanges entre les deux composants du mélange. Aussi la perte de masse est supérieur à la teneur en PET du mélange ce qui confirme la présence du PC dans la phase exhibant ces paramètres de décomposition. Enfin, le petit épaulement détecté à la fin du troisième stade correspond à la dégradation du reste de PC n'ayant pas pris part dans les réactions d'inter-échange. Des résultats identiques ont été conclus par **Chelghoum** et al. [13] ont trouvé dans les thermogrammes TG et DTG des mélanges PC/PLA des pics supplémentaires à des températures intermédiaires entre celles des homopolymères. Ces pics ont été attribués à des structures copolymères dont la formation a été confirmée par l'analyse DSC et l'essai de solubilité.

En conclusion, le mélange catalysé présente une stabilité thermique inférieure à celle du mélange physique sans catalyseur car la structure initiale du PC qui est responsable de la haute stabilité du matériau est modifiée par l'insertion de segments de chaînes de PET ayant une plus faible stabilité.

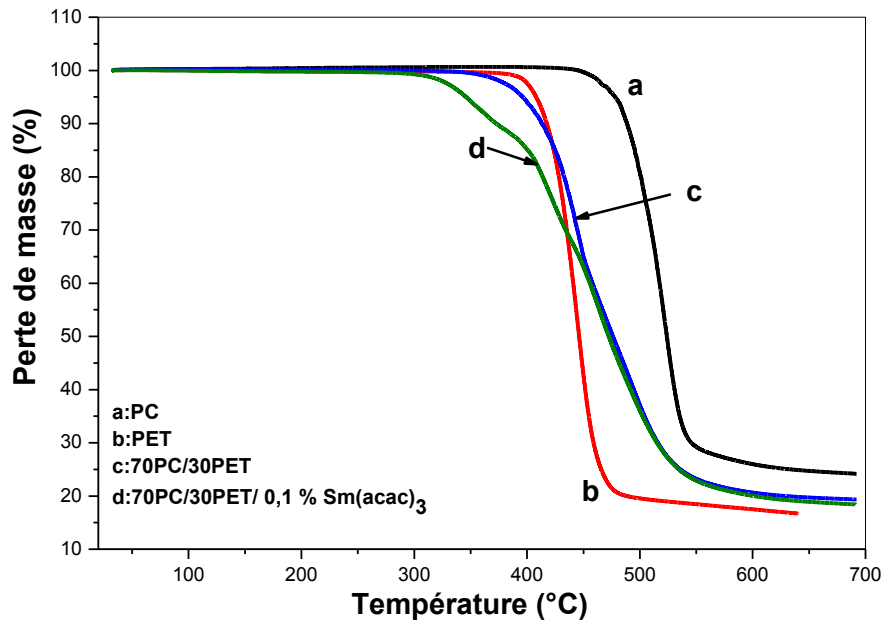


Figure III.25 : Thermogrammes TG du PC, PET et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de Sm(acac)₃.

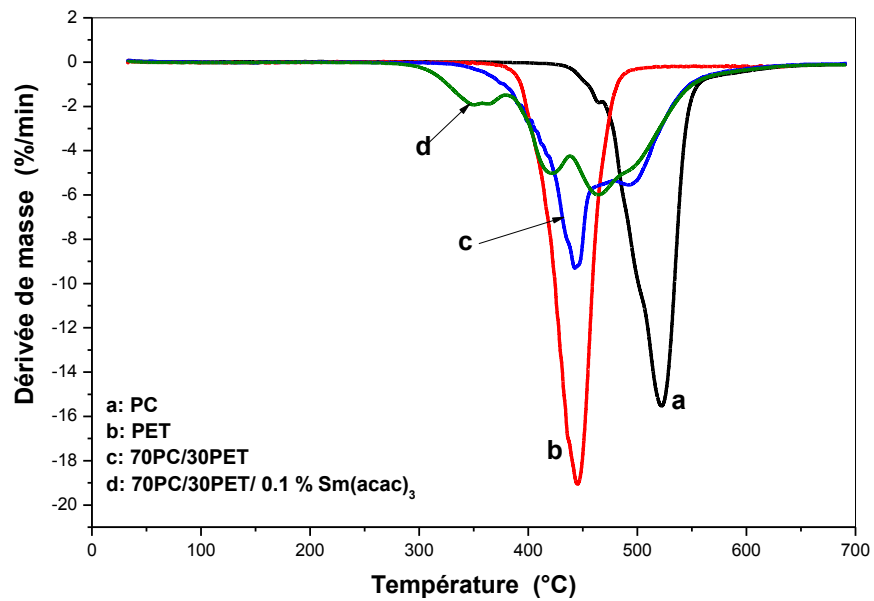


Figure III.26 : Thermogrammes DTG du PC, du PET et des mélanges 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de Sm(acac)₃.

Tableau III.5 : Paramètres de décomposition du PC, du PET et du mélange 70PC/30PET préparés sans et avec 0,1 % de Sm(acac)₃.

Paramètre	PC	PET	70 PC /30 PET	70PC/30PET/ 0.1 % Sm(acac) ₃
Premier stade				
T _{d0} (°C)	445	375	365	285
T _{df} (°C)	593	498	456	379
T _{dmax} (°C)	523	444	443	356
Perte de masse (%)	76	83	81	15
Deuxième stade				
T _{d0} (°C)	-	-	478	379
T _{df} (°C)	-	-	555	440
T _{dmax} (°C)	-	-	495	420
Perte de masse (%)	-	-	-	30
Troisième stade				
T _{d0} (°C)	-	-	-	440
T _{df} (°C)	-	-	-	485
T _{dmax} (°C)	-	-	-	465
Perte de masse (%)	-	-	-	80

I.8 Caractérisation morphologique des mélanges avec et sans

Sm(acac)₃

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique microscopique révèle non seulement la distribution de la phase polymère, mais aussi de nombreuses informations concernant la structure des composants et les propriétés des mélanges de polymères hétérogènes, ainsi que l'interface entre les polymères.

La morphologie des polymères est liée aux aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains) tandis que la topographie correspond à la quantification des aspects morphologiques (taille latérale, hauteur et diamètre de grains). La rugosité est le paramètre choisi pour évaluer la structuration morphologique. Ainsi, la rugosité moyenne Rms (nm) est définie par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point et elle est mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'images AFM [33].

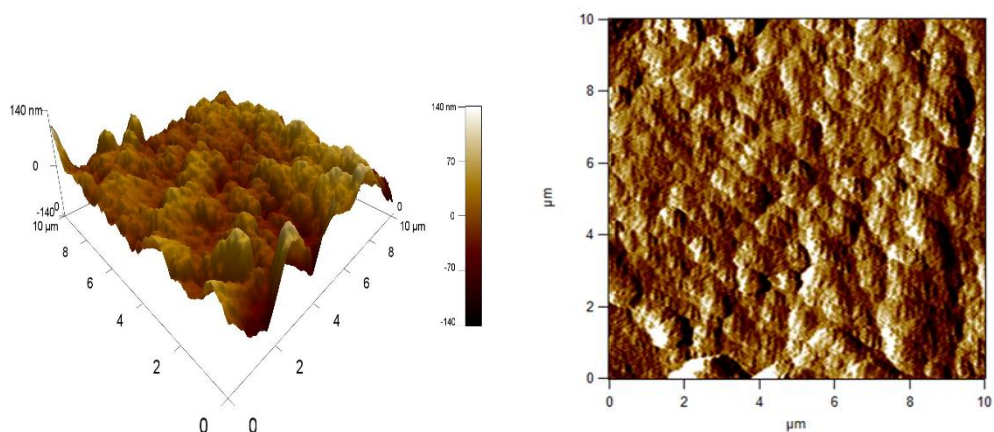
I.8.1 Effet de la composition sur la morphologie des mélanges sans Sm(acac)₃

La figure III.27 montre la topographie des mélanges PC/PET ayant les compositions (70/30 et 30/70) préparés sans catalyseur. Nous remarquons que l'état de surface des mélanges

n'est pas homogène et que lorsque le PC présente la fraction minoritaire, le nombre de domaines de la phase dispersée est plus restreint et la rugosité plus élevée. En effet, on observe d'après l'image AFM du mélange 70PC/30PET que les domaines à sommets clairs correspondants à la phase PET sont plus nombreux et que pratiquement toute la surface de l'échantillon est couverte d'aspérités (bosses) distribuées d'une manière homogène. Or, l'image de l'échantillon du mélange 30PC/70PET, montre que les domaines de PC, révélés sous forme d'aspérités plus claires, sont moins nombreux, rendant ainsi compte d'un état d'agrégation limité de cette phase dans la matrice PET. Pour cela, des valeurs de la rugosité de 25 et 31 nm ont été attribuées aux mélanges 70PC/30PET et 30PC/70PET, respectivement.

Ces observations sont interprétées par la différence de viscosité entre les deux polymères. Plus la viscosité de la matrice est importante plus la dispersion de la phase minoritaire est meilleure. En effet, lorsque la matrice est assez visqueuse, la subdivision de la phase dispersée en des domaines plus nombreux et mieux distribués dans toute la matrice est favorisée par les forces de cisaillement relativement importantes. Ceci n'est pas possible quand la matrice présente une viscosité inférieure à celle de la phase dispersée dont la subdivision en de plus petits domaines est alors limitée. En résumé, on peut dire que la dispersion du PET dans la matrice PC est meilleure que celle du PC dans la matrice PET.

70PC/30PET



30PC/70PET

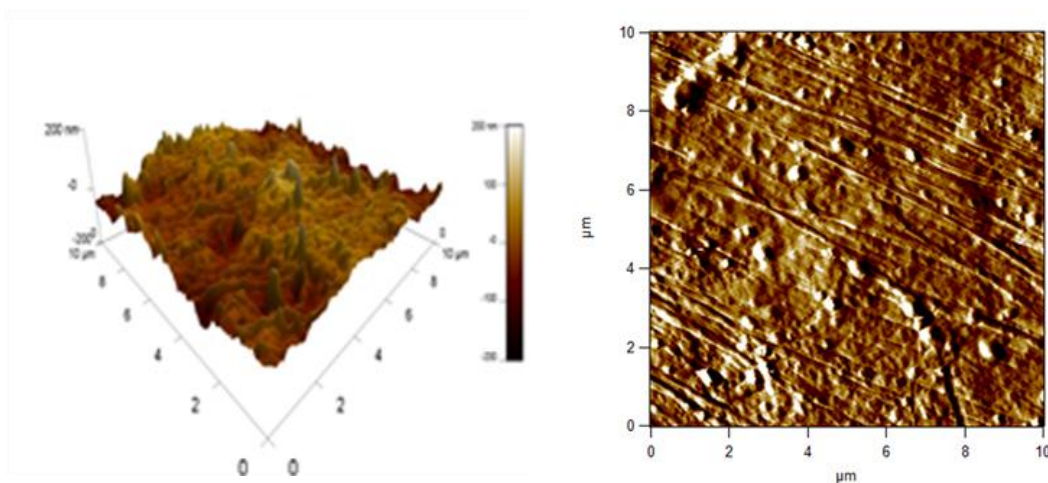


Figure III.27 : Micrographies AFM des mélanges PC/PET (70/30) et (30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.8.2 Effet de la concentration du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la morphologie du mélange 70PC/30PET

La comparaison de la topographie du mélange 70PC/30PET sans catalyseur avec celles des mélanges préparés avec 0,1 ; 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ témoigne des changements importants dans la forme, la taille et l'orientation des particules ainsi que sur les distances entre les domaines de la phase dispersée avec la variation de la concentration du catalyseur. En effet, on observe clairement, d'après la figure III.28 qu'en plus des domaines clairs déjà observés dans le mélange sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, il y a également des domaines plus larges, ordonnés et orientés dus à une nouvelle phase intermédiaire entre les deux phases initiales du mélange. Les zones formées ne se présentent plus sous forme de bosses comme dans le cas du mélange sans

$\text{Sm}(\text{acac})_3$, mais sont sous forme de bâtonnets ou de plans superposés et orientés sous l'effet des interactions. Ces domaines pourraient résulter de la fusion des petits domaines de PET avec le PC, par suite au déroulement de réactions de transestérification qui contribuent à la compatibilisation du mélange. Si on suppose qu'on a deux nodules de PET séparés par du PC. Les groupements à l'interface des nodules réagissent simultanément avec la même fraction de PC qui va ainsi unir les deux phases de PET se trouvant de part et d'autre pour n'en faire qu'un seul domaine dont l'orientation dépendra des positions relatives des nodules initiaux. Par suite à ces réactions, on note que l'adhésion entre les domaines ou les réactions d'inter-échange ont eu lieu a nettement été améliorée. Ceci est mis en évidence par la diminution du nombre des zones sombres à l'interface entre les domaines [34]. On observe aussi que plus le taux de catalyseur est important et plus ces nouveaux domaines sont plus nombreux du fait qu'une plus grande fraction de copolymères est produite. En raison des processus de fusion des nodules de PET au moyen des réactions avec le PC, une augmentation de la rugosité est constatée d'une valeur de 25 nm pour le mélange sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$, à des valeurs de 33 ; 36 et 45 nm pour les mélanges catalysés par 0,1 ; 0,15 et 0,2 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, respectivement.

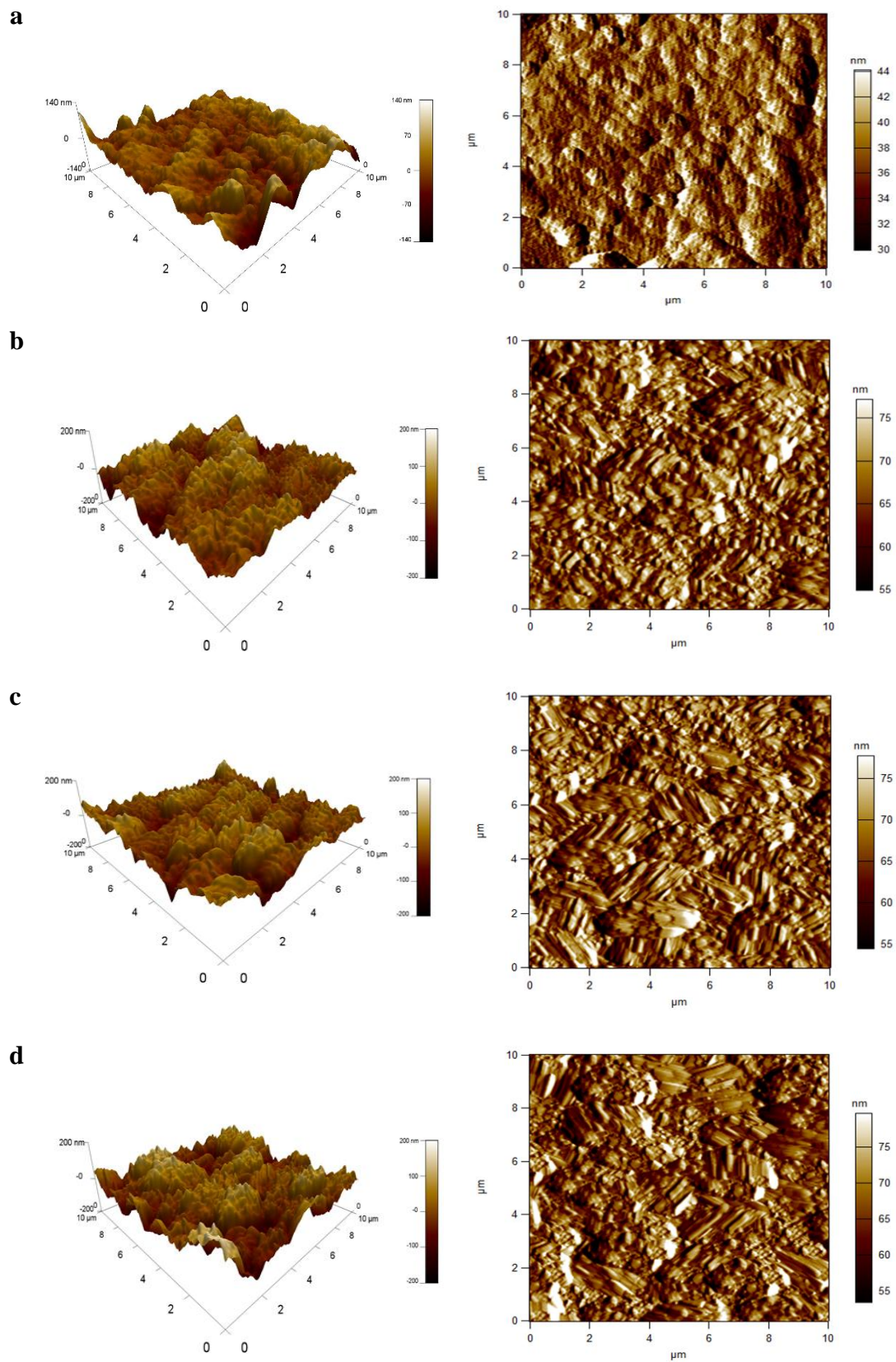


Figure III.28 : Micrographies AFM des mélanges 70PC/30PET préparés avec : (a) :0 %, (b) :0,10 %, (c) : 0,15 % et (d) :0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

Références Bibliographiques

- [1] B. Swoboda, « **Amélioration du Comportement au Feu de PET et D'alliages PET/PC Rrecyclés** », Thèse Doctorat, Université Montpellier II, (2007), 279P.
- [2] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa et al, « **Reactive Blending of Commercial PET and PC with Freshly Added Catalysts** », Polymer, Vol. 37, N°. 26, (1996), pp. 5883-5887.
- [3] V. N. Ignatov et al, « **PET / PC Blends and Copolymers by One-step Extrusion : 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends** », Polymer, Vol. 38, N°. 1, (1997), PP. 195-200.
- [4] F. Pilati, E. Marianucci, C. Berti, « **Study of the Reactions Occurring During Melt Mixing of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycarbonate**», Journal of Applied Polymer Science, Vol.30, N°.3, (1985), PP. 1267-1275.
- [5] L. C. Mendes et al, « **Miscibility of PET/PC Blends Induced by Cobalt Complexes** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 56, N°.3, (2007), PP. 257-272.
- [6] M. Guessoum , S. Nekkaa, N. Haddaoui, « **Effects of Blending Conditions and Catalyst Concentration on the Structural, Thermal and Morphological Properties of Polycarbonate/Poly (Ethylene Terephthalate) Blends** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol.57, N°.8, (2008), PP. 759-770.
- [7] M. Fiorini, F. P. Corrado, M. T. Berti, V. Ignatov, « **Reactive Blending of Poly (ethylene terephthalate) and BbisphenoI-A Polycarbonate : Effect of Various Catalysts and Mixing Time on the Extent of Exchange Reactions** », Polymer, Vol. 38, N°. 2, (1997), PP. 413-419.
- [8] S. Mbarek, M. Jaziri, C. Carrot, « **Recycling Poly (ethylene terephthalate) Wastes: Properties of Poly (ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends and the Effect of a Transesterification Catalyst** », Polymer Engineering and Science, Vol. 46, N°. 10, (2006), PP. 1378-1386.
- [9] Z. H. Huang, L. H. Wang, « **Infrared studies of transesterification in poly (ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends**», Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 259, (1986), PP. 255-259.
- [10] M. Guessoum, « **Contribution A L'étude Des Effets Des Réactions De Transesterification En Présence D'un Titanate Sur Les Propriétés Du Système PC/PET** », Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2007), 202 P.

- [11] C. Berti, V. Bonora, F. Pilati, M. Fiorini, « **Reactive Blending of Poly (ethylene terephthalate) and polycarbonate, 1 A Reappraisal of the Reactions Occurring During Melt-mixing** », Macromolecular Chemistry, Vol. 193, (1992), PP.665-1677.
- [12] M. Guessoum, N. Haddaoui, « **Influence of the Addition of Tetrabutyl Orthotitanate on the Rheological, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polycarbonate/Poly(Ethylene terephthalate) Blends, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials** », Vol.55, N°.9, (2006), PP.715-732.
- [13] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, « **Contribution of Catalytic Transesterification Reactions to the Compatibilization of Poly(lactic acid)/ Polycarbonate Blends: Thermal, Morphological and Viscoelastic Characterization**», Journal of Polymers and the Environment, Vol. 26, N°.1, (2018), PP. 342-354.
- [14] F. Fraïsse, V. Verney, S. Commereuc, M. Obadal, « **Recycling of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends** », Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, N° . 2, (2005), PP. 250-255.
- [15] V. E. Reinsch, L. Rebenfeld, « **Crystallization of Poly (ethyleneterephthalate) / Polycarbonate Blends. 1. Unreinforced Systems** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59, (1996), PP.1913-1927.
- [16] M. Forouchi, M. Mehrabzadeh, S. Mohseni, « **Phase Morphology of Polyblends of Amorphous Polycarbonate and Semi-Crystalline Poly (ethylene terephthalate)**», Iranian Polymer Journal, Vol.11, (2002), PP.151-157.
- [17] P. Marchese, A. Celli, M. Fiorini, M. Gabaldi, « **Effects of Annealing on Crystallinity and Phase Behaviour of PET/PC Block Copolymers** », European Polymer Journal, Vol. 39, N° . 6, (2003), PP. 1081-1089.
- [18] Z. Denchev, A. Duchesne, M. Stamm, S. Fakirov, « **Sequence Length Determination in Poly (ethylene terephthalate) - Bisphenol-A Polycarbonate Random Copolymers by Application of Selective Degradation** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68, N° . 3, (1998), PP. 429-440.
- [19] C. H. Molinuevo, G. A. Mendez, A. J. Mu, « **Nucleation and Crystallization of PET Droplets Dispersed in an Amorphous PC Matrix** », Journal of Applied Polymer Science, (1998), Vol. 70, PP. 725-1735.
- [20] B. D. Hanrahan, S. R. Angeli, and J. Runt, « **Miscibility and Melting in Poly (ethylene terephthalate)/ Poly (bisphenol-A-carbonate) Blends** », Polymer Bulletin, Vol. 15, N° . 5, (1986), PP. 455-463.

- [21] M. Guessoum, N. Haddaoui, F. Fenouillot-Rimlinger, « **Effects of Reactive Extrusion and Interchange Catalyst on the Thermal Properties of Polycarbonate / Poly (ethylene terephthalate) System** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 57, N°7, (2008), PP. 657-674.
- [22] S. Mbarek, M. Jaziri, «**Recycling Poly (ethylene terephthalate) Wastes: Properties of Poly (ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends and the Effect of a Transesterification Catalyst**», Polymer Engineering and Science, Vol. 46, (2006), PP. 1378-1386.
- [23] C. Carrot et al, « **Immiscible Blends of PC and PET, Current Knowledge and New Results: Rheological Properties** », Macromolecular Materials and Engineering, Vol.292, N°6, (2007), PP. 693-706.
- [24] L. C. Mendes, R. E. Abrigo, V. D. Ramos, P. S. C. Pereira, « **Effect of Melt Flow Rate of Polycarbonate and Cobalt Catalyst on Properties of PET/PC (80/20 wt%) Reactive Blending**», Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.99, N°2, (2010), PP. 545-549.
- [25] P. Marchese et al, « **Influence of the Activity of Transesterification Catalysts on the Phase Behavior of PC-PET Blends**». Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 203, N°4, (2002), PP. 695-704.
- [26] A. M. Celli, E. D. Zanotto, « **Polymer Crystallization: Fold Surface Free Energy Determination by Different Thermal Analysis Techniques** », Thermochimica Acta, Vol. 269, (1995), PP.191-199.
- [27] L. C. Mendes, P. S. Pereira, « **Optical Microscopy as a Tool to Correlate Morphology and Thermal Properties of Extruded PET/PC Reactive Blends** », Materials Sciences and Applications, Vol.02, N°08, (2011), PP.1033-1040.
- [28] L. A. Wood, « **Glass Transition Temperatures of Copolymers** », Journal of Polymer Science, Vol. 28, N°117, (1958), PP. 319-329.
- [29] W. N. Kim, C. M. Burns, « **Compatibility Studies of Blends of Polycarbonate and Poly(ethylene terephthalate)** », Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 28, N° 9, (1990), PP. 1409-1429.
- [30] A. Al-Jabareen, S. Illescas, M. L. MasPOCH, O. O. Santana, « **Effects of Composition and Transesterification Catalysts on the Physico-Chemical and Dynamic Properties of PC/PET Blends Rich in PC** », Journal of Materials Science, Vol. 45, (2010), PP. 6623-6633.
- [31] B. Swoboda, S. Buonomo, E. Leroy, J. M. Lopez, « **Fire Retardant Poly (ethylene terephthalate)/Polycarbonate/Triphenyl Phosphite Blends** », Polymer Degradation and Stability, Vol. 93, (2008), PP. 910-917.

- [32] B. Swoboda, S. Buonomo, E. Leroy, J. M. Cuesta, « **Reaction to Fire of Recycled Poly(ethylene terephthalate) / Polycarbonate Blends** », Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, (2007), PP. 2247-2256.
- [33] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, «**Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces** », Wiley-VCH, (2015). PP. 555.
- [34] S. R. Lim, W.S. Chow, « **Thermal and Morphological Properties of Functionalized Rubber Toughened-Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites** », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 123, (2012), PP. 3173-3181.

Chapitre IV

Propriétés des composites PC/PET/MMT avec et sans

$Sm(acac)_3$

I. Analyse morphologique des composites 70PC/30PET/MMT par DRX

Les échantillons des mélanges 70PC/30PET préparés en présence de différents taux de montmorillonite (3, 5 et 7%) sont analysés par DRX dans le but d'identifier la structure des composites et de voir l'effet de la nanocharge sur la morphologie cristalline du PET.

I.1 Caractérisation de la montmorillonite

La figure IV.1 représente le diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN. Le diagramme montre que la montmorillonite présente un pic à 2θ de $4,75^\circ$, correspondant au plan réticulaire (001) et à une distance basale d_{001} de $18,6 \text{ \AA}$, calculée d'après la loi de Bragg. Cette distance est supérieure à celle de la MMT brute et qui est généralement de l'ordre de 14 \AA [1]. L'intercalation, par échange cationique, des ions alkyls ammonium dans les galeries interfoliaires de la MMT a provoqué un déplacement du pic caractéristique de l'espace basal vers une valeur plus faible de l'angle de diffraction et a par conséquent augmenté son espace interfoliaire.

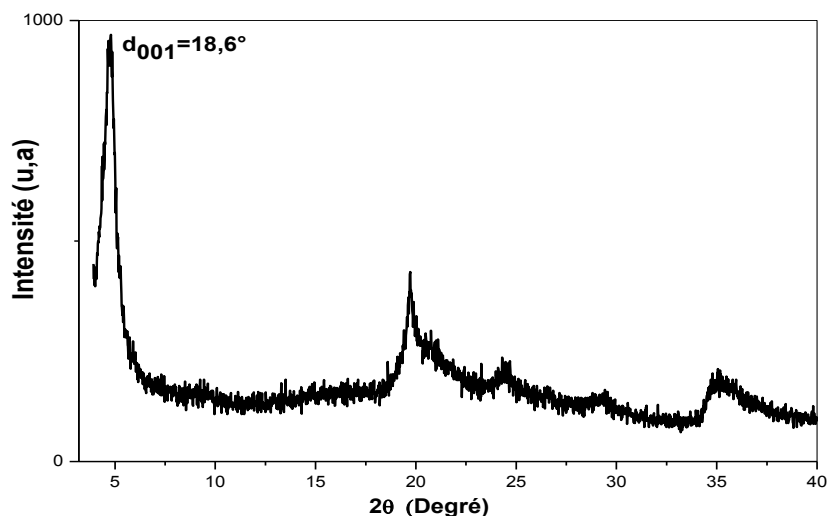


Figure IV.1 Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34 TCN

I.2 Effet du taux de MMT sur la cristallisation du PET dans les composites 70PC/30PET/MMT

La figure IV. 2 montre les diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET à 0, 3, 5 et 7% de MMT. Les diagrammes présentent essentiellement le pic de diffraction du PET aux environs de 16° et confirment la présence du pic basal de MMT vers 2θ de 5° . La position du pic de MMT, après son incorporation au mélange, est notée à une valeur 2θ supérieure à celle de l'argile Nanomer, ce qui nous permet de dire que les matériaux étudiés sont des microcomposites. Selon la littérature, lorsque d_{001} de l'argile dans le composite est égale ou inférieure à celle de l'argile initiale, un micro-composite est obtenu [2]. L'observation de la structure microcomposite dans le cas de nos systèmes pourrait être principalement due à la phase polycarbonate majoritaire. Dans ce contexte, **Swoboda** [3], a constaté que la dispersion de nanoparticules d'argile modifiée dans les mélanges PC/PET ne semble être favorisée que pour une matrice à phase PC minoritaire.

Les diffractogrammes des composites montrent également que l'intensité du pic principal du PET diminue significativement, en particulier pour le taux de 7%. Ceci est dû aux particules de la nanocharge dont la présence semble affecter notablement les mouvements de réarrangements de chaînes du polymère semi cristallin ainsi que la morphologie des cristallites. Le tableau IV.1, donnant les valeurs des tailles des cristaux de la phase PET, montre, qu'en présence de PC, la taille des cristallites augmente considérablement. Ceci est dû au fait que le processus de cristallisation du PET se produit à l'approche de la transition vitreuse du PC, ce qui gêne énormément les mouvements des segments lors de leur réarrangement en cristallites.

Après l'incorporation de MMT, on remarque que la taille des cristallites est d'autant plus faible que la teneur en MMT augmente. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les interactions entre les groupements fonctionnels de l'argile organophile et du PET sont très fortes et sont à l'origine du ralentissement de sa vitesse de cristallisation, ce qui résulte en la formation de plus petits cristaux. Cet effet est d'autant plus prononcé que la teneur en MMT est plus importante. Ainsi, les valeurs de la taille des cristallites des composites à 3 et 5% de MMT sont plus faibles mais assez proches de celles de la phase PET dans le mélange, alors que dans le composite à 7%, son évaluation est impossible dû à l'élargissement excessif du pic.

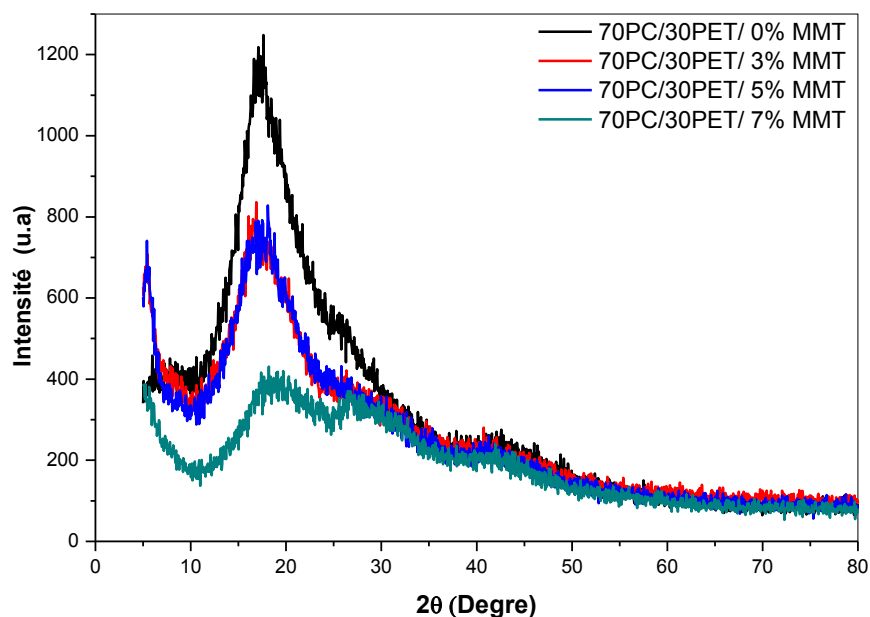


Figure IV. 2 : Diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

I.3 Effet de la teneur en $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la cristallisation du PET dans les composites 70PC/30PET/MMT

La figure IV.3 montre les diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET/MMT préparés avec et sans catalyseur. La position du pic basal de MMT n'a pas été affectée par l'ajout du catalyseur et ce pour tous les taux de MMT. Pour les taux de catalyseur étudiés, on remarque que la cristallisation de la phase PET est encore possible et est fortement dépendante de la teneur en $\text{Sm}(\text{acac})_3$. En effet, pour un même taux d'argile, on remarque que plus la concentration de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ augmente et plus la taille des cristaux est plus grande. Ceci est dû à l'effet des réactions d'inter-échange lesquelles, par l'insertion de motifs de PC au sein de la phase PET, ne permettent pas aux chaînes de s'arranger convenablement, ce qui résulte en la formation de cristaux de taille plus grande et probablement moins compacts et parfaits. Ces résultats restent à confirmer par l'analyse DSC.

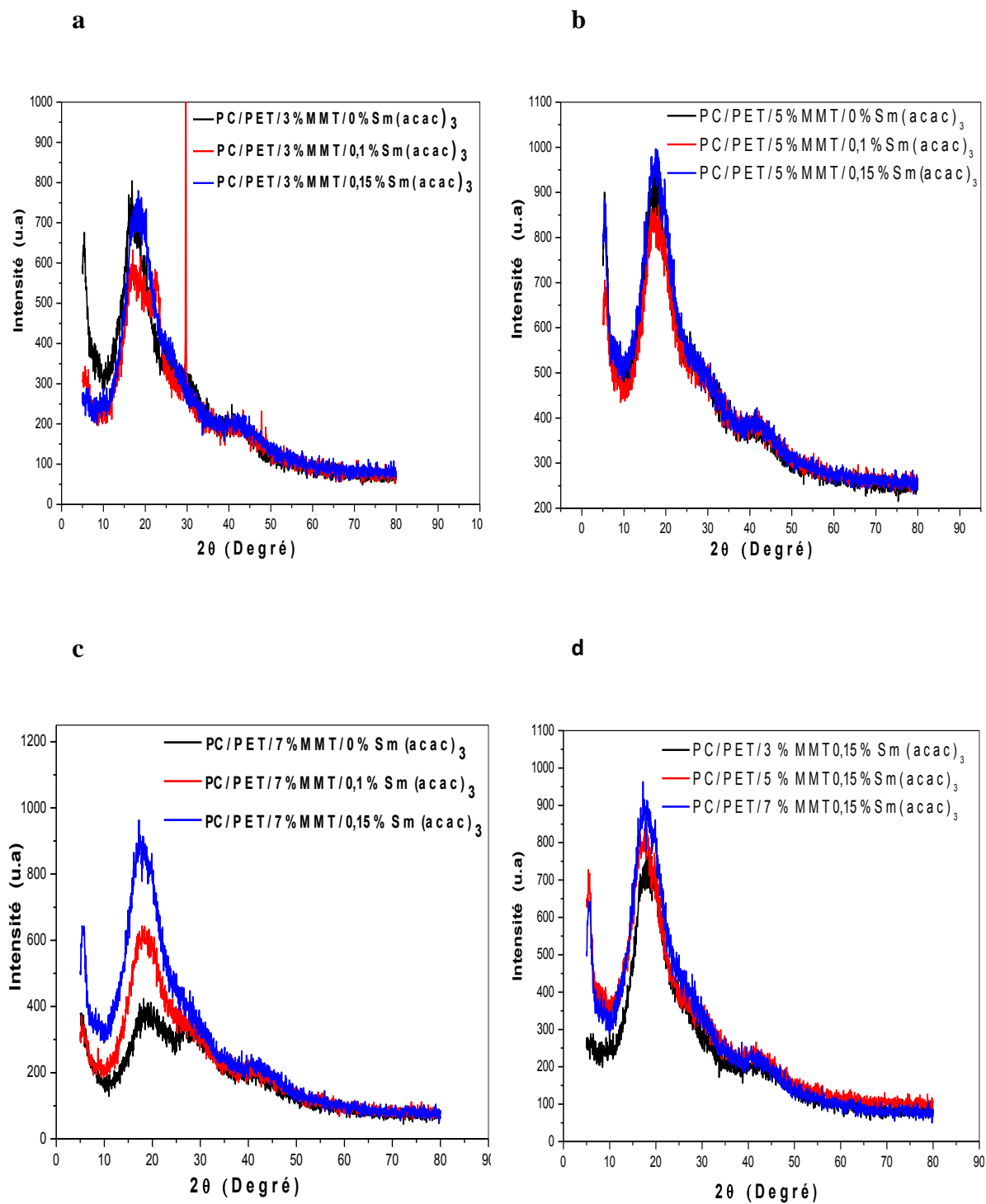


Figure IV. 3 : Diffractogrammes RX des composites 70PC/30PET/MMT : (a) : 3% MMT, (b) : 5 % MMT et (c) : 7 % MMT et préparés en présence de 0,1 et 0,15 % de Sm (acac)₃, (d) : 0,15 % Sm(acac)₃ et 3, 5 et 7 % MMT.

Tableau IV.1 : Taille des cristaux L_{001} de la phase PET dans les composites 70PC/30 PET/MMT préparés avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

Echantillon	2θ (°)	θ (°)	B (rad)	L_{001} (nm)
PET	16,72	8	0,7	2
70PC/30PET				
0 % MMT	17	9	5	27
3% MMT	17	8	7	20
5% MMT	17	9	6	22
7% MMT	---	---	---	---
70PC/30PET/3%MMT				
0,1 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$	17	8	10	15
0,15 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$	17	9	6	20
70PC/30PET/5%MMT				
0,1% $\text{Sm}(\text{acac})_3$	18	9	7	20
0,15 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$	18	9	6	22
70PC/30PET/7%MMT				
0,1 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$	18	9	8	18
0,15 % $\text{Sm}(\text{acac})_3$	18	8	7	20

II. Comportement thermique des composites 70PC/30PET/MMT

II.1 Comportement thermique des composites 70PC/30PET/MMT non catalysés

La figure IV.4 représente les thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des composites 70PC/30PET préparés en présence de différents taux d'argile. Les résultats montrent clairement la présence de deux températures de transition vitreuse indépendantes de la teneur en nanocharge pour tous les matériaux étudiés ; la première T_g correspond à la phase PET alors que la seconde est due à la phase PC.

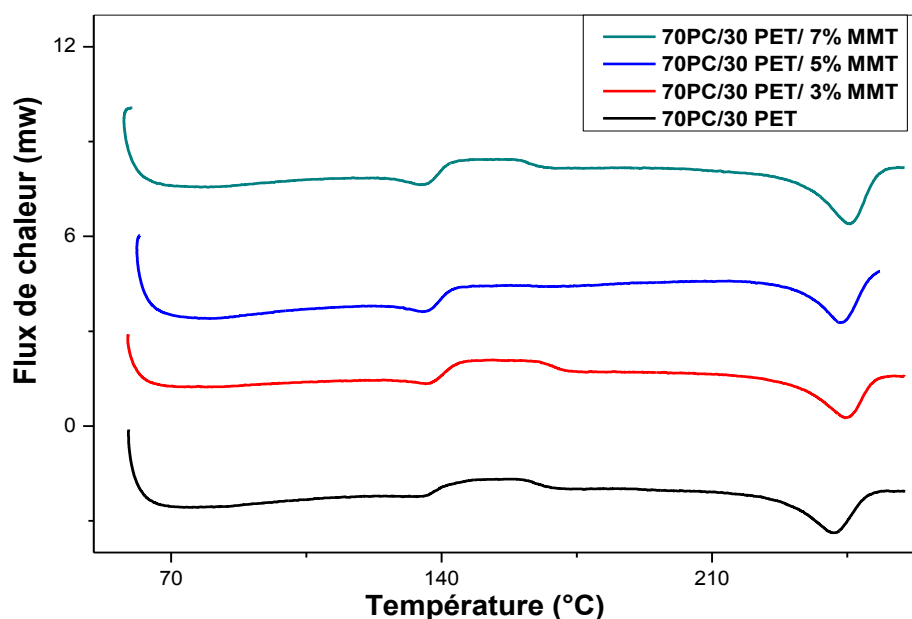


Figure IV.4 : Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

II.1.1 Transitions vitreuses dans les composites 70PC/30PET/MMT

Les variations des valeurs de T_g des phases PET et PC, déterminées d'après les thermogrammes précédents et celles évaluées à partir de l'équation de Fox, en fonction du taux d'argile sont présentées dans la figure IV.5 On constate, d'après les résultats, que les T_g s des phases PET dans les composites n'ont pas changé après l'incorporation de MMT et celles du PC sont légèrement augmentés par rapport au mélange vierge. Ceci n'exclut en aucun cas l'existence d'interactions entre les groupements hydroxyles des feuillets de MMT et de l'agent surfactant et les groupements fonctionnels du PET et du PC. Des résultats identiques ont été rapportés par **Mubarec [4]** qui a également suggéré que la variation de la T_g du PET dans les composites PC/PET est due, essentiellement, à la phase PC et non à la présence de l'argile et à sa teneur dans les compositions étudiées.

D'après la littérature [5] l'argile Nanomer 1.34TCN a un effet compatibilisant non négligeable. Dans ce contexte, il a été montré que lors du malaxage, les interactions qui s'établissent entre les feuillets de l'argile et les chaînes du polymère accompagnées de l'action d'exfoliation conduisent à une meilleure dispersion au sein de la matrice. Aussi, un affinement de la taille des nodules de la phase dispersée en présence d'argile organophile relativement aux mélanges a aussi déjà été signalé par **As'Habi et al. [6]** d'après l'étude des mélanges PLA/PEBDL. Ils ont expliqué que ceci pourrait être dû à la diminution de l'énergie interfaciale

et l'inhibition de la coalescence à cause de la présence d'une barrière solide autour des nodules de la phase dispersée ou à l'interface. D'après nos résultats, aucune compatibilisation induite n'est mise en évidence et ce à cause de différents facteurs, notamment, la faible intensité de malaxage et la grande viscosité du PC.

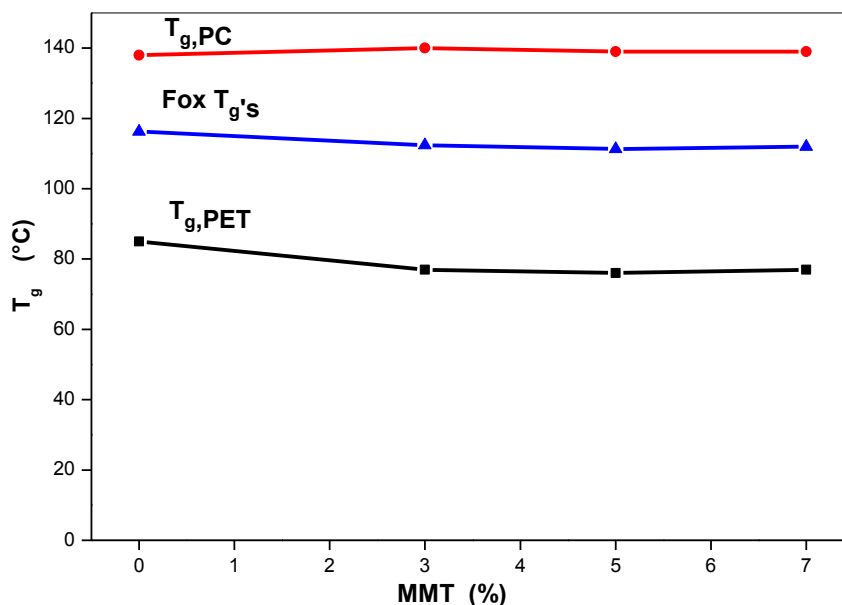


Figure IV.5 : Variations des T_g s des phases PET et PC en fonction du taux MMT.

II.1.2 Cristallisation/fusion de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT

La figure IV.6 représente l'effet de MMT sur la température de fusion de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT. On remarque que le pic de fusion est légèrement déplacé vers des températures supérieures après l'incorporation de l'argile. En effet, une augmentation est notée de 241°C pour le mélange 70PC/30PET à une valeur de 245°C pour le composite à 7% de MMT. Ceci supporte le fait qu'en présence de MMT, des cristaux de PET plus stables sont formés. Ces cristaux plus compacts et donc plus stables sont dus aux interactions entre les fonctions portées par MMT et ceux existant dans les chaînes de PET et qui sont favorables à une meilleure nucléation et croissance des cristaux que dans la phase PET dans le mélange non chargé. Un résultat similaire a été trouvé par **Rejisha et al.** [7] qui ont constaté des valeurs de T_f supérieures pour les nanocomposites 80PBT/20PC/MMT par rapport au mélange vierge. D'autre part, **Mubarec** [4] a constaté que pour les nanocomposites avec 4% de nanofil 9, la T_f se retrouve réduite de 248 à 218°C lorsque la teneur en PC augmente de 0 à 50% en poids. Cette réduction de la température de fusion a été liée à la faible stabilité et à la distribution des tailles des cristaux au sein des nanocomposites. Un résultat identique a été

trouvé par **Borah** et al. [8] en étudiant les nanocomposites à base de polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) et d'éthylène méthyle acrylate (EMA) pour lequel une diminution de T_f a été constatée par rapport au mélange pur, après l'ajout de deux différents types de montmorillonites organophiles.

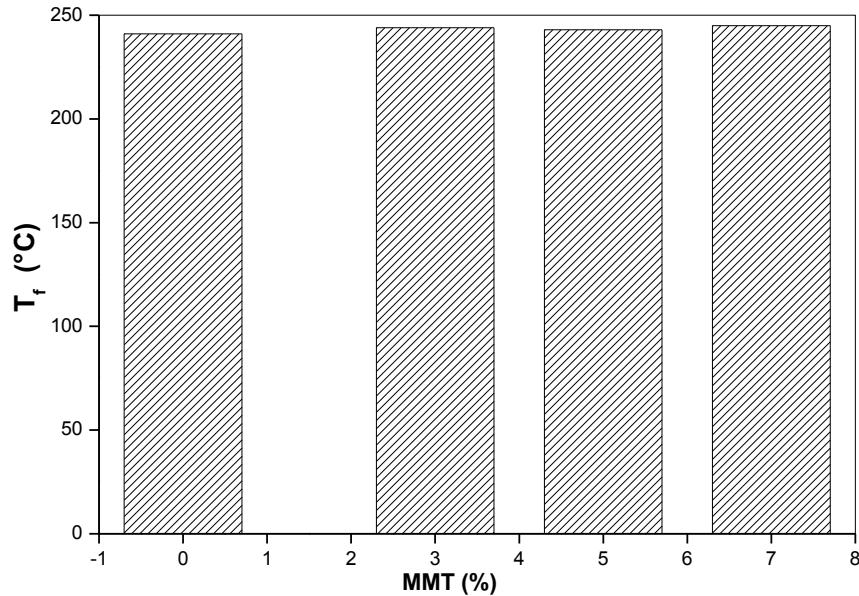


Figure IV.6 : Variations de la température de fusion des composites 70PC/30PET/MMT en fonction du taux MMT.

La figure IV.7 donne les variations du taux de cristallinité de la phase PET dans les différents composites en fonction du taux de MMT. Les résultats montrent clairement une augmentation du taux de cristallinité du PET en augmentant le taux d'argile et ce d'une valeur de 15% pour le mélange préparé sans MMT à environ 21% pour celui à 7%. Ceci est dû au rôle de nucléation exercé par MMT. En effet, les particules d'argile, fortement liées à la phase PET grâce aux interactions, agissent comme des sites autour desquels vont se développer des cristaux compacts et plus stables. Ce résultat confirme parfaitement l'augmentation de la température de fusion notée pour l'ensemble des composites étudiés.

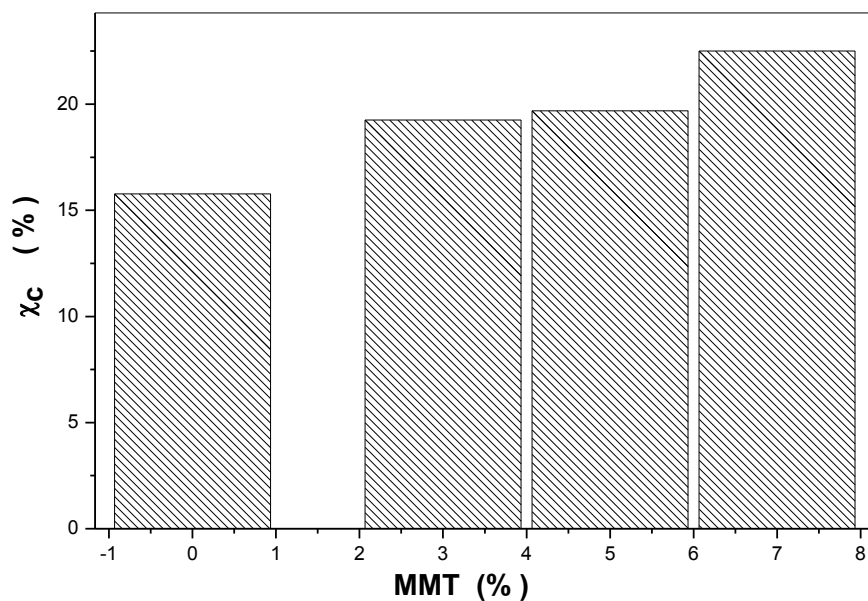


Figure IV.7 : Variations du taux de cristallinité de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT en fonction du taux de MMT.

Afin de confirmer les résultats de DSC et de DRX, nous avons aussi évalué l'épaisseur des cristallites par l'équation de **Thomson-Gibbs [9]**, citée dans le chapitre précédent. Les valeurs trouvées sont reportées dans la figure IV.8, en fonction du taux de MMT. En effet, suite à la faible variation notée sur la valeur de T_f , on remarque que l'épaisseur des cristallites de la phase PET dans les composites n'est que légèrement supérieure à celle des cristaux dans le mélange. Mais, le déplacement du pic de fusion vers des températures un peu plus élevées laisse penser que les cristaux formés dans les composites sont plus compacts.

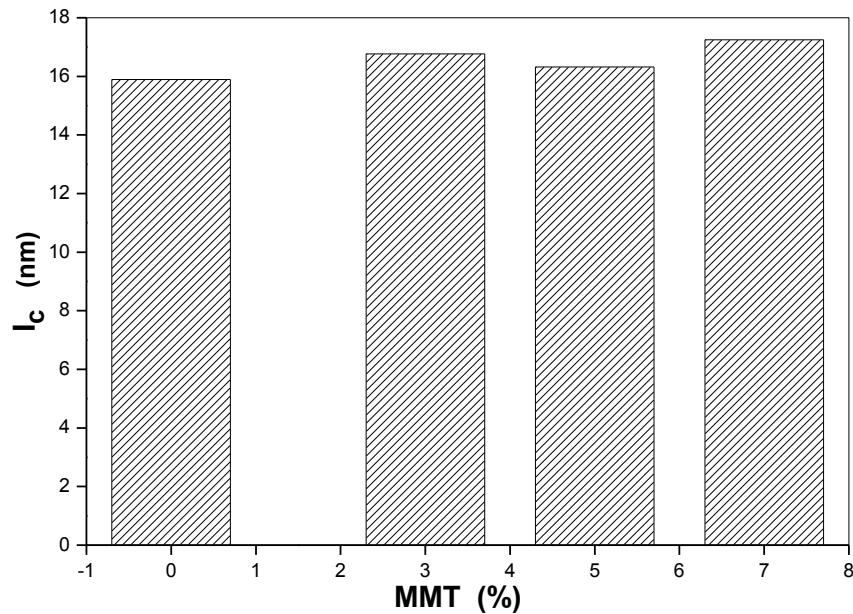


Figure IV.8 : Variations de l'épaisseur des cristaux de PET dans les composites 70PC/30 PET non catalysés en fonction du taux de MMT.

Le comportement de cristallisation froide de la phase PET dans les composites sans catalyseur est étudié à partir des cycles de refroidissement donnés par la figure IV.9 Rappelons que pour le mélange vierge 70PC/30PET, la présence de polycarbonate diminue notablement la température de cristallisation du PET par rapport à la valeur évaluée pour le PET pur. Mais, en ajoutant MMT, on observe que la température de cristallisation s'accroît et ce quel que soit la concentration de l'argile incorporée. Pour les taux de 3 et 5% de MMT, T_c est déplacée vers des températures légèrement supérieures, mais qui restent toujours plus faibles que celle du PET pur. Ceci suggère que la phase PET dans ces composites cristallise plus facilement que dans le mélange sans MMT. A un taux de 7%, T_c devient presque égale à celle du PET pur et ce malgré l'effet inhibiteur de la phase PC. Ceci supporte fortement les résultats précédents et semble suggérer que l'effet de nucléation est également activé par l'effet plastifiant dû aux longues chaînes du surfactant qui font que plus le taux d'argile est élevé et plus les mouvements de réarrangements des chaînes du PET sont facilités et la cristallisation favorisée. Ceci est tout à fait visible à partir de la surface des pics de cristallisation dont la valeur augmente lorsque la concentration de MMT devient plus importante.

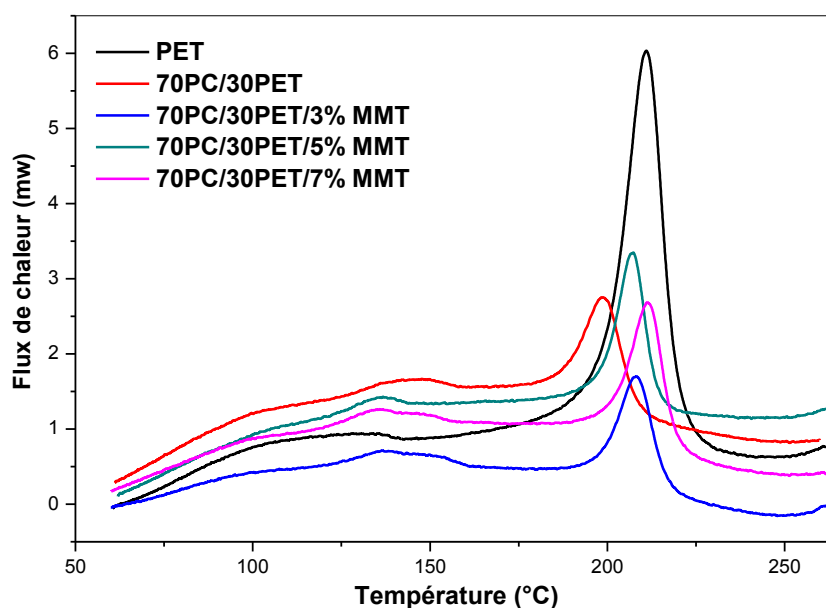


Figure IV.9 : Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans Sm(zacac)₃

Tableau IV.2 : Caractéristiques thermiques des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans Sm(acac)₃, déterminées par DSC.

Composite	T _g . PET (°C)	T _g . PC (°C)	T _g Fox (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)
Premier cycle de chauffage					
70PC/30PET	79	-	-	241	15
70PC/30PET/3%MMT	77	-	-	244	19
70PC/30PET/5%MMT	76	-	-	243	19
70PC/30PET/7%MMT	77	-	-	245	21
Second cycle de chauffage					
70PC/30PET	85	138	116	241	15
70PC/30PET/3%MMT	77	140	112	244	19
70PC/30PET/5%MMT	76	139	111	243	15
70PC/30PET/7%MMT	77	139	111	245	22
Cycle de refroidissement					
	T _c (%)		χ _c (%)		
PET	211		35		
70PC/30PET	199		13		
70PC/30PET/3%MMT	208		21		
70PC/30PET/5%MMT	207		20		
70PC/30PET/7%MMT	211		19		

II.2. Comportement thermique des composites

70PC/30PET/MMT catalysés

Les figures IV.10 et IV.11 représentent les thermogrammes DSC des seconds cycles de chauffage des composites 70PC/30PET/MMT préparés avec les taux de 3 et 7% de MMT et différentes concentrations du catalyseur de transestérification. Les thermogrammes des différents composites montrent l'existence de deux températures de transition vitreuse ce qui confirme que le mélange est encore immiscible malgré l'ajout du catalyseur.

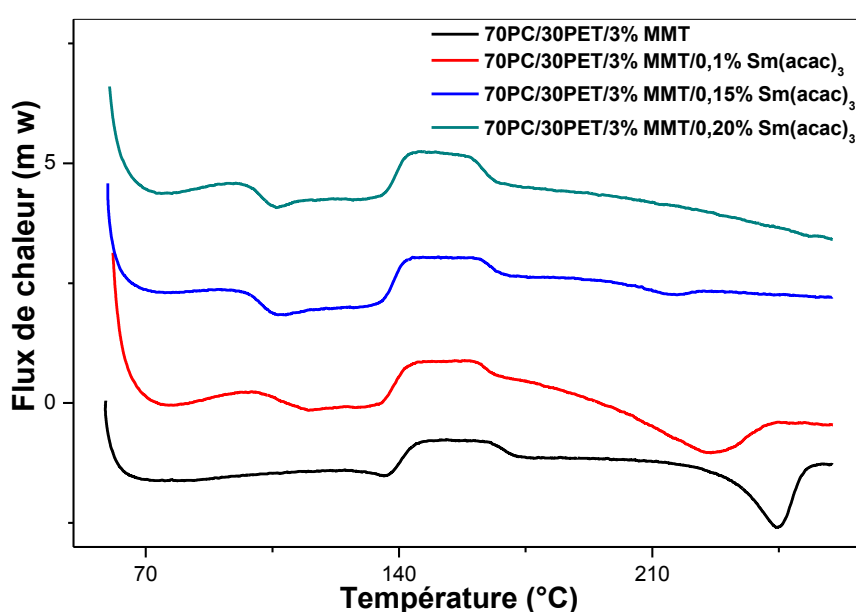


Figure IV.10 : Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/3%MMT préparés en présence de : 0,1, 0,15 et 0,20 % de Sm(acac)₃.

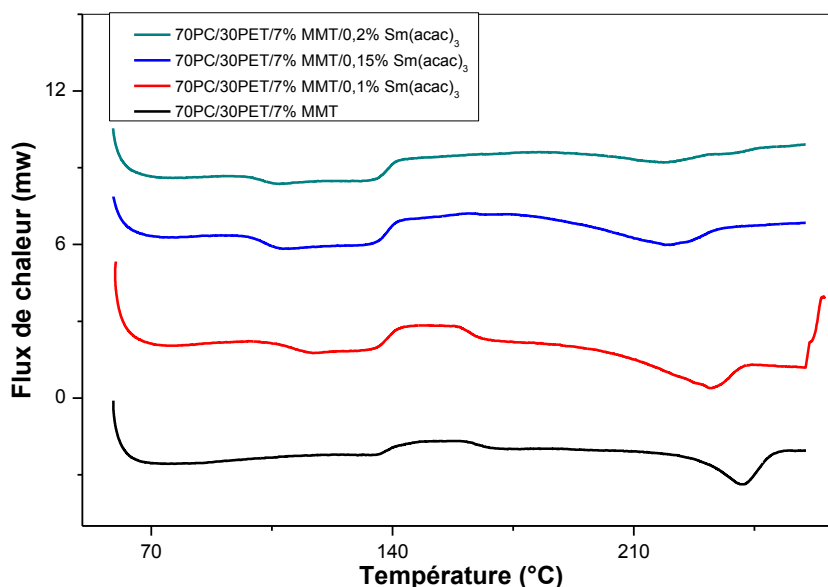


Figure IV.11 : Thermogrammes DSC des composites 70PC/30PET/7% MMT préparés en présence de 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

II.2.1 Transitions vitreuses dans les composites préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$

Les thermogrammes DSC montrent clairement que l'ajout du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ produit un effet significatif sur la phase PET et est à l'origine d'une augmentation notable de la T_g pour tous les composites, comme le montre la figure IV.12. La T_g de la phase PC n'a subi aucune variation, contrairement à celle de la phase PET qui a été déplacée vers des températures relativement plus élevées que celle de la même phase dans les composites sans catalyseur. Cependant, ces valeurs restent inférieures à celles des mélanges 70PC/30PET préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ et en absence de MMT. Ainsi, la T_g de la phase PET dans les composites catalysés par 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ est plus faible que celle du mélange élaboré avec la même concentration du catalyseur mais sans MMT, et est largement plus élevée que celle du composite préparé sans catalyseur. Ces variations sont attribuées à plusieurs facteurs intervenant simultanément. En effet, l'augmentation de la T_g en présence du catalyseur est expliquée par l'insertion de segments de chaînes de PC au sein de la phase PET. Ceci est confirmé par plusieurs auteurs dont **Ma** et al. [10] qui ont rapporté que lors du mélange du PC et du PET en présence d'un catalyseur, une réaction de transestérification se produit et résulte en la formation d'un copolymère à l'interface. D'autre part, le fait que la T_g du PET puisse également diminuer en augmentant la concentration du catalyseur pourrait être principalement dû à l'effet plastifiant de ce dernier [11]. C'est pour cela qu'on observe que les valeurs de T_g

du PET dans les composites à 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sont inférieures à celle de la même phase dans le composite à 0,1% de catalyseur.

Par ailleurs, la diminution de la T_g de la phase PET en présence à la fois du catalyseur et de MMT ne peut être expliquée que par un effet de compétition entre les deux facteurs cités plus haut. Aussi, il semblerait que les interactions des chaînes de PET avec les groupements portés par l'argile contribuent à l'inhibition des réactions d'inter-échange du fait qu'elles peuvent ralentir et même empêcher le transfert des segments de PET qui se trouvent liés aux plaquettes d'argile. Ceci est très probable du fait que les groupements fonctionnels du PET devant être impliqués dans les interactions avec MMT sont les mêmes que ceux qui doivent agir lors des réactions de transfert [5]. En résumé, on peut dire qu'au moment où le $\text{Sm}(\text{acac})_3$ contribue, par son action catalytique, à l'insertion de motifs de PC dans les chaînes de PET, son action plastifiante estompé son effet sur la T_g du PET qui, au lieu d'augmenter en raison des unités de PC, diminue significativement. Ceci signifie que les valeurs de T_g de la phase PET dans les composites sont conditionnées par les contributions relatives des différents facteurs qui ont été décrits. Enfin, l'occurrence des réactions d'échange dans les composites est indéniable, mais sa mise en évidence à partir de l'évaluation de la T_g du PET est difficile à cause de l'intervention de l'effet plastifiant du catalyseur et des interactions avec MMT.

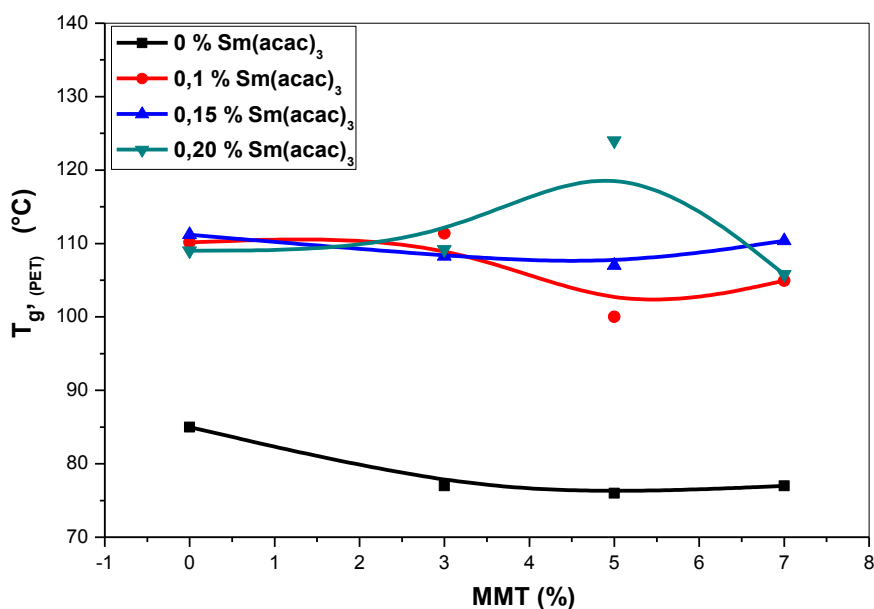


Figure IV.12 : Variations de la T_g de la phase PET dans les composites 70PC/30PET/MMT en fonction de 0, 3, 5 et 7 de MMT et 0,1, 0,15 et 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

II.2.3 Cristallisation/fusion de la phase PET dans les composites catalysés

Les figures IV.13 et IV.14 donnent, respectivement, les thermogrammes des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/MMT préparés en présence de catalyseur. Les figures montrent que les comportements de fusion et de cristallisation froide de la phase PET sont très affectés par les réactions d'inter-échange et témoignent de l'occurrence d'un taux important de transfert entre les deux polymères. En effet, on remarque qu'au fur et à mesure que la concentration du catalyseur augmente, le pic de fusion diminue d'intensité et se déplace vers les températures les plus faibles, jusqu'à la disparition presque complète pour les composites préparés avec 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ et 7% de MMT et avec 0,15 % de catalyseur et 3% de MMT. Ce comportement met en évidence une absence totale de la structure cristalline du PET lorsque le catalyseur est combiné avec MMT. Le comportement de fusion des composites préparés avec le $\text{Sm}(\text{acac})_3$ est très différent de celui des mélanges qui ont montré qu'en présence de catalyseur, le PET conserve son aptitude à la cristallisation et présente des pics de fusion assez importants.

La diminution du pic de fusion du PET en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ jusqu'à sa disparition pour le taux de 0,20 % est due à la perte progressive de l'aptitude du PET à la cristallisation, par suite à l'insertion de motifs de PC au sein de ses chaînes et à la présence de MMT. Aussi, son glissement vers les températures les plus faibles montrent et que les cristaux qui sont susceptibles de se former sont petits et désordonnés ce qui fait que leurs températures de fusion soient plus faibles. Lorsque la concentration de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ augmente, les réactions d'inter-échange sont tellement actives que la quantité de PC transférée vers la phase PET est très importante et inhibe complètement le processus de cristallisation du PET. A ce moment, le pic de fusion n'est plus visible. Cependant, pour que ceci soit possible, les interactions avec MMT doivent diminuer intensément pour que les groupements fonctionnels du PET puissent s'impliquer dans les réactions de transestérification. En conséquence, l'effet de nucléation dû à l'argile est totalement réduit et l'aptitude de la phase PET à la cristallisation est altérée. Ceci semble suggérer qu'en présence de MMT, les réactions d'inter-échange sont retardées et leur taux dépendra étroitement du temps de malaxage des composites.

Par ailleurs, les thermogrammes des cycles de refroidissement montrent que le pic de cristallisation du PET a totalement disparu pour les composites à 3% de MMT alors que dans le cas des composites à 7% de MMT, il n'est observé que pour la concentration de 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$. Ceci confirme que la phase PET n'est plus apte à entretenir le processus de cristallisation après l'ajout d'argile et que ses chaînes ont perdu leur consistance initiale suite à

l'insertion des unités de PC. L'ensemble des résultats obtenus de l'analyse DSC sont résumés dans le tableau IV.2

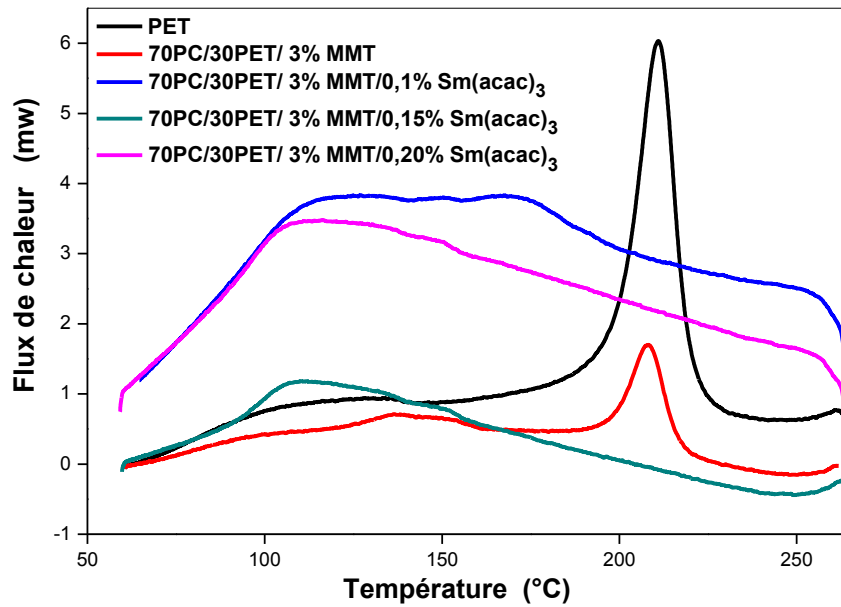


Figure IV.13 : Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/3% MMT préparés avec 0,1, 0,15 et 0,20 % de Sm(acac)₃.

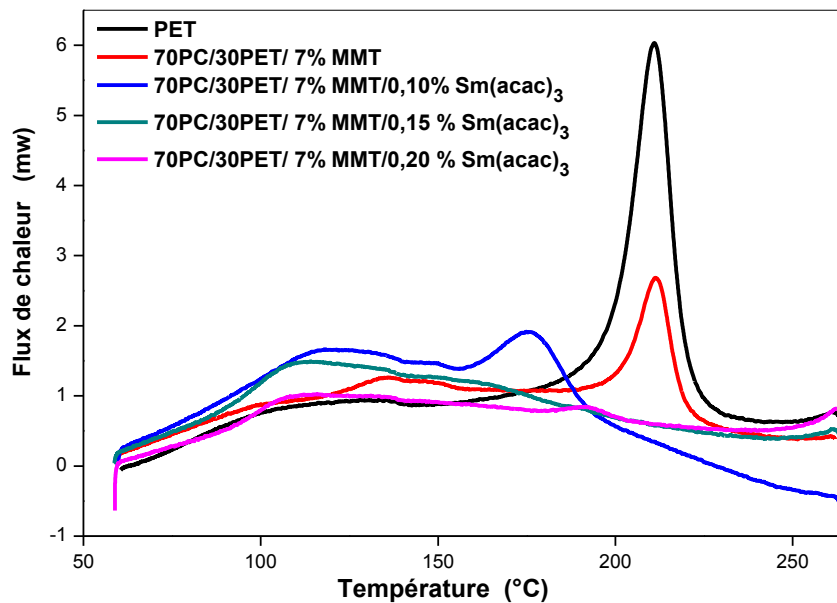


Figure IV.14 : Thermogrammes DSC des cycles de refroidissement des composites 70PC/30PET/7% MMT préparés avec 0,1, 0,15 et 0,20 % de Sm(acac)₃.

III. Stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT

III.1 Stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT sans Sm(acac)₃

Généralement, l'introduction de l'argile dans les matrices polymères peut améliorer leur stabilité thermique. D'une part, les plaquettes de l'argile agissent sur la perméabilité du matériau en gênant la migration des produits de dégradation volatils, et ce par la génération d'une barrière qui retarde la libération des fumées et des produits de décomposition. D'autre part, elles ralentissent la diffusion de la chaleur et de l'oxygène vers l'intérieur du composite.

La figure IV.15 présente les thermogrammes TG du PC, du PET et du mélange 70PC/30PET avant et après l'incorporation de 5% d'argile. Le composite 70PC/30PET/5% MMT présente une stabilité thermique assez distincte de celle du mélange de la matrice et se décompose, essentiellement, selon deux stades intervenant sur une plage de température comprise entre 300 et 570°C, environ. Les deux phases de décomposition se chevauchent, à l'opposé du système non chargé dont les étapes de dégradation sont parfaitement discernables. Ainsi, on observe, que de même que pour le mélange, la phase PET présente des températures de décomposition de 348, 446 et 478°C. Seulement, on remarque que sa vitesse de décomposition, entre environ 350 et 420°C, est relativement supérieure à celle de la phase PET dans le mélange. Ceci est dû au déroulement simultané de la décomposition de l'agent surfactant dans ce domaine de température, qui aurait accéléré la dégradation de la phase PET. La seconde étape de dégradation propre à la phase PC s'annonce dès la fin du premier stade, mais à une température inférieure à celle observée pour la même phase du mélange sans MMT. Ce résultat est aussi la conséquence de la présence des produits de dégradation du PET et du surfactant qui favorisent la décomposition du PC à une température plus faible.

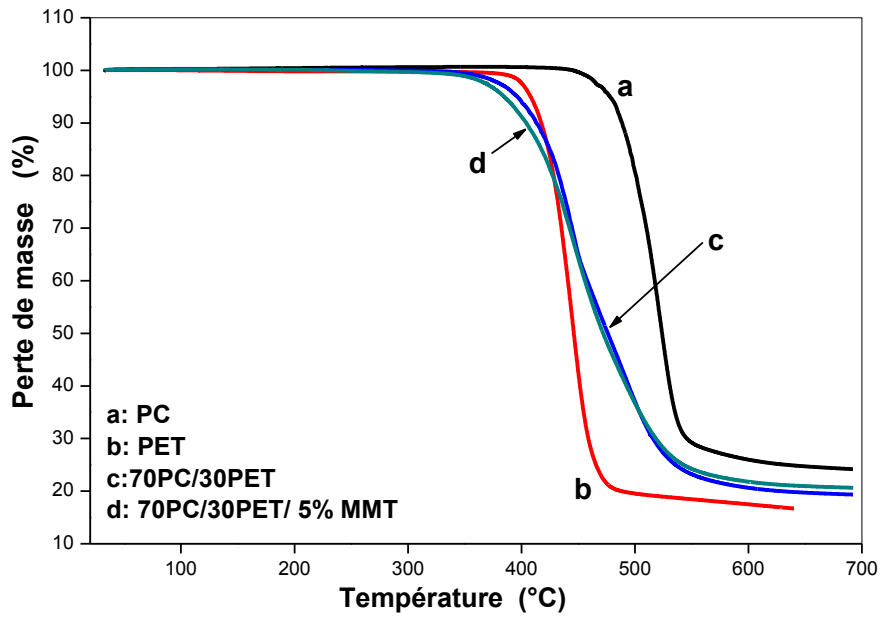


Figure IV.15 : Thermogrammes TG des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET non catalysés préparés avec et sans MMT.

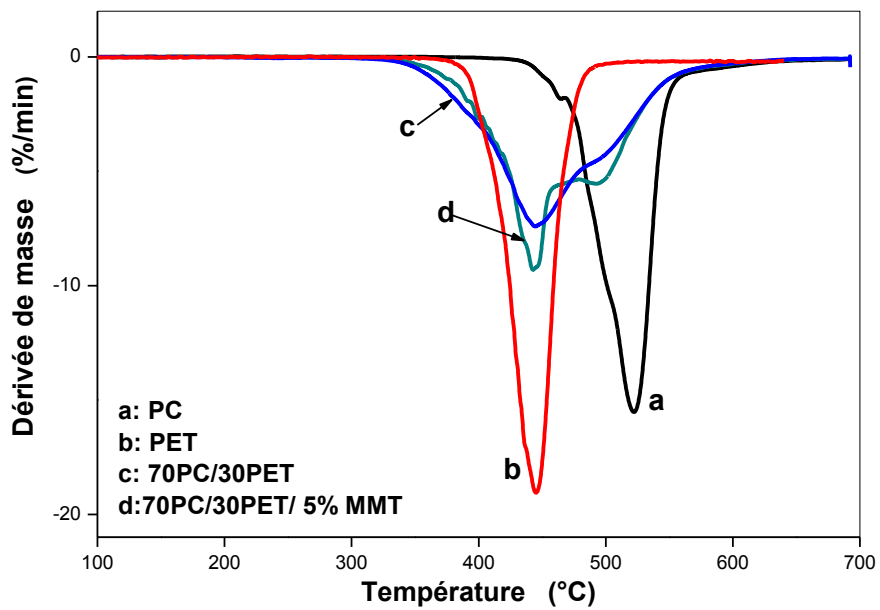


Figure IV.16 : Thermogrammes DTG des homopolymères PC et PET et des mélanges 70PC/30PET non catalysés préparés avec et sans MMT.

III. 2 Effet du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la stabilité thermique des composites 70PC/30PET/MMT

Les thermogrammes TG et DTG des composites 70PC/30PET avant et après l'ajout de 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ et préparés sans MMT et avec 5% de MMT sont représentés, respectivement, sur les figures IV.17 et IV .18

Le thermogramme du composite 70PC/30PET/5% MMT préparé en présence de 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ montre un processus de dégradation formé de quatre stades. Ceci confirme qu'en plus du catalyseur, de la nanocharge et des deux homopolymères, plusieurs autres structures sont également présentes au sein du composite. D'une manière générale, le composite à matrice compatibilisée présente une stabilité thermique plus faible que celle du mélange pur et du composite, probablement en raison de la faible stabilité du catalyseur et des composés résultant des réactions secondaires. Ainsi, la première étape de décomposition englobe la dégradation du catalyseur, de l'agent surfactant et du PET rendu plus thermosensible en raison de sa proximité des produits résultant des réactions secondaires se produisant à la suite des réactions d'échange. En effet, une fraction de la phase PET a vu sa stabilité thermique et ses températures de décomposition diminuer notablement en raison de la présence des produits de décomposition des composés secondaires des réactions de transfert, du catalyseur et de l'agent surfactant.

La seconde étape identique à celle notée pour le mélange catalysé sans MMT concerne probablement une phase PET n'ayant pas contribué aux réactions de transestérification et présentant des températures inférieures à celles du PET pur en raison de l'effet accélérateur résultant des produits de décomposition précédemment cités. Le stade de dégradation suivant est intermédiaire entre les stades de décomposition des deux homopolymères, ce qui laisse penser que cette phase a une structure copolymère et comporte à la fois du PC et du PET [11, 12]. En conséquence, ceci lui permet de présenter une température de début de décomposition relativement supérieure à celle du PET pur. Enfin, le dernier stade de décomposition est relatif à la phase PC. Cette dernière phase révèle une stabilité thermique meilleure que celle de la même phase dans le composite à matrice non catalysée et est même proche de celle du PC pur. Un résultat similaire a été rapporté par **Chelghoum [5]** qui a trouvé qu'en présence de la même MMT Nanomer 1.34TCN et du même catalyseur, le taux de réaction de transestérification entre le PC et le PLA était considérablement affecté. En effet, la présence d'une telle phase montre que les réactions d'échange ne sont pas totales, et qu'une phase PC intacte mais contenant MMT est encore présente dans le composite. Les caractéristiques de décomposition des homopolymères et du mélange avant et après l'ajout de MMT et/ou du $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sont reportées dans le tableau IV.3.

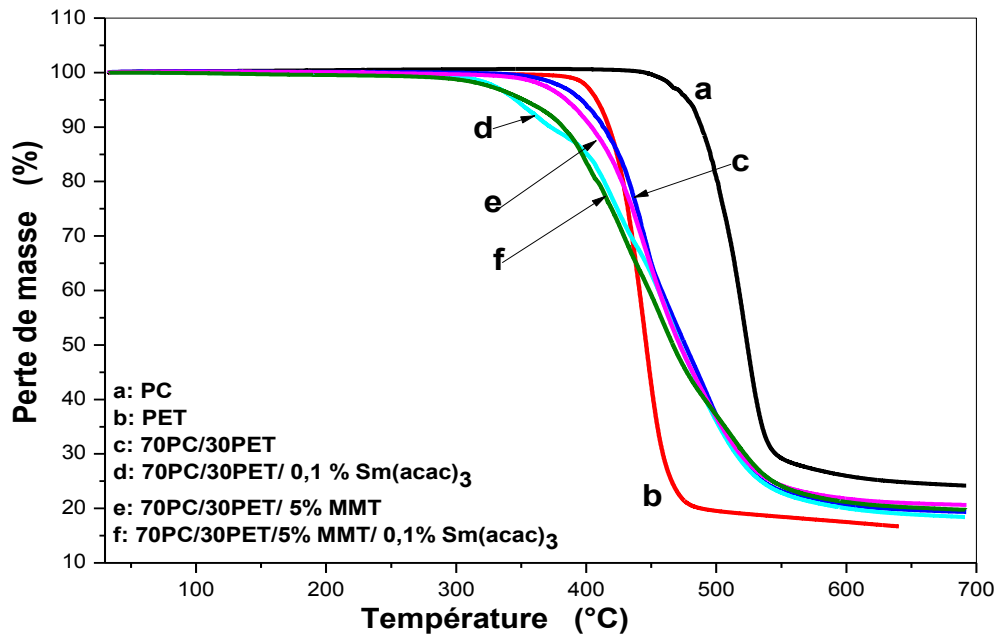


Figure IV.17 : Thermogrammes TG du composite 70PC/30PET/MMT avec et sans de Sm(acac)₃.

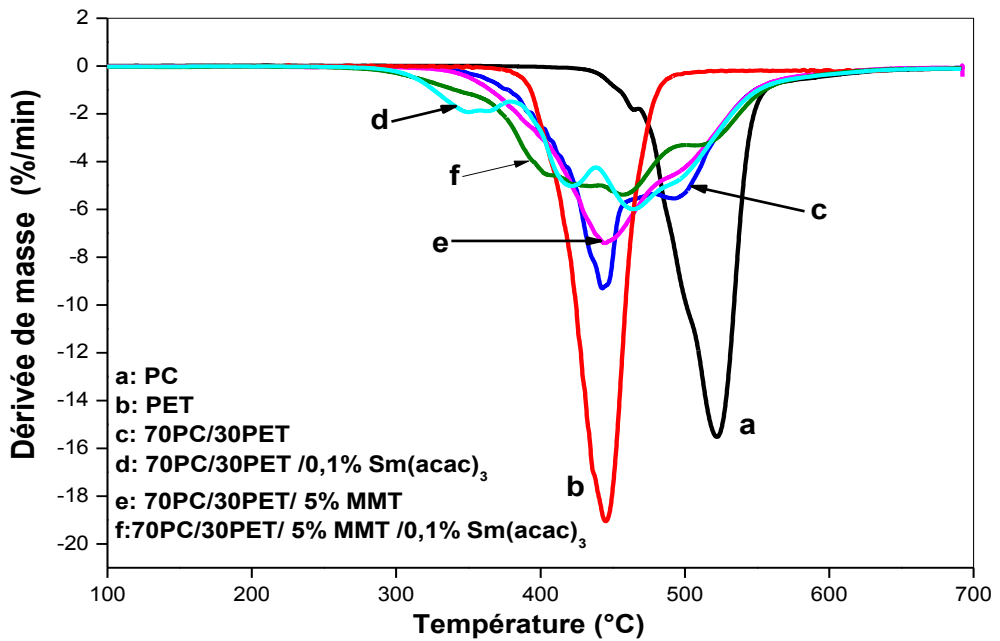


Figure IV.18 : Thermogrammes DTG du composite 70PC/30PET/MMT avec et sans Sm(acac)₃.

Tableau IV. 3 : Paramètres de décomposition du PC, du PET et des composites70PC/30PET/MMT préparés en présence de 5% MMT sans et avec Sm(acac)₃.

Paramètre	PC	PET	70PC/30PET	70PC/30PET/ 5%MMT	70PC/30PET/ 0,1 % Sm(acac) ₃	70PC/30PET/ 5%MMT/ 0,1 % Sm(acac) ₃
Premier stade						
T _{d0} (°C)	445	375	348	346	273	271
T _{df} (°C)	593	498	475	478	379	413
T _{dmax} (°C)	523	444	444	446	350	400
Perte de masse (%)	76	83	19	21	15	20
Deuxième stade						
T _{d0} (°C)	-	-	475	479	273	413
T _{df} (°C)	-	-	582	598	439	440
T _{dmax} (°C)	-	-	495	496	363	422
Perte de masse (%)	-	-	81	79	30	55
Troisième stade						
T _{d0} (°C)	-	-	-	-	439	440
T _{df} (°C)	-	-	-	-	484	490
T _{dmax} (°C)	-	-	-	-	421	458
Perte de masse (%)	-	-	-	-	50	60

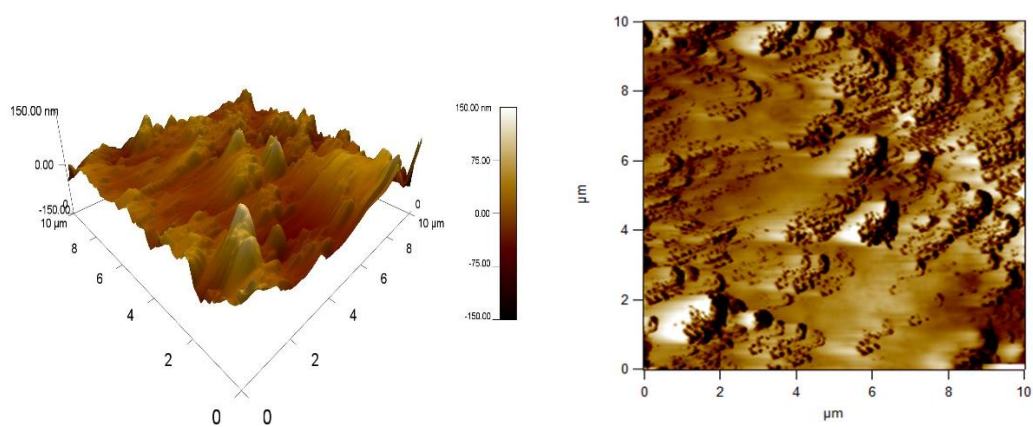
IV. Caractérisation morphologique des composites avec et sans Sm(acac)₃

IV.1 Morphologie des composites 70PC/30PET/MMT

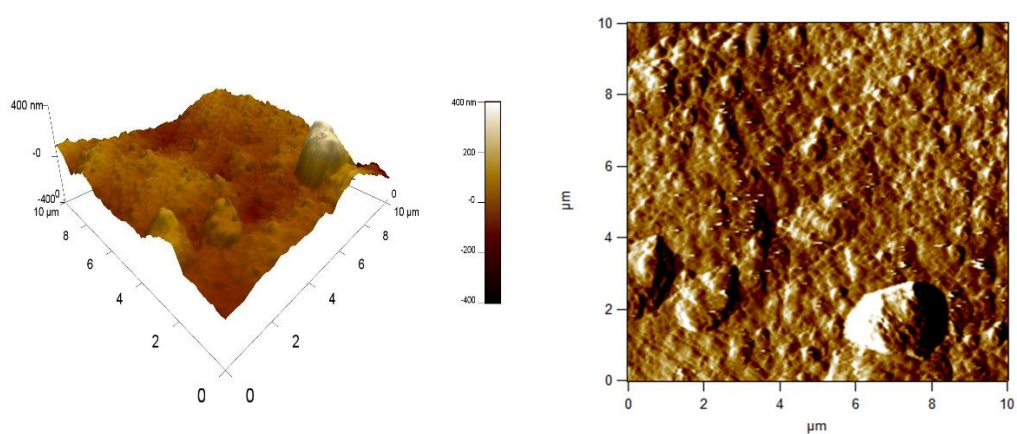
La figure IV.19 montre la morphologie des composites 70PC/30PET/MMT préparés en présence de différents taux de montmorillonite (3, 5 et 7%) et sans catalyseur. On observe que l'état de surface des composites est hétérogène et met en évidence, d'une manière évidente, la présence des différents composants. La surface des composites ne montrent pas beaucoup de différence dans l'état de dispersion de la matrice relativement au mélange vierge. Les domaines de PET sont présents sous forme de bosses de dimensions (hauteur et largeur) variables dispersés d'une manière aléatoire dans la phase PC. Les particules de MMT sont visibles sous formes de plaquettes blanches insérées verticalement dans la matrice et bien incrustées dans celle-ci, ce qui rend compte de l'importance des interactions mises en jeu. A première vue,

l'argile semble être présente beaucoup plus dans la phase PC de la matrice car on remarque que les plaquettes y sont plus nombreuses. La dispersion sélective de l'argile dans la phase PC pourrait être attribuée à la viscosité élevée du polymère qui freine la diffusion des plaquettes de la charge vers la phase PET. A 7% de MMT, on remarque que les arêtes des plaquettes d'argile sont détectées même dans les domaines de PET en raison du taux élevé de la nanocharge. La valeur de la rugosité diminue de 25 nm pour le mélange vierge, jusqu'à 21 nm pour le composite à 3% de MMT, peut-être dû à la contribution de l'argile à l'amélioration de la dispersion du PET dans le PC. La rugosité augmente à nouveau pour atteindre 62 et 38 nm pour les composites à 5 et 7% de MMT, respectivement car les nanoparticules s'agglomèrent, ce qui diminue l'intensité de leur interactions avec la matrice et leur effet sur la dispersion.

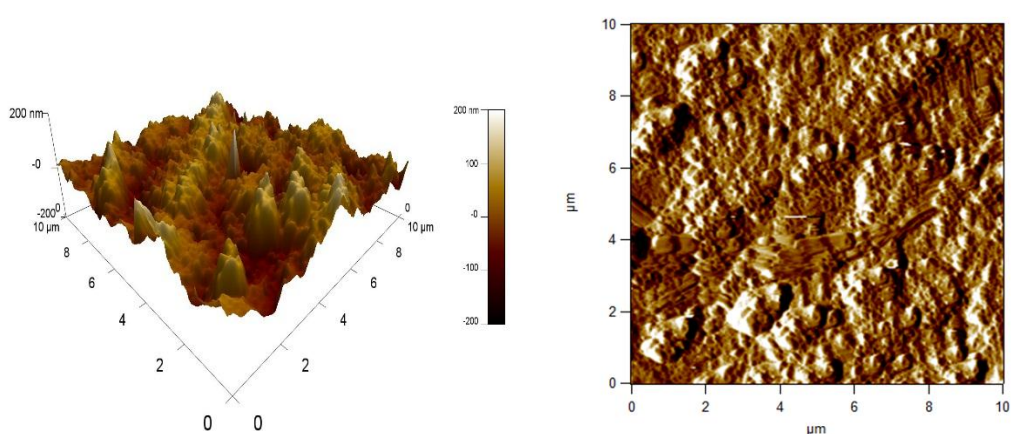
a) 70PC/30PET/3%MMT



b) 70PC/30PET/5%MMT



c) 70PC/30PET/7%MMT

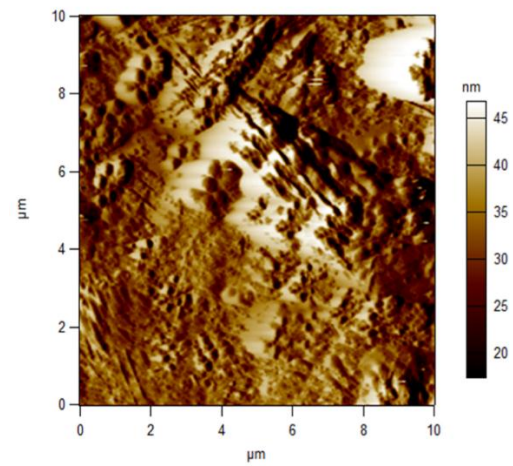
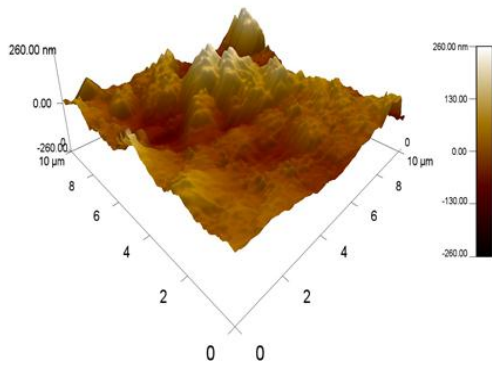


**Figure IV.19 : Micrographies AFM des composites 70PC/30PET préparés en présence de :
(a) :3%, (b) : 5% et (c) : 7% de MMT.**

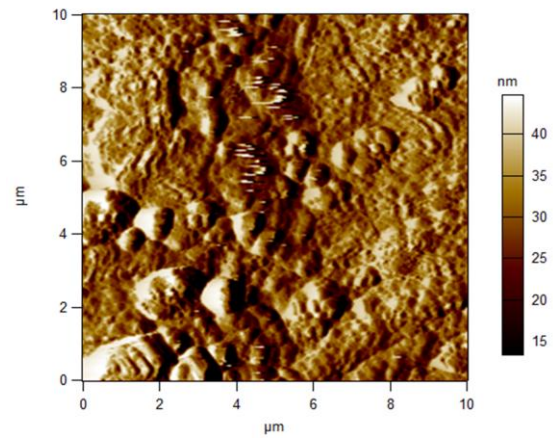
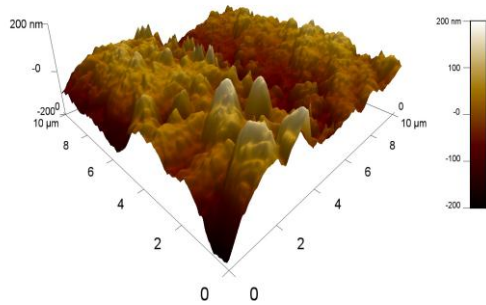
IV. 2 Effet de la concentration de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ sur la morphologie des composites 70PC/30PET/MMT

Après l'ajout du $\text{Sm}(\text{acac})_3$, on constate que similairement aux mélanges catalysés, des zones ordonnées apparaissent à la surface des composites. On note que pour les taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ de l'ordre de 0,1 et 0,15 %, la forme des domaines de PET devient identique à celle observée pour les mélanges catalysés, mais pas avec la même ampleur. En effet, il semblerait qu'en présence de MMT, la fusion des domaines de PET est limitée relativement au mélange vierge qui a montré des modifications morphologiques plus importantes en faisant augmenter le taux de catalyseur. Pour le composite à 3% de MMT, la rugosité augmente de 21 nm à 55 et 46 après l'ajout de 0,1 et 0,15 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, respectivement. Ceci est dû à un changement dans la taille des domaines de PET après le déroulement des réactions d'inter-échange. En incorporant un taux de 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, le système est siège à un affinement considérable de la dispersion témoignée par la diminution considérable de la rugosité jusqu'à 28 nm ainsi que de la taille des domaines. Ces résultats peuvent être commentés comme suit. Pour les taux de catalyseur de 0,1 et 0,15 %, les échanges se produisent à un taux qui ne permet que la fusion interfaciale des domaines de PC et de PET, ce qui génère des domaines plus larges. Cette fusion est apparemment gênée par la présence de l'argile qui diminue son intensité relativement au mélange. Après l'ajout de 0,20 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$, les échanges entre les domaines et à l'intérieur de ceux s'activent conduisant à la compatibilisation du mélange et à l'affinement de la dispersion.

**a) 70PC/30PET/ 3% MMT/ 0.1 %
Sm(acac)₃**



**b) 70PC/30PET/3 % MMT/ 0.15%
Sm(acac)₃**



**c) 70PC/30PET/3%MMT/ 0.20%
Sm(acac)₃**

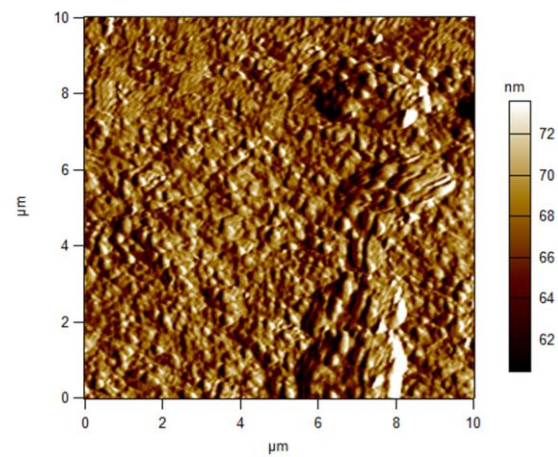
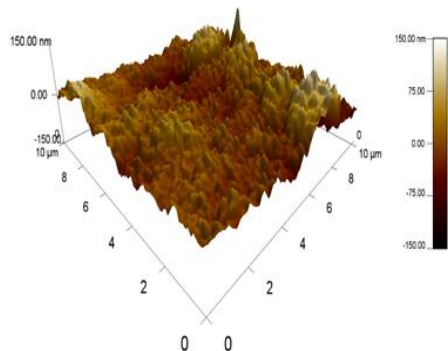


Figure IV.21 : Micrographies AFM des composites 70PC/30PET/ 3% MMT préparés en présence de (a), 0,1 % (b), 0,15% et (c) 0,20 % de Sm(acac)₃.

Références Bibliographiques

- [1] K. S. Anderson, S. H. Lim, M. A. Hillmyer, «**Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene**», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, N°. 14, (2003), PP. 3757-3768.
- [2] G. Florncio et al, «**Thermal Stability of Nanocomposites Based on Polypropylene and Bentonite Polymer Degradation and Stability** », Vol. 89, (2005), PP. 383-392.
- [3] B. Swoboda, « **Amélioration du Comportement au Feu de PET et D'alliages PET/PC Recyclés** », Université Montpellier II, (2007), 279P.
- [4] Y. A. Mubarak, « **Thermal and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Nanocomposites Modified by Lanthanum Acetyl Acetate Hydrate** », Polymer Plastics Technology and Engineering, Vol. 50, N°. 6, (2011), PP. 635 - 645.
- [5] N. Chelghoum, « **Caractérisations des Mélanges et des Nanocomposites à Base de Poly (acide lactique) et de Polycarbonate Après les Réactions de Transestérification Catalysées par le Samarium Acétylacétate** », Thèse Doctorat LMD, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2017), 176P.
- [6] L. As'habi et al, « **Tuning the Processability, Morphology and Biodegradability of Clay Incorporated PLA/LLDPE Blends Via Selective Localization of Nanoclay Induced by Melt Mixing Sequence** », Express Polymer Letter, Vol.7, (2013), PP. 21-39.
- [7] C. P. Rejisha et al « **Effect of MWCNT on Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Poly(butyleneTerephthalate) /Polycarbonate Blends** », Polymers, Vol. 2014, (2014), PP. 1-7.
- [8] J. S. Borah, N. Karak, T. K. Chaki, « **Effect of Organoclay Platelets on Morphology and Properties of LLDPE/EMA Blends**», Journal of Materials Science and Engineering A, Vol. 528, (2011), PP. 2820-2830.
- [9] A. M. Celli, E. D. Zanutto, « **Polymer Crystallization: Fold Surface Free Energy Determination by Different Thermal Analysis Techniques** », Thermochimica Acta, Vol. 269, (1995), PP.191-199.
- [10] D. Ma, G. Zhang, Y. He, J. Ma, X. Luo, « **Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-A polycarbonate/poly (ethylene terephthalate) blend** », Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 37, N°. 21, (1999), PP. 2960-2972.

- [11] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, N. Haddaoui, « **Contribution of Catalytic Transesterification Reactions to the Compatibilization of Poly (lactic acid)/Polycarbonate Blends: Thermal, Morphological and Viscoelastic Characterization** », Journal of Polymers and the Environment, Vol. 26, N°. 1, (2018), PP. 342-354.
- [12] L. C. Mendes et al, « **Miscibility of PET/PC Blends Induced by Cobalt Complexes** », International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 56, N°. 3, (2007), PP. 257-272.

Conclusion générale

Le principal objectif visé par l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse a consisté en la réalisation de systèmes compatibilisés composés de deux polyesters immiscibles qui sont le polycarbonate et le poly(éthylène téréphtalate). Pour cela, il a été fait appel à deux stratégies de compatibilisation, notamment, par le mélange réactif en présence de catalyseur de transestérification et par l'incorporation d'une nanocharge présentant une grande influence sur la dispersion de polymères polaires au sein des mélanges. Le catalyseur d'inter-échange qui est le samarium acétylacétonate $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a été introduit avec des taux de 0,1 ; 0,15 et 0,20 % alors que l'argile organophile Nanomer 1.34T CN a été incorporée avec des concentrations de 3, 5 et 7%.

La confirmation de la compatibilisation du système a été apportée par la mise en évidence de variations notables sur les principales caractéristiques du mélange, en particulier les propriétés thermiques, structurales et morphologiques. Dans ce contexte, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées, notamment la DSC, l'ATG, la DRX et enfin la microscopie à force atomique.

L'étude de l'effet de la composition sur les propriétés des mélanges PC/PET réalisés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a montré que :

- Selon les essais de solubilité et les analyses par DSC et par IRTF, les réactions de transestérification en absence de catalyseur sont indétectables ou pratiquement impossibles ;
- L'immiscibilité du système est évidente après la détection de deux températures de transition vitreuse caractérisant chacune des deux phases ;
- Malgré le caractère immiscible du mélange, la présence de la phase PC affecte notablement le processus de cristallisation du PET lors des cycles de chauffage et de refroidissement et ce en produisant des variations sur le taux de cristallinité et la taille des cristaux ;
- Les mélanges PC/PET montrent une stabilité thermique relativement meilleure que celle du PET pur et ce dépendamment de la composition du mélange.

Après l'incorporation de différents taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ au mélange 70PC/30PET, des variations évidentes sur les propriétés étudiées ont été notées et témoignent d'une modification

importante sur la structure et la morphologie au niveau de l'interface entre les deux polymères. Au terme de cette étude, nous avons constaté que :

- Le changement de comportement de solubilité des deux polymères vis-à-vis du CH_2Cl_2 justifie la formation de copolymères par suite au passage d'unités d'un ou des deux composants du mélange à travers l'interface ;
- De nouvelles bandes de groupements carbonyles caractéristiques de structures esters différentes de celles assignées aux deux polymères initiaux sont présentes dans les spectres des mélanges préparés en présence de catalyseur ;
- L'identification des structures présentes au sein des mélanges avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ par l'analyse infrarouge des fractions solubles et insolubles résultant de l'essai de solubilité a permis de mettre en évidence l'insertion d'unités de PC et de PET dans les deux fractions pour le mélange catalysé avec 0,15% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$;
- La phase PET du système a été siège à des modifications structurales importantes ayant provoqué une augmentation remarquable de sa T_g jusqu'à une valeur de l'ordre de 100°C . A l'opposé, la T_g de la phase PC n'a montré qu'une légère variation. Ceci met l'accent sur l'effet important de la viscosité des deux phases sur la cinétique des réactions de transfert à l'interface des deux polymères ; plus la viscosité d'une phase est élevée et plus la diffusion des unités de l'autre phase est difficile et leur insertion défavorisée ;
- La diminution du taux de cristallinité du PET dans les mélanges avec l'augmentation du taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ est due à l'insertion d'unités volumineuses de PC et à la diminution progressive de la longueur des blocs de PET dans le copolymère formé, rendant impossible leur cristallisation ;
- La décomposition thermique du mélange catalysé par 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ fait intervenir de nouveaux stades de dégradation différents de ceux des homopolymères et caractéristiques de nouvelles structures générées par suite aux réactions d'échanges entre eux ;
- L'introduction de seulement 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ dans le mélange 70PC/30PET a diminué sa stabilité thermique relativement au mélange non catalysé en raison de l'éventuelle modification de la structure initiale du PC et de la génération de structures de plus faible stabilité thermique résultant des réactions secondaires et dont la décomposition accélère celle du mélange ;

- Un changement notable dans la topographie des mélanges catalysés qui ont révélé des zones ordonnées et très régulières ne préexistant pas dans les mélanges vierges. Ces zones mettent l'accent sur la formation de structures intermédiaires ou l'établissement d'interactions à l'interface entre les phases du mélange. Plus le taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ est élevé et plus le niveau d'ordre exhibé par la surface du mélange est important.

Après l'incorporation de différents taux de MMT dans les mélanges 70PC/30PET avec et sans catalyseur, plusieurs conclusions ont pu être tirées et sont décrites comme suit :

- L'analyse morphologique par DRX des composites 70PC/30PET/MMT préparés sans catalyseur a montré que plus la teneur en MMT augmente et plus la taille des cristallites diminue. Or, pour les composites à matrice catalysée, nous avons constaté que la taille des cristaux augmente avec la concentration de $\text{Sm}(\text{acac})_3$;

- L'analyse DSC des composites 70PC/30PET/MMT a mis en évidence la diminution du pic de fusion du PET en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ jusqu'à sa disparition pour le taux de 0,20% en raison de la perte progressive de l'aptitude du PET à la cristallisation, par suite à l'insertion de motifs de PC au sein de ses chaînes et à la présence de MMT ;

- Le comportement de cristallisation froide de la phase PET dans les composites est favorisé par la présence de MMT. Cependant, le pic de cristallisation du PET disparaît pour les composites à 3% de MMT alors que dans le cas des composites à 7% de MMT, il n'est détecté que pour la concentration de 0,1% de $\text{Sm}(\text{acac})_3$. Ceci révèle que dans les composites préparés en présence de catalyseur, la phase PET n'est plus apte à entretenir le processus de cristallisation après l'ajout d'argile et la modification structurale de ses chaînes après l'insertion de segments de PC ;

- Les composites catalysés ont montré une augmentation considérable de la T_g de la phase PET, à l'opposé de celle du PC qui n'a pratiquement pas changé en présence à la fois du catalyseur et de MMT.

- La caractérisation morphologique par AFM des composites sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a révélé la dispersion sélective de l'argile dans la phase PC dont la viscosité élevée empêche la diffusion des plaquettes de la nanocharge vers l'autre phase du mélange ;

- De même que pour les mélanges catalysés, l'observation de la topographie des composites préparés en présence de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ a révélé des zones ordonnées dues à l'existence d'interactions reliant les phases de la matrice. Or, la présence de plaquettes d'argile dans les composites semble limiter la fusion des domaines relativement aux mélanges.

Perspectives

En complément à ce travail et aux résultats obtenus, nous proposons les perspectives suivantes :

- Utilisation de taux de catalyseurs inférieurs à ceux utilisés dans cette étude et prolongation du temps de malaxage ;
- Etude de l'effet de la dispersion sélective de MMT dans le PC ou le PET sur l'intensité des réactions d'inter-échange ;
- Effectuer une étude comparative avec d'autres catalyseurs de transestérification.

Annexes

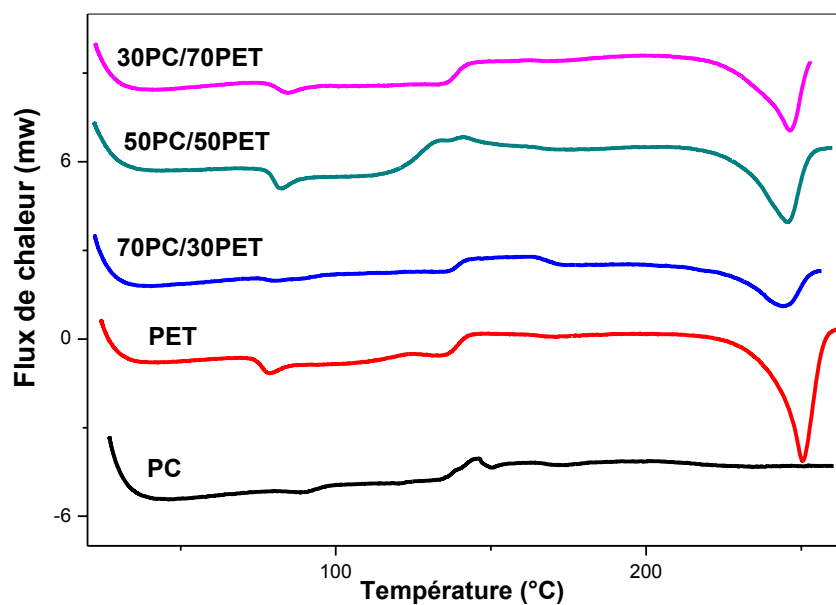


Figure 1 : Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des homopolymères PC, PET et des mélanges PC/PET (70/30, 50/50, 30/70) préparés sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

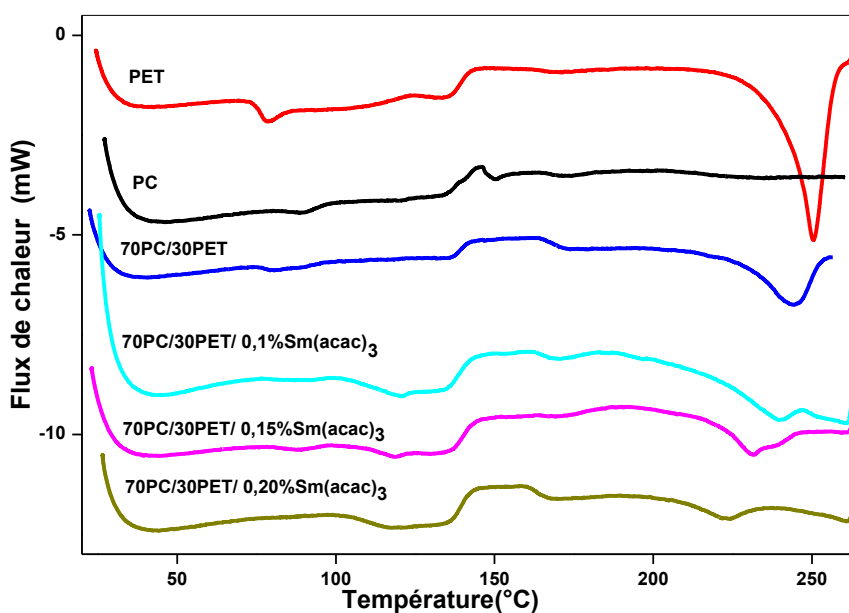


Figure 2 : Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage du PC, PET et des mélanges 70PC/30PET préparés avec et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

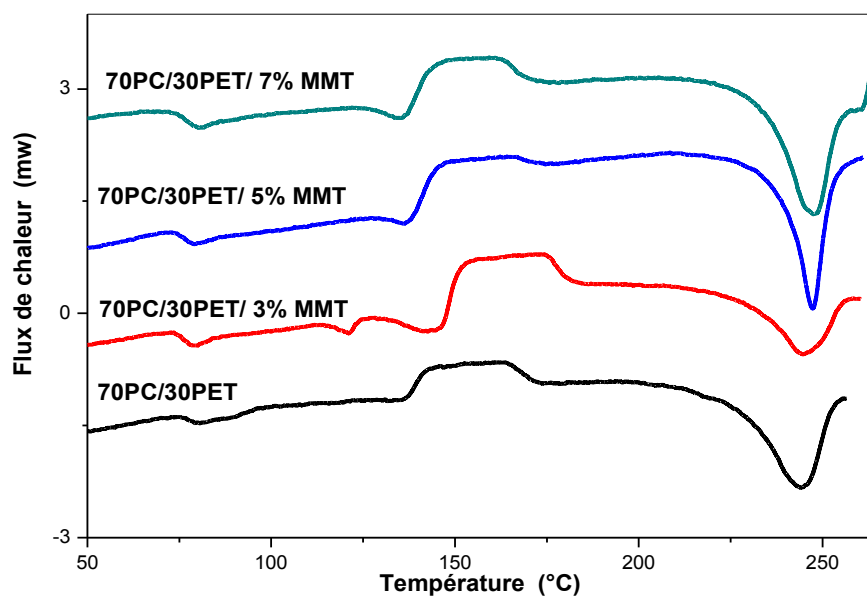


Figure 3 : Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des composites 70PC/30PET préparés en présence de différents taux de MMT et sans $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

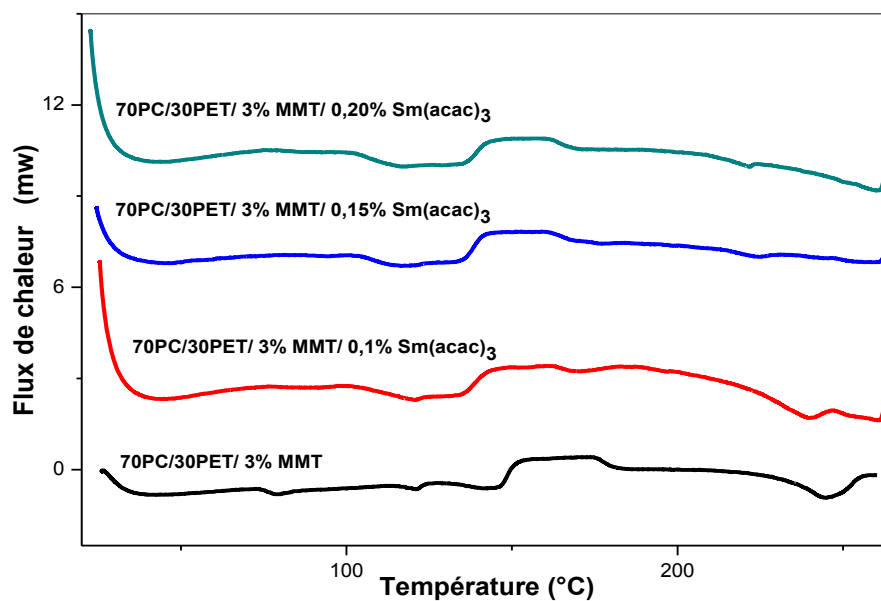


Figure 4 : Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des composites 70PC/30PET/3MMT préparés en présence de différents taux de $\text{Sm}(\text{acac})_3$.

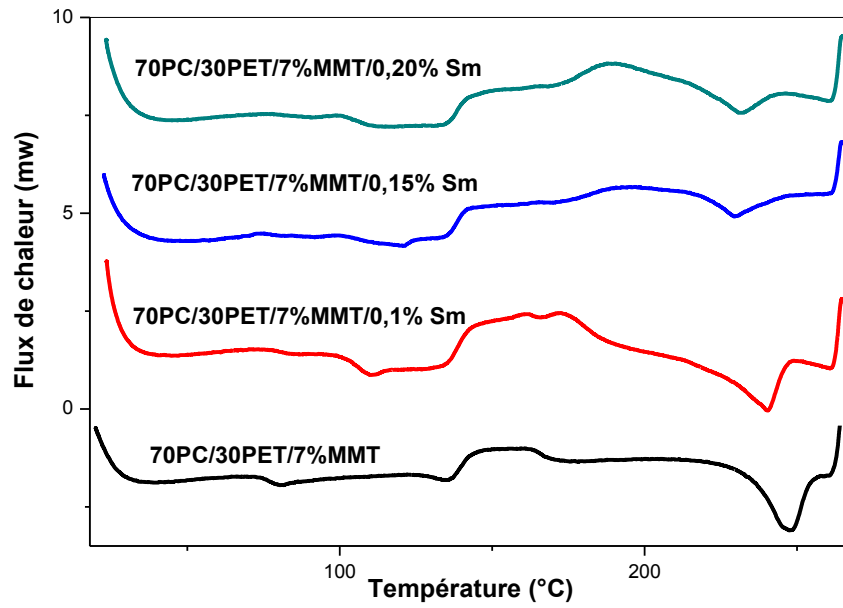


Figure 5 : Thermogrammes DSC des premiers cycles de chauffage des composites 70PC/30PET/7MMT préparés en présence de différents taux de Sm(acac)₃.