

Les systèmes macromoléculaires hétérophasés, sources de diversification des matériaux polymères traditionnels

par Robert Jerome et Roger Fayt

(Laboratoire de chimie macromoléculaire et de catalyse organique, Université de Liège, Sart Tilman B6, 4000 Liège, Belgique.)

C'est la venue sur le marché des premiers matériaux organiques de synthèse qui a marqué l'essor de la chimie macromoléculaire. Dans une première phase de développement, les techniques de polymérisation des principaux monomères disponibles se sont affinées et, avec elles, la technologie de production et de mise en œuvre des corps macromoléculaires. S'il est vrai que les macromolécules ont largement contribué au développement technique de notre société industrielle, il est certain, par ailleurs, que les polymères traditionnels répondent de plus en plus difficilement à la diversité croissante de nos besoins.

Face à cette évolution, à laquelle pourraient venir s'ajouter de nouveaux problèmes énergétiques, la chimie macromoléculaire s'est engagée dans une nouvelle phase de son développement. On constate en effet que tous les efforts se portent aujourd'hui sur la mise au point de matériaux hétérophasés au départ des polymères traditionnels qui sont généralement des homopolymères ou des copolymères statistiques. En incorporant à ces corps, homogènes à l'échelle moléculaire, une composante non miscible et le plus souvent inorganique, il est possible de modifier spécifiquement une caractéristique du polymère de base sans préjudice marqué pour les autres propriétés. Les composites constituent ainsi une source d'adaptation puissante des matériaux organiques à des applications spécifiques.



R. Jerome

Par ailleurs, l'incompatibilité des polymères est une caractéristique bien connue dont il est possible de tirer grand profit. En effet, l'association astucieuse de polymères traditionnels, dans des matériaux hétérophasés, permet de combiner avantageusement les propriétés propres des constituants mélangés et de générer des comportements originaux nullement accessibles par ailleurs. Deux modes d'association sont habituellement considérés : le mélange physique de polymères, d'une part, et la copolymérisation séquencée et greffée, d'autre part.

Les recherches menées dans le domaine des matériaux polymères hétérophasés sont particulièrement actives et démontrent le rôle déterminant joué par la morphologie et les caractéristiques interfaciales de ces systèmes sur leur niveau de performances. C'est le contrôle du développement des phases, de leur taille, de leur agencement et de leur adhésion interfaciale qui retient aujourd'hui l'attention des chercheurs et qui fait appel à leur imagination et à leur ingéniosité. Les performances exigées pour chaque application fixeront évidemment le degré de sophistication et le coût des solutions proposées. Il faut noter que si les mélanges de polymères compatibles sont assez rares, ils n'en constituent pas moins des solutions intéressantes à différents problèmes technologiques.

En conclusion, après avoir généré de nouvelles entités chimiques, la science des macromolécules s'attache, à présent, à tirer le profit maximal de ces matériaux en les impliquant dans des systèmes habituellement hétérophasés : sources puissantes de diversification et d'originalité.



R. Fayt

Le développement d'une science est normalement jalonné par des périodes de recherche intense sur l'un ou l'autre problème particulier. La science des polymères n'a certes pas échappé à cette règle et on peut affirmer qu'elle vit, aujourd'hui encore, une étape déterminante. Les systèmes macromoléculaires hétérophasés sont en effet l'objet d'une recherche et d'un développement tels qu'ils sont en voie de constituer une nouvelle branche de la science des polymères ; il suffit, pour s'en convaincre, de noter l'attention croissante que leurs réserves les milieux de recherche tant

académiques qu'industriels ainsi que l'évolution prise par la technologie en ce domaine.

Nous n'avons nullement la prétention de donner ici une description détaillée et exhaustive du domaine couvert par les corps macromoléculaires hétérophasés que sont les composites et les

mélanges de polymères pris au sens le plus large, notre ambition est plutôt d'établir, au travers d'exemples bien choisis, le pourquoi, le comment et le devenir de ces systèmes. Nous espérons qu'au terme de cette discussion se dégagera tout l'intérêt suscité par ces matériaux ainsi que les énormes potentialités qui s'y trouvent associées.

I. Pourquoi les composites et les mélanges de polymères ? A quels besoins particuliers leur avènement a-t-il répondu ?

I.1. Les matériaux de première génération.

Quand la chimie macromoléculaire a pris son essor, elle a basé son développement sur la disponibilité, en quantité et à des prix intéressants, d'un certain nombre de monomères. Une fois le mode de polymérisation de ces monomères maîtrisé et transposé à l'échelle industrielle, sont apparus sur le marché les premiers matériaux organiques de synthèse ou matériaux polymères de première génération.

Ces matériaux sont en fait des homopolymères, c'est-à-dire des macromolécules ne contenant qu'un seul type de motif structural; ils sont donc chimiquement homogènes (figure 1).

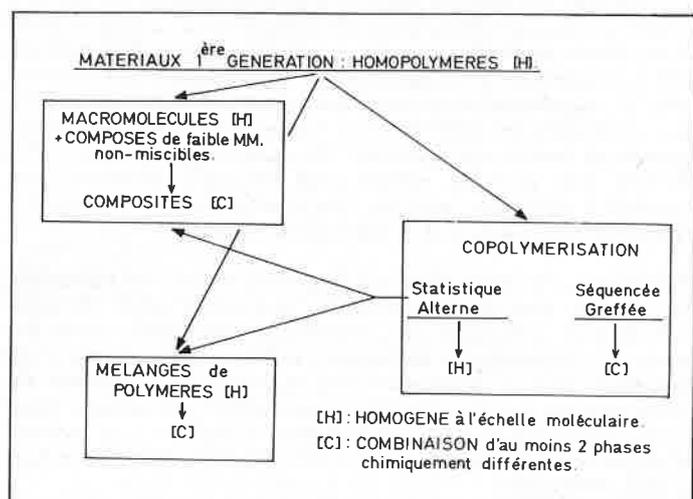


Figure 1. Les matériaux de première génération et leurs voies de diversification.

Suivant leur nature amorphe ou semi-cristalline, les homopolymères se présentent sous la forme de corps respectivement mono- ou hétérophasés; dans ce dernier cas, nous noterons que les phases distinctes sont de même nature chimique.

Si les matériaux polymères de première génération ont par leur avènement ouvert des perspectives nouvelles et largement diversifiées, il est clair que, très vite, leur gamme s'est révélée trop limitée pour conquérir tous les nouveaux marchés potentiels ou pour s'adapter avec succès à bon nombre d'applications spécifiques. Le problème s'est dès lors posé de savoir comment diversifier, au maximum et aux meilleurs prix, la gamme des matériaux de première génération.

I.2. Diversification des matériaux de première génération.

I.2.1. Création de nouveaux polymères.

La première démarche qui vient à l'esprit consiste à rechercher de nouveaux monomères et partant de nouveaux polymères. L'issue d'une telle approche dépend, en fait, de la conjugaison favorable de plusieurs critères importants, à savoir :

- la disponibilité et le prix de nouveaux monomères

- leur adaptation, aussi directe que possible, aux structures industrielles en place
- enfin, un niveau de performances au moins équivalent à celui des matériaux déjà existants, mais compensant en plus l'une ou l'autre déficience de ceux-ci.

Il n'est pas étonnant que cette démarche, très aléatoire et peu rentable, n'ait finalement rencontré que peu de succès.

I.2.2. Modification des polymères existants : les composites.

Il est important de remarquer que, dans de nombreuses applications, les corps macromoléculaires traditionnels ne sont pas utilisés en raison de la déficience de l'une ou de l'autre de leurs caractéristiques. En d'autres termes, si l'on pouvait corriger ces faiblesses ponctuelles, les matériaux traditionnels s'adaptent le plus souvent aux applications envisagées et point ne serait besoin de rechercher de nouveaux produits. C'est dans ce sens que les composites ont acquis leurs titres de noblesse.

Si un corps caoutchouteux présente une résistance à la déformation insuffisante, l'incorporation de charges minérales peut remédier à cette faiblesse (1-6). L'effet provoqué peut être largement contrôlé par la nature même de la charge, sa taille moyenne et sa géométrie (figure 2); en particulier pour des charges anisotropes, leur orientation par rapport à la direction de déformation joue un rôle important (figure 3).

Si un thermoplastique ou un thermodurcissable présente des déficiences au niveau de sa dureté, de sa résistance à la traction ou à l'abrasion, de sa résilience..., le recours à différentes charges inorganiques peut résoudre ce problème technique (7-13). Ainsi, si l'on incorpore du carbonate de calcium, du noir de carbone, de la silice, des fibres de verre ou encore de l'amiante à du chlorure de

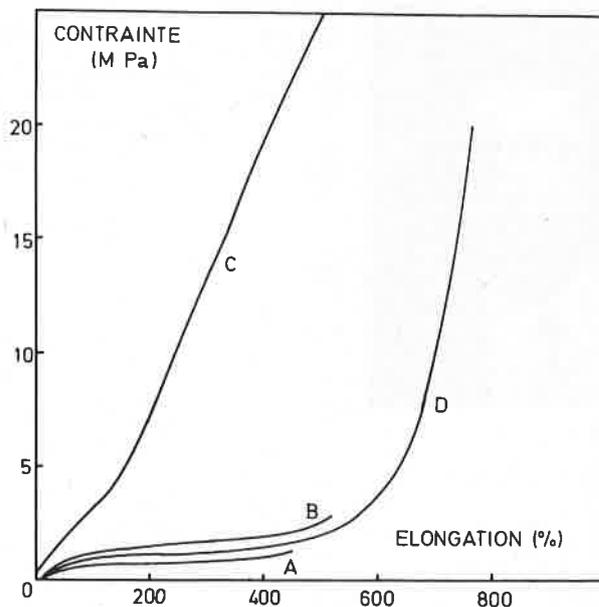


Figure 2. Courbes contrainte-élongation d'un caoutchouc réticulé.

A. non chargé, B. chargé de particules inertes de grande taille, C. chargé de noir de carbone, D. chargé de noir de carbone graphitisé.

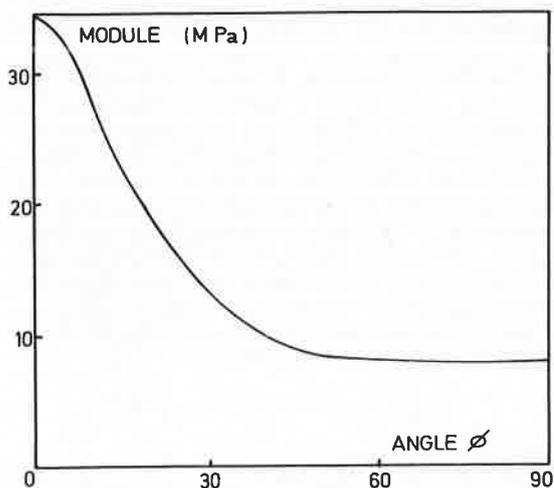


Figure 3. Composite contenant 30 % (en volume) de fibre de verre.

Variation du module de Young en fonction de l'angle Φ formé par la direction moyenne des fibres et la direction de déformation.

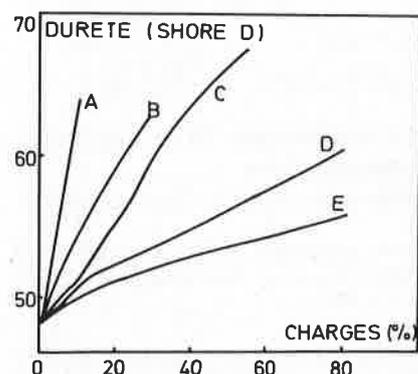


Figure 4. Variation de la dureté du PVC plastifié par incorporation de divers produits.

A : verre, B : silice, C : amiante, D : noir de carbone, E : carbonate de calcium.

polyvinyle plastifié, voit-on augmenter systématiquement sa dureté (figure 4), tandis que d'autres propriétés ne sont améliorées que par l'une ou l'autre de ces charges utilisées dans certaines proportions (10).

A nouveau, on retrouve un éventail de choix permettant d'agir plus ou moins spécifiquement sur le comportement du polymère de base.

Ces quelques exemples montrent donc que les composites, c'est-à-dire la dispersion dans un matériau polymère traditionnel d'une composante non miscible, le plus souvent inorganique mais aussi organique et de faible masse moléculaire (figure 1), peut en améliorer sensiblement l'une ou l'autre caractéristique sans préjudice marqué pour les autres propriétés. Les composites, qui sont des systèmes hétérophasés, tant au sens physique que chimique du mot, constituent assurément un *moyen d'adaptation* des matériaux traditionnels à des applications spécifiques.

Il faut ajouter ici que c'est dans le même esprit que l'on cherche à maîtriser davantage la morphologie des polymères semi-cristallins (polyoléfine, polyamide...). On arrive en effet à exploiter de plus en plus les possibilités technologiques de ces produits en contrôlant le développement et l'agencement des phases amorphe et cristalline en leur sein (14, 15).

I.2.3. Combinaison des monomères disponibles : les copolymères.

Il est possible, sur la base des monomères disponibles, de construire de nouvelles macromolécules en y incorporant au moins

deux motifs structuraux différents. De fait, la copolymérisation constitue une source de diversification puissante puisqu'elle laisse le choix non seulement de la nature des comonomères, mais encore des structures moléculaires : copolymères statistique, alterne, séquencé et greffé (figure 5).

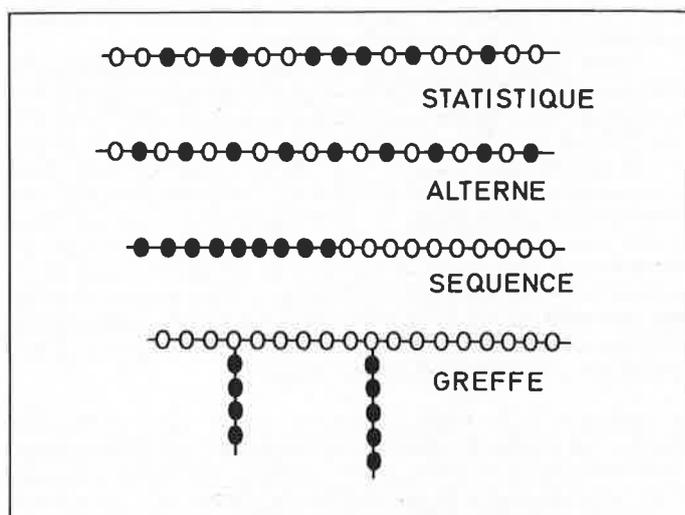


Figure 5. Représentation schématique des différents types de copolymères : ● et ○ représentent deux motifs structuraux différents.

a) Morphologie des différents types de copolymères.

Il convient de distinguer très clairement les copolymères statistique et alterne, d'une part, des copolymères séquencés et greffés, d'autre part. Alors que les premiers sont, à l'instar des homopolymères, des systèmes homogènes à l'échelle moléculaire, les seconds sont, en revanche, à l'image des composites, des matériaux composés de phases de nature chimique différente.

La ségrégation, dans les copolymères séquencés et greffés, de phases de nature chimique différente est en réalité la conséquence de la non miscibilité (ou incompatibilité) de deux corps polymères de masse moléculaire suffisante. Cette incompatibilité est d'origine purement thermodynamique ; la condition thermodynamique de mélange est en effet la suivante :

$$(\Delta F)_{\text{mél}} = (\Delta H)_{\text{mél}} - T(\Delta S)_{\text{mél}} \leq 0$$

avec ΔF , ΔH et ΔS respectivement les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie.

Comme la majorité des couples de polymères traditionnels se caractérisent par un $(\Delta H)_{\text{mél}} > 0$, c'est par le jeu du seul terme $(\Delta S)_{\text{mél}}$ que la condition thermodynamique $(\Delta F)_{\text{mél}} \leq 0$ peut être remplie. Mais, si $(\Delta S)_{\text{mél}}$ est toujours positif et par conséquent toujours favorable au processus de mélange, sa valeur absolue diminue toutefois avec l'augmentation de la masse moléculaire des corps mélangés et, plus ou moins rapidement, la résultante $(\Delta F)_{\text{mél}}$ devient positive provoquant ainsi la non-miscibilité du système (16, 17).

Au stade actuel, il est toujours très malaisé de prédire la miscibilité de deux polymères différents ; en revanche, le rôle déterminant joué par les interactions spécifiques (complexes donneur-accepteur, liaisons hydrogènes...) dans les quelques mélanges « homogènes » connus et étudiés, ne semble faire aucun doute (18-20).

b) Relations morphologie-propriétés dans les copolymères.

Si les copolymères statistiques et alternes ont une morphologie toute différente de celle des copolymères séquencés et greffés, il faut évidemment s'attendre à une différenciation profonde au niveau de leurs caractéristiques physico-mécaniques ; nous voudrions illustrer ce point en analysant le phénomène de transition vitreuse dans ces deux familles de copolymères.

Dans le cas des copolymères amorphes monophasés, on observe une seule transition vitreuse dont la température (T_g) varie, avec la composition, entre les valeurs caractéristiques de chacun des homopolymères correspondants. La figure 6 reprend la variation isochrone du module en fonction de la température d'une famille de copolymères binaires et statistiques de différentes compositions; les courbes sont uniquement représentées dans la zone de module caractéristique de la transition vitreuse.

Si, à masse moléculaire et à distribution de masses moléculaires identiques, on étudie cette famille de copolymères, on constate que les courbes viscoélastiques sont identiques à leurs seules positions dans l'échelle de température près. C'est Tobolsky qui a rapporté ce type d'observations et qui en a déduit le principe « des états viscoélastiques correspondants » (21). En conclusion, la copolymérisation statistique et alterne, en tant que source de diversification, ne fait que contrôler le domaine d'existence d'un type de comportement déterminé, ce qui, en soi, est dénué d'originalité. Aussi aurons-nous tendance à considérer, comme un seul et même type de matériaux, les homopolymères et les copolymères statistiques et alternes qui sont tous des systèmes chimiquement homogènes à l'échelle moléculaire (figure 1).

En procédant à la même analyse au niveau des copolymères séquencés et greffés, la situation est totalement différente puisque l'on retrouve la T_g propre à chaque séquence, c'est-à-dire l'identité et les caractéristiques fondamentales de chacun des partenaires associés (figure 7) (21). Il est donc possible, à présent, et c'est cela qui est tout-à-fait original, de combiner, dans un même matériau, les

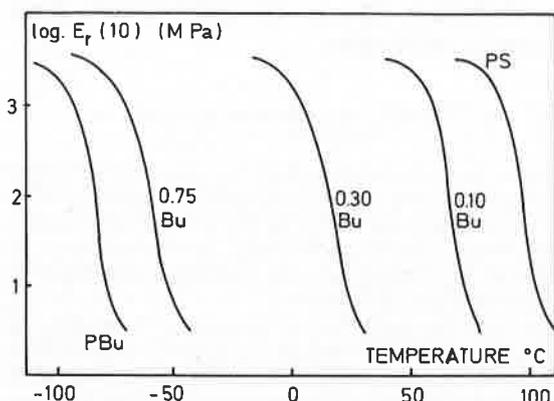


Figure 6. Courbes isochrones module-température pour une famille de copolymères statistiques butadiène (BU)-styrène.

PBu = polybutadiène, PS = polystyrène.

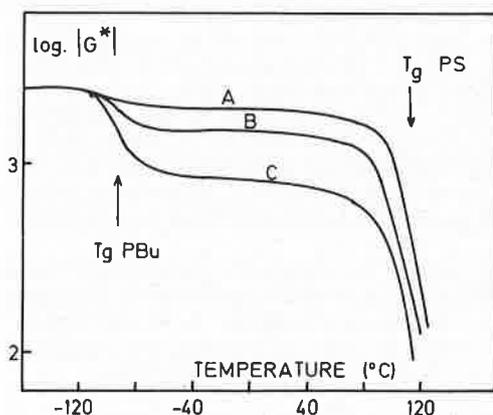


Figure 7. Courbes module-température pour des copolymères poly(styrène-b-butadiène-b-styrène) de différente composition.

(PBu = polybutadiène et PS = polystyrène).

A : 80 % PS, B : 60 % PS, C : 40 % PS.

(Graphique dessiné sur la base des résultats de M. Matsuo, Japan Plastics, 1968, 2, 6.)

caractéristiques intrinsèques de toute une série de polymères différents. Si on se réfère à la figure 7, on constate qu'entre ses deux températures de transition vitreuse, le copolymère considéré associe effectivement la souplesse de la séquence de faible T_g à la rigidité de la composante de T_g élevée. C'est ce mariage souplesse-rigidité que réalisent pleinement les « élastomères thermoplastiques ». Le comportement inédit de ces matériaux a démontré, de manière éclatante, les énormes potentialités des corps macromoléculaires hétérophasés (22-24). La figure 8 schématise ces matériaux sous la forme d'un copolymère triséquencé à séquence centrale souple et majoritaire ($\pm 70\%$) et d'un copolymère multiséquencé à composante souple également majoritaire; le second type de séquences peut être dans chaque cas, soit amorphe et de T_g élevée, soit semi-cristalline et de haut point de fusion.

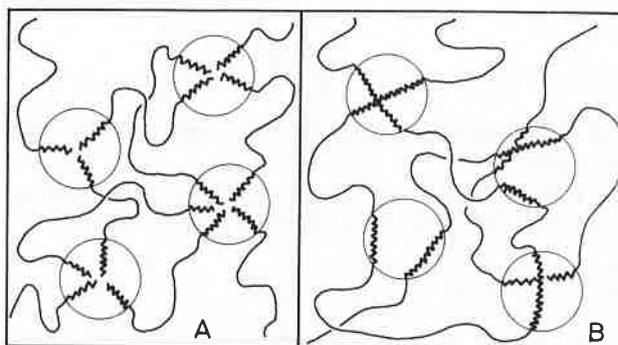


Figure 8. Représentation schématique de la morphologie d'un élastomère thermoplastique.

A : cas d'un copolymère triséquencé, B : cas d'un copolymère multiséquencé.

Ce schéma ne préjuge pas de la géométrie des domaines dispersés formés par les séquences rigides (~~~~~). Les séquences souples (~~~~) sont majoritaires ($\pm 70\%$).

Il est clair que la seule incompatibilité entre les séquences souple et rigide conduit à la formation spontanée d'un réseau tridimensionnel de chaînes souples. Il n'est donc plus nécessaire de recourir, comme dans l'industrie traditionnelle des caoutchoucs, à une opération supplémentaire de vulcanisation; bien mieux, on évite les inconvénients liés à cette transformation, à savoir son caractère irréversible. En effet, il suffit de porter les copolymères, décrits à la figure 8, au-dessus de la T_g ou de la température de fusion de la séquence rigide pour que le réseau de chaînes s'effondre et que le matériau puisse être à nouveau transformé par les techniques propres aux thermoplastiques.

En conclusion, les copolymères séquencés et greffés constituent des mélanges intimes de polymères qui, en raison de leur caractères hétérophasés, permettent de combiner avantageusement les propriétés propres à des polymères différents et de générer ainsi des comportements nouveaux et originaux, nullement accessibles par ailleurs.

A l'image des homopolymères semi-cristallins, on s'est efforcé de contrôler l'agencement des phases dans les copolymères séquencés et greffés; dans le cas des copolymères séquencés de structure et de composition moléculaires homogènes, des résultats remarquables ont été obtenus. C'est ainsi que la diffraction des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique ont permis d'observer et de caractériser des structures supramoléculaires hautement périodiques, à savoir: des structures à sphères (réseau cubique centré), à cylindres (réseau hexagonal) ou des structures lamellaires (figure 9) (25, 26).

Il faut remarquer que si la structure à sphères engendre un matériau isotrope, la structure à cylindres est, pour sa part, typiquement anisotrope assurant ainsi un contrôle directionnel des propriétés mécaniques ou de transport. A titre d'exemple, un matériau composé de cylindres rigides (polystyrène) dans une matrice souple (polybutadiène) manifeste une haute rigidité dans la direction des cylindres et une haute flexibilité dans la direction perpendiculaire (27). Cette brève discussion nous montre à suffisance que la maîtrise de la morphologie des systèmes

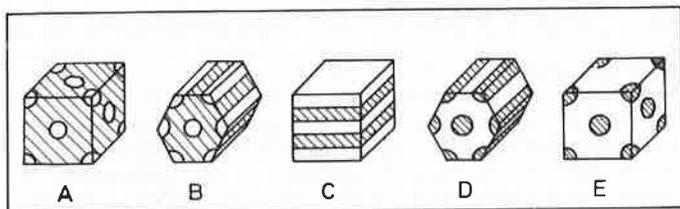


Figure 9. Morphologie de copolymères séquencés PA-PB à l'état sec et pour différentes compositions.

A. sphères de PA dans une matrice de PB (réseau cubique centré), B. cylindres de PA, dans une matrice de PB (réseau hexagonal), C. alternance régulière de lamelles PA et PB, D. structure à cylindres inversée, E. structure à sphères inversée.

hétérophasés permet d'en contrôler largement le comportement et le niveau de performances.

II. Comment contrôler le niveau de performances des composites et combinaisons de polymères traditionnels ?

II.1. Les composites.

Pour illustrer, dans le domaine des composites, la thèse proposée, nous avons rassemblé un certain nombre d'exemples relatifs à la modification du polyéthylène par des charges minérales.

Il va sans dire que cette façon de faire présente avant tout un aspect économique, puisque disperser plusieurs dizaines de pour-cent d'un composé peu coûteux dans un polymère de synthèse provoque un effet de dilution et entraîne une économie plus ou moins substantielle.

Le tableau I montre que l'incorporation de 40 % de kaolin, non traité dans du polyéthylène, provoque une augmentation sensible de la rigidité : augmentation du module et chute importante de l'allongement à la rupture ; malheureusement, on note aussi une diminution préjudiciable de la résistance au choc (28). Pour expliquer cette évolution finalement défavorable des propriétés mécaniques, il convient d'invoquer l'absence d'interactions entre le composé minéral et le matériau organique : il en résulte une très mauvaise dispersion des charges minérales qui tendent à s'agglomérer et un manque d'adhésion interfaciale entre elles et la matrice polymère.

Cette situation peut être améliorée en traitant ou en modifiant chimiquement la surface de la charge inorganique pour la « compatibiliser » davantage au polymère de base (29-31).

Si, par exemple, on traite une charge portant des groupements hydroxyles par un dérivé d'isopropylate de titane, on peut, par

I.2.4. Combinaisons des polymères existants : les mélanges physiques.

Si les copolymères séquencés et greffés sont des matériaux hétérophasés qui présentent d'énormes avantages, ils ont toutefois l'inconvénient de coûter assez cher. En 1978, alors que le polybutadiène et le polystyrène coûtaient respectivement 30 et 28,5 FB le kg, un copolymère contenant ces deux séquences pouvait se vendre aux environs de 70 FB le kg. Dans ces conditions, il est de plus en plus tentant de chercher à atteindre, par le seul mélange d'homopolymères incompatibles, des performances similaires à celles des copolymères séquencés et greffés.

Se questionner sur l'équivalence des mélanges de deux polymères et des copolymères séquencés ou greffés correspondants revient, en réalité, à aborder le second aspect de notre propos, à savoir : comment réaliser des systèmes chimiquement hétérophasés hautement performants ?

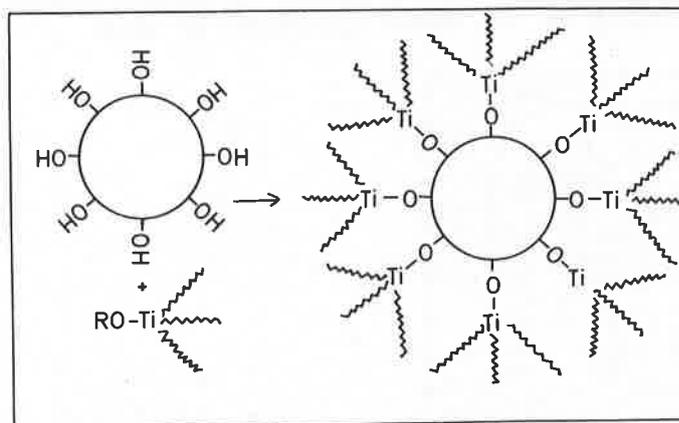


Figure 10. Charge, porteuse de groupements hydroxyles, modifiée par un isopropylate de titane (R ≡ isopropyle).

simple déplacement d'alcool isopropylique, fixer chimiquement à la surface de la charge une couche monomoléculaire s'apparentant à une *barrière de coalescence* (figure 10).

Ce traitement de surface exerce un premier effet bénéfique sur la dispersion même des charges dans la matrice polymère.

Par ailleurs, en choisissant correctement les autres substituants du titane, des effets d'interactions secondaires ou d'enchevêtrements avec la matrice peuvent être favorisés. Mieux, si un des substituants est capable de réagir avec le polymère au cours de sa mise en œuvre, on verra se développer des liaisons primaires entre les partenaires associés (figure 11).

A la limite, on peut imaginer établir, entre la charge et la matrice, une couche intermédiaire solidement ancrée à chacune des phases et jouant entre elles le rôle de « tampon ». (figure 12). Cette nouvelle situation, qui correspond à l'encapsulation de la charge, (28, 32) est très favorable aux propriétés d'ensemble du polyéthylène chargé comme le montre le tableau I ; la résistance à l'impact est en particulier fortement améliorée (28). Pour expliquer cet effet, il faut rappeler que le module de la charge peut être cent fois supérieur à celui du polymère et que, dès lors, toute déformation subie par le polymère peut favoriser, au niveau de l'interface, le développement de concentrations locales de contrainte importantes. En revanche, en interposant une zone tampon ayant des caractéristiques mécaniques intermédiaires (figure 12), on réussit à limiter un transfert de forces importantes vers la charge et ainsi à réduire fortement la probabilité de rupture à ce niveau.

Une autre manière très intéressante de disperser, de façon homogène et à forte teneur, une charge minérale dans du

Tableau I. Effet de l'incorporation de 40 % de kaolin sur les propriétés d'un polyéthylène (PE) linéaire (28).

Propriété	PE non chargé	PE chargé kaolin brut	PE chargé kaolin encapsulé
Module d'élasticité (MPa)	655	1 586	1 345
Allongement à la limite élastique (%)	13	—	10
Contrainte à la limite élastique (MPa)	17	—	29
Allongement à la rupture (%)	600	5	60
Contrainte à la rupture (MPa)	22,8	25,2	20,7
Résistance au choc Izod (kgf cm/cm d'entaille)	12,5	1,6	46,3

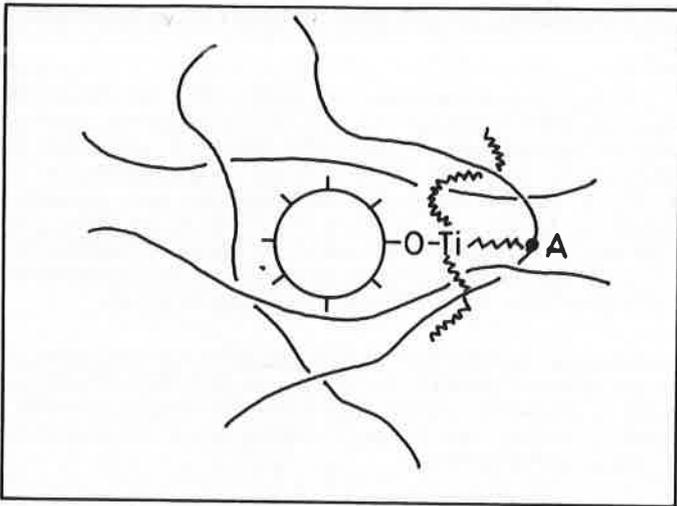


Figure 11. Représentation schématique de la fixation chimique à la matrice polymère d'une charge modifiée par un dérivé de titane (point A) et des effets d'enchevêtrements dus aux autres substituants du titane.

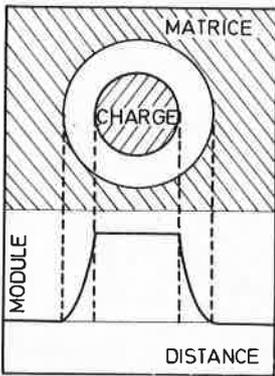


Figure 12. Schéma d'une charge encapsulée et de la variation du module en fonction de la distance.

polyéthylène a été récemment proposée par des chercheurs de la firme Du Pont de Nemours (33). Ce procédé consiste à fixer à la surface de la charge le catalyseur de polymérisation de l'éthylène; dans ces conditions, un polymère de très haute masse moléculaire ($> 10^6$) est obtenu dans lequel jusqu'à 70 à 80 % de charges sont incorporées sans préjudice pour les propriétés du polyéthylène. Bien au contraire, la résistance à l'impact aux basses températures se compare avantageusement à celles de polymères réputés comme le polycarbonate ou l'ABS (figure 13); les propriétés anti-feu sont aussi remarquables comme le montrent l'augmentation de

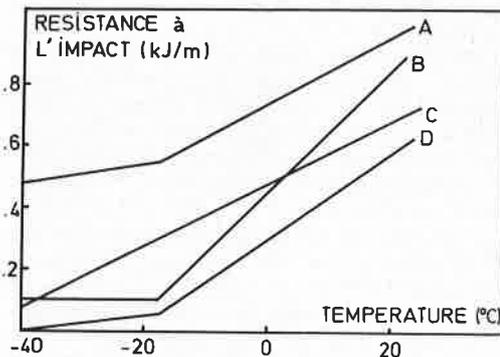


Figure 13. Résistance à l'impact en fonction de la température.

A. PE chargé de 50 % de kaolin calciné, B : polycarbonate, C : PE chargé de 70 % de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, D : ABS (VE-o).

l'indice d'oxygène à des taux de charges élevés (70 à 80 %) (figure 14) tandis que le peu de fumée libérée est un autre bénéfice appréciable (figure 15).

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît clairement que le niveau de performances manifestées par les matériaux composites est étroitement dépendant de l'état de dispersion de la charge et de ses interactions avec la matrice polymère. C'est évidemment en fonction des applications proposées que l'on ajustera la balance prix-propriétés et par conséquent le degré de sophistication de ce système.

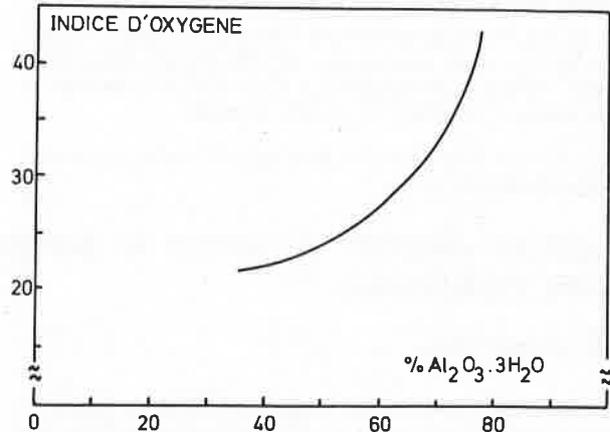


Figure 14. Variation de l'indice d'oxygène d'un PE chargé de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

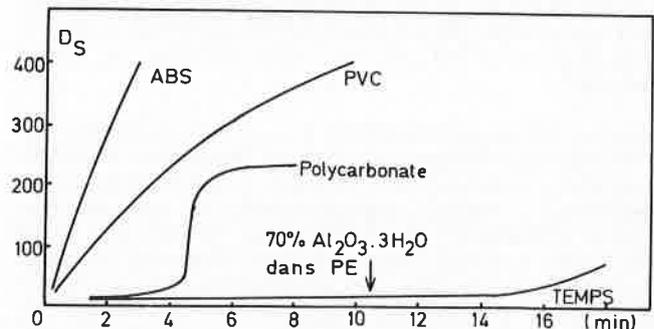


Figure 15. Production de fumée en fonction du temps (NBS flaming mode).

II.2. Les combinaisons de polymères.

II.2.1. Comparaison des deux approches : copolymères séquencés et greffés - mélanges physiques de polymères incompatibles.

Pour illustrer ce propos, nous avons comparé au tableau II un mélange contenant 50 % en poids de PS et de PE à un copolymère séquencé de même composition; le PS et le PE ont même masse moléculaire dans les deux systèmes (39). Pareillement, le tableau III compare des mélanges PE/PS à des copolymères greffés de même composition (34). Il est évident que la tenue mécanique des mélanges est nettement inférieure à celle des copolymères

Tableau II. Propriétés mécaniques en traction d'un mélange modèle PE/PS (50:50) et du copolymère biséquencé correspondant (39).

	Module d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Mélange	550	5	200
Copolymère	780	37	540

Tableau III. Contraintes à la rupture (MPa) de mélanges PE basse densité/PS et de copolymères greffés de même composition

(valeurs extraites de réf. 34, figure 2).

% PE	20	40	60	80
Mélange	17	10	6,5	7,5
Copolymère greffé	38	31	24	19

séquencés ou greffés. On peut comprendre cette différence de comportement en admettant qu'à l'image de deux liquides non miscibles, deux polymères incompatibles tendent à présenter une interface minimal, c'est-à-dire une dispersion de phases très grossière caractérisée par une adhésion interfaciale pratiquement nulle. Dans les copolymères séquencés et greffés, cette tendance naturelle se trouve évidemment contrariée par la liaison covalente qui existe entre chaque type de séquences : la dispersion de phases devient automatiquement beaucoup plus fine, l'adhésion interfaciale maximale et la tenue mécanique nettement supérieure.

Sans multiplier les exemples, on peut conclure que les deux approches proposées pour combiner entre eux les polymères traditionnels se comparent comme suit :

- les copolymères séquencés et greffés : systèmes coûteux, mais très performants,
- les mélanges physiques de polymères : systèmes moins coûteux, mais peu performants.

En conséquence, lorsque des applications spécifiques exigeront un niveau de performances qui peut s'accorder d'un prix de revient

élevé, les copolymères séquencés et greffés seront utilisés comme tels. Dans les cas contraires, il faudra trouver des moyens simples et efficaces pour améliorer la tenue des mélanges sans trop en grever le prix.

II.2.2. Comment améliorer la tenue des mélanges physiques de polymères incompatibles ?

a) Recours à des émulseurs macromoléculaires.

Cette approche paraît élémentaire si on se réfère à nouveau à l'analogie polymères incompatibles-liquides non miscibles. C'est en effet sous la forme d'émulsions stabilisées par des agents tensioactifs que deux liquides non miscibles sont le plus efficacement dispersés. Si on considère pareillement un mélange de deux

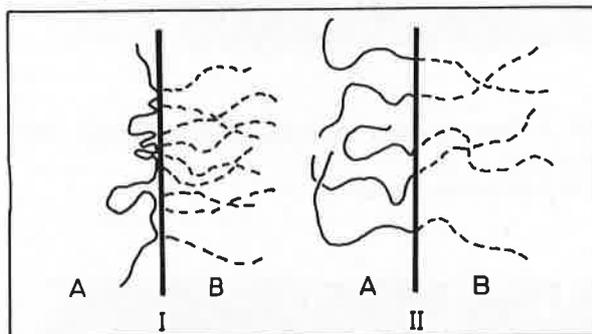


Figure 16. Localisation, à l'interface de deux domaines A et B, d'un copolymère greffé (I) et d'un copolymère biséquencé (II) de type PA-PB.

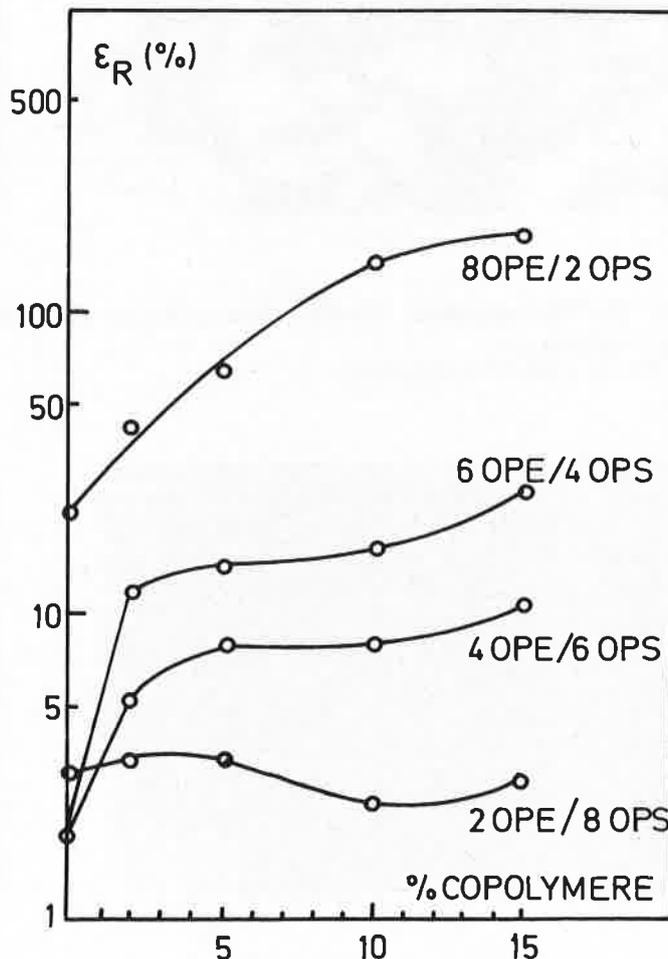
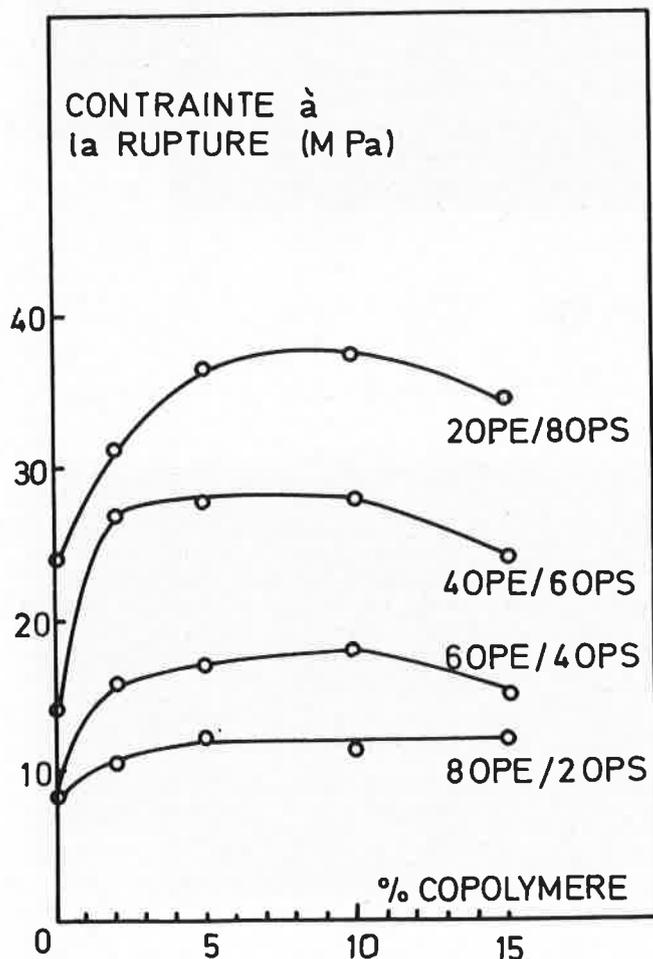
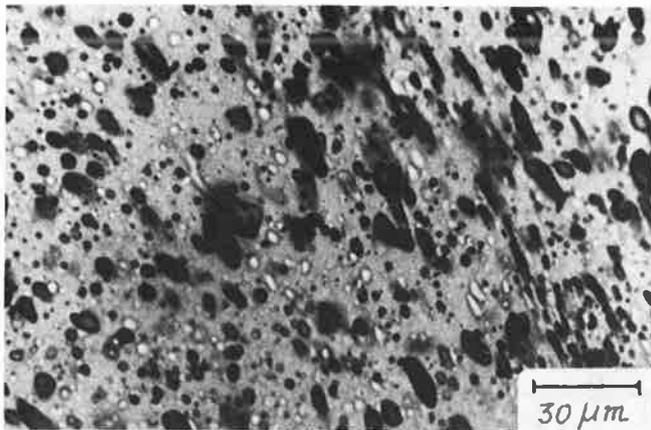
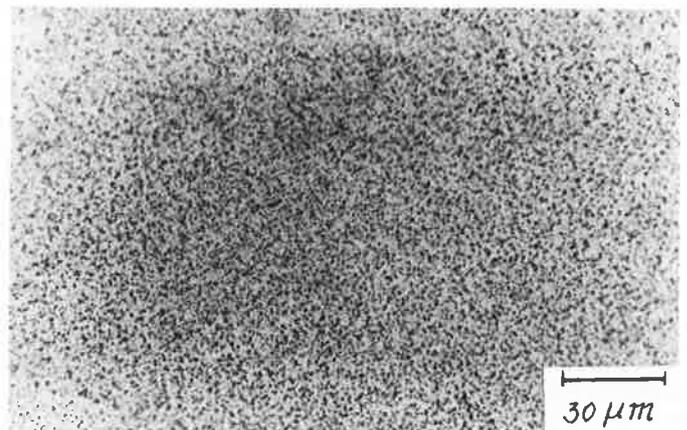


Figure 17. Variation de la contrainte de rupture et de l'allongement à la rupture de différents mélanges PE/PS, en fonction du pourcentage de copolymère biséquencé ajouté.



a)

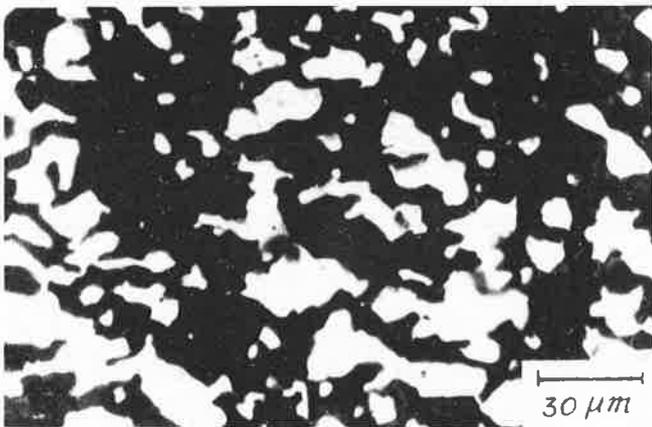


b)

Figure 18. Micrographies optiques d'un mélange 20 % PS/80 % PE.

a) sans copolymère,

b) + 9 % de copolymère biséquéncé.



a)

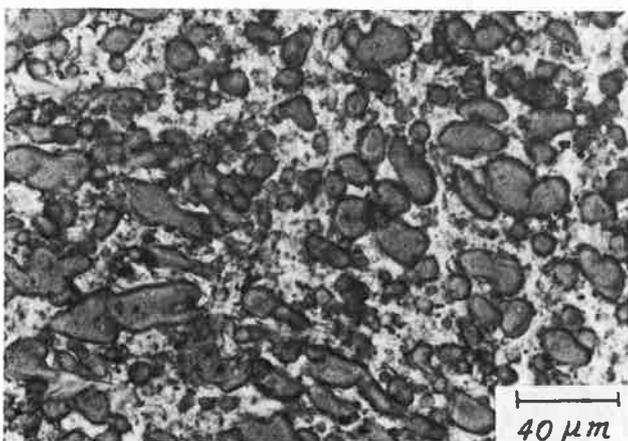


b)

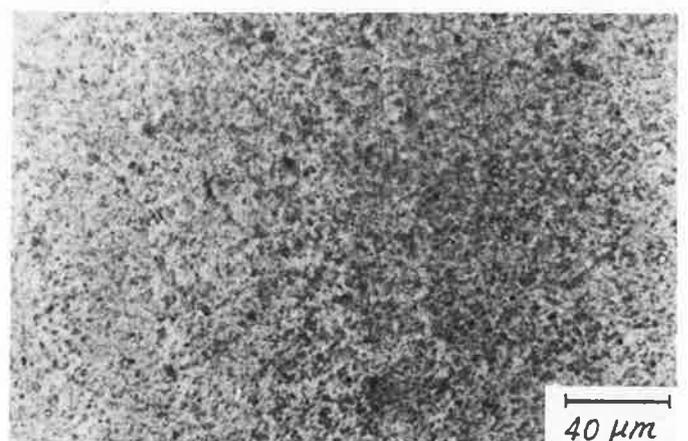
Figure 19. Micrographies optiques d'un mélange 60 % PS/40 % PE.

a) sans copolymère,

b) + 9 % de copolymère biséquéncé.



a)

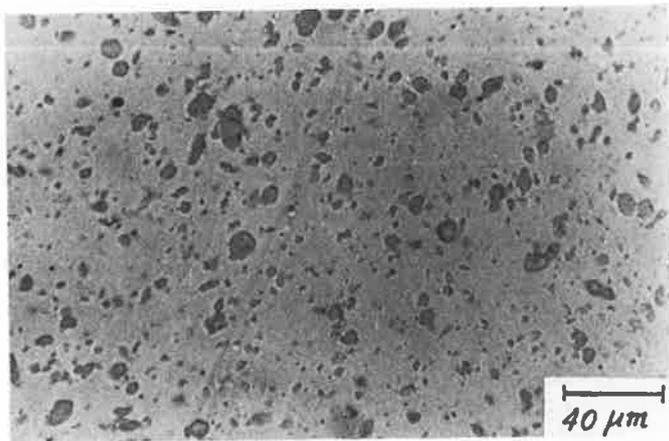


b)

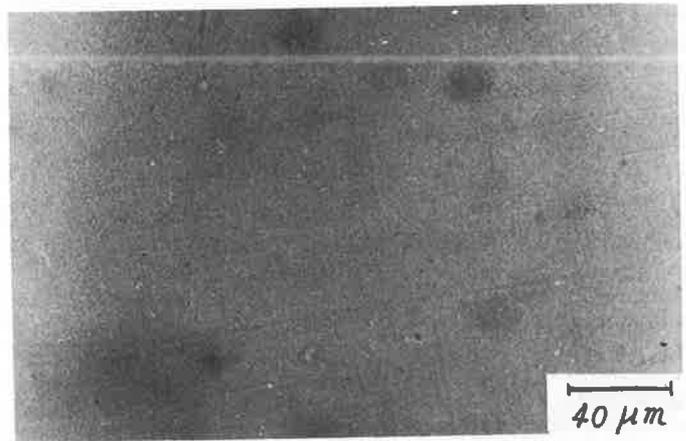
Figure 20. Micrographies optiques d'un mélange 40 % PVC/60 % PE.

a) sans copolymère,

b) + 9 % de copolymère biséquéncé.



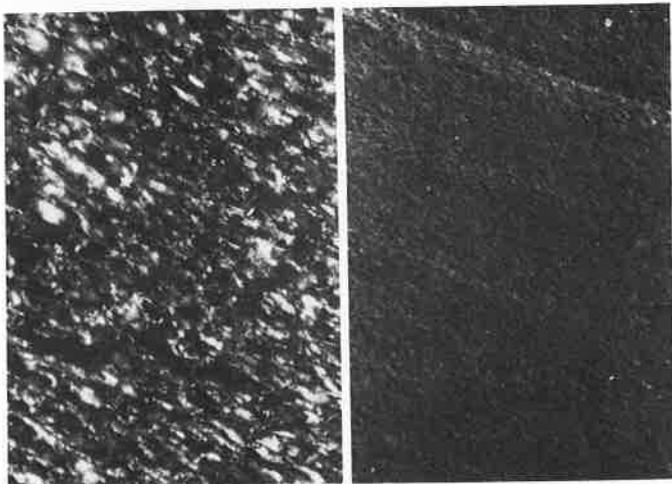
a)



b)

Figure 21. Micrographies optiques d'un mélange 20 % PVC/80 % PS.

- a) sans copolymère,
b) + 9 % de copolymère biséquéncé.

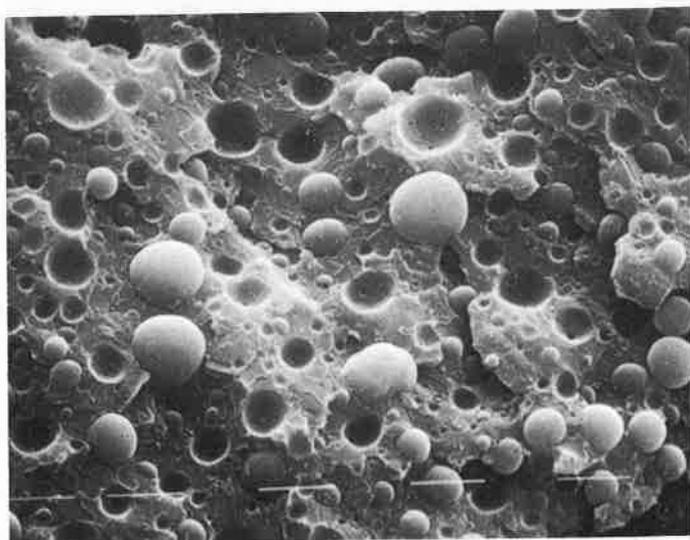


a)

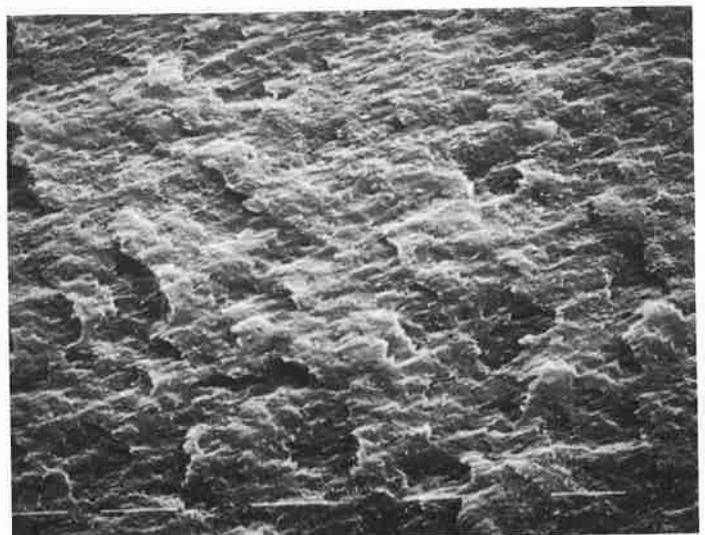
b)

Figure 22. Micrographies optiques d'un mélange 50 % PS/5 % PVC/25 % PE.

- a) sans copolymère,
b) + un mélange de 2 copolymères biséquéncés (à raison de 9 % chacun).



a)



b)

Figure 23. Micrographies électroniques par balayage d'un mélange 20 % PE/80 % PS. Grossissement : 1 250 × (—| = 10 μ).

- a) sans copolymère,
b) + 9 % de copolymère biséquéncé.

polymères incompatibles PA et PB, il est clair que l'agent émulseur le plus efficace est *a priori* le copolymère séquencé ou greffé correspondant dont la composante PA est sélectivement miscible aux phases ou domaines PA alors que la composante PB manifeste le même comportement vis-à-vis des phases ou domaines PB (figures 16). Toutefois pour être rentable, une telle approche ne doit pas exiger une quantité trop élevée d'émulseurs dans le mélange à stabiliser.

Nous avons, pour notre part, étudié ce problème dans le cas de mélanges à base de PE, PS et PVC (chlorure de polyvinyle) de différentes compositions (39). Nous avons étudié l'évolution de la morphologie et des propriétés mécaniques de ces mélanges suite à l'addition de pourcentages croissants de copolymère biséquéncé. A titre d'exemple, la figure 17 montre que l'allongement (ϵ_R) et la contrainte (σ_R) à la rupture des mélanges PE/PS ne changent plus de manière importante dès que le pourcentage d'émulseur ajouté dépasse 5 %; les améliorations apportées jusque là étant significatives.

Pour confirmer l'action exercée par les copolymères séquencés dans les mélanges de polymères étudiés, les figures 18 à 23 illustrent les changements de morphologie provoqués par l'addition de 9 % de copolymère. Les observations par microscopie optique (figures 18 à 22) mettent en évidence une diminution d'au moins un facteur 10 de la taille des phases dispersées. L'observation, par microscopie électronique à balayage, de la surface de cryofracture du mélange PS/PE (figure 23) révèle l'absence d'adhésion des phases PE dispersées dans la matrice PS; en revanche, l'addition de l'émulseur macromoléculaire ne permet plus de distinguer les deux composantes PS et PE.

Ces quelques résultats traduisent la très nette amélioration des relations interfaciales apportées par les copolymères séquencés dans les mélanges de polymères incompatibles. Si, au niveau de son principe, « émulsionner » deux polymères incompatibles paraît être une approche réaliste, il est certain qu'une étude plus poussée de ces systèmes est nécessaire pour en tirer le profit maximal. A ce propos, la figure 24 montre qu'un changement des paramètres moléculaires du copolymère séquencé, et, en particulier, de la longueur de ses séquences (SE-1 et SE-2 ont même composition), exerce un effet considérable sur les propriétés des mélanges résultants. Il s'agit là d'un problème important à l'étude duquel plusieurs laboratoires dont le nôtre se sont attachés (36-39, 62, 63).

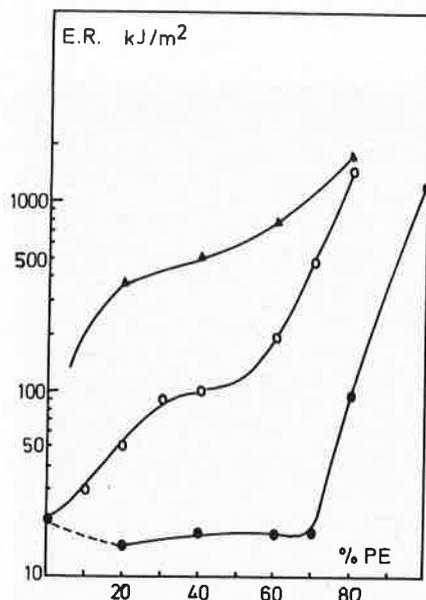


Figure 24. Variation de l'énergie de rupture (E. R.) de mélanges PE/PS de différentes compositions.

● sans copolymère,

○ + 9 % d'un copo. SE-1 } $\overline{Mn(SE-2)}/\overline{Mn(SE-1)} \approx 3$.

△ + 9 % d'un copo. SE-3 }

Avant d'en terminer avec l'étude des mélanges binaires à base de PS, PE et PVC, nous voudrions préciser que l'observation de leur morphologie par la microscopie optique est rendue délicate par le faible contraste qui existe entre les phases. Dans ces conditions, nous avons mis au point une méthode de marquage originale et sélective du PS et du PVC (39); les figures 19-22 ne rendent que partiellement compte de l'effet obtenu, faute de pouvoir reproduire ici des photographies en couleurs.

b) Recours à des procédés technologiques.

La coextrusion est une méthode de mise en œuvre qui permet d'extruder simultanément au moins deux polymères différents (40, 41). Dans le cas d'une extrusion concentrique au travers d'une filière circulaire, un jonc cylindrique est obtenu dont la partie centrale est formée par le composant le plus visqueux et l'enveloppe par le partenaire le moins visqueux (figure 25). Cette technique est susceptible de donner des résultats très intéressants lorsqu'avec une filière plate on forme des films polymériques constitués de couches superposées de polymères différents. Ainsi la combinaison de PE, de Saran (copolymère à base de chlorure de vinyle et de vinylidène) et de PS résistant au choc (HIPS), avec intermédiairement une couche d'un polymère assurant une bonne adhésion (PE chloré), donne naissance à un film (figure 26) se caractérisant à la fois par une bonne soudabilité à chaud, une excellente propriété « barrière » aux gaz et de bonnes aptitudes au thermoformage. Ces réalisations, qui intéressent grandement l'industrie de l'emballage et du recouvrement, sont des exemples concrets de la valorisation, dans un même matériau, des caractéristiques propres à différents partenaires associés.

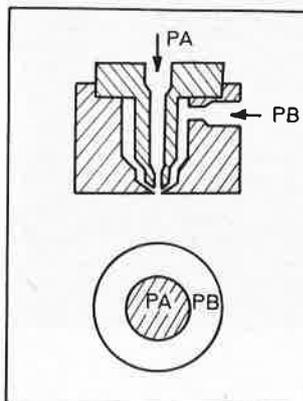


Figure 25. Coextrusion de deux polymères PA et PB au travers d'une filière circulaire; PA étant plus visqueux que PB. Section transversale dans le jonc obtenu.

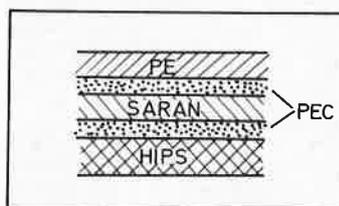


Figure 26. Structure d'une feuille coextrudée et formée par la superposition en couches de différents polymères.

Starita a, pour sa part, proposé d'exercer sur le mélange de polymères fondu, dès sa sortie de l'extrudeuse, un étirement mécanique uniaxial (35). Il en résulte dans les mélanges PE/PS, une amélioration de la ductilité et de la résistance à la compression dans la direction d'étirement; ces effets sont probablement dus à une modification de la morphologie et de l'orientation moléculaire dans les phases. Les mélanges PE/PS acquièrent, en fait, une morphologie fibrillaire qui, dans la direction d'étirement, compense la faible adhésion entre phases.

c) Recours à une solution physique : les réseaux interpénétrés.

Pour pallier le manque d'adhésion interfaciale entre polymères incompatibles et maintenir un état de dispersion élevé, certains auteurs ont proposé la mise au point de réseaux interpénétrés (42). Ce principe préconise que, dans le mélange, chaque polymère forme une phase continue et que ces phases s'enchevêtrent au maximum; la stabilisation est donc le résultat d'un effet purement mécanique.

Il semble que le mélange de certains polymères à l'état fondu puissent conduire à des réseaux interpénétrés moyennant un choix judicieux de leur proportion et de leurs caractéristiques viscoélastiques (39, 43). L'approche expérimentale la plus fréquemment citée consiste toutefois à former, par polymérisation *in-situ*, un second réseau polymère au sein d'un premier déjà formé.

Certains matériaux de ce type peuvent se comporter comme des

systèmes quasi-monophasés avec, en particulier, une seule température de transition vitreuse. Dans ces systèmes, le transfert d'une sollicitation d'une phase à l'autre paraît favorisé et contribue ainsi à un comportement global satisfaisant.

II.3. Conclusions.

La valorisation des polymères traditionnels, que ce soit sous la forme de composites ou de mélanges de diverse nature, passe inévitablement par le respect de deux critères, à savoir :

- le contrôle de la morphologie, c'est-à-dire de la dispersion des phases et ou de leur agencement relatif.
- le contrôle des relations interfaciales qui conditionnent la stabilité de la morphologie et la qualité du transfert de toute sollicitation d'une phase à l'autre.

III. État actuel de la question et perspectives d'avenir.

III.1. Les composites.

Les nombreux articles, revues et monographies publiés à ce jour s'accordent à reconnaître la diversité des systèmes existants, leur utilisation quotidienne intensive et des perspectives d'avenir nettement favorables (7-11). Nous n'avons pas l'intention de multiplier ici les exemples pour mettre en lumière la véritable « expansion démographique » que connaissent les composites; ces matériaux jouent un rôle souvent déterminant dans des domaines aussi variés qu'importants comme la construction, l'ameublement, les secteurs électriques et électroniques, les industries automobile, aéronautique et navale...

Il est, par ailleurs, assez évident que des résultats, comme ceux rapportés par la firme Du Pont de Nemours à propos du PE (33), constituent un sérieux stimulant pour de nouvelles recherches. Il semble, en effet, qu'une modification profonde de caractéristiques aussi déterminantes que le comportement au feu des matières plastiques ne puisse s'obtenir que par l'incorporation de quantités très importantes de charges. Des taux de charges élevés ne pourront être atteints sans préjudice pour le comportement général du polymère de base qu'en élaborant de nouveaux modes de dispersion et de stabilisation de celles-ci.

III.2. Les combinaisons de polymères.

Cette approche fait actuellement l'objet de recherches très actives comme en témoigne l'abondante publication de brevets. C'est à la découverte de matériaux originaux comme les élastomères thermoplastiques et les thermoplastiques résistant à l'impact qu'il faut attribuer le courant d'intérêt suscité par les combinaisons de polymères. Rappelons brièvement les principales réalisations technologiques à mettre à l'actif de ce domaine en pleine expansion.

III.2.1. Les élastomères thermoplastiques.

C'est Shell qui a lancé sur le marché les premiers matériaux de ce type, à savoir des copolymères triséquencés poly(styrène-*b*-diène-*b*-styrène) (Kraton). Du Pont de Nemours a, par ailleurs, commercialisé des copolymères multiséquencés polyéther-polyester (Hytrel), tandis que B. F. Goodrich mettait au point les élastomères thermoplastiques de type polyuréthane (43). Plus récemment, des mélanges de polyoléfines semi-cristallines (PE) et de caoutchoucs de type éthylène-propylène (EPR ou EPDM) ont manifesté un comportement élastomérique sans préjudice pour une mise en œuvre ultérieure (TPR : Uni Royal, Telcar : B. F. Goodrich...) (44, 45).

Notons encore que les copolymères séquencés de nature élastomérique connaissent actuellement des développements intéressants dans la technologie de l'adhésion. La morphologie et le comportement viscoélastique de ces copolymères, liés en fin de compte à leurs caractéristiques moléculaires, en conditionnent largement les performances dans ce type d'applications (46 à 48).

III.2.2. Les thermoplastiques résistant à l'impact.

Il est inutile de souligner ici l'importance technologique de ces matériaux dont les plus connus sont les HIPS et les ABS (49). Dans chaque cas, le thermoplastique (PS ou SAN) est polymérisé en présence du caoutchouc (polydiène); il y a formation *in-situ* de copolymère greffé qui exerce une action interfaciale évidente dans le mélange final thermoplastique-caoutchouc. Cette action est en réalité déterminante pour contrôler la morphologie du matériau et ses performances de résistance à l'impact (49).

III.2.3. D'autres mélanges de polymères incompatibles.

L'industrie du caoutchouc a souvent recours à des mélanges de polymères notamment dans la fabrication de pneumatiques. C'est un problème important que d'augmenter la résistance à l'oxydation des caoutchoucs polydiéniques tout en conservant leurs avantages de prix et de comportement. L'addition, à ces derniers, de caoutchoucs saturés de type EPR a été étudiée à cette fin (50).

Dans le domaine du textile, il est évident que la combinaison de différents types de fibres est une technique déjà ancienne. Par la suite, on a raffiné les procédés de mise en œuvre et produit des matériaux fibreux aux performances nouvelles (51). C'est ainsi que l'association côte-à-côte dans une même fibre (side-by-side bicomponent fiber) de deux polymères ayant des coefficients de dilatation ou des taux de gonflement différents confère aux produits tissés des propriétés d'autocrépage.

Par coextrusion, on peut aussi produire des fibres dont la partie centrale est formée d'un polymère choisi pour son prix et sa résistance mécanique, alors que le polymère formant l'enveloppe est sélectionné pour ses propriétés adhésives ou son aptitude à fixer des colorants.

Par le mélange d'un polymère conventionnel formant des fibres et d'un polymère conducteur, il est possible d'éviter l'apparition de charges statiques dans des tapis de sol ou autres matériaux tissés.

De nombreuses formulations de moulage par injection ou extrusion sont basées sur des mélanges de thermoplastiques (52 et 53); elles peuvent répondre aux besoins du transformateur d'améliorer les conditions de mise en œuvre d'un polymère déterminé, ou d'en relever l'une ou l'autre caractéristique (résistance à l'impact, au feu, à la chaleur...), ou encore d'en abaisser le prix de revient. Des mélanges ABS/PVC, ABS/polycarbonate, PVC/polyacrylate, nylon 6/nylon 66 peuvent être cités à ce propos.

III.2.4. Mélanges commerciaux de polymères compatibles.

De façon générale, on peut établir entre les mélanges de polymères compatibles et incompatibles, la même comparaison qu'entre la famille des copolymères statistiques et alternes et celle des copolymères séquencés et greffés.

Nous avons jusqu'à présent exclu de notre propos les mélanges de polymères compatibles qui sont, au moins dans leur composante amorphe, des mélanges homogènes à l'échelle moléculaire.

Toutefois certains de ces mélanges ont atteint un stade de développement intéressant, c'est pourquoi nous les mentionnerons brièvement ci-après.

L'exemple le plus représentatif est celui des mélanges de PS et de polyoxyde de phénylène (PPO) commercialisés par General Electric sous le nom de Noryl (54). Le PPO se caractérise par une haute stabilité thermique mais une mise en œuvre difficile, alors que le PS présente des caractéristiques inverses ainsi qu'un prix de revient plus faible. Des mélanges de différentes compositions en PPO et PS ont été mis au point : ils manifestent des aptitudes de mise en œuvre améliorées par rapport au PPO pur, mais leur stabilité thermique est évidemment inférieure. Dès lors, selon les exigences de sa clientèle, le transformateur peut, en rencontrant moins de problèmes techniques, fournir des matériaux dans une gamme plus ou moins large de prix et de qualité.

Un autre exemple de mélange de composés compatibles est celui du fluorure de polyvinylidène (PVF₂) et du polyméthylméthacrylate (PMMA) (55, 56). Les mélanges de ce type produits par Pennwalt sont transparents, résistant à l'impact et aux conditions atmosphériques. La présence d'un partenaire fluoré favorise par ailleurs des propriétés d'auto-extinguibilité et de résistance aux solvants. Les mélanges polycarbonate-polyesters soulèvent également un intérêt commercial évident (57 à 60).

Rappelons, enfin, que la compatibilité de deux polymères entraîne

la plastification du composant le plus rigide (T_g la plus élevée) par le partenaire le plus souple (T_g la plus faible). En effet, à l'image des copolymères statistiques, ces mélanges se caractérisent par une température de transition vitreuse (T_g) unique qui est normalement la moyenne en poids des T_g des constituants mélangés. Ce comportement permet d'apporter une solution au problème posé par la migration des plastifiants traditionnels de faible masse moléculaire dans le polymère de base. Plusieurs exemples de plastification du PVC par des corps macromoléculaires ont été rapportés (61).

III.3. Conclusions

Le très bref tour d'horizon que nous venons d'effectuer démontre qu'en faisant appel à l'imagination et à l'ingéniosité des chercheurs, il est possible, au départ des corps macromoléculaires traditionnels, de résoudre des problèmes techniques parfois très importants sans devoir pour autant créer de nouvelles entités chimiques. Compte tenu de l'évolution actuelle des conditions économiques et énergétiques, les composites et les combinaisons de corps macromoléculaires constituent une voie de progrès et d'adaptation aux problèmes nouveaux que connaît notre société industrielle. Que ce soit dans le cadre de la lutte contre la pollution ou de la lutte pour l'énergie, les combinaisons de polymères auront certainement leur mot à dire dans la récupération des déchets et leur revalorisation.

Bibliographie

- (1) T. L. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 225.
- (2) G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 297.
- (3) A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 437.
- (4) G. C. Derringer, « Multicomponent Polymer Systems », *Advances in Chemistry Series 99*, American Chemical Society, 1971, p. 510.
- (5) B. B. Boonstra, *App. Polym. Symposium*, 1971, **15**, 263.
- (6) R. D. Stiehler, E. J. Parks et F. J. Linnig, *Appl. Polym. Symposium*, 1968, **7**, 143.
- (7) R. D. Deanin et N. R. Schott, « Fillers and Reinforcements for Plastics », *Advances in Chemistry Series 134*, American Chemical Society, 1977.
- (8) W. V. Titow et B. J. Lanham, « Reinforced Thermoplastics », *Applied Science Publishers Ltd*, 1975.
- (9) M. O. W. Richardson, « Polymer Engineering Composites » *Applied Science Publishers Ltd*, 1977.
- (10) R. D. Deanin, R. O. Normandin et G. J. Patel, « Fillers and Reinforcements for Plastics » *Advances in Chemistry Sciences 134*, R. D. Deanin et N. R. Schott, édit., 1977, p. 128.
- (11) R. B. Seymour, « Additives for Plastics », *Academic Press*, 1978.
- (12) J. Ritter, *Appl. Polym. Symposium*, 1971, **15**, 239.
- (13) J. K. Rieke et L. H. Lee, *Appl. Polym. Symposium*, 1971, **15**, 193.
- (14) M. Kryszewski, *Pure and Appl. Chem.*, 1979, **51**, 2395.
- (15) A. Coombes, C. G. Cannon et A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edit.*, 1979, **17**, 1957.
- (16) S. Krause, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1972, **C7**, 251.
- (17) S. Krause, « Polymer Blends » vol. 1, D. R. Paul et S. Newman édit., *Academic Press*, 1978, p. 15.
- (18) O. Olabisi, *Macromolecules*, 1975, **9**, 316.
- (19) M. Matzner et al., *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Prepr.* 1977, **37**, 123.
- (20) T. Nishi et T. T. Wang, *Macromolecules*, 1975, **8**, 909.
- (21) A. V. Tobolsky, « Properties and Structure of Polymers », *Wiley and sons*, New-York, 1960, pages 79 et 82.
- (22) G. Holden, E. T. Bishop et N. R. Legge, *J. Polym. Sci., Part c*, 1969, **36**, 37.
- (23) M. Morton, « Multicomponent Polymer Systems » *Advances in Chemistry Series 99*, American Chemical Society, 1971, p. 490.
- (24) S. L. Aggarwal, *Polymer*, 1976, **17**, 938.
- (25) G. E. Molau et H. Keskkula, *J. Polym. Sci., Part A1*, 1966, **4**, 1595.
- (26) G. E. Molau, « Block Polymers » *Plenum Press*, 1970, p. 79.
- (27) L. Beaudouin, « Propriétés mécaniques des copolymères séquencés polystyrène-polyisoprène-polystyrène organisés et orientés ». Thèse de doctorat ès sciences physiques. Strasbourg, 1973.
- (28) G. J. Fallick, H. J. Bixler, R. A. Marsella, F. R. Garner et E. M. Fettes, *Modern Plastics*, January 1968, p. 143.
- (29) P. J. Orenski, S. E. Berger et M. W. Ranney, « Silane Coupling Agents-Performance in Engineering Plastics », 28 th Ann., *SPI Preprints*, Feb. 1973.
- (30) E. P. Plueddeman, « Additives for Plastics », R. B. Seymour édit., *Academic Press*, 1978, p. 123.
- (31) S. J. Monte et G. Sugeran, « Additives for Plastics », R. B. Seymour édit., *Academic Press*, 1978, p. 169.
- (32) R. W. Hausslein et G. J. Fallick, *Applied Polym. Symposium*, 1969, **11**, 119.
- (33) E. G. Howard, B. L. Glazar et J. W. Collette, *Natl. Tech. Conf., Soc. Plast. Eng. Prepr.*, 1976, 36-8. *Ind. Eng. Chem.*, to be published.
- (34) W. M. Barentsen et D. Heikens, *Polymer*, 1973, **14**, 579.
- (35) J. M. Starita, Ph. D. Dissertation, Princeton University, 1970.
- (36) D. R. Paul, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman édit., *Academic Press*, 1978, p. 35.
- (37) D. Heikens, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet et H. Ladan, *J. Polym. Sci., Polymer Symp.*, 1978, **62**, 309.
- (38) G. C. Eastmond et D. G. Phillips, *Polymer*, 1979, **20**, 1501.
- (39) R. Fayt, R. Jerome et Ph. Teyssie, à publier.
- (40) Chang Dae Han, « Rheology in Polymer Processing », *Academic Press*, 1976.
- (41) W. J. Schrenk et T. Alfrey Jr., « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman, édit., *Academic Press*, 1978, p. 129.
- (42) D. A. Thomas et L. H. Sperling, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman édit., *Academic Press*, 1978, p. 1.
- (43) D. C. Allport et G. E. Gaines, « Block Copolymers », *Applied Science* 1973.
- (44) E. N. Kresge, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman édit., *Academic Press*, 1978, p. 293.
- (45) G. A. Lindsay, C. J. Singleton, C. J. Carman et R. W. Smith, « Multiphase Polymers », *Advances in Chemistry Series 176*, S. L. Cooper et G. M. Estes édit., *American Chemical Society* 1979, p. 367.
- (46) A. N. Gent et G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, 1978, **51**, 354.
- (47) J. M. Widmaier, *Polymer*, 1978, **19**, 398.

- (48) A. R. Carter et D. Petit, « Developments in Adhesives », W. C. Wake édit., *Applied Science Publ.*, 1977, p. 223.
- (49) C. B. Bucknall, « Toughened Plastics », *Applied Science Publ.*, 1977.
- (50) E. T. McDonel, K. C. Baranwal et J. C. Andries, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman, édit., Academic Press, 1978, p. 264.
- (51) D. R. Paul, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman édit., Academic Press, 1978, p. 168.
- (52) R. L. Jalbert, *Mod. Plast. Encycl.*, 1975, **52**, 107 et 1976, **53**, 108.
- (53) R. R. Geoffroy, M. S. Thesis, Lowell Technological Institute, 1975.
- (54) M. Kramer, *Appl. Polym. Symposium*, 1971, **15**, 227.
- (55) D. C. Wahrmond, R. E. Bernstein, J. W. Barlow, D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 1978, **18**, 677.
- (56) R. E. Bernstein, D. R. Paul et J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, 1978, **18**, 683.
- (57) D. C. Wahrmond, D. R. Paul et J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, **22**, 2155.
- (58) T. R. Nassar, D. R. Paul et J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23**, 85.
- (59) R. N. Mohn, D. R. Paul, J. W. Barlow et C. R. Cruz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23**, 575.
- (60) C. A. Cruz, D. R. Paul et J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23**, 589 et 1979, **24**, 2101.
- (61) C. F. Hammer, « Polymer Blends » vol. 2, D. R. Paul et S. Newman édit., Academic Press, 1978, p. 219.
- (62) G. Riess, S. Marti, J. L. Refregier, and M. Schlienger, « Polymer Alloys », D. Klemper, K. C. Frisch, Plenum, New York, 1977 p. 327.
- (63) S. Marti et G. Riess, *Makromol. Chem.* 1978, **179**; 2569.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 50 F

Non membres de la S.C.F. 100 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France