

# Physico-chimie des mélanges compatibles de polymères\*

L. Monnerie

Parmi les très nombreux polymères dont la synthèse a été réalisée, seuls certains couples présentent, dans un domaine limité de concentration et de température, une véritable compatibilité (miscibilité à l'échelle moléculaire), contrairement au cas des petites molécules pour lesquelles un très grand nombre de mélanges sont miscibles.

Les mécanismes de séparation de phases et les morphologies qui en résultent sont également des aspects essentiels dans la considération de mélanges compatibles, de même que l'influence des écoulements sur la compatibilité.

L'exposé se propose de faire le point des connaissances actuelles sur ce sujet, en montrant la spécificité de comportement des polymères et en prenant des exemples tant dans le domaine des élastomères que dans celui des thermoplastiques.

## Analyse thermodynamique des mélanges

Le diagramme de phase d'un mélange binaire de polymères dépend des composés considérés.

L'analyse thermodynamique des conditions d'existence et de stabilité d'une phase unique permet de définir :

- la courbe binodale ou courbe de coexistence,
- la courbe spinodale.

Dans le cas des polymères, le modèle de Flory-Huggins permet de rendre compte seulement de diagrammes avec UCST. Le coefficient d'interaction,  $\chi_{FH}$ , entre segments de polymères différents a un caractère purement local et enthalpique. En outre, il devrait être indépendant de la composition, de la masse moléculaire des polymères, de la température. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'en est pas ainsi. Différentes approches théoriques ont été développées pour expliquer les dépendances observées et rendre compte des autres types de diagrammes de phases.

L'influence de la structure chimique, de la tacticité, de la masse moléculaire et de la distribution des polymères est illustrée à l'aide d'exemples appartenant aussi bien aux élastomères qu'aux thermoplastiques. Avec les polymères, le phénomène de transi-

tion vitreuse peut affecter les diagrammes de phases observés.

Le cas des copolymères statistiques en mélange avec un ou deux homopolymères est particulièrement intéressant à examiner.

## Les séparations de phase

Les mécanismes de séparation de phases diffèrent selon que le système se trouve dans la région intérieure à la courbe spinodale (décomposition spinodale par développement de fluctuations de concentration) ou dans celle qui est située entre les courbes binodale et spinodale (mécanisme de nucléation-croissance). Au cours du développement de la séparation de phases, ces deux mécanismes conduisent à des morphologies très différentes.

Si l'existence des deux mécanismes est tout à fait indépendante du système considéré (métaux, petites molécules, polymères), les cinétiques des processus et les modèles théoriques correspondants sont, par contre, spécifiques des polymères ; des expériences récentes permettent un test des résultats théoriques.

## Influence des écoulements

Des travaux réalisés sur le système polystyrène-polyvinylméthyl éther, ces dernières années, montrent que le diagramme de phase de type LCST (lower critical solution temperature) présenté par ce mélange peut être modifié par l'application d'un écoulement soit élongationnel, soit de cisaillement.

## Propriétés

L'évolution des propriétés des mélanges compatibles de polymères avec leur composition est présentée à partir d'exemples pris dans les thermoplastiques et les élastomères.