

## INTRODUCTION GENERALE

L'analyse de la miscibilité des mélanges de polymères est depuis longtemps un domaine qui présente un intérêt tant sur le plan industriel que sous son aspect fondamental. Les systèmes, lors des processus de fabrication, sont souvent soumis à des champs extérieurs tels que le cisaillement et la pression du milieu. Le cisaillement d'écoulement se produit le plus souvent dans les extrudeuses lors de la fabrication des plastiques ou lors du moindre mouvement au cours des manipulations des échantillons au laboratoire. Le diagramme de phase des mélanges de polymères peut être déplacé vers la région miscible en diminuant le poids moléculaire des composants considérés. En effet, à l'état stagnant, l'augmentation du poids moléculaire améliore souvent les enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires et diminue la contribution entropique de l'énergie libre de Gibbs. Par contre, sous l'effet d'un champ d'écoulement, le comportement de la séparation de phase devient très complexe selon la nature chimique des systèmes [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Ainsi, un écoulement induisant une dissolution a été mis en évidence dans plusieurs mélanges de polymères, tels que le polystyrène-poly (vinylméthyléther) (PS-PVME) [9], le polystyrène-poly(isobutylène) (PS-PIB) [10], le poly(styrène-co-acrylonitrile) -poly(méthylméthacrylate) (PSAN-PMMA) [11]. Par ailleurs, les deux effets dus à l'écoulement, de dissolution et de séparation de phases, ont été observés simultanément dans le système PS-PVME, par Katsaros et al. [12] et Fernandez et al. [2]. L'effet de l'écoulement sur le diagramme de phases des solutions de polymères est quantitativement analysé du point de vue équilibre thermodynamique par Ver Strate et Philipoff [13], Wolf [14] et Rangel-Nafaile et al. [15]. L'étude thermodynamique sur l'effet de l'écoulement, proposée par Ver Strate et Philipoff [13] et discutée par Wolf [14], consiste à utiliser l'énergie de Gibbs généralisée, dans laquelle le concept de l'énergie élastique emmagasinée est introduit. Cette méthodologie a prédit avec succès l'effet de l'écoulement simple sur le diagramme de phases des solutions de polymères. Rangel-Nafaile et al. [15] trouvèrent que cette approche prédit un décalage des positions des points troubles par rapport à l'état stagnant, pour chaque composition des solutions de polystyrène dans du dioctyle phtalate. Dans le système trans-décalin / polystyrène, les calculs de Wolf [14] confirmèrent

l'apparition d'une dissolution induite par l'écoulement. Cependant, peu de travaux ont été faits sur les mélanges de polymères. Hors et Wolf [14] ont utilisé un modèle où l'énergie accumulée est relatée sous la forme d'une loi de puissance. Leurs prédictions sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Fernandez et al. [2] sur le système PS / PVME. Ces effets intéressants ont mené plusieurs chercheurs à des études quantitatives avec des mesures sur la miscibilité. Ainsi par exemple, Cheikh Larbi et al. [9], par la technique de la fluorescence, ont mis en évidence une miscibilité induite par l'écoulement de cisaillement dans un mélange PS / PVME.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à des mélanges de polymères aux propriétés mécaniques très différentes : le polystyrène (PS), polymère fragile et le polyvinylméthyléther (PVME), polymère très visqueux. Ce système PS / PVME présente un comportement LCST (Lower Critical Solution Temperature) caractérisé par une température critique inférieure de démixtion. Cette étude consiste à faire une analyse théorique de l'effet de l'écoulement sur le diagramme de phase. Nous avons aussi déterminé le diagramme de phase par la binodale et la spinodale, de quatre mélanges PS/PVME de différentes masses moléculaires. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet du cisaillement sur le diagramme de phase.