

50376
1975
162

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Denis DAVELOOSE

ETUDES THERMOMECHANIQUES DE RETICULATS
MODELES DE POLYSTYRENE



Soutenu le 29 Novembre 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM. B. ESCAIG

D. FROELICH

P. THIRION

G. MAZINGUE

C. PICOT

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS,
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET,
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEFAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BROUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	COULON Jean	Electrotechnique
Mlle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme	EVRAUD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	FROELICH Daniel	Chimie Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle	KOSMAN Yvette	Géométrie
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	NGUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIN Geneviève	Biochimie
M.	STANISLAWSKI François	Sciences Economiques
M.	STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A LA MEMOIRE DE MON PERE

"Toute chose a deux visages,
le visage de ce qui passe,
et le visage du devenir."

Nietzsche

Avant d'exposer une vue d'ensemble d'une étude réalisée dans le Laboratoire de Monsieur FROELICH, je tiens à remercier en premier lieu les membres du Jury qui ont accepté d'examiner ce travail. Qu'il me soit permis d'y associer tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à sa réalisation, tant par les discussions que par l'ambiance qui l'ont facilité. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes simples, mais sincères, le témoignage de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

La réticulation des polymères est un problème fondamental qui a été abondamment étudié, tant du point de vue chimique que du point de vue des propriétés particulières qui en découlent.

Jusqu'à ces dernières années, les procédés de réticulation, qu'ils consistent en une copolymérisation radicalaire de monomères mono-fonctionnels et difonctionnels, ou qu'ils consistent en pontages de chaînes déjà formées, conduisaient tous à des réseaux tridimensionnels assez mal définis. En effet, la masse moléculaire entre points de réticulation n'est pas mesurable expérimentalement et le mécanisme chimique prévoit une forte polydispersité de celle-ci. Les réseaux tridimensionnels étant alors mal définis, il est évidemment difficile d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux obtenus.

Récemment REMPP et ses collaborateurs (1) ont mis au point une technique de copolymérisation anionique conduisant à des réseaux beaucoup plus réguliers. Le principe de cette technique consiste à préparer par polymérisation anionique des chaînes de polystyrène portant à chaque extrémité un carbanion styril. Par addition d'un monomère difonctionnel, le divinylbenzène en l'occurrence, on obtient par copolymérisation un réseau tridimensionnel constitué des chaînes de polystyrènes reliées entre elles, à leurs extrémités, par des nodules de polydivinyl-benzène fortement réticulés.

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la masse moléculaire entre points de réticulations est très facilement polydisperse ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1,1$) et peut être mesurée sur un prélèvement effectué avant réticulation. On est donc en présence d'un polymère réticulé, aussi bien défini que possible pouvant être considéré comme un réseau modèle.

Ces gels ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux qui ont eu principalement pour but l'étude de leurs propriétés à l'état gonflé ; en particulier le gonflement lui-même par un solvant, la statistique des chaînes et les propriétés mécaniques à l'état gonflé.

Il était donc intéressant d'étudier les propriétés de ces réseaux en l'absence de solvant, d'une part afin de préciser leurs structures exactes, et d'autre part d'en déterminer les propriétés rhéologiques dans le domaine de l'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire au-dessus de la température de transition vitreuse.

La première partie de cette étude a donc consisté à mesurer la température de transition vitreuse de ces réticulats ; la variation de celle-ci en fonction de paramètres moléculaires tels que la masse moléculaire entre points de réticulations et la fonctionnalité des réseaux, c'est-à-dire le nombre de chaînes polymériques issues d'un nodule, a motivé notre intérêt. Nous avons interprété les résultats obtenus à l'aide des théories existantes et afin de vérifier le modèle proposé, nous les avons comparés à des mesures effectuées sur des polymères linéaires et des polymères en étoile.

La deuxième partie de ce travail a eu pour but l'étude des propriétés viscoélastiques de ces réseaux, dans la zone de transition et dans la zone élastique ceci afin d'étudier l'influence de la masse moléculaire entre points de réticulation et sa faible polydispersité, sur les phénomènes de relaxation mis en cause.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA TRANSITION VITREUSE

DE POLYSTYRENES RETICULES

ETUDE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DE POLYSTYRENES RETICULES

PLAN

- I - INTRODUCTION
- II - DESCRIPTION DE LA MESURE DE Tg
- III - RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - 1 - Les polymères linéaires
 - 2 - Les polymères réticulés
- IV - INTERPRETATION DES RESULTATS
 - 1 - Exploitation du concept de volume libre dans le cadre de la théorie de CHOMPFF
 - a - Application de l'additivité des volumes libres
 - b - Application aux polymères linéaires
 - c - Application aux réseaux tridimensionnels
 - 2 - Application de la théorie de CHOMPFF à nos résultats
 - a - Cas des polymères linéaires
 - b - Cas des polymères réticulés
 - 3 - Conclusions et remarques
- V - ETUDE DES POLYSTYRENES EN ETOILE ET INTERPRETATION
 - 1 - Résultats expérimentaux
 - 2 - Généralisation de la théorie de CHOMPFF et Interprétation.

I - INTRODUCTION

La transition vitreuse a fait l'objet de très nombreux travaux à cause de son influence sur les propriétés d'usage des polymères. De façon qualitative, cette transition correspond au passage pour un polymère amorphe, d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Cette transition s'accompagne d'un changement de pente dans la variation du volume en fonction de la température, d'une chute brutale des modules, d'une variation de la chaleur spécifique et d'une façon générale d'une variation rapide d'un grand nombre de paramètres physiques macroscopiques.

Il est évident que cette transition n'est pas une transition thermodynamique du premier ordre. Les efforts pour la caractériser se sont toujours heurtés au fait que ce n'est pas une transition entre deux états d'équilibre. En effet la détermination expérimentale de T_g dépend de la vitesse de variation de la température de l'échantillon. Si l'on pouvait déterminer expérimentalement la température de transition vitreuse pour une variation de la température infiniment lente, nous serions en présence d'une transition du deuxième ordre. Mais ceci n'est jamais le cas car l'état vitreux des polymères n'est pas un état d'équilibre. L'ensemble de ces arguments a compliqué considérablement les interprétations théoriques de la transition vitreuse. Celles-ci ont en fait été développées dans deux approches différentes.

La première a consisté à introduire la notion empirique de volume libre, et a permis l'interprétation d'un grand nombre de résultats expérimentaux. Une deuxième approche a été réalisée par GIBBS et DI MARZIO à l'aide de théories de mécanique statistique basée sur le calcul des réseaux de FLORY.

Cependant cette théorie est basée sur l'hypothèse que la transition vitreuse est effectivement une transition de deuxième ordre ce qui expérimentalement n'est pas vérifié.

C'est pourquoi, nous avons préféré utiliser la théorie du volume libre pour l'interprétation de nos résultats. Les premières études de BUECHE (2), FLORY (3), ont montré une variation linéaire de T_g en fonction de M_n^{-1} . Cependant UEBERREITER et KANIG (4), MORLEY(5), BOYER (6), RUDIN et

BURGIN (7), ainsi que tout récemment CHOMPPFF (8) ont montré que cette relation n'était vérifiée que pour un domaine étroit de masses moléculaires qui correspond à celui des échantillons que nous avons étudiés. Etant donné la grande dispersion des résultats expérimentaux publiés, nous avons cru bon d'étudier avec les mêmes techniques et en utilisant les mêmes méthodes de représentation, les polymères linéaires et les polymères réticulés.

Dans le cas des polymères réticulés, NIELSEN (9), UEBERREITER et KANIG (4), FOX et LOSHAEK (10), MARTIN et MANDELKERN (11) ont étudié uniquement la variation de T_g en fonction de la densité de réticulation, car les réticulats dont ces auteurs disposaient ne permettaient pas d'introduire un paramètre moléculaire plus précis. Par contre dans notre cas, le paramètre qui s'est imposé est la masse moléculaire entre points de réticulation qui nous était accessible. De plus les réticulats utilisés par ces auteurs avaient une fonctionnalité voisine de 4 imposée par la méthode de réticulation. Notre méthode de réticulation au contraire, nous a permis de faire varier la fonctionnalité et par conséquent d'étudier son influence sur le phénomène de transition vitreuse.

Nous avons complété ce travail par une étude de la température de transition vitreuse de polymères en étoile. Ceux-ci présentent une structure intermédiaire entre les réticulats et le linéaire puisque possédant à la fois des extrémités libres de chaînes et des extrémités réticulées. D'autre part ce type d'échantillon nous permet de retrouver un autre facteur, la fonctionnalité.

II - DESCRIPTION DE LA MESURE DE T_g

Afin de déterminer la température de transition vitreuse de nos échantillons nous avons utilisé l'analyse enthalpique différentielle qui permet de mettre en évidence la variation brutale de la chaleur spécifique à pression constante lors de cette transition. Le principal avantage de cette technique réside dans la simplicité et la reproductibilité des mesures.

Nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER D.S.C. II. Il comporte deux cellules de mesure dont l'une sert de référence et dont l'autre porte l'échantillon. Un dispositif électronique permet de faire varier linéairement la température de l'ensemble des deux cellules.

Lors d'une transition de l'échantillon, une énergie supplémentaire doit être fournie à l'une des deux cellules pour les maintenir en équilibre thermique. L'appareil permet de mesurer la différence d'apport d'énergie entre les deux cellules par unité de temps en fonction de la température et ceci pour des vitesses de chauffe allant de $0,32^\circ/\text{mn}$ à $360^\circ/\text{mn}$. Un thermogramme type a été porté sur la figure 1.

Ce que nous mesurons, c'est une vitesse d'apport d'énergie, soit $\Delta H / \Delta t$ or, comme nous travaillons à pression constante, nous avons la relation $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$. L'on enregistre en fait une variation de chaleur spécifique due à des changements de mouvement, mais surtout à des réarrangements configurationnels (12).

Pour assurer la reproductibilité de la mesure, nous avons utilisé des échantillons séchés sous vide à une température de l'ordre de 160°C . En effet, toute trace de solvant entraînerait un décalage important de la température de transition vitreuse (13). Les échantillons sont ensuite pulvérisés, placés à l'intérieur d'une capsule, puis portés à l'intérieur de l'appareil sous atmosphère inerte (N_2) à 430°K pendant dix minutes avant d'être ramenés à température ambiante.

Il est intéressant de noter que la vitesse de refroidissement intervient de façon très nette (14). En effet, dans le cas d'un refroidissement très lent, l'on enregistre lors de la variation de C_p un pic important (figure 1) généralement attribué à des tensions internes. Ce phénomène est beaucoup moins important dans le cas d'un refroidissement à $40^\circ/\text{mn}$ ce qui a fixé notre choix sur cette valeur de façon à faciliter la détermination de T_g et contribuer à la reproductibilité des mesures. Notons que de nombreux auteurs (15) signalent le phénomène sans en apporter une explication satisfaisante. Mis en évidence par R.A. FAVA (16), ce dernier indique que le pic enregistré lors de la variation de C_p due au passage de la température de transition vitreuse, serait en fait la manifestation d'un certain ordre existant

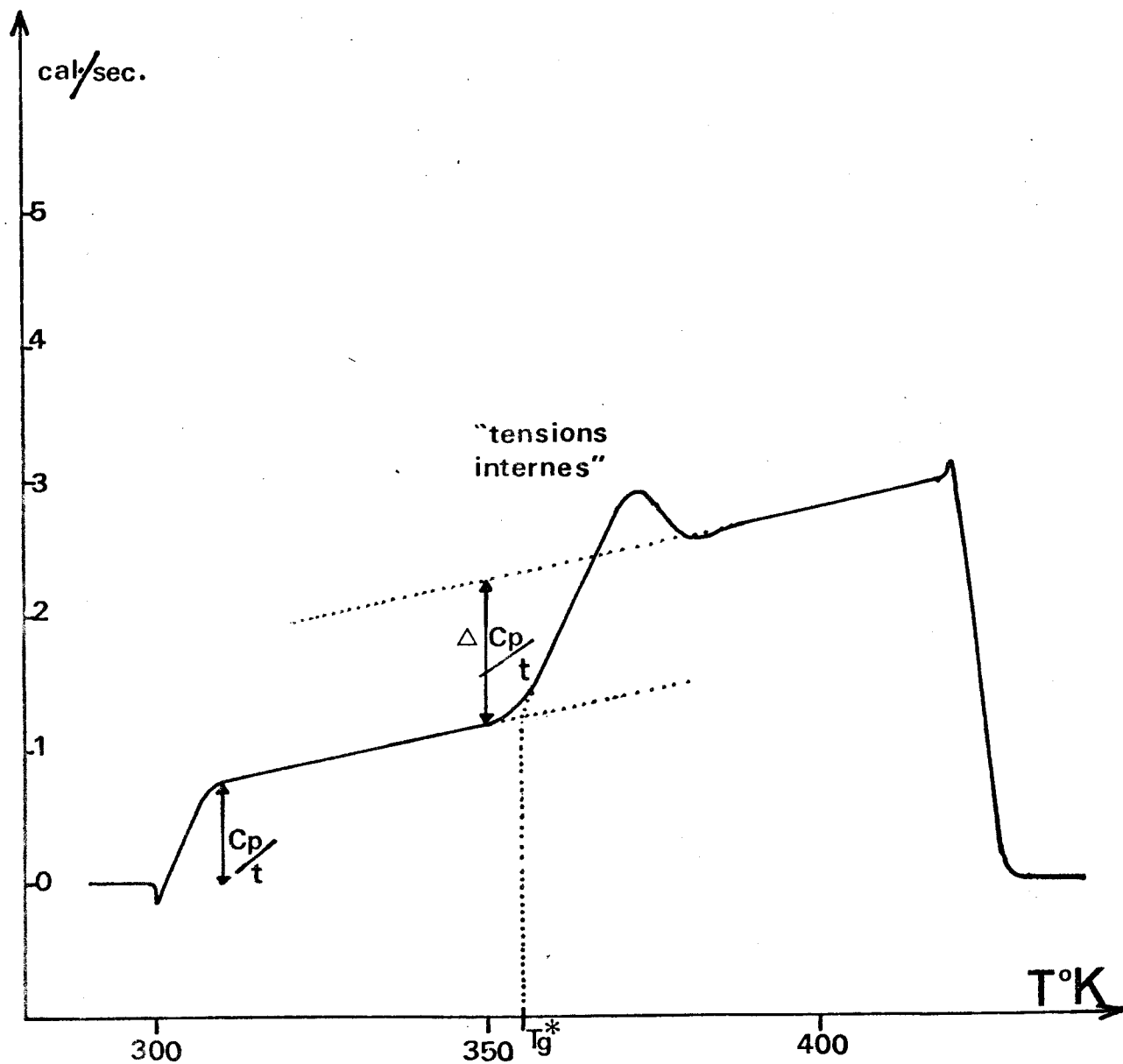


figure ■ 1 ■

Diagramme enregistré au moyen du D.S.C-2-, dans le cas d'une transition de second ordre



au niveau de la matière amorphe à l'état de verre, et qui ne se manifesterait que dans le cas de recuits prolongés. L'on observe en effet que plus la vitesse de refroidissement est lente, plus le pic observé est important (15). Pour notre travail nous nous sommes donc fixé une vitesse de refroidissement constante de $40^\circ/\text{mn}$.

Afin de déterminer la température de transition vitreuse à partir du thermogramme, nous l'avons défini comme l'intersection du prolongement de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe. D'autres définitions ont pu être proposées mais celle-ci nous a paru la plus précise.

Il est bien connu que la température de transition vitreuse dépend de la cinétique de la mesure. Ce phénomène a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux et apparaît de façon évidente dans les mesures dilatométriques, c'est-à-dire dans la variation du volume spécifique en fonction de la température. Nous avons porté à titre d'exemple sur la figure (2) les courbes $V = f(T)$ pour différentes valeurs V_1 , V_2 et V_3 de la vitesse de chauffe de l'échantillon. Les courbes présentent un changement de pente qui correspond au passage de la température de transition vitreuse. On peut alors déterminer les températures de transition T_{g1} , T_{g2} et T_{g3} . Il est reconnu que si $V_1 < V_2 < V_3$, on a $T_{g1} < T_{g2} < T_{g3}$. Il est alors permis d'envisager une température de transition vitreuse, T_{g_∞} , définie à une vitesse de chauffe infiniment lente, qui correspondrait donc à une transition entre deux états d'équilibre.

Il est évident que cette valeur de T_{g_∞} ne peut être accessible expérimentalement car la nature de la transition vitreuse comme nous l'avons déjà précisé est une transition entre deux états dont l'un n'est pas à l'équilibre.

Il résulte donc de ceci que, la détermination de la température de transition vitreuse dépend des conditions expérimentales qui doivent être précisées de façon rigoureuse, pour permettre des comparaisons entre les différents échantillons. Pour ce travail, après s'être fixé la vitesse de refroidissement, nous nous sommes fixé les vitesses d'élévation de température suivantes :

80, 40, 20, 10, 5, 2,5 et $1,25^\circ/\text{mn}$.

Il s'agit en fait d'une gamme maximum pour ce type de mesures.

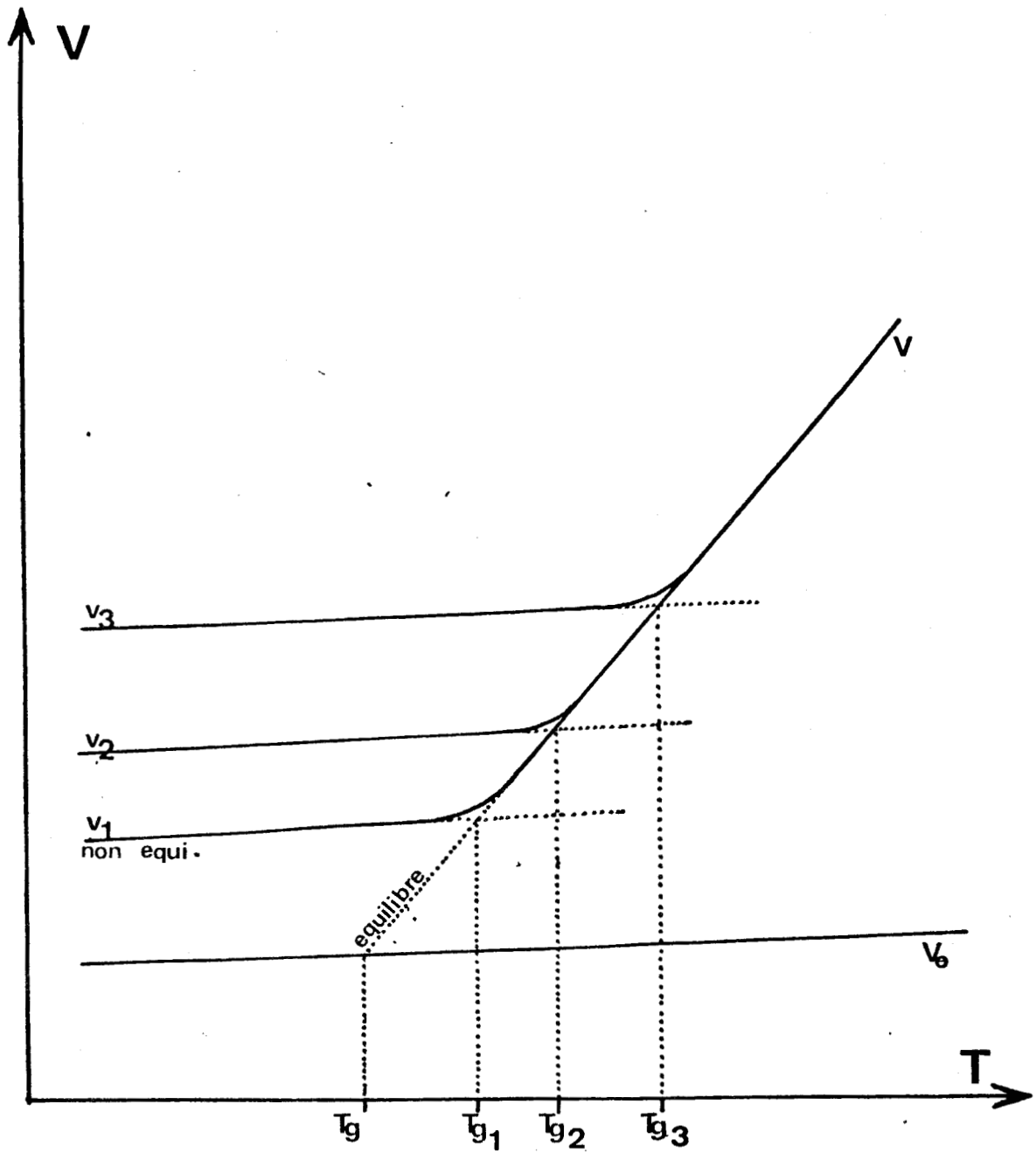


figure ■ 2 ■

Variation du volume en fonction de la température

pour différents traitements thermiques



Différentes solutions ont été proposées pour s'affranchir de l'aspect cinétique de la transition vitreuse. Certains auteurs considèrent la valeur de T_g obtenue à une seule vitesse de chauffe parfois moyennée sur plusieurs passages (17, 18, 19, 20). En général ce choix est motivé par l'utilisation d'un D.S.C. 1 moins performant que le D.S.C. 2. D'autres auteurs ont extrapolé leurs résultats à une vitesse de chauffe faible, le plus souvent 10/mn (21, 7). Enfin certains auteurs utilisèrent une extrapolation à vitesse de chauffe nulle (22, 23) bien qu'il soit évident que ceci ne leur permet pas d'obtenir $T_{g\infty}$. Il est évident que les justifications de ces différentes méthodes sont essentiellement basées sur les performances des appareillages utilisés.

Nous avons porté à titre d'exemple sur la figure 3 les résultats expérimentaux obtenus dans l'un des cas que nous avons étudié. Il apparaît sur cette figure que nous pouvions choisir entre deux types d'extrapolation : à partir des vitesses élevées ou à partir des vitesses faibles. Nous avons choisi la deuxième solution pour les raisons suivantes :

- cette extrapolation nous a conduit à la meilleure reproductibilité des mesures

- il a été montré (24) que le poids de l'échantillon utilisé influe sur les résultats obtenus essentiellement pour les vitesses de chauffe élevées, ceci étant dû à la vitesse des échanges thermiques entre la cellule et l'échantillon. Il était donc important de se placer aux faibles vitesses de chauffe où ce phénomène est négligeable.

- de plus la mesure à des vitesses de chauffe élevées nécessite une correction qui introduit des erreurs supplémentaires. En effet afin d'étalonner l'appareil, nous mesurons la température de fusion de l'indium. La température ainsi mesurée dépend également de la vitesse de chauffe (figure 4) ceci étant en relation avec une certaine dérive de l'appareil. Pour chacune des vitesses de chauffe utilisée on détermine l'écart entre la valeur réelle et la valeur mesurée. Cet écart est introduit comme terme correctif dans la détermination de T_g . D'après la figure 4, il est évident que cet écart augmente considérablement avec la vitesse de chauffe et introduit par conséquent une erreur supplémentaire notamment aux vitesses élevées.

T_g*° C

Min = 30 000

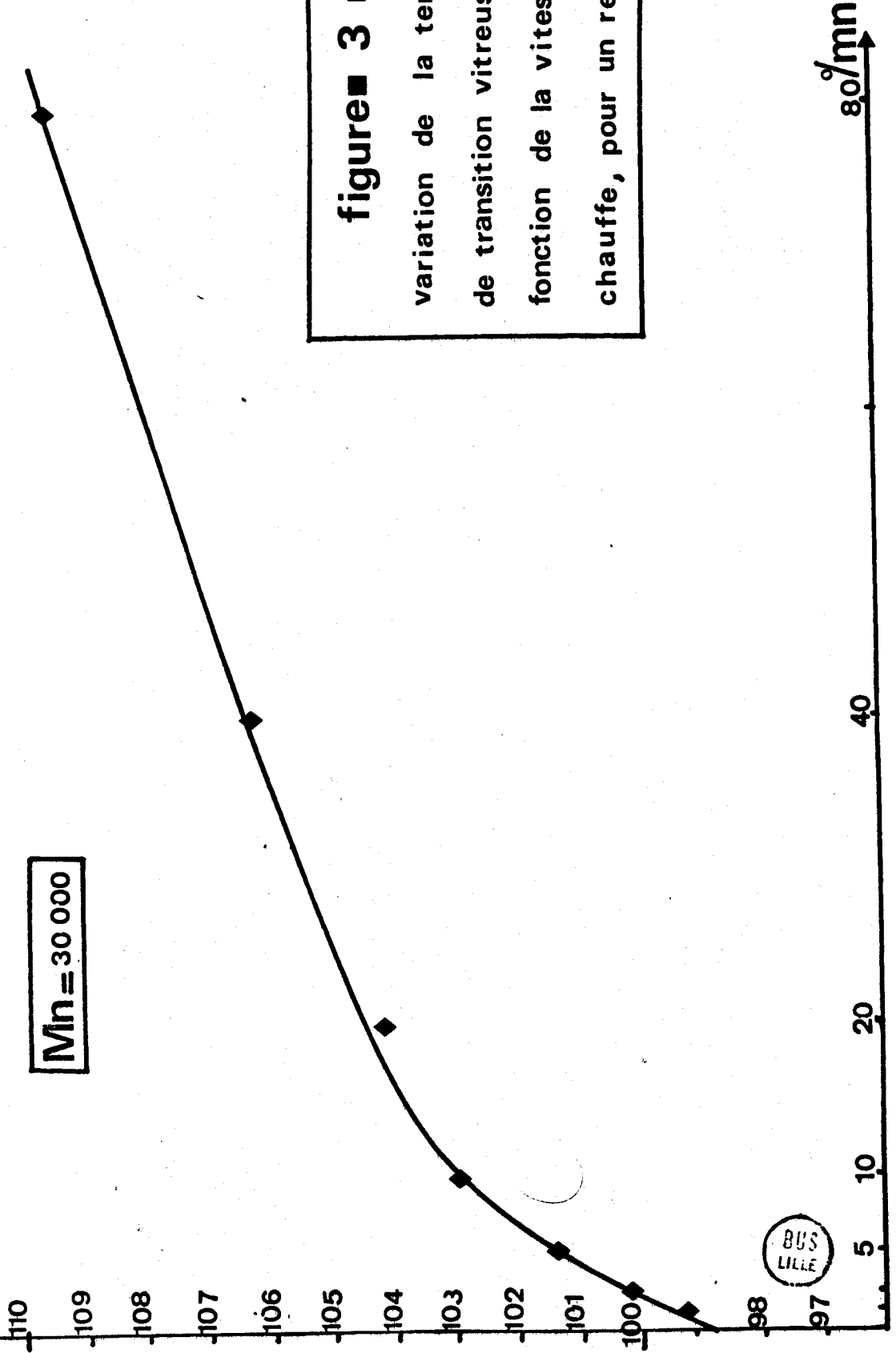


figure ■ 3 ■

variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe, pour un reticulat.

BUS LILLE

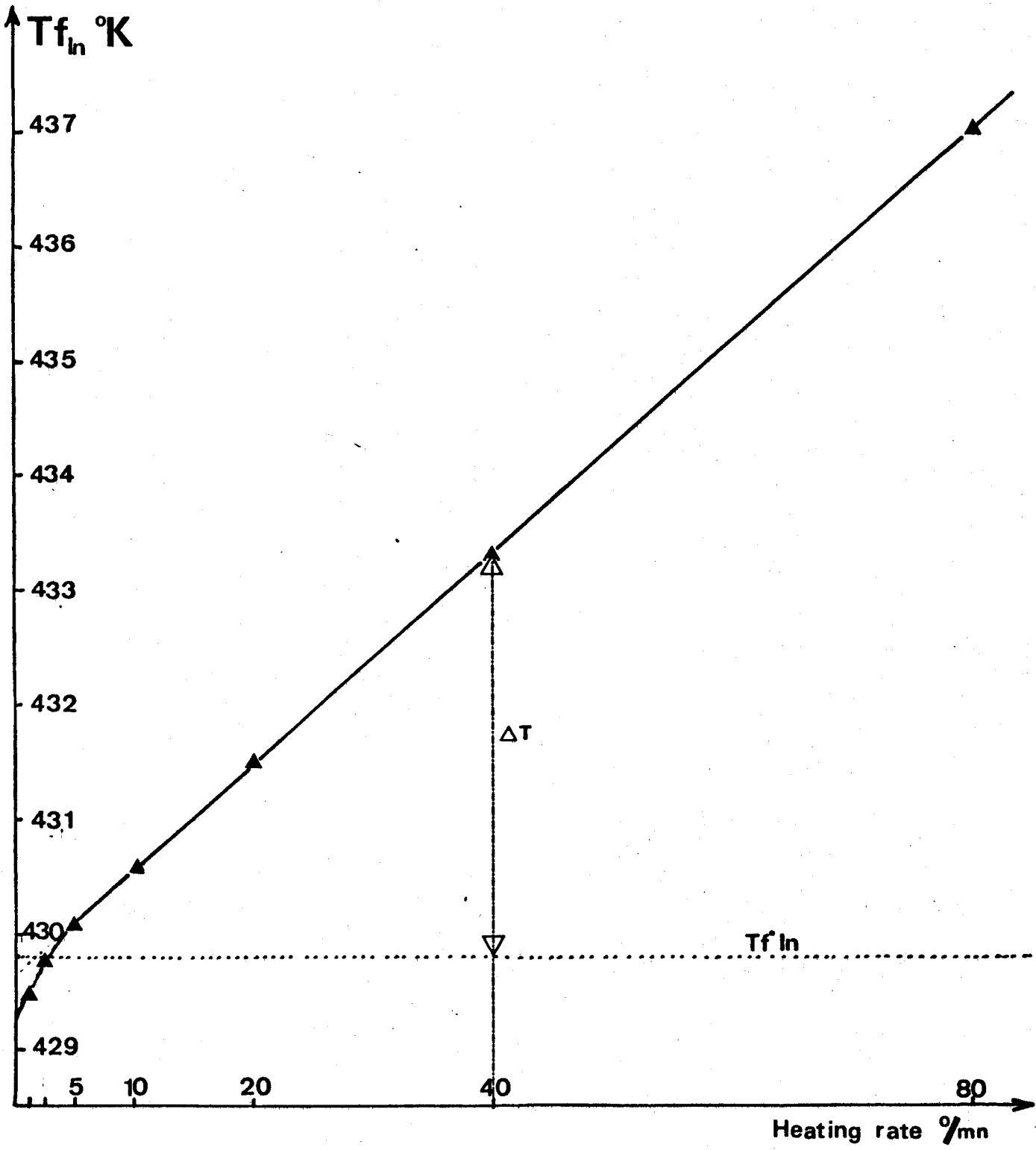


figure ■ 4 ■

Température de fusion de l'indium en fonction de la vitesse de chauffe



Nous avons donc défini la valeur de T_g expérimentale, soit T_g^* comme étant la température définie par l'intersection de l'axe des ordonnées (figure 3) avec la droite d'extrapolation linéaire des points expérimentaux correspondant aux vitesses faibles. Ceci n'a pas de sens physique réel mais nous permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des valeurs de T_g^* .

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Les polymères linéaires

Nous avons en premier lieu mesuré la température de transition vitreuse des polystyrènes linéaires en fonction de la masse moléculaire pour la comparer à celle des polymères réticulés.

Nous avons donc pour cela utilisé les polystyrènes prélevés dans le milieu réactionnel avant réticulation. Chaque échantillon a donc la même masse moléculaire que le réticulat correspondant. La masse moléculaire de chaque échantillon a été déterminée par diffusion de lumière, osmométrie et chromatographie sur gel. L'ensemble des résultats figure sur le tableau I.

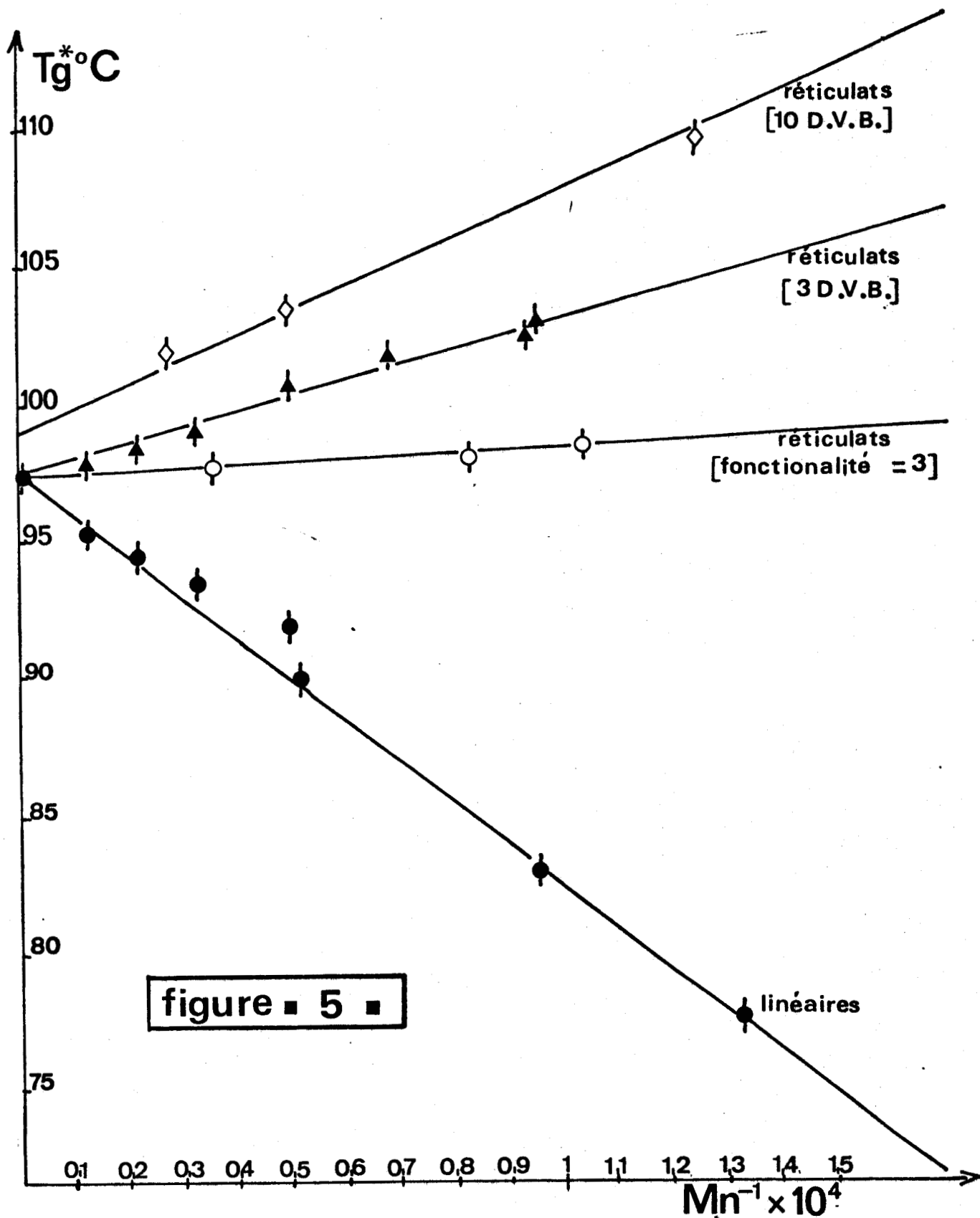
Si l'on trace $T_g^* = f(\overline{Mn}^{-1})$ (figure 5) l'on remarque qu'en admettant des barres d'erreur de $\pm 0,5^\circ$ l'on peut définir une droite moyenne de pente $K_L = -1,5 \cdot 10^5$.

Nous définissons de cette façon une relation linéaire dans le domaine de masse considéré, donnant la température de transition vitreuse du polystyrène linéaire en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre ; cette relation sera de la forme :

$$T_g = T_{g_\infty}^* + K_L \overline{Mn}^{-1}$$

où $T_{g_\infty}^*$ est la température de transition vitreuse du polymère linéaire de masse infinie, extrapolée à partir des valeurs expérimentales. Soit :

$T_{g_L}^{\circ C} = 97,5 - \frac{1,5 \cdot 10^5}{\overline{Mn}}$



Etude de la variation de T_g en fonction de M_n^{-1} pour les différents types d'échantillons.

\overline{M}_n \ H R °/mn	80	40	20	10	5	2,5	1,25	T_g^* °C
7 500	86,3	84	82,8	80,3	79,4	78,6	77,7	77,5
10 450	93,7	90,5	88,7	86,7	84,8	84,2	83,2	83
14 600	92,6	90,1	87,8	86,6	85,5	85,3		85
19 100	98,8	97	96,8	94,8	93,6	93,9	91,7	90
19 900	99,8	97,5	96,3	95,2	93,8	93,1	92,8	92
30 000	103,8	100,5	98,6	97,7	96,6	95,9	95,1	93,5
45 000	102,8	100,3	99,1	98,2	96,6	95,7	95	94,5
75 000	103,6	101,8	100,2	99	97,6	96,1	95,7	95,3
1 100 000	105,8	103,5	102,3	101,4	100,1	99,1	98	97,4

TABLEAU I.

Mesure de T_g en fonction de la vitesse de chauffe (H.R) et de la masse moyenne en nombre. Ces résultats sont extrapolés pour déterminer T_g^* .



2 - Les polymères réticulés

Nous avons effectué le même type de mesure que précédemment sur des polystyrènes réticulés grâce à une copolymérisation de styrène et de divinylbenzène selon la méthode mise au point par REMPP (1) que nous avons succinctement décrite dans l'introduction. Un point important relatif à cette technique est la présence dans ces réseaux de nodules, provoquée par la réticulation importante des molécules de divinylbenzène. Celles-ci sont ajoutées après la polymérisation des chaînes de polystyrène.

Il a été montré expérimentalement que la fonctionnalité du réseau, c'est-à-dire le nombre moyen de chaînes issues d'un même nodule, dépend du nombre de molécules de D.V.B. ajouté par extrémité de chaîne active. Nous avons effectué des mesures sur des réticulats obtenus par addition de trois et de dix molécules de D.V.B. par extrémité de chaîne active. Il a été montré que ces réseaux correspondent à une fonctionnalité moyenne J respectivement de 6 à 7 et de 10 à 12. Il faut remarquer que ces valeurs sont obtenues par des méthodes indirectes notamment à partir des mesures de gonflement et que la précision est donc faible. De plus certains auteurs ont montré que cette fonctionnalité varie avec la masse moléculaire de la chaîne entre ponts de réticulation.

Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés sur le tableau II. Si nous reportons $T_g^* = f(\bar{M}_n^{-1})$ pour chaque type de réseau, nous remarquons sur la figure 5 que cette fois encore nous pouvons définir des droites moyennes de la forme :

$$T_g = T_g^* + K_R \bar{M}_n^{-1}$$

avec pour les réseaux :

$$\begin{aligned} - \text{à trois D.V.B.} & \quad K_R = 0,55 \cdot 10^5 \\ - \text{à dix D.V.B.} & \quad K_R = 0,78 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

De plus, nous avons étudié des réticulats de fonctionnalité trois (*) Ces réticulats ont été préparés non par copolymérisation, mais par désactivation des chaînes actives sur des molécules à trois sites actifs. (25).

Nous avons porté les résultats expérimentaux sur le tableau III. Cette fois encore nous avons tracé $T_g^* = f(\bar{M}_n^{-1})$ (figure 5) et nous avons de cette façon défini une nouvelle droite de pente :

$$K_R = 0,13 \cdot 10^5$$

\bar{M}_n \ H R °/mn	80	40	20	10	5	2,5	1,25	Tg* °C
(3) 10 450	112,5	109,7	109	106,9	105,4	104,1		103
(3) 10 660	114,6	110,1	107,9	106,5	104,4	103,4		102,5
(3) 14 600	109,8	108,5	107,3	105,4	103,6	102,5		101,7
(3) 19 900	112,1	107,6	105,6	104	102,3	101,6	101,2	100,7
(3) 30 000	109,1	106,3	104,1	103,1	101,5	100,3	99,2	99
(3) 45 000	108,8	105,7	104,2	101,5	100,2	99,4	98,8	98,4
(3) 75 000	107,3	105	103,3	101,4	100,1	99,4		97,7
(10) 8 000	121,8	117,1	114,7	113,3	112,1	110,7		109,5
(10) 20 000	114,8	111,5	109,4	107,5	106,6	105,5	104,5	103,5
(10) 36 000	111	108,3	106,2	105,3	103,6	102,5	102,2	102

TABLEAU II

Mesure de Tg* en fonction de Mn dans le cas des réticulats à 3 DVB ou 10 DVB par extrémité active.

\bar{M}_n \ H R °/mn	80	40	20	10	5	2,5	1,25	Tg* °C
9 600	107,6	105,8	103,7	102,5	101,5	100,7	99,8	98,5
12 100	107,8	105,9	104	102,5	101,6	100,7	99,4	98
27 550	107,3	105,5	103,7	102,5	101,4	100	99	97,7

TABLEAU III. Mesure de Tg* en fonction de Mn dans le cas des réticulats de fonctionnalité trois.



Nous avons finalement regroupé les différents résultats relatifs aux réseaux :

J	$K_R \cdot 10^{-5}$
3	+ 0,13
6 - 7	+ 0,55
10 - 12	+ 0,78

Ces résultats permettent de faire un certain nombre de remarques :

- nous observons sur la figure 5 que les extrapolations à masse infinie pour le polystyrène linéaire et les différents réticulats ont la même valeur soit $T_{g_{\infty}}^* = 97,5^\circ\text{C}$. Ce résultat est en accord avec le fait qu'un polymère de masse infinie doit avoir le même comportement qu'un réticulat de masse moléculaire entre points de réticulations, infinie. Néanmoins le fait de l'obtenir expérimentalement est une justification de notre méthode de mesure.

Toutefois nous observons dans le cas des réticulats à 10 D.V.B. par extrémités actives, une extrapolation sensiblement différente. Ceci peut provenir soit de l'imprécision de nos mesures, soit de la présence de nodules de D.V.B. plus importants. En effet, dans ce cas les quantités de Divinyl-benzène ne sont plus négligeables et atteignent une valeur de 17 % en mole pour une masse moléculaire $\bar{M}_n \approx 10\ 000$. Il semble donc que dans ce cas la présence d'un nodule important à une influence sur la température de transition vitreuse de l'ensemble du réticulat. Ceci nous conduit à penser que ces nodules sont alors relativement diffus et ne constituent plus une phase pouvant être considérée comme indépendante. Cette hypothèse a déjà été signalée par DUPPLESSIX (26).

- nos résultats expérimentaux obtenus sur les réticulats sont en relativement bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs. Nous avons relevé les valeurs suivantes pour des réseaux obtenus par voie radicalaire dont la fonctionnalité est supposée voisine de 4 ;

Soit pour $J = 4$

$$K_R \approx 0,39 \cdot 10^5 \quad (9) \quad (\text{L. E. NIELSEN})$$

$$\approx 0,15 \cdot 10^5 \quad (4) \quad (\text{UEBERREITER et KANIG})$$

$$\approx 0,34 \cdot 10^5 \quad (10) \quad (\text{FOX et LOSHAEK})$$

- En ce qui concerne le polymère linéaire nous avons essayé de comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs. Nous avons regroupé les différents résultats qui ont été publiés jusqu'à présent, notamment en fonction du domaine de masse étudié. Soit :

\bar{M}_n	$K_L \cdot 10^5$	AUTEURS
$\bar{M}_n > 30\ 000$	- 1,7	FOX et FLORY 1950 (3)
avec $\bar{M}_n < 30\ 000$	- 1,1	FOX et FLORY 1954 (3)
$\bar{M}_n > 1000$	- 1,05	PIERSON 1968 (27)
	- 0,7	UEBERREITER et KANIG (4)
\bar{M}_n jusque 2000	- 0,84	WALL, ROESTANSJAH, ALDRIDGE (28)
$\bar{M}_n \geq 1600$	- 1,0 mesuré - 1,2 calculé	FOX et LOSHAEK 1955 (10)
$\bar{M}_n > 10^4$ $10^3 < \bar{M}_n < 10^4$ $\bar{M}_n < 10^3$	- 2 - 0,8 - 0,2	R.F. BOYER 1974 (6)

Nos résultats sont donc compatibles avec les valeurs figurant sur ce tableau. Cependant il apparaît clairement que l'extrapolation linéaire utilisée par chaque auteur conduit à des résultats différents suivant le domaine de masse moléculaire étudié. Ceci traduit comme il a déjà été montré, que T_g n'est pas une fonction linéaire de \bar{M}_n^{-1} et nous tiendrons compte de ce fait dans l'interprétation des résultats.

Ceci indique donc qu'il est très difficile de comparer des résultats obtenus de façons différentes et justifie donc dans le domaine de masse qui nous intéressait, les mesures effectuées sur les polystyrènes linéaires.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

Il nous a paru intéressant d'interpréter les résultats que nous avons obtenus à l'aide des théories existantes. Nous avons choisi d'utiliser la théorie proposée récemment par CHOMPFF (8). Celle-ci est essentiellement basée sur le concept du volume libre mais ne fait cependant pas intervenir la fonctionnalité du réseau. Toutefois elle nous permettra de proposer un modèle empirique rendant compte des résultats expérimentaux.

1 - Exploitation du concept de volume libre dans le cadre de la théorie de CHOMPFF.

La théorie du volume libre introduite par DOOLITTLE (29) et développée quantitativement par COHEN et TURNBULL (30) ainsi que BUECHE (2) sera à la base du raisonnement qui suit :

Rappelons que le coefficient d'expansion volumique présente une brusque variation lors du passage de la température de transition vitreuse (figure 6) Dans le domaine $T_g \pm 100^\circ$ on peut représenter la variation de volume spécifique en fonction de la température par les deux relations :

$$V = V_g \left| 1 + \alpha_\rho (T - T_g) \right| \quad \text{pour } T > T_g$$

et

$$V = V_g \left| 1 + \alpha_g (T_g - T) \right| \quad \text{pour } T < T_g$$

où

V_g est le volume du polymère à la température T_g

α_g est le coefficient d'expansion volumique pour $T < T_g$

α_ρ est le coefficient d'expansion volumique pour $T > T_g$

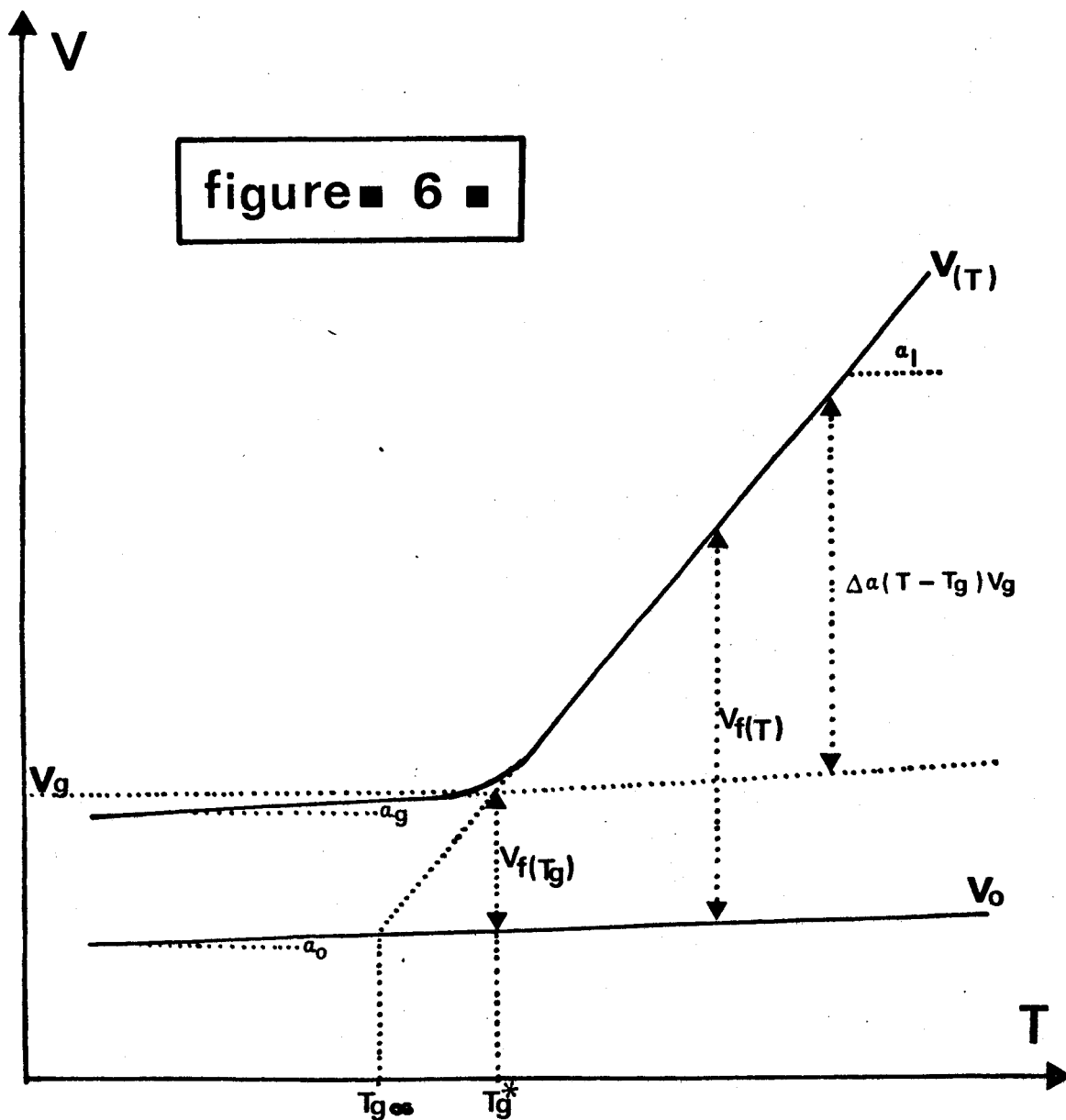
Nous appellerons :

f la fraction en volume libre

ψ_i la fraction de volume effectif du composé i

f_g la fraction en volume libre à la température $T = T_g$

figure ■ 6 ■



Variation du volume spécifique en fonction de la température, lors de la transition vitreuse ; définition des paramètres.

α_f le coefficient d'expansion du volume libre

α_o le coefficient d'expansion du volume vrai

D'une façon générale nous aurons :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

Sur la figure 6 nous voyons apparaître T_g^* et $T_{g\infty}$. En fait :

- T_g^* est la température de transition vitreuse de l'échantillon déterminée expérimentalement, dans les conditions de la mesure.
- $T_{g\infty}$ sera la température de transition vitreuse considérée comme déterminée à l'équilibre où l'on peut admettre le volume libre nul.

a - Application de l'additivité des volumes libres

La théorie de CHOMPFF, que nous nous proposons d'exploiter considère un réseau homogène comme formé de trois phases. Nous serons donc amenés à distinguer :

- des extrémités de chaînes libres - indice 1 -
- des segments intermédiaires - indice 2 -
- des extrémités de chaînes réticulées - indice 3 -

Nous pouvons écrire en application du principe d'additivité des volumes libres :

$$f = f_1 \varphi_1 + f_2 \varphi_2 + f_3 \varphi_3$$

où :

f_1 est la fraction en volume libre de la phase 1

φ_1 est la fraction en volume effectif de la phase 1.

$$\text{On a alors : } \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1$$

d'autre part : $f_i = f_{g_i} + \alpha_{fi} (T - T_{g_i}^*)$

où $T_{g_i}^*$ est la température de transition vitreuse de la phase "i" prise isolément.

Dans le cas d'un réseau modérément réticulé, nous pourrions considérer ψ_3 faible et Tg^* réseau $\ll Tg_{\infty 3}$, par conséquent si l'on se situe à une température inférieure à $Tg_{\infty 3}$ nous avons par définition $f_3 = 0$. Toutefois nous ne devons pas omettre qu'à la température $Tg_3^* > Tg_{\infty 3}$ l'on a dans ce cas fg_3 qui n'est plus négligeable.

$$\text{Soit } f = f_1 \psi_1 + f_2 \psi_2$$

or

$$f = \sum_i f_i + \sum_i \alpha_{f_i} (T - Tg_i^*) \quad (1)$$

$$\sum_i \alpha_{f_i} (T - Tg_i^*) = \alpha_{f_1} \psi_1 (T - Tg_1^*) + \alpha_{f_2} \psi_2 (T - Tg_2^*) + \alpha_{f_3} \psi_3 (T - Tg_3^*) \quad (2)$$

avec

$$\alpha_f = \alpha_{f_1} \psi_1 + \alpha_{f_2} \psi_2$$

et

$$f_3 = fg_3 + \alpha_{f_3} (T - Tg_3^*) \Rightarrow \alpha_{f_3} (T - Tg_3^*) = f_3 - fg_3$$

Nous reportons ce résultat dans l'équation (2) et obtenons :

$$\alpha_f (T - Tg^*) = \alpha_{f_1} \psi_1 (T - Tg_1^*) + \alpha_{f_2} \psi_2 (T - Tg_2^*) + \psi_3 (f_3 - fg_3)$$

or nous avons vu qu'à $Tg^* \ll Tg_{\infty 3}$ on peut considérer $f_3 = 0$

$$\alpha_f (T - Tg^*) = \alpha_{f_1} \psi_1 (T - Tg_1^*) + \alpha_{f_2} \psi_2 (T - Tg_2^*) - fg_3 \psi_3$$

Pour la température $T = Tg$ nous obtenons la relation :

$$Tg = \frac{\alpha_{f_1} \psi_1 Tg_1^* + \alpha_{f_2} \psi_2 Tg_2^* + fg_3 \psi_3}{\alpha_{f_1} \psi_1 + \alpha_{f_2} \psi_2} \quad (3)$$

Remarquons que cette expression est indépendante de α_{f_3} et de Tg_3^* . Nous obtenons cependant une relation non linéaire en fonction du nombre d'extrémités de chaînes libres ou réticulées, comme nous l'avons signalé précédemment.

Notre propos se limite en fait à l'étude des variations de la température de transition vitreuse en fonction du nombre d'extrémités libres ou réticulées. Pour cela nous exprimons :

$$\left(\frac{d Tg}{d \Psi_1}\right)_{\Psi_3} = - \frac{\alpha_{f_1} \alpha_{f_2}}{(\alpha_{f_1} \Psi_1 + \alpha_{f_2} \Psi_2)^2} | Tg_2^* - Tg_1^* - \Psi_3 (Tg_{\infty_2} - Tg_{\infty_1}) | \quad (4)$$

et

$$\left(\frac{d Tg}{d \Psi_3}\right)_{\Psi_1} = \frac{\alpha_{f_1} \alpha_{f_2}}{(\alpha_{f_1} \Psi_1 + \alpha_{f_2} \Psi_2)^2} \left| \frac{f_g}{\alpha_{f_1}} - \Psi_1 (Tg_{\infty_2} - Tg_{\infty_1}) \right| \quad (5)$$

Nous disposons donc de deux expressions non linéaires en fonction de Ψ_1 ou de Ψ_3 que nous avons représentées schématiquement sur la figure 7. Nous observons effectivement sur cette figure que pour des polymères linéaires Tg est une fonction décroissante de Ψ_1 donc décroissante de Mn^{-1} car $\Psi_1 \sim Mn^{-1}$. Par contre pour les réticulats Tg est une fonction croissante de Ψ_3 donc de Mn^{-1} car Ψ_3 est inversement proportionnel à la masse moléculaire entre points de réticulations.

Dans le cas des échantillons que nous avons étudiés, nous pouvons supposer en première approximation que pour les polymères linéaires $\Psi_3 = 0$ et pour les réticulats $\Psi_1 = 0$.

Nous pouvons alors à partir des équations (4) et (5) calculer les pentes des tangentes à l'origine :

$$\text{Soit } \left(\frac{d Tg}{d \Psi_1}\right)_{\Psi_3} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d Tg}{d \Psi_3}\right)_{\Psi_1} = 0$$

$$\Psi_1 \rightarrow 0 \quad \Psi_3 \rightarrow 0$$

Nous pouvons maintenant appliquer ce calcul au cas des polymères linéaires et des réticulats.

b - Application aux polymères linéaires

$$\text{Soit } \Psi_3 = 0 \quad \text{donc } \Psi_2 + \Psi_1 = 1$$

l'équation (4) nous donne :

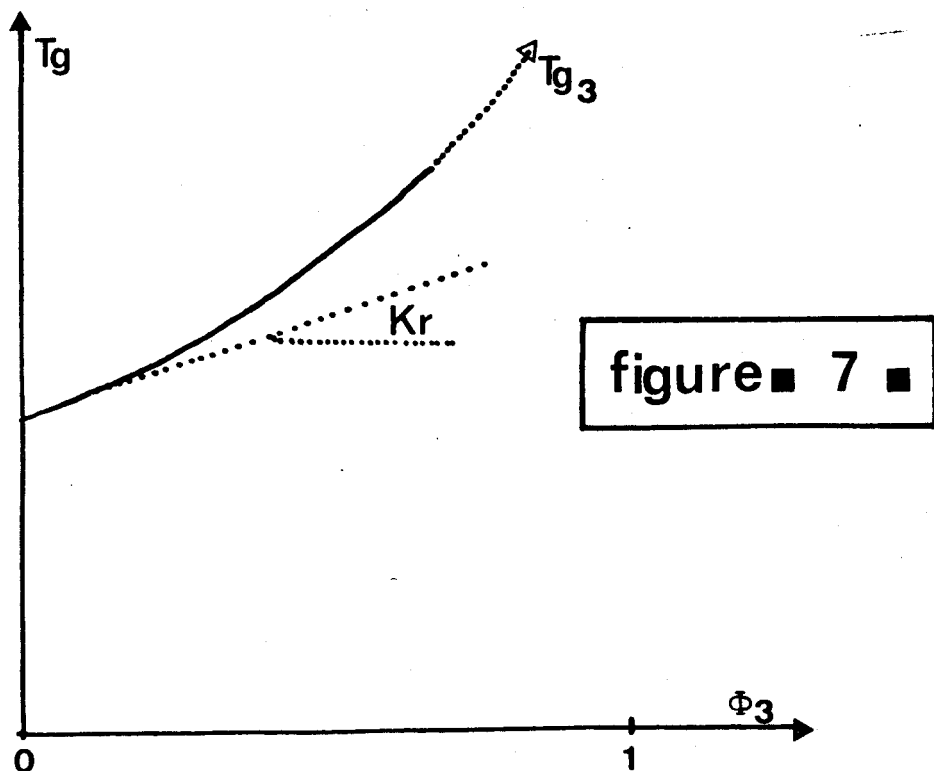
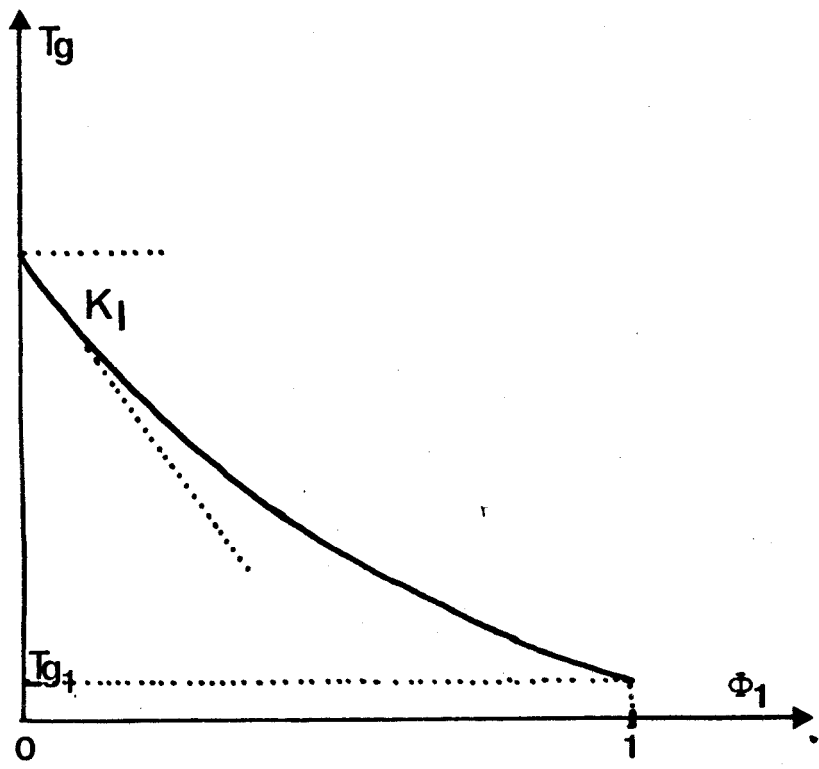


figure ■ 7 ■

a Evolution de T_g en fonction de la fraction effective en volume des extrémités de chaînes réticulés



b Evolution de T_g en fonction de la fraction effective en volume des extrémités de chaînes libres

$$\left(\frac{d Tg}{d \varphi_1} \right)_{\varphi_3 = 0} = - \frac{\alpha_{f_1} \alpha_{f_2}}{(\alpha_{f_1} \varphi_1 + \alpha_{f_2} \varphi_2)^2} (Tg_2^* - Tg_1^*)$$

Nous pouvons relier φ_1 à la masse moléculaire du polymère par la relation :

$$\varphi_1 = 2 \rho Na \xi_1 / \overline{Mn}$$

- où
- ρ est la densité de l'échantillon
 - Na le nombre d'Avogadro
 - ξ_1 le volume effectif d'une extrémité de chaîne libre
 - \overline{Mn} la masse moléculaire moyenne en nombre.

On peut alors calculer :

$$\frac{d Tg}{d \overline{Mn}^{-1}} = \frac{d Tg}{d \varphi_1} \cdot \frac{d \varphi_1}{d \overline{Mn}^{-1}}$$

Soit

$$\left(\frac{d Tg}{d \overline{Mn}^{-1}} \right)_{\varphi_3 = 0} = - \frac{\alpha_{f_1} \alpha_{f_2}}{(\alpha_{f_1} \varphi_1 + \alpha_{f_2} \varphi_2)^2} (Tg_2^* - Tg_1^*) 2 \rho Na \xi_1$$

Pour obtenir la pente de la tangente à cette courbe quand $\overline{Mn} \rightarrow \infty$, on extrapole alors à $\varphi_1 \rightarrow 0$, soit :

$$\left(\frac{d Tg}{d \overline{Mn}^{-1}} \right)_{\substack{\varphi_3 = 0 \\ \varphi_1 \rightarrow 0}} = - \frac{\alpha_{f_1}}{\alpha_{f_2}} (Tg_2^* - Tg_1^*) 2 \rho Na \xi_1 \quad (6)$$

Cette pente est donc égale à K_L déterminé expérimentalement.

Nous remarquons que :

- Tg_2^* est la température de transition vitreuse d'un polymère de masse infinie que nous obtenons par extrapolation des valeurs expérimentales

$$\text{soit } Tg_2^* \equiv Tg_\infty^*$$

- De même Tg_1^* est la température de transition vitreuse des extrémités libres considérées isolément. Nous l'obtenons par extrapolation des valeurs publiées par UEBERREITER et KANIG (4) et reprises par PIERSON (27) qui extrapole la température de transition vitreuse du monomère (figure 8).

c - Application aux réseaux tridimensionnels

Si l'on suppose le réseau parfait, $\psi_1 = 0$ et $\psi_2 + \psi_3 = 1$

A partir de l'équation (5) nous obtenons :

$$\left(\frac{d Tg}{d \psi_3} \right)_{\psi_1 = 0} = \frac{f_g}{\alpha_{f_1} \psi_2^2}$$

Nous pouvons relier ψ_3 à la masse moléculaire des chaînes entre points de réticulation. Nous posons :

$$\psi_3 = 2 \rho N_a \xi_3 / \bar{M}_n$$

De la même façon que pour les polymères linéaires, ξ_3 représente le volume effectif d'une extrémité de chaîne réticulée. On peut alors calculer :

$$\left(\frac{d Tg}{d \bar{M}_n^{-1}} \right) = \frac{d Tg}{d \psi_3} \frac{d \psi_3}{d \bar{M}_n^{-1}}$$

d'où

$$\left(\frac{d Tg}{d \bar{M}_n^{-1}} \right)_{\substack{\psi_1 = 0 \\ \psi_3 \rightarrow 0}} = \frac{f_g}{\alpha_{f_2}} 2 \rho N_a \xi_3 \quad (7)$$

Cette pente est égale à K_R que nous avons obtenu expérimentalement.

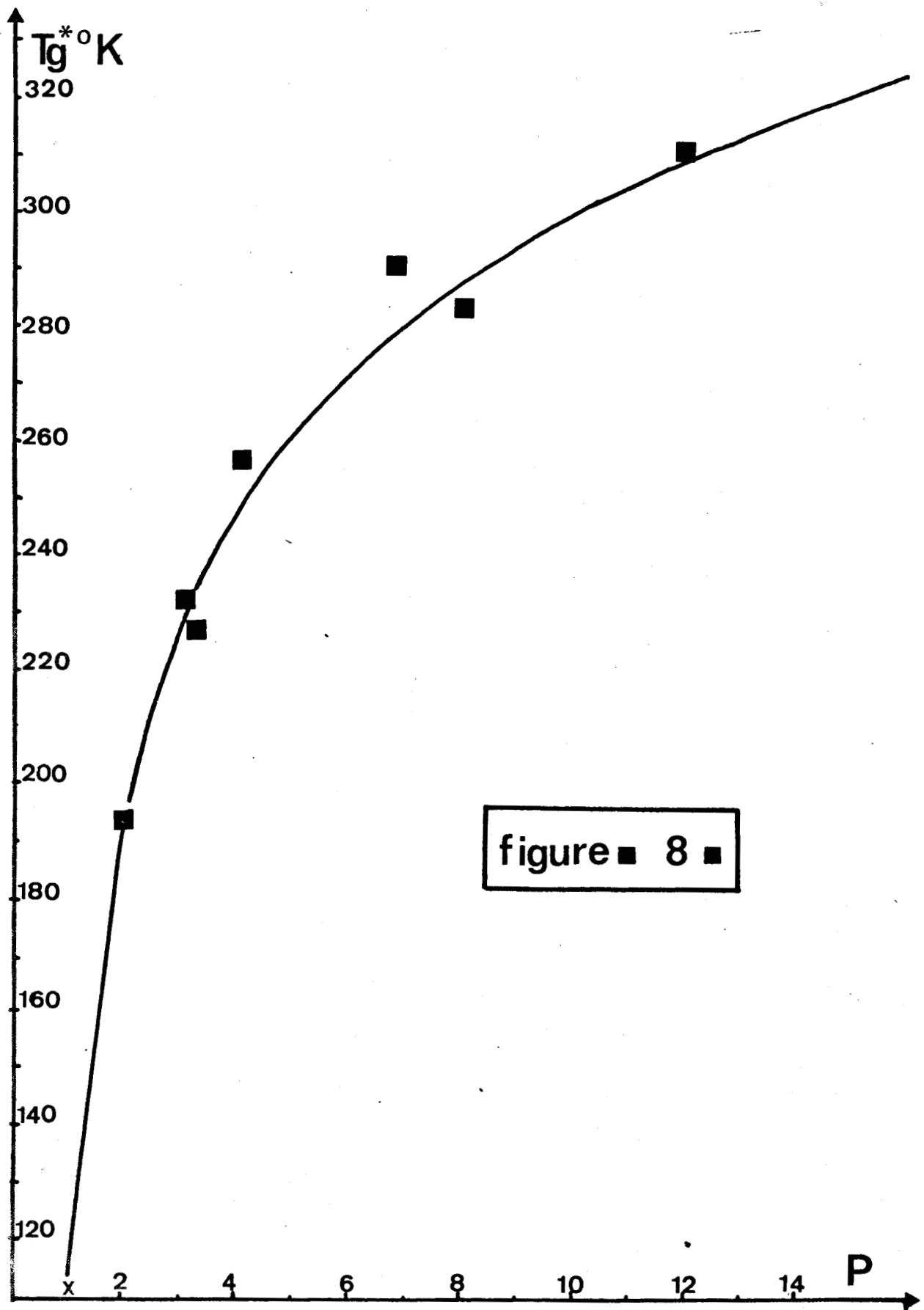


figure ■ 8 ■

Variation de T_g en fonction du degré de polymérisation « P », par Ueberreiter et Kanig .

(x : extrapolation au monomère par Pierson)



2 - Application de la théorie de CHAMPFFF à nos résultats

a - Cas du polymère linéaire

Nos expériences ayant porté sur des échantillons de masse moléculaire moyenne en nombre relativement élevé, nous allons assimiler la courbe $Tg^* = f(\overline{Mn}^{-1})$ à sa tangente à masse infinie. Nous avons donc obtenu une expression de la forme :

$$Tg_L^* \text{ } ^\circ\text{C} = 97,5 - 1,5 \cdot 10^5 \overline{Mn}^{-1} \quad \text{puisque } K_L = - 1,5 \cdot 10^5$$

si nous reportons cette valeur dans l'équation (6) :

$$\text{soit } - 1,5 \cdot 10^5 = - \frac{\alpha_{f1}}{\alpha_{f2}} (Tg_2^* - Tg_1^*) \quad 2 \rho Na \xi_1$$

$$\text{Nous avons déterminé } Tg_2^* = Tg_\infty^* = 97,5^\circ\text{C}$$

Nous déterminons Tg_1^* à partir des résultats de UEBERREITER et KANIG (4) (Figure 8) qui donnent les valeurs de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation. Nous avons donc relié le paramètre ξ_1 que nous avons introduit, à un nombre de motifs monomères constituant l'extrémité libre de chaîne, par la relation :

$$N = \frac{\rho Na \xi_1}{M_0}$$

M_0 étant la masse moléculaire du monomère.

Les résultats de UEBERREITER et KANIG nous permettent d'obtenir pour différentes valeurs de N, la valeur de Tg_1^* correspondante. Les résultats sont portés sur le tableau IV pour des valeurs de 1 à 7. Nous avons également fait figurer sur ce tableau les valeurs de α_{f1} et α_{f2} obtenues à partir des relations suivantes :

$$\alpha_{f1} = \alpha_\rho - \alpha_o \quad \text{avec :}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_o &= 1,5 \cdot 10^{-4} \\ \alpha_\rho &= (5,5 + \frac{643}{\overline{Mn}}) 10^{-4} \end{aligned} \right\} \text{FOX et LOSHAEK (10)}$$

et $\alpha_{f_2} = \alpha_\rho - \alpha_o$ pour $\overline{Mn} \rightarrow \infty$

$$\text{Soit } \alpha_{f_2} = (5,5 - 1,5)10^{-4} = 4 \cdot 10^{-4}$$

Ces différents paramètres nous permettent de calculer à partir de la relation (6), les valeurs théoriques de K_L pour différentes valeurs de N , que nous avons également fait figurer sur le tableau IV. Nous constatons que pour $N \approx 5$ nous avons un bon accord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de K_L .

Il résulte de cette interprétation, que dans notre modèle, nous pouvons considérer que l'excès de volume libre dû aux extrémités libres, se répartit de façon homogène sur environ cinq motifs monomères

b - Cas des polymères réticulés

Nous utilisons la relation (7) soit $K_R = \frac{f_g}{\alpha_{f_2}} 2 \rho Na \xi_3$

Nous avons supposé que $f_g = 0,025$ ce qui est la valeur couramment admise par un certain nombre d'auteurs (31). Cependant il faut garder présent à l'esprit que cette valeur ne constitue qu'une approximation dont la validité a été très souvent contestée (32) (33).

Suivant le même raisonnement que dans le cas du polymère linéaire, nous avons relié le paramètre ξ_3 à un nombre de motifs monomères N' constitutif de la phase 3 c'est-à-dire des extrémités réticulées.

$$N' = \rho Na \xi_3 / M_o$$

N' représente dans notre modèle la longueur de la chaîne affectée par la réticulation. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous considérons que l'extrémité réticulée de la chaîne est donc constituée de N' segments dont le volume libre est nul du fait de la réticulation.

A partir de l'équation (7) nous avons donc déterminé un K_R calculé pour chaque valeur de N' considérée (tableau V).

N	1	2	3	4	5	6	7
$\rho_{Na} \xi_1$	105	209	313	417	521	625	789
$Tg_1^* \text{ } ^\circ K$	112,5	195	227	247	261	272	280
$\alpha_{\rho} \cdot 10^4$	11,62	8,58	7,55	7,04	6,73	6,53	6,38
$\alpha_{f_1} \cdot 10^4$	10,12	7,08	6,05	5,54	5,23	5,03	4,88
α_{f_2}	$4 \cdot 10^{-4}$						
$-K \cdot 10^5$	1,37	1,29	1,35	1,42	1,485	1,54	1,60

TABLEAU IV. Détermination de K_L en fonction de la taille de l'extrémité de chaîne considérée libre.

N'	1	2	3	4	5	6	7
$\rho_{Na} \xi_3$	105	209	313	417	521	625	729
f_g	0,025						
α_{f_2}	$4 \cdot 10^{-4}$						
K_R	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65	0,78	0,91

Tableau V : Détermination de K_R en fonction de la taille de l'extrémité de chaîne considérée comme influencée par la réticulation.



Nous avons porté sur le tableau suivant les valeurs de N' pour lesquelles nous avons obtenu un accord entre K_R réticulé et mesuré expérimentalement, ceci pour nos différents échantillons.

Réticulats	J	K_R exp	N' cal.
	3	0,13	1
à 3 D.V.B.	6 - 7	0,55	4
à 10 D.V.B.	10 - 12	0,78	6

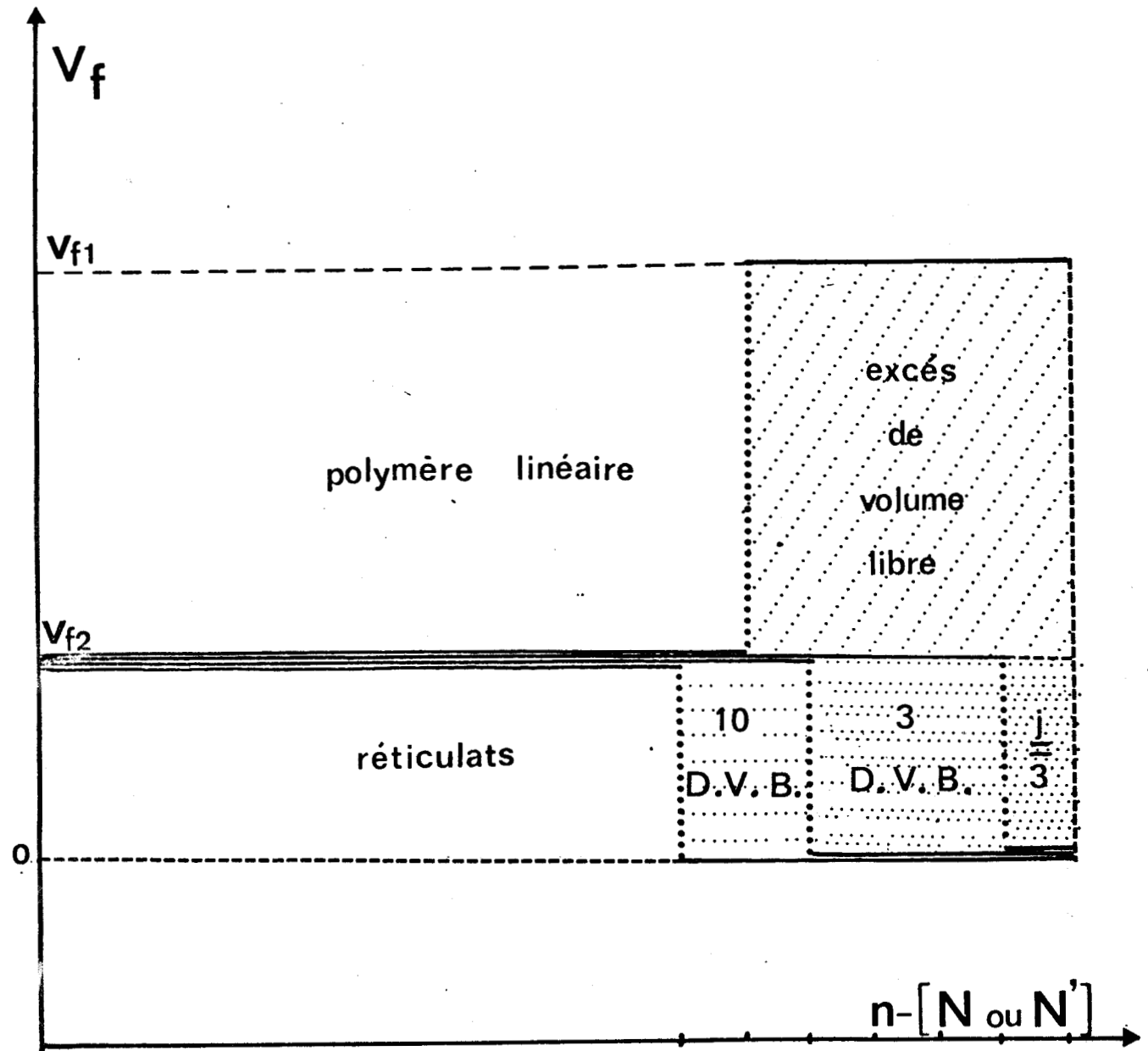
Il apparaît que plus la fonctionnalité augmente, plus le nombre N' de segments dont le volume libre est supposé nul augmente. Ceci peut être interprété comme un effet d'encombrement de la chaîne au voisinage des points de réticulation. Il est alors normal d'admettre que plus la fonctionnalité augmente, plus l'encombrement stérique devient important, donc plus notre paramètre N' augmente

3 - Conclusions et remarques

Si nous considérons l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent, nous avons été amené à proposer un modèle qui rende compte des différentes valeurs de N et de N' et que nous avons schématisé sur la figure 9.

Dans le cas du polymère linéaire et du polymère réticulé, la chaîne proprement dite, soit la phase 2, est supposée avoir un certain volume libre V_{f2} . Dans le cas du polymère linéaire le volume libre dû aux extrémités de chaînes est concentré sur cinq motifs monomères et a une valeur V_{f1} . Dans le cas des polymères réticulés, le modèle prévoit un volume libre nul, s'étendant sur un nombre de chaînons variable avec la fonctionnalité du réseau.

figure ■ 9 ■



Représentation schématique de l'influence de la réticulation et de la fonctionnalité sur le volume libre des extrémités de chaînes.

Cette représentation sans aucun doute simpliste a le mérite de rendre compte de l'effet d'une réticulation plus ou moins poussée dans le contexte du volume libre, notion elle aussi purement empirique. Cependant ce modèle s'insère parfaitement dans le cadre de la théorie de CHOMPFER puisque ce dernier considère un système à 3 phases, étudiées séparément en les considérant comme des entités indépendantes.

Nous avons déjà émis l'hypothèse selon laquelle ce blocage des premiers motifs monomères au niveau des points de réticulations serait en fait la manifestation de l'encombrement existant autour des nodules de D.V.B., et dû au nombre de chaînes qui en sont issues. Cette notion d'encombrement n'est pas sans fondements puisque l'on a déjà pu montrer dans le cas des polymères linéaires, que la température de transition vitreuse dépend fortement de la valeur du facteur stérique qui reflète la flexibilité de la chaîne (34). Il s'agit ici de ce que nous pourrions définir comme un facteur stérique secondaire, variable le long de la chaîne selon la distance au point de réticulation, ou à l'extrémité libre.

V - ETUDE DE POLYSTYRENES EN ETOILE ET INTERPRETATION

Il est intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus sur les polymères linéaires et réticulés, à ceux obtenus sur des polymères en étoile dont la structure est constituée de chaînes linéaires fixées à l'une de leurs extrémités.

En effet, nous avons pour ces polymères en étoile addition des influences des extrémités libres de chaînes et des extrémités réticulées. De plus le paramètre fonctionnalité se retrouve pour les polymères en étoiles et dans ce cas peut être déterminé expérimentalement par une simple mesure de masse moléculaire ce qui n'est pas le cas pour les réticulats. Une extension simple du modèle que nous avons utilisé doit permettre d'interpréter les résultats obtenus expérimentalement, et justifier à posteriori notre modèle.

Les échantillons que nous avons utilisés ont été préparés (*) soit par copolymérisation anionique du styrène et du divinyl-benzène en utilisant un initiateur monofonctionnel, soit par désactivation de chaînes monofonctionnelles sur des groupements tri ou tétrafonctionnels. Nous avons reporté sur le tableau VI l'ensemble des paramètres moléculaires de ces échantillons.

*) Nous remercions Monsieur STRAZIELLE du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg qui a bien voulu nous fournir ce type d'échantillons.

N° Echantillons	J	\bar{M}_n	\bar{M}_w	$\bar{M}_w B$	\bar{P}
1	3	33 500	35 400	11 500	
2	3	77 000	78 000	23 500	
3	3	146 000	152 000	52 500	
4	3		267 000	84 000	
5	3		961 000	335 000	
6	4		69 500	17 500	
7	4		252 000	65 000	
8	4		580 000	141 000	
9	4		870 000	810 000	
10	4		2 200 000	514 000	
11	6 - 7		270 000	38 700	7
12	6 - 7		403 000	57 500	7
13	6 - 7		770 000	110 000	7
14	7 - 8		5 000 000	570 000	≈ 8
16	10 - 11		651 000	62 000	10,5
17	11 - 12		828 000	71 000	11,6
18	12 - 13		2 300 000	190 000	12,1

TABLEAU VI. Caractéristiques des échantillons de polystyrène en étoile.

$\bar{M}_w B$ masse moléculaire moyenne en poids des branches

\bar{P} taux de branchement moyen

On fait l'approximation $\bar{M}_w B^{-1} \approx \bar{M}_n B^{-1}$



1 - Résultats expérimentaux

Les mesures des températures de transition vitreuse de ces échantillons ont été effectuées en utilisant la même technique que pour les polymères linéaires et les réticulats.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau VII.

Nous avons à nouveau porté sur la figure 10 les valeurs de Tg^* en fonction de l'inverse de la masse moléculaire d'une branche des polymères en étoile considérés. Il a été possible cette fois encore de définir à partir des points expérimentaux des droites dont l'extrapolation à masse moléculaire infinie concorde avec la valeur de Tg^* obtenue à partir des polymères linéaires et des réticulats.

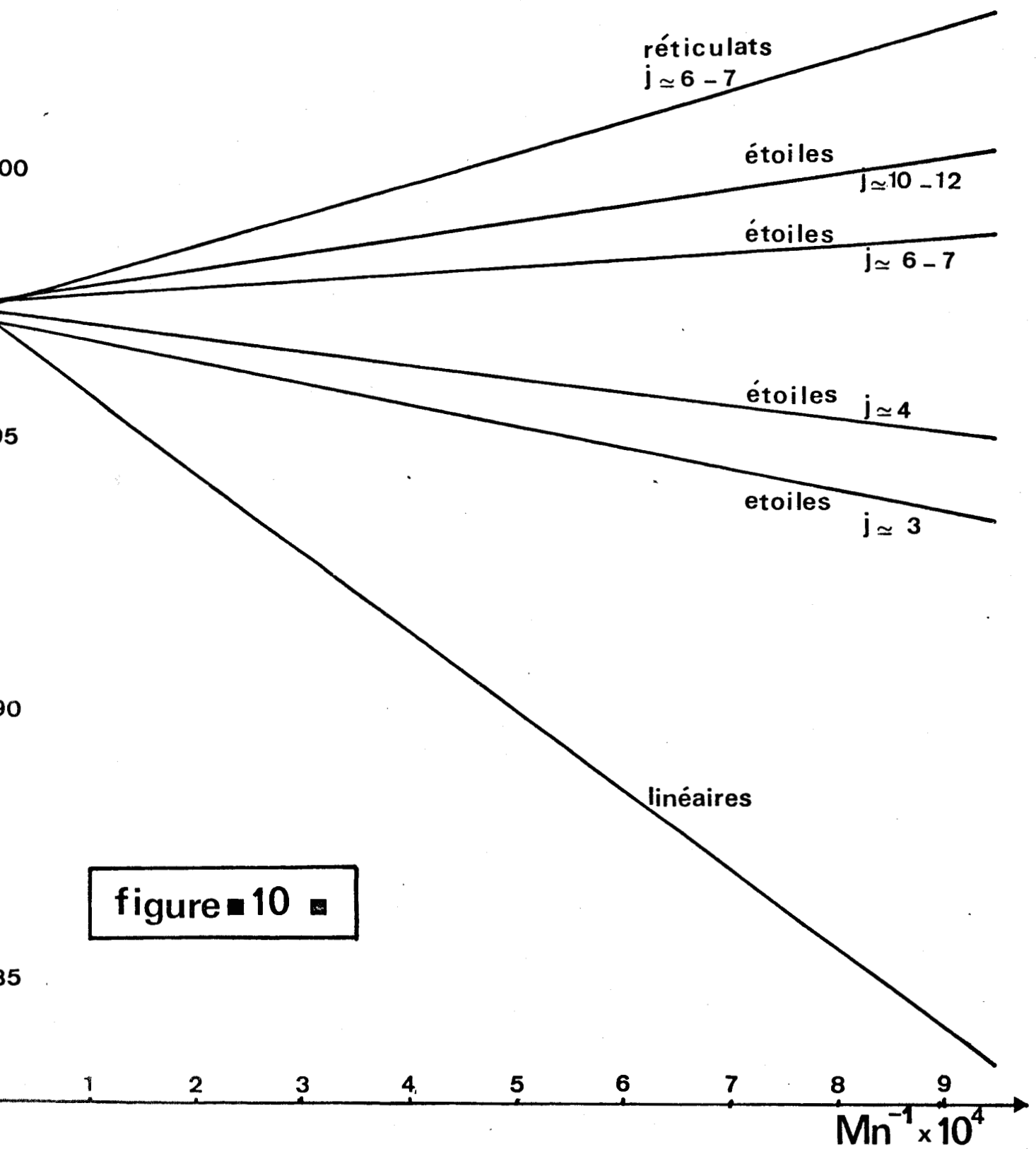
Nous obtenons donc de nouvelles expressions de la forme :

$$Tg_e^* \text{ } ^\circ\text{C} = 97,5 + \frac{K_e}{\overline{Mn}_b}$$

avec pour K_e les valeurs suivantes :

J	$K_e \cdot 10^{-5}$
3	- 0,41
4	- 0,27
6 - 7	+ 0,10
10 - 12	+ 0,26

$T_g^* \text{ } ^\circ\text{C}$



Evolution de T_g^* en fonction de la masse pour des étoiles de

fonctionnalités différentes



Vitesse de chauffe °C/mm : Tg = °C

N°	J	80	40	20	10	5	2,5	1,25	Tg* °C
1	3	103,3	100,3	99,3	98,6	97,5	95,4	94,3	93,5
2	3	106,3	103,7	101,9	101	99,9	98,8	96,9	95,5
3	3	106,8	104,2	102,4	101,3	100,8	99,8	98,6	96,3
4	3	107,8	105,8	104,1	102,6	101,4	100,3	98,8	96,7
5	3	107,3	106,7	104,6	102,9	101,8	100,6	99	97,1
6	4	104	102,7	101,4	100,3	99,3	97,9	97	96,2
7	4	106,9	104,9	102,8	101,9	100,3	95,8	97,6	96,9
8	4	106,8	104,8	102,6	101,7	100	98,7	97,7	97,1
9	4	108,3	105,7	103,4	102,6	101,6	99,5	98,7	97,5
10	4	108	106,7	103,6	102,3	101,1	99,3	98,7	97,6
11	6 - 7	107,5	105,2	103,1	101,8	101,1	99,3	99	98,2
12	6 - 7	105,3	103,7	102	101	100,8	98,7	98,5	97,7
13	6 - 7	106,3	104,7	103,1	102	100,3	100,5	98,7	97,9
14	7 - 8	108,8	106,2	103,8	102,8	107,5	100,5	99,5	98,7
16	10-11	108,8	105,7	103,8	102	101,3	99,3	99,2	98,2
17	11-12	109	106,5	104,1	102,8	101,7	100	99	98,1
18	12-13	106,8	102,9	101,6	101	100,4	99	98,5	97,8

TABLEAU VII : Mesure de Tg* = f(V °C/mm) et extrapolation à vitesse infiniment lente pour les échantillons de polystyrène en étoile.



Nous venons de mettre en évidence cette fois encore comme dans le cas des réseaux modèles l'influence directe de la fonctionnalité sur la variation de Tg^* en fonction de \bar{Mn}^{-1} . Pour visualiser cet effet, nous avons reporté sur la figure 11 les pentes des différentes droites $Tg^* = f(\bar{Mn}^{-1})$ dans le cas des réseaux et des étoiles. Nous reviendrons sur cette figure dans la discussion des résultats.

2 - Généralisation de la théorie de CHOMPPF et interprétation

Nous pouvons supposer que Tg est une fonction de φ_1 et φ_3 , φ_1 et φ_3 étant indépendants. On peut alors écrire que :

$$d Tg = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \varphi_1} \right)_{\varphi_3} d \varphi_1 + \left(\frac{\partial Tg}{\partial \varphi_3} \right)_{\varphi_1} d \varphi_3$$

Comme nous l'avons montré précédemment Tg est une fonction linéaire de \bar{Mn}^{-1} dans le cas des polymères linéaires et des réticulats nous pouvons écrire la relation :

$$\Delta Tg = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \bar{Mn}^{-1}} \right)_{\varphi_3} \Delta \bar{Mn}^{-1} = 0 \quad \left(\frac{\partial \bar{Mn}^{-1}}{\partial \varphi_1} \right) \Delta \varphi_1 + \left(\frac{\partial Tg}{\partial \bar{Mn}^{-1}} \right)_{\varphi_1} \Delta \bar{Mn}^{-1} = 0 \quad \left(\frac{\partial \bar{Mn}^{-1}}{\partial \varphi_3} \right) \Delta \varphi_3 \quad (3)$$

Dans cette expression ΔTg représente la variation de la température de transition vitreuse par rapport au polymère linéaire de masse moléculaire infinie, pour une variation $\Delta \varphi_1$ de la fraction du volume des bouts de chaînes libres et une variation $\Delta \varphi_3$ de la fraction en volume des extrémités de chaînes réticulées.

C'est donc la variation de la température de transition vitreuse d'un polymère en étoile par rapport à un polymère de masse moléculaire infinie. Dans ce cas particulier on a :

$$\Delta \varphi_1 = \frac{\rho Na \xi_1}{\bar{Mn}}$$

et

$$\Delta \varphi_3 = \frac{\rho Na \xi_3}{\bar{Mn}}$$

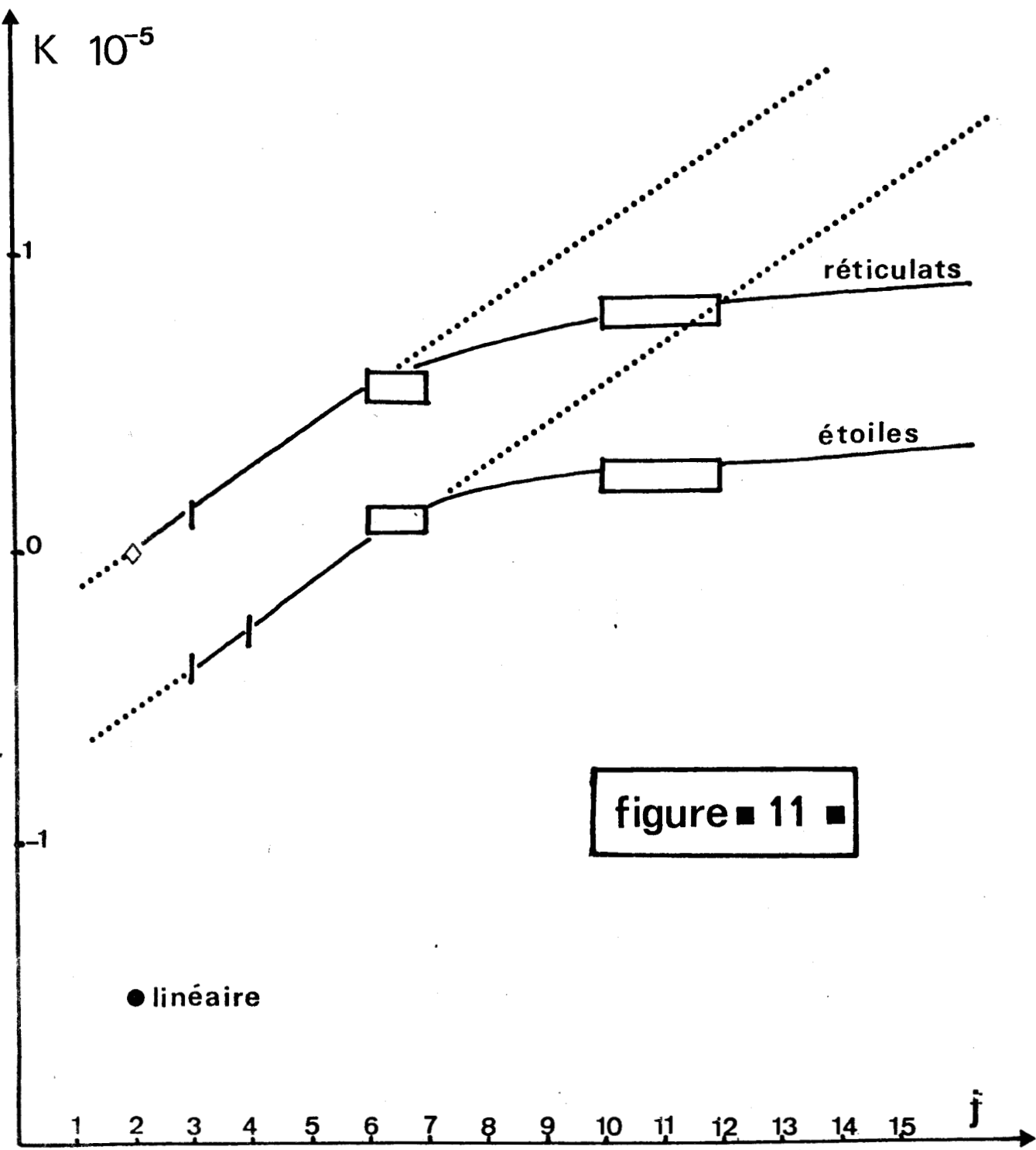


figure ■ 11 ■

comparaison de la variation de $\frac{dT_g}{dMn^{-1}}$ avec la fonctionnalité dans le cas des réticulats et des étoiles

Le facteur "2" n'apparaît plus car dans une étoile une extrémité est libre tandis que l'autre est réticulée.

On a alors :

$$\Delta Tg = \frac{1}{2} (K_L + K_R) \bar{M}_n^{-1}$$

Par conséquent la pente K_e de la droite $Tg_e^* = f(\bar{M}_n^{-1})$ pour les étoiles est égale

$$K_e = \frac{1}{2} (K_L + K_R)$$

Nous avons donc porté sur le même tableau les valeurs de K_e calculées et de K_e expérimentales pour les différents types de polymère en étoile utilisés (Tableau VIII).

J	$K_L \cdot 10^{-5}$	$K_R \cdot 10^{-5}$	$K_e \text{ cal.} \cdot 10^{-5}$	$K_e \text{ exp.} \cdot 10^{-5}$	$\Delta K_e \cdot 10^{-5}$
3	- 1,5	0,13	- 0,68	- 0,41	- 0,27
4		(0,27)	(- 0,61)	- 0,27	- 0,34
6 - 7		0,55	- 0,47	+ 0,10	- 0,57
10 - 12		0,78	- 0,36	+ 0,26	- 0,62

Tableau VIII. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des pentes K_e de $Tg = f(\bar{M}_n^{-1})$ pour les polymères en étoile.

Les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de K_e varient dans le même sens avec la fonctionnalité. Le modèle que nous avons utilisé permet donc de prévoir qualitativement les variations de K_e avec la fonctionnalité dans le cas des polymères en étoile et ceci à partir des valeurs de K_L et de K_R .

Cependant les différences entre K_e calculé et K_e mesuré sont assez importantes et augmentent en particulier avec la fonctionnalité des polymères en étoiles. Ceci appelle un certain nombre de remarques.

- Nous pouvons faire état de l'imprécision sur les valeurs de K_e calculé qui est assez importante du fait de l'addition des erreurs réalisées dans la détermination de K_L et de K_R . Par conséquent on ne pouvait s'attendre à des valeurs très précises pour K_e calculé. On peut rappeler également que les valeurs des pentes K_e et K_R ont été déterminées avec peu de points expérimentaux.

- On peut remarquer comme nous l'avons déjà signalé pour les réseaux que plus la fonctionnalité augmente, plus sa détermination est imprécise et peut d'ailleurs varier avec la masse moléculaire.

Cependant, il apparaît de façon claire que la différence entre K_e calculé et K_e expérimental n'est pas alléatoire mais augmente avec la fonctionnalité. Nous pouvions déjà supposer ce fait puisque la figure 11 nous laissait prévoir une variation de K_e comme K_R alors que le calcul suppose une variation de K_e comme $\frac{K_R}{2}$.

Ceci peut être interprété par le fait que le nodule devenant important quand la fonctionnalité augmente, il peut contribuer à la température de transition vitreuse ce que nous avons déjà mentionné dans le cas des réseaux pour expliquer que lorsque J est grand la valeur de Tg_{∞}^* ne correspond plus parfaitement à celle du polymère linéaire.

Enfin nous devons rappeler que le modèle de CHOMPFF que nous avons utilisé et généralisé au cas des étoiles est en fait un modèle très simpliste qui ne peut prétendre rendre parfaitement compte des résultats expérimentaux. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des polymères en étoile où il y a juxtaposition des trois phases.

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE VISCO-ELASTIQUE
DE POLYSTYRENES RETICULES

ETUDE VISCO-ELASTIQUE DE POLYSTYRENES RETICULES

PLAN

I - INTRODUCTION

II - PRINCIPE ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1 - Principe de l'appareil

2 - Exploitation des données

a - Les polymères amorphes

b - Les polymères cristallins

III - MESURES EXPERIMENTALES

1 - Amplitude de la déformation

2 - Force appliquée à l'échantillon

3 - Détermination du module complexe

4 - Passage au module élastique

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - METHODE EXPERIMENTALE

1 - Préparation des échantillons

2 - Mesures

3 - Résultats

B - EXPLOITATION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Etude du module complexe

2 - Le module de conservation

3 - Le module de perte

I - INTRODUCTION

Après avoir étudié la température de transition vitreuse des réticulats, nous nous sommes intéressé à la variation des propriétés mécaniques qui l'accompagnent. En effet, lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique qui correspond en fait à la zone de transition vitreuse, on assiste à une diminution brutale du module, de l'ordre de 10^5 dynes/cm².

Il était intéressant d'étudier le comportement de nos réticulats modèles et de mettre en évidence de façon précise l'influence de la masse moléculaire sur ces phénomènes. Pour cela nous avons mesuré les propriétés mécaniques dynamiques en fonction de la fréquence et de la température ce qui permet une étude complète des propriétés élastiques et visco-élastiques des échantillons.

Ceci permet en principe de remonter au spectre de relaxation des polymères mais nous verrons que dans notre cas, les résultats expérimentaux n'ont pas permis d'obtenir des données suffisantes.

L'étude des courbes expérimentales a cependant permis de mettre en évidence d'une part l'influence de la masse moléculaire entre points de réticulations et d'autre part l'existence d'une transition secondaire que nous tenterons d'expliquer.

II - PRINCIPE ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1 - Principe de l'appareil

L'appareil que nous avons utilisé est le Rheovibron (modèle D.D.V. II). Son principe repose sur l'application d'un déplacement sinusoïdal à l'une des extrémités de l'échantillon, son amplitude est mesurée à l'aide d'un capteur de déplacement. Il en résulte à l'autre extrémité de l'échantillon une force dont la valeur est donnée par un capteur de force. Le schéma de principe est représenté sur la figure 12.

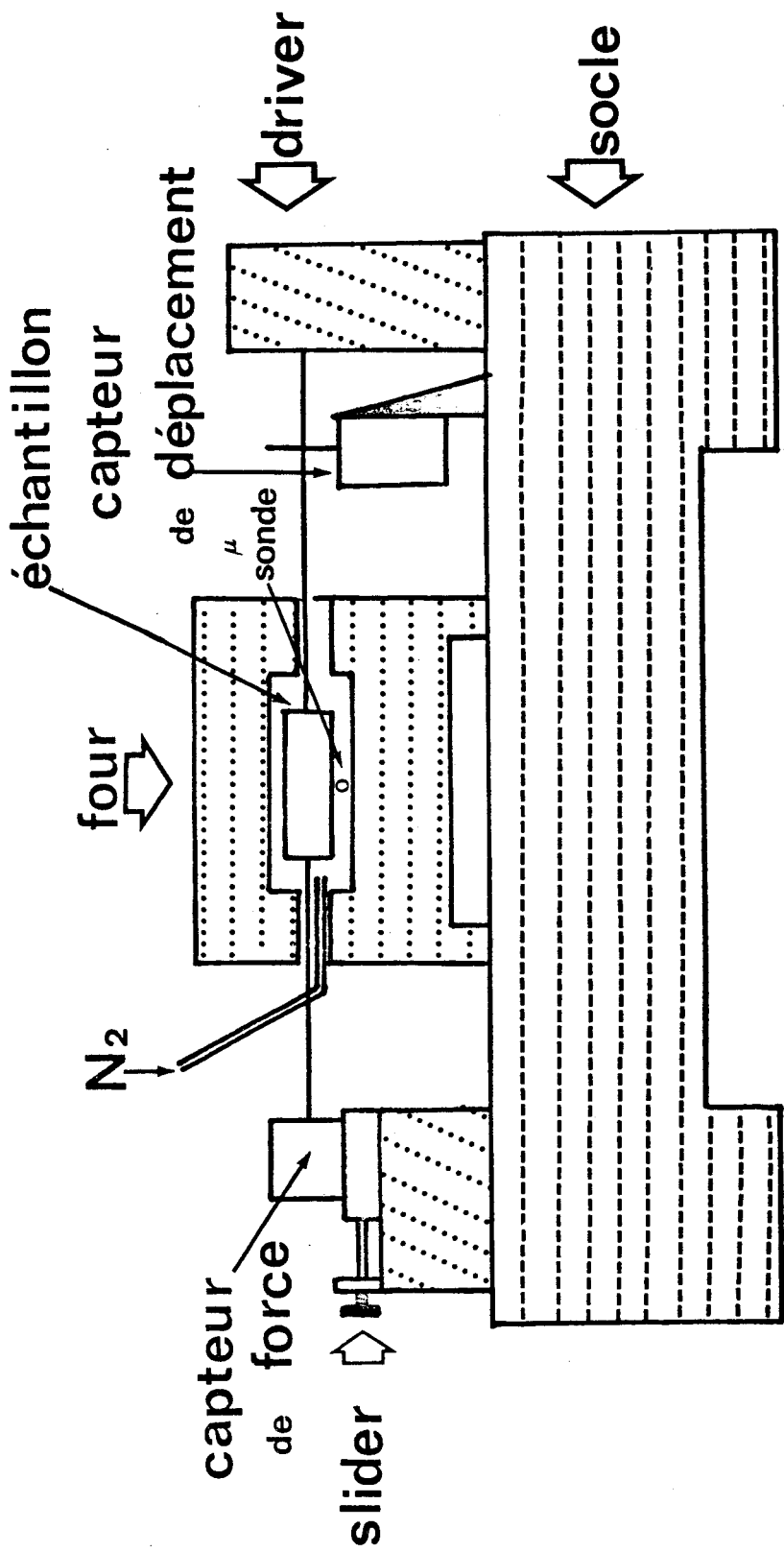


figure ■ 12■

Une électronique complexe que nous n'avons pas présentée, complète le banc de mesure et permet de faire varier la fréquence du déplacement de façon continue de 0,01 c/s. à 1 c/s. et de sélectionner les fréquences suivantes 3,5, 11, 35 et 110 cycles/seconde. Le plateau mobile (Slider) permet d'appliquer une déformation permanente à l'échantillon de façon à travailler uniquement en élongation. Il porte également le capteur de force.

Il est possible, à l'aide d'un four, de faire varier de façon continue la température de l'échantillon, de la température ambiante à environ 200°C. Nous avons ajouté à ce four un dispositif permettant de travailler sous atmosphère inerte.

Du fait de la nature visco-élastique des échantillons, il apparaît une différence de phase δ entre la déformation et la contrainte. L'électronique employée nous permet d'accéder directement à la valeur de cet angle δ . Ce déphasage entre contrainte et déformation résultant d'une absorption d'énergie sous forme calorifique est due à des frictions internes provoquées par la déformation de l'échantillon. Si ce dernier présente un comportement purement élastique nous n'observons pas de différence de phase. La mesure de ce décalage nous permet d'évaluer le taux de frictions internes, c'est-à-dire la composante visqueuse.

Nous appliquons donc à notre échantillon une déformation sinusoïdale qui peut s'écrire en notation complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

La contrainte enregistrée à l'autre extrémité de l'échantillon peut alors se mettre sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

On peut alors définir un module complexe par la relation :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta}$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

On peut décomposer ce module complexe en ses deux composantes :

- la partie réelle de ce module

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$$

Ceci correspond à la partie de la déformation en phase avec la contrainte, c'est-à-dire l'énergie conservée sous forme élastique d'où le nom de module de conservation.

- la partie imaginaire du module complexe :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$$

Ceci correspond à la partie de la déformation en opposition de phase avec la contrainte, soit l'énergie perdue sous forme calorifique d'où le nom de module de perte.

On a évidemment $E^* = E' + i E''$

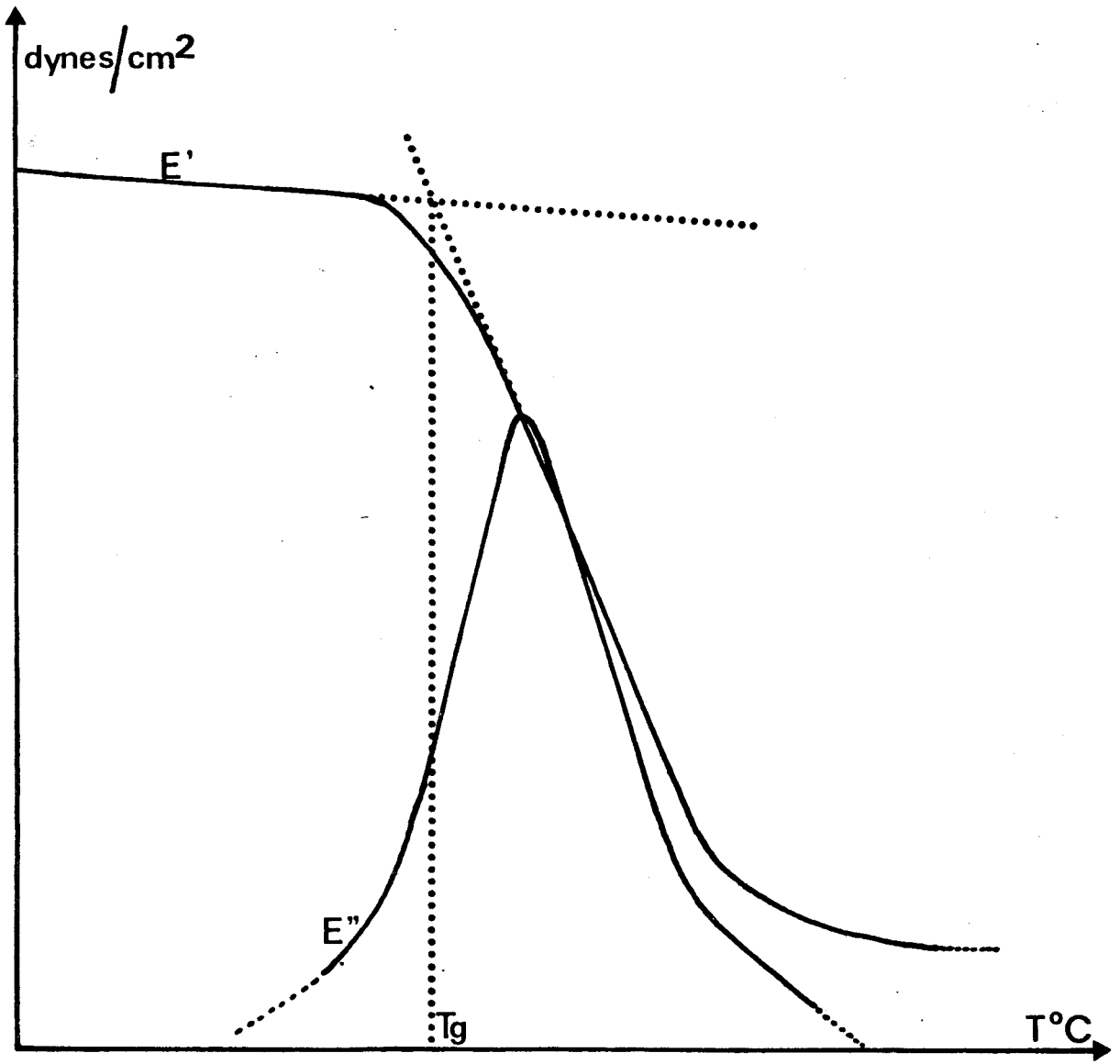
et $\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$

2 - Exploitation des données

L'appareil permet une lecture directe de $\operatorname{tg} \delta$ et la détermination de E^* , la connaissance de ces deux paramètres permet donc de calculer E' et E'' .

Nous avons porté à titre d'exemple sur la figure 13, la variation de E' et E'' en fonction de la température, à une fréquence donnée, au voisinage de la température de transition vitreuse. Une détermination possible de cette transition peut être obtenue à partir de la courbe $E' = f(T)$ à l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec le prolongement du plateau vitreux. Notons qu'il est plus courant de repérer la température au point d'inflexion notée T_S ou température de ramollissement. Il faut remarquer que ces deux déterminations sont assez imprécises, ce qui explique que nous avons préféré utiliser l'analyse enthalpique différentielle pour étudier la transition vitreuse.

figure ■ 13 ■



On obtient des courbes similaires pour des fréquences différentes. Ces courbes sont déplacées le long de l'axe des températures selon le principe d'équivalence temps - température et selon la loi semi-empirique de WILLIAN, LANDEL et FERRY (35).

Il est bien connu qu'en reportant les valeurs de E' et E'' pour une température donnée en fonction du temps, ou de l'inverse de la fréquence, on obtient là encore des courbes similaires.

Un grand nombre d'auteurs ont montré qu'à partir de ces courbes expérimentales il est possible de calculer les spectres de temps de relaxation de l'échantillon qui correspondent aux mouvements de la chaîne principale. Il faut cependant noter que ce calcul nécessite la connaissance de la courbe dans un grand domaine de temps ou de température.

D'une façon générale (36) on peut mettre en évidence d'autres transitions correspondant à d'autres mécanismes de relaxation. Nous avons cru bon de porter sur la figure 14 une représentation schématique des variations de E' et E'' en fonction de la température. Ces transitions sont spécifiques de la nature du polymère qu'il soit amorphe ou cristallin.

a - Les polymères amorphes

La transition vitreuse correspond au pic α_a , elle est liée à l'initiation de micro mouvements Browniens dans la chaîne principale. Pour les températures élevées nous obtenons l'écoulement du polymère et par conséquent une chute brutale du module de conservation.

Notons enfin l'existence de dispersions secondaires apparaissant à des températures inférieures à la température de transition vitreuse et communément désignées par les lettres β et γ . L'énergie d'activation de telles dispersions est généralement faible, comparée à celle relative à l'initiation de micro mouvements Browniens car elles ne mettent en jeu que des mouvements très localisés de la chaîne, on leur fait correspondre le plus souvent les mouvements des chaînes latérales ou des torsions locales de la chaîne principale autour de l'axe de la molécule.

b - Les polymères cristallins

On note les dispersions et absorptions qui apparaissent dans le cas des polymères amorphes, bien que cette fois la dispersion du module lors de

la transition vitreuse, est d'intensité beaucoup plus faible. Ceci est lié à l'existence d'une zone amorphe dans le polymère semi-cristallin. On obtient un module à l'état caoutchoutique environ 100 fois plus élevé que dans le cas des polymères amorphes. D'autre part, on note un déplacement des pics d'absorption vers les hautes températures. A température supérieure à la température de transition vitreuse apparaît une autre absorption, α_c , liée à la partie cristalline, elle reflète le degré de cristallinité de l'échantillon. Elle n'est cependant visible que pour un taux de cristallinité de l'ordre de 80 % à 90 %.

III - MESURES EXPERIMENTALES

Nous avons eu pour tâche d'utiliser l'appareil Rhéovibron pour étudier nos réticulats modèles. Pour atteindre ce but, nous nous sommes heurté à différents problèmes dont le plus critique était la très importante chute de module lors du passage de la transition vitreuse. Celle-ci atteint 10^5 à 10^6 dynes/cm². Or il nous fallait prendre en considération les limites d'utilisation de l'appareil (figure 15) qui nous imposaient un certain domaine tenant compte d'une part des dimensions de l'échantillon et d'autre part de la variation de module envisagée.

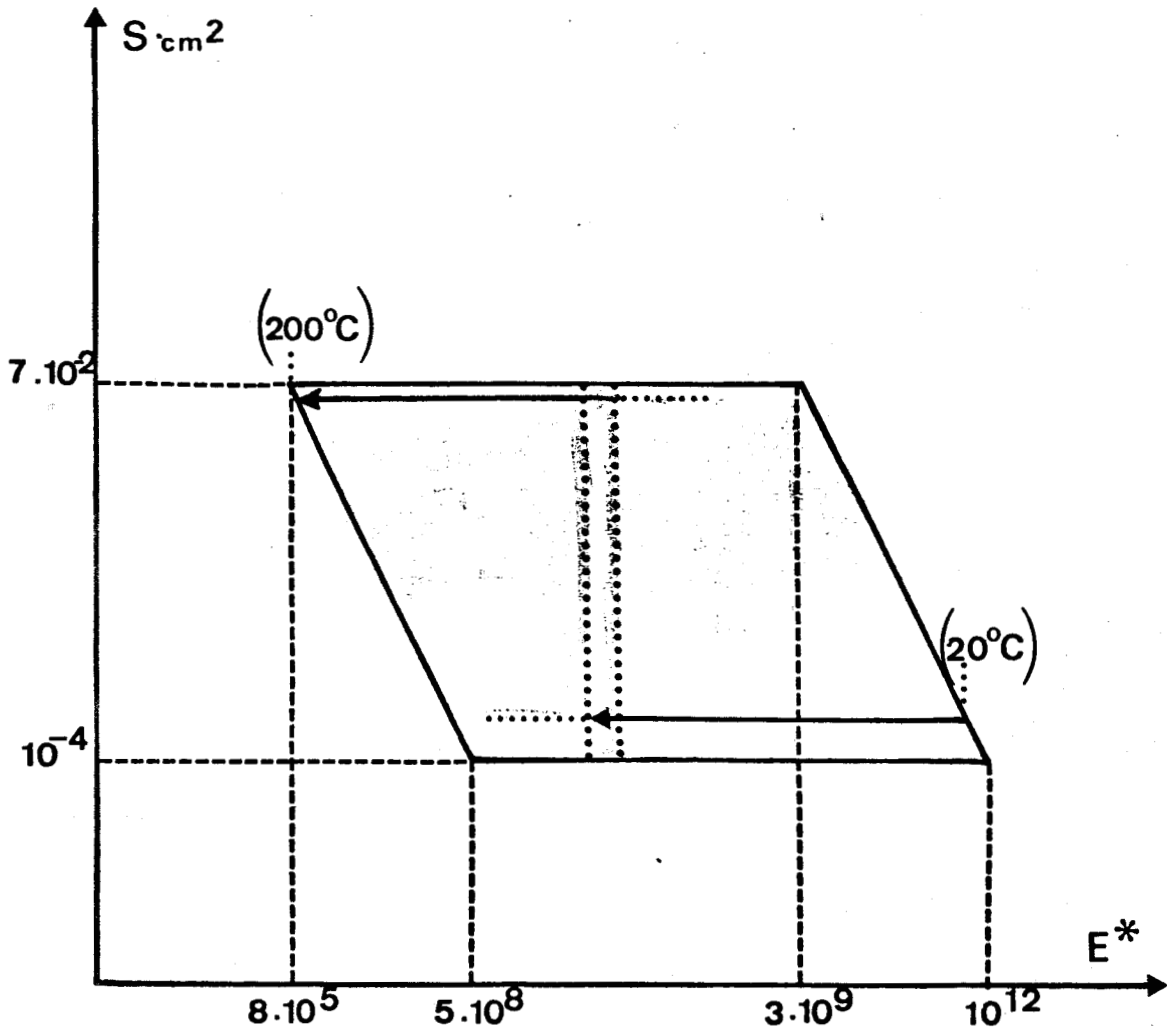
Nous remarquons en étudiant la figure 15 que si nous voulons passer d'un module de 10^{11} dynes/cm² à un module de 10^6 dynes/cm² il nous faut procéder en deux étapes :

- d'une part avec une éprouvette de petite section, l'on pourra effectuer un balayage à température assez basse de l'ordre de 20°C à 120 - 130°C c'est-à-dire pour les modules les plus élevés.

- d'autre part à l'aide d'une éprouvette de section plus grande, nous pouvons étudier des modules plus faibles, mais il nous faudra commencer les mesures à une température de l'ordre de 100°C. De façon à pouvoir utiliser des éprouvettes de taille suffisante nous avons dû modifier le système de fixation des échantillons prévu initialement pour des films minces ou des fibres. Nous avons utilisé de nouvelles pinces permettant donc l'utilisation de paramètres dimensionnels nettement supérieurs, et n'écrasant pas l'échantillon à haute température.

L'appareillage nécessite la détermination et le choix d'un certain nombre de paramètres que nous allons étudier successivement.

figure ■ 15 ■



Domaine d'étude au Rhéovibron

1 - Amplitude de la déformation

Il nous faut avant toute chose définir les coefficients A et N relatifs à la sensibilité choisie respectivement pour le facteur d'amplitude de la déformation et le domaine de $Tg \delta$. Nous avons reporté les valeurs correspondantes dans le tableau suivant :

Facteur d'amplitude ou Sensibilité en $Tg \delta$	0	10	20	30	40	50	60
A ou N	31,6	10	3,16	1	0,316	0,1	0,0316

Nous définissons par ΔL , l'amplitude de la vibration imposée sachant que la constante de calibration de l'appareil est de $5 \cdot 10^{-3}$. On peut alors exprimer :

$$\Delta L = 5 A.N . 10^{-3} \text{ cm} \quad (1)$$

Or nous avons lors de notre étude utilisé un ΔL constant obtenu pour un facteur d'amplitude = 30 et une sensibilité en $Tg \delta = 40$.

$$\text{On a alors } \Delta L = 5 \times 1 \times 0,316 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

2 - Force appliquée à l'échantillon

Soit ΔF la force appliquée pour obtenir une déformation ΔL . La relation conduisant à ΔF est :

$$\Delta F = \frac{N}{D} . 10^7 \text{ dynes} \quad (2)$$

où N est la constante correspondant à la sensibilité et D la valeur affichée pour la force dynamique.

A partir de ces différentes données, nous pouvons dès maintenant calculer le module dynamique d'élasticité.

3 - Détermination du module complexe

Nous pouvons expliciter le module de la façon suivante:

$$E^* = \frac{\text{Force par unité de surface}}{\text{Allongement par unité de longueur}} = \frac{\Delta F/S}{\Delta L/L}$$

où S est la section de l'échantillon.

Nous reprenons les équations (1) et (2) que nous venons de déterminer et nous les reportons dans l'expression de E^* , nous obtenons :

$$E^* = \frac{2}{A.D.} \cdot \frac{L}{S} \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2 \quad (3)$$

Pour effectuer ce type de mesure, nous avons vu que l'on imposait une vibration sinusoïdale à un échantillon de longueur L. Cette longueur est définie entre pinces. Toutefois pour tenir compte de la matière enserrée dans ces pinces, nous faisons intervenir une constante d'erreur K que l'on peut déterminer de la façon suivante :

Nous plaçons un échantillon dans les pinces, en rapprochant celles-ci de façon à annuler la distance entre elles ; soit $L = 0$. En ajustant la force de telle manière que l'on ait la vibration maximum envisagée, nous avons alors $D = K$; nous avons reporté cette valeur dans l'équation (3) et nous obtenons :

$$E^* = \frac{2}{A.D. - K} \cdot \frac{L}{S} \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2 \quad (4)$$

Toutefois nous avons pu constater expérimentalement que cette constante d'erreur K varie peu dans le cas d'échantillons de section pratiquement identique et pour le même type de pinces. C'est pourquoi nous avons fixé sa valeur à une constante pour l'ensemble des manipulations avec les échantillons de petite section.

Par contre pour les éprouvettes de section plus importante, nous avons déterminé pour chaque manipulation, D, à une température $T < T_g$ donc pour des modules élevés, et dans ce cas nous avons fait l'approximation

suivante : $D \simeq K$. Comme nous nous intéressons cette fois aux faibles modules nous aurons une valeur pour la force dynamique, soit D , qui sera importante, et dans ce cas, l'approximation faite pour une faible valeur de D sera valable.

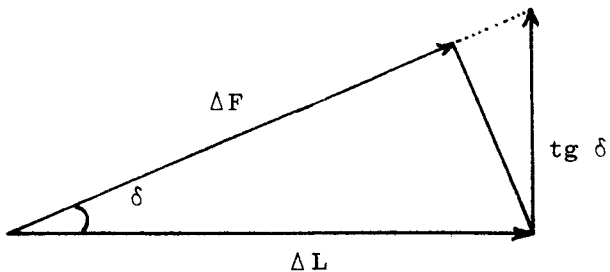
4 - Passage du module élastique

Le module que nous venons de calculer est le module complexe, tenant compte à la fois de la composante élastique et de la composante visqueuse. Le Rhéovibron permet d'obtenir directement pour chaque température la valeur de tangente δ .

Ceci nous permet de passer :

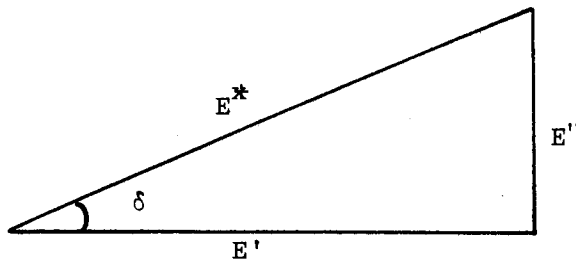
- au module élastique

$$E' = E^* \cos \delta$$



- au module de perte

$$E'' = E^* \sin \delta$$



IV - RESULTATS EXPERIMENTAUXA - METHODE EXPERIMENTALE1 - Préparation des échantillons

Nous avons sélectionné cinq échantillons de masse moléculaire différente, obtenus par copolymérisation anionique séquence de styrène et de divinylbenzène. Ces échantillons ont été réticulés par addition de trois molécules de D.V.B. par extrémité active. Les différentes masses moléculaires utilisées sont portées ci-contre dans le tableau IX.

Code	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
3033	10 500	1,10
853	16 500	1,06
743	20 000	1,15
2743	30 000	1,17
3043	45 000	1,10

TABLEAU IX

La polydispersité (\bar{M}_w/\bar{M}_n) des chaînes entre points de réticulation est dans tous les cas voisine de 1,1.

Ces réseaux ont été préparés à une concentration de 7,5 % de styrène au moment de la réticulation. Ces gels ainsi obtenus ont été lavés soigneusement afin d'éliminer les alcoolates formés au moment de la désactivation ainsi que les chaînes libres éventuellement présentes par suite de désactivations dues aux impuretés dans le milieu.

Les échantillons sont ensuite découpés à l'état gonflé dans le benzène. Nous avons rencontré un certain nombre de difficultés au moment du séchage des éprouvettes. En effet, une élimination trop rapide du solvant conduit à leur détérioration due aux contraintes apparaissant dans le réseau, notamment en surface, entraînant des ruptures superficielles. Nous avons donc éliminé le solvant, dans une première étape, en plaçant les échantillons dans une enceinte où la tension de vapeur de ce solvant est réduite progressivement. On a alors un dégonflement lent des gels. Le séchage est poursuivie à l'air libre, puis dans une étuve à vide dont on élève lentement la température jusque 160°C. Lors du passage de la température de transition vitreuse, soit vers 100°C, nous avons observé la formation de bulles à l'intérieur de certains échantillons. L'importance du phénomène est apparue comme liée à la masse moléculaire et à la concentration au moment de la réticulation sans qu'une explication satisfaisante ait pu être trouvée.

Les échantillons ainsi séchés sont ensuite placés entre pinces. La longueur de l'échantillon entre les mors est de l'ordre de 0,4 cm dans le cas des petites éprouvettes et de 0,7 cm dans le cas des grandes. Les paramètres dimensionnels sont mesurée à l'aide d'un pied à coulisse au 1/50e de mm.

Pour éviter tous phénomènes de glissement de l'échantillon dans les pinces, la face intérieure de celles-ci est taillée légèrement en relief de pointes diamant. Pour assurer leur enclage et la relaxation des contraintes pouvant prévenir de l'histoire thermique de l'échantillon, on effectue un recuit en portant celui-ci à une température de 180°C.

Nous avons pris la précaution de faire l'ensemble des mesures sous atmosphère inerte en faisant passer dans le four un courant d'azote préchauffé à la température du four. La vitesse de chauffe lors de ce traitement thermique est de l'ordre de 0,3e/mm. Cette vitesse est difficilement maintenue constante car la régulation se fait uniquement à l'aide d'un rhéostat. Il faut remarquer que cette méthode est grossière et empêche la stabilisation de la température à chaque mesure. C'est pourquoi nous avons choisi une vitesse d'élévation de la température très lente, qui nous permettra de considérer celle-ci constante le temps de la mesure.

A la température maximum soit 180°C, on impose une contrainte à l'échantillon, en assurant une élongation qui compense en même temps la dilatation thermique. Cette élongation est de l'ordre de 4 % de la longueur entre pinces. L'échantillon est alors refroidi lentement jusqu'à température ambiante. En effet, un refroidissement trop rapide de l'échantillon provoque sa rupture notamment au niveau des pinces. Il est important pour la reproductibilité des mesures, d'utiliser une vitesse de refroidissement similaire dans tous les cas.

La justification de cette méthode a été apportée en vérifiant la reproductibilité des mesures d'une manipulation à une autre pour un même échantillon ; et dans le même ordre d'idée, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures en passant d'un échantillon à un autre pour un même réseau.

2 - Mesures

L'appareillage permet de sélectionner notamment les fréquences de 110, 35, 11, 3,5, 0,11 et 0,035 Hertz. Cependant il est apparu que les mesures à 110 Hz sont souvent délicates par suite de phénomènes de résonance, c'est pourquoi nous avons cru bon de ne pas en tenir compte.

Pour chaque échantillon et chaque fréquence, nous avons effectué un balayage en température après s'être assuré du bon réglage de l'appareil notamment de l'amplitude de la vibration soit $\Delta L = 1,58.10^{-3}$ cm.

- pour les petites éprouvettes, on effectue des mesures de la température ambiante à 130° - 150°C.

- pour les éprouvettes de grande section, on commence les mesures au niveau de la température de transition vitreuse après avoir effectué un pointé vers 70°C afin de déterminer une constante d'erreur. Lors de chaque mesure, l'on détermine :

- la température T
- les différentes sensibilités A et N
- la force dynamique D
- tangente δ

La détermination de la tangente de l'angle de perte aux fréquences supérieures à 1 Hz a été réalisée en ajustant la phase, le contrôle se faisant sur un oscilloscope. A basse fréquence l'utilisation de l'oscilloscope

n'est plus possible ; il faut alors à chaque température refaire les réglages en absence de la vibration, puis effectuer rapidement la mesure.

3 - Résultats

On a défini préalablement :

s : la section de l'échantillon

L : la longueur entre pinces

K : la constante d'erreur

à chaque pointé on détermine T, D, A, N et $\text{tg } \delta$.

On peut alors calculer le module complexe

$$E^* = \frac{2}{A.D. - K} \frac{L}{S} \quad 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

A partir de $\text{tg } \delta$ on remonte à $\sin \delta$ et $\cos \delta$ ce qui nous permet de calculer :

$$E' = E^* \cos \delta \quad \text{le module de conservation}$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad \text{le module de perte}$$

Dans un domaine de température avoisinant 130°C on note une bonne correspondance des mesures dans le cas des deux types d'éprouvettes. Le point médian de cette zone sera considéré comme point limite des deux séries de mesures. Ceci nous permet de faire correspondre l'ensemble des résultats.

Nous avons regroupé dans le tableau X ces différentes étapes du calcul pour un réseau 3033 et pour trois fréquences seulement. Nous allons maintenant présenter le type de courbe obtenu expérimentalement et ceci pour un type de réseau.

35 HZ

11 HZ

35 HZ						11 HZ														
D	Dc	tg δ	E*	E'	E''	θ	D	Dc	tg δ	E*	E'	E''	θ	D	Dc	tg δ	E*	E'	E''	
3.1	0.1	-	1.39 ¹¹			180	668	650.3	1.16	8.58	5.60	6.50	30	13.3	0.3	-	1.16 ¹¹			
3.5	0.5	-	1.78 ¹⁰			181.5	711	696.3	0.99	8.01	5.69	5.63	42	21.1	1.1	0.002	3.99 ¹⁰	3.99 ¹⁰	2.98 ⁴	
3.9	0.9	ε	1.88	1.88 ¹⁰	2.76 ⁷	190	766	746.3	0.8	7.47	5.83	4.67	48	21.4	1.4	0.005	3.13	3.13	1.56 ⁵	
4.1	1.1	0.003	3.99	3.99	1.20 ⁸	192	780	762.3	0.77	7.32	5.80	4.46	52	21.5	1.5	"	2.93	2.93	1.16	
"	"	0.004	"	"	1.59								58	21.7	1.7	"	2.58	2.58	1.29	
"	"	"	"	"	"								64	21.9	1.9	0.0055	2.31	2.31	1.21	
4.2	1.2	0.0045	3.66	3.66	1.65								70	"	"	"	"	"	"	
"	"	0.005	"	"	1.83								76	25	2	0.0065	2.19	2.19	1.12	
4.3	1.3	"	3.38	3.38	1.69								82	25.1	2.1	0.008	2.09	2.09	1.03	
4.35	1.35	0.0055	3.25	3.25	1.79								86	"	"	0.005	"	"	1.98	
4.5	1.5	0.010	2.93	2.93	2.93								90	"	"	0.011	"	"	2.30	
4.8	1.8	0.023	2.44	2.38	5.61								95	25.3	2.3	0.015	1.91	1.91	2.86	
5.5	2.5	0.09	1.75	1.74	1.57 ⁹								98	25.5	2.5	0.023	1.75	1.75	1.02	
6.4	3.4	0.205	1.29	1.26	2.59								100	25.7	2.7	0.034	1.62	1.62	5.5	
7.3	4.3	0.36	1.02	9.60 ⁹	3.45								102	26.1	3.1	0.055	1.42	1.42	2.01	
9.2	6.2	0.70	7.08 ⁹	5.80	1.06								104	26.4	3.4	0.10	1.29	1.22	1.02	
2.9	9.9	1.49	4.43	2.47	3.68								106.5	27.3	4.3	0.22	1.02	9.96 ⁹	2.19	
42	14	1.75	2.31										108	28.4	5.4	0.33	8.13 ⁹	7.72	2.55	
76	53		8.28 ⁸										110	30.3	7.3	0.70	6.01	4.92	3.45	
149	126		3.48										112	35.8	12.8	1.180	3.43	1.66	3	
68	245		1.79										116	68.3	45.3		9.69 ⁸			
150	427		1.03										120	152	129		3.40			
43	690		6.36 ⁷										125	342.5	325.5		1.35			
1041	1018		4.31										130	686	663		6.62 ⁷			
321	1298		3.38										132	125	107.4		5.14			
806	188.3		2.96										136	172.8	155.2		3.59			
167	249.3		2.24										140.5	228	210.4		2.65			
1.5	293.8		1.90										146	311	293.4		1.90			
6.1	313.3		1.62										150	387	369.4		1.51			
132	414.3		1.35										154	469	451.4		1.23			
183	465.3		1.20										158	562	544.4		1.02			
78	560.3	1.46	3.95	5.62 ⁶	8.11 ⁶								162	647	629.4	1.70	2.86 ⁶	1.16 ⁶	7.40	
128	408	0.00	0.00	0.00	0.00								166	722	705.0	1.20	2.00	1.00	1.00	

BUSS LILLE

11 HZ						3,5 HZ													
D	D _C	tg δ	E ^κ	E'	E''	θ	D	D _C	tg δ	E ^κ	E'	E''	θ	D	D _C	tg δ	E ^κ	E'	E''
813	795.h	1.09	7.01	h.7h	5.16	30	83.2	0.2	-	2.19 ¹¹			182	11h1	1123.h	0.13	h.96	h.92	6.34
853	835.h	1	6.67	h.72	h.72	h2	83.h	0.h	0.001	1.10	1.10	1.1 ⁸	18h	11h5	1127.h	0.12	h.95	h.91	5.92
883.5	865.9	0.91	6.6h	h.76	h.33	h8	83.5	0.5	0.003	8.78 ¹⁰	8.78 ¹⁰	2.63	190	1158	11h0.h	0.06	h.89	h.88	2.93
910	922.h	0.72	6.05	h.91	3.53	5h	83.6	0.6	0.00h	7.32	7.32	7.93	196	"	"	0.07	"	"	3.h
991	973.h	0.62	5.73	h.87	3.02	60	"	"	0.003	"	"	2.14	200	"	"	0.03	"	h.89	1.h
1011	993.h	0.51	5.61	5	2.55	66	83.8	0.8	0.00h5	5.h9	5.h9	2.h7							
1040	1022.h	0.4h	5.46	5	2.26	75	83.9	0.9	0.005	h.88	h.88	2.hh							
1052	103h.h	0.38	5.39	5.03	1.91	80	2h	1	"	h.39	h.39	2.14							
						90	"	"	"	"	"	"							
						96	2h.1	1.1	0.015	3.99	3.99	5.98							
						100	2h.7	1.7	0.05	2.58	2.58	1.29 ⁹							
						102	25.2	2.2	0.10	1.99	1.98	1.98							
						104h	25.8	2.8	0.215	1.57	1.53	3.30							
						106	27.3	h.3	0.48	1.02	9.19 ⁹	h.41							
						108	30.6	7.6	1.18	5.77 ⁹	2.78	h.40							
						110	h0.1	17.1	1.75	2.57									
						115	47	7h		5.93 ⁸									
						12h	h9h	h71		9.32 ⁷									
						128	910	787		5.58									
						132	1h41	1h17		3.10									
						136	2023	2000		2.19									
						140	2758	2735	1.75	1.60	7.9h ⁶	1.39 ⁷							
						145	3790	3767	1.2h	1.16	7.28	9.03 ⁶							
						150	595	577.h	0.91	9.66 ⁶	7.1h	6.50							
						154	700	687.h	0.76	2.17	6.50	h.9h							
						158	8.06	788.h	0.63	7.07	5.98	3.77							
						162	8.93	875.h	0.53	6.37	5.63	2.98							
						166	991	973.h	0.40	5.73	5.32	2.13							
						170	10h8	1030.h	0.33	5.41	5.1h	1.69							
						17h	1093	1075.h	0.25	5.19	5.03	1.76							
						176	1109	1091.h	0.21	5.11	5	1.05							
						180	11h1	1123.h	0.15	h.96	h.90	7.35 ⁵							



. Sur la figure 16 nous avons porté les valeurs de $\log E^*$ en fonction de la température pour les différentes fréquences utilisées. Nous observons comme le prévoit le principe d'équivalence temps - température un déplacement des courbes vers les basses températures quand la fréquence diminue.

. La figure 17 a donne la variation de tangente δ en fonction de la température, pour uniquement quatre fréquences, ceci afin de ne pas encombrer la représentation. Il apparaît que le maximum du pic n'est pas accessible expérimentalement, l'appareillage ne permettant pas de mesurer des valeurs de tangente δ supérieures à 1,7 - 1,8. Ceci imposera les limites de l'exploitation des résultats car les valeurs de $\operatorname{tg} \delta$ sont nécessaires à la détermination de E' et E'' .

. Nous avons porté sur la figure 17 b les valeurs de tangente δ en fonction de la température, à une échelle supérieure dans la zone précédant la température de transition vitreuse. Nous observons l'apparition d'une transition que nous appellerons β .

. Dans le domaine où nous disposons des valeurs expérimentales de tangente δ nous avons pu calculer E' et E'' . Nous avons porté sur la figure 18 E' en fonction de la température pour différentes fréquences. Les points expérimentaux se limitent au début de la zone de transition, et à la zone du plateau élastique. Nous avons tracé en pointillé la zone intermédiaire.

Nous n'avons pas porté les valeurs de E'' car le pic caractéristique de la transition vitreuse est assez mal défini.

B - EXPLOITATION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Etude du module complexe

Nous avons pour les cinq échantillons de masses différentes effectué les mesures et les calculs conduisant à la détermination de E^* . Il nous est apparu intéressant de regrouper pour une même fréquence, la variation de E^* en fonction de la température et de la masse moléculaire entre points de réticulation. Nous avons préféré la fréquence $\nu = 0,035$ Hz qui fait le mieux apparaître la zone du plateau élastique (figure 19).



$g.E^*$ dynes/cm²

figure ■ 16 ■

variation du module
complexe en fonction
de la température
et de la fréquence
pour un réticulat

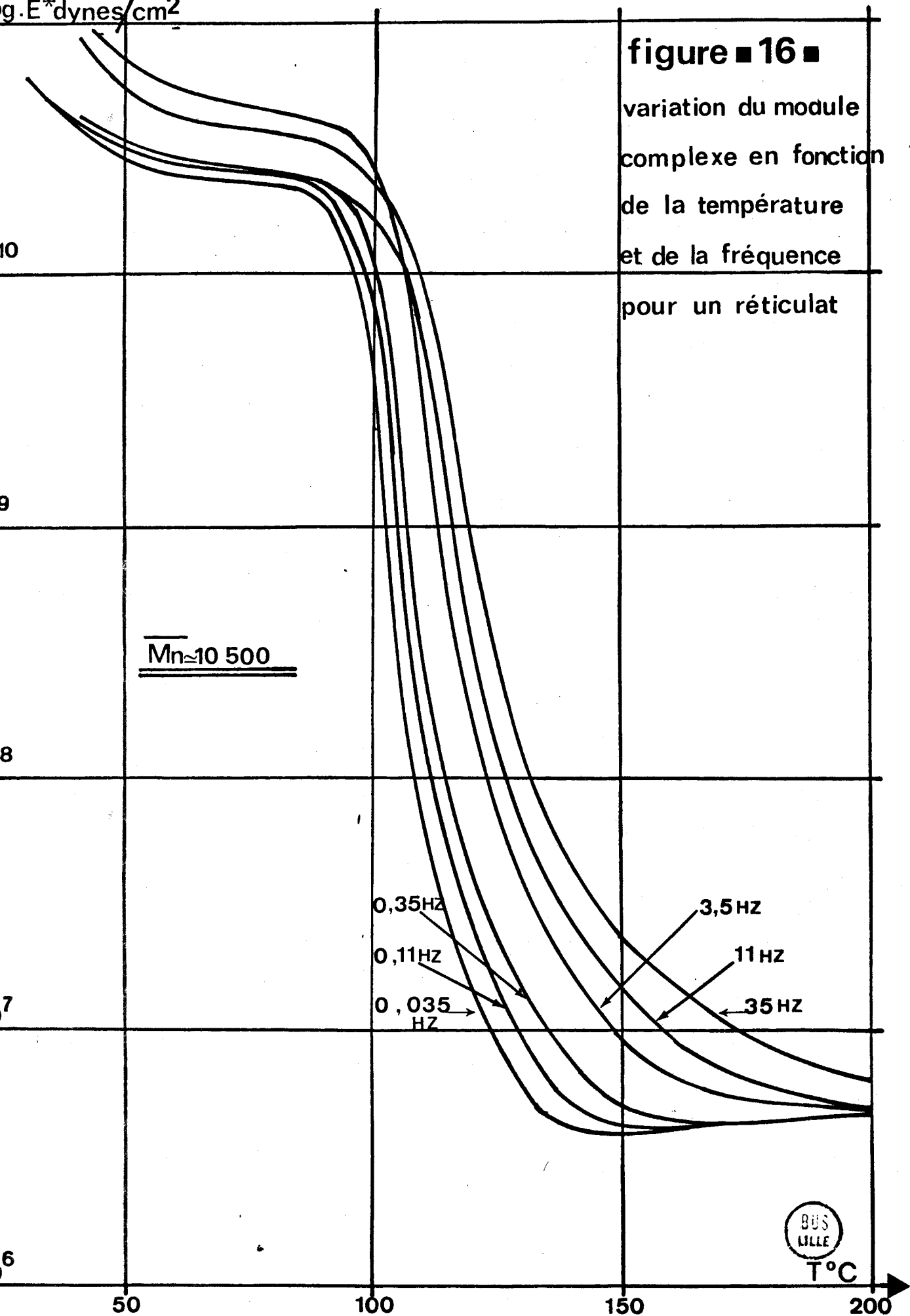
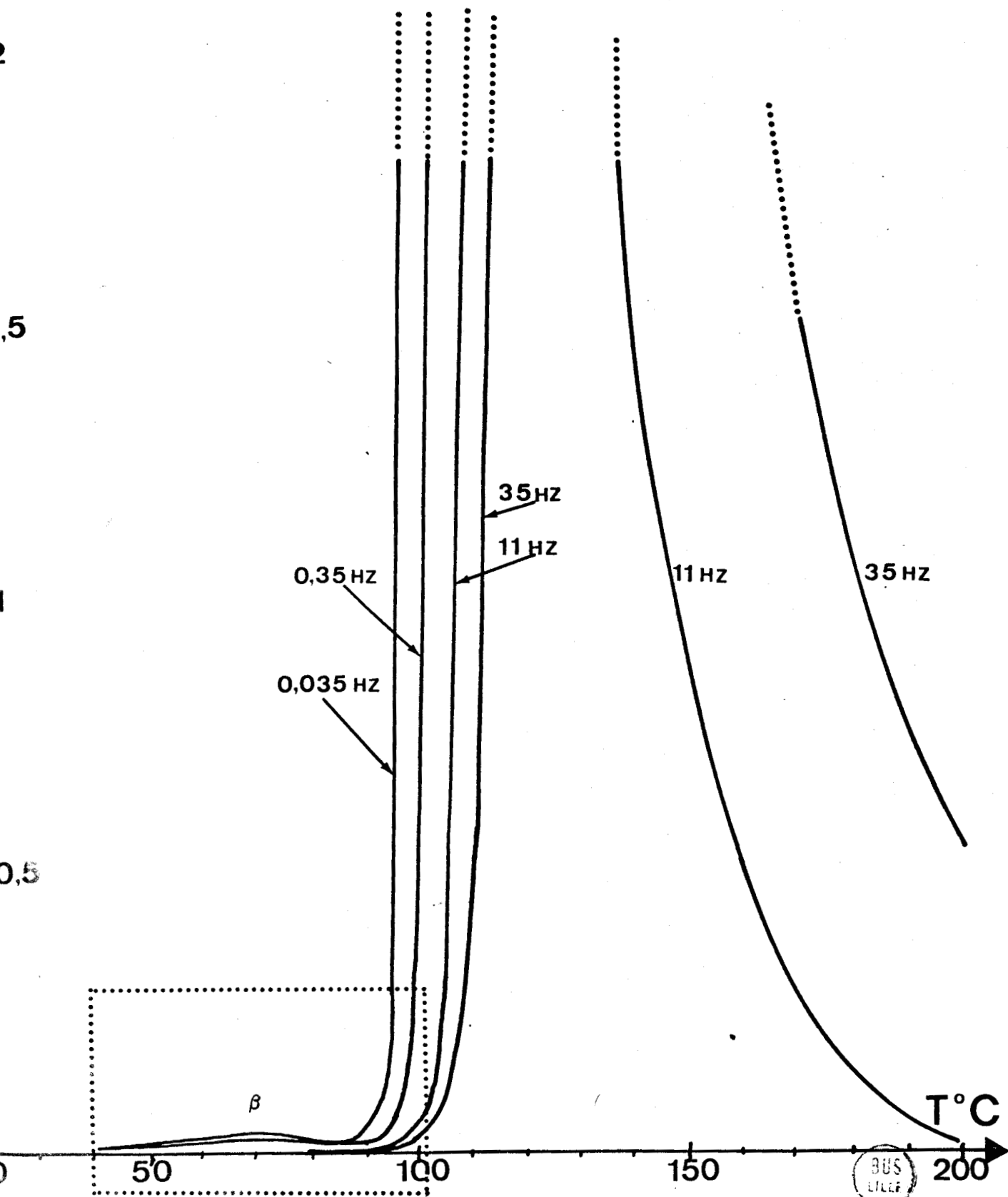


figure 17a

ang. δ

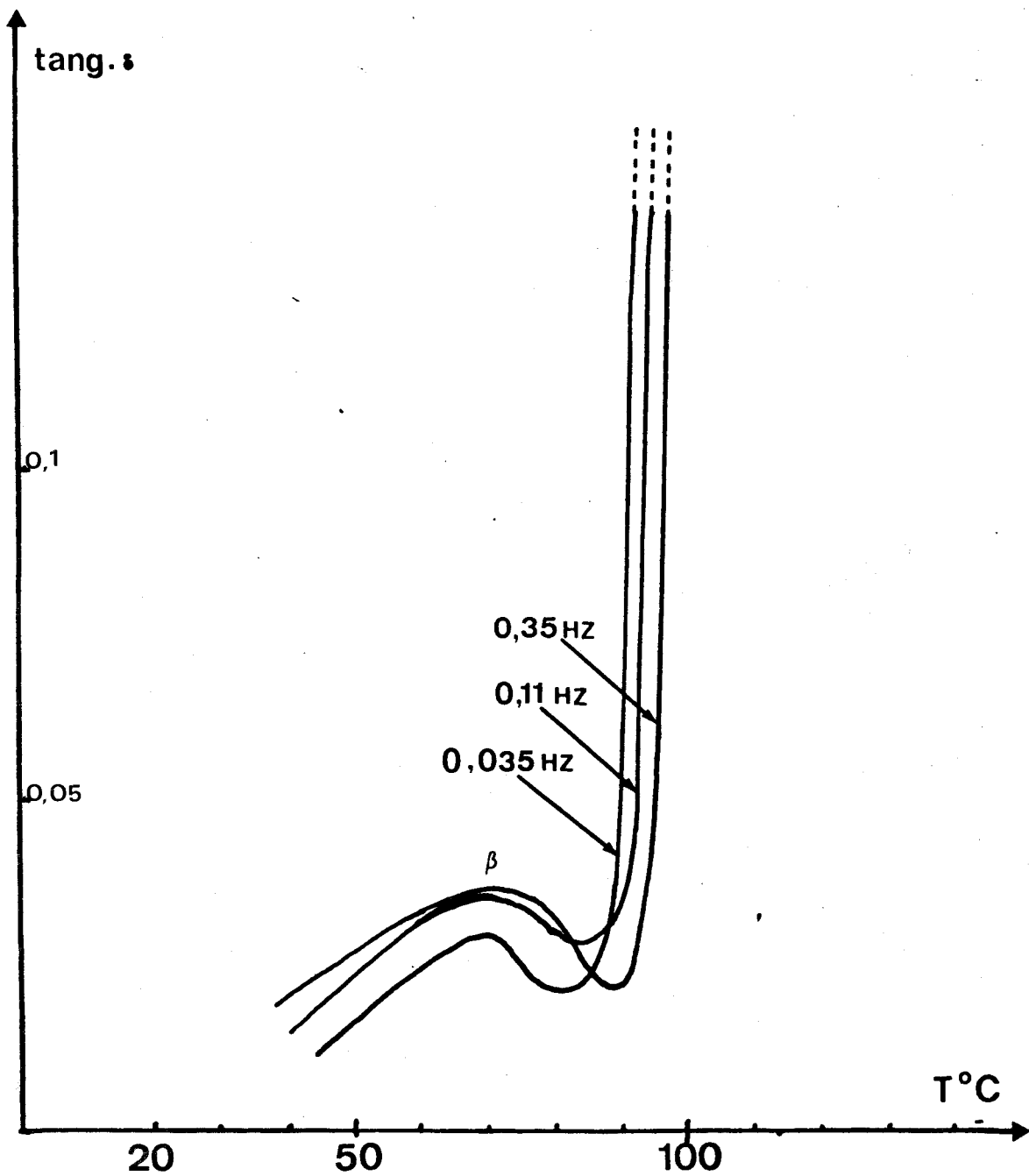


variation de la tangente de l'angle de perte en fonction

de la température et de la fréquence pour un réticulat.

($M_n \approx 10\ 500$)

figure ■17b■



Détail de la figure 17 (a)

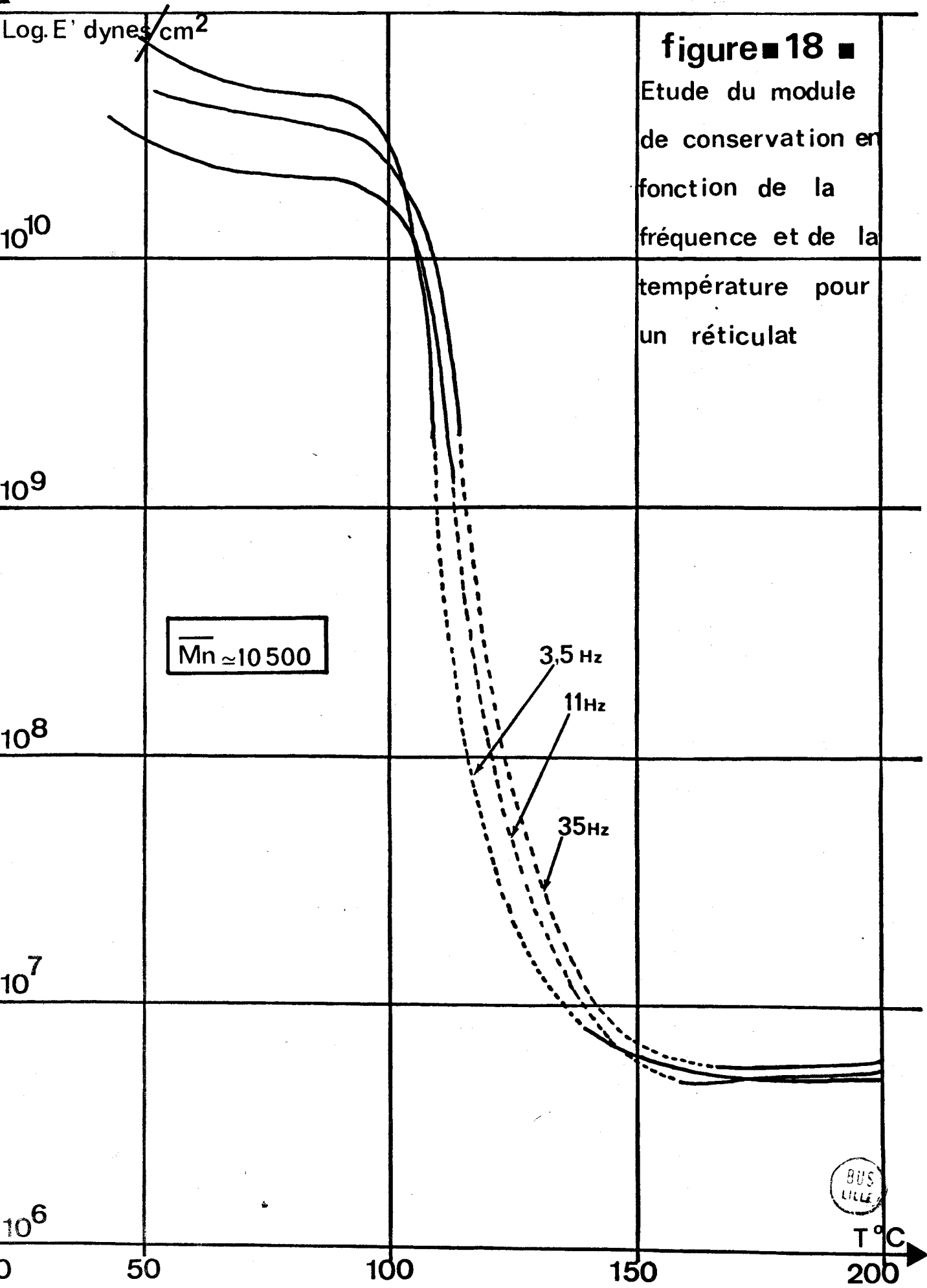
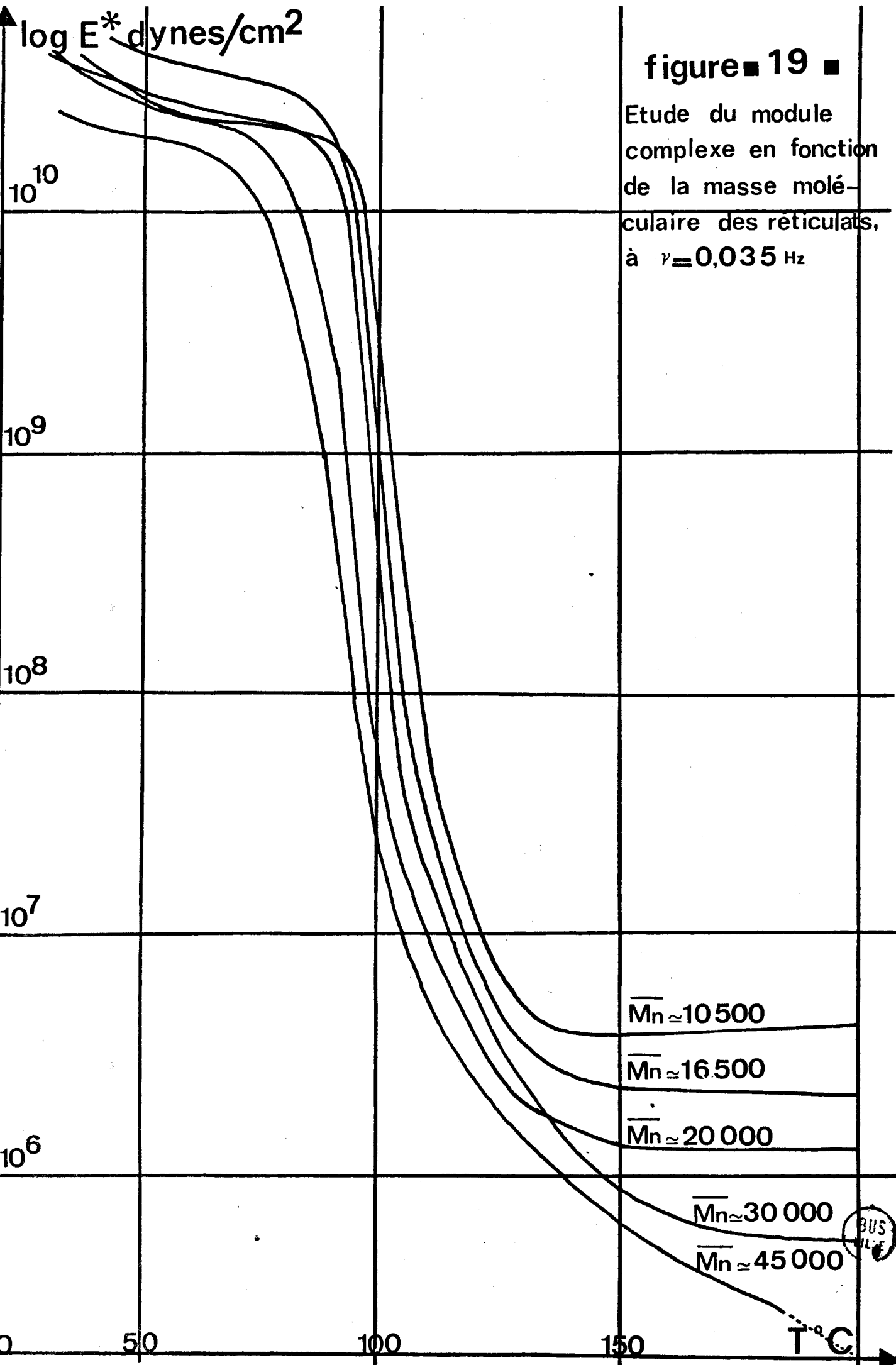


figure 18 ■
 Etude du module
 de conservation en
 fonction de la
 fréquence et de la
 température pour
 un réticulat



Nous remarquons qu'en dessous de 50°C nous observons une dispersion des courbes dans la zone vitreuse. Ceci est dû à l'importance relative des erreurs dans ce domaine. Par contre dans la zone de transition et dans la zone du plateau élastique, nous obtenons des résultats cohérents.

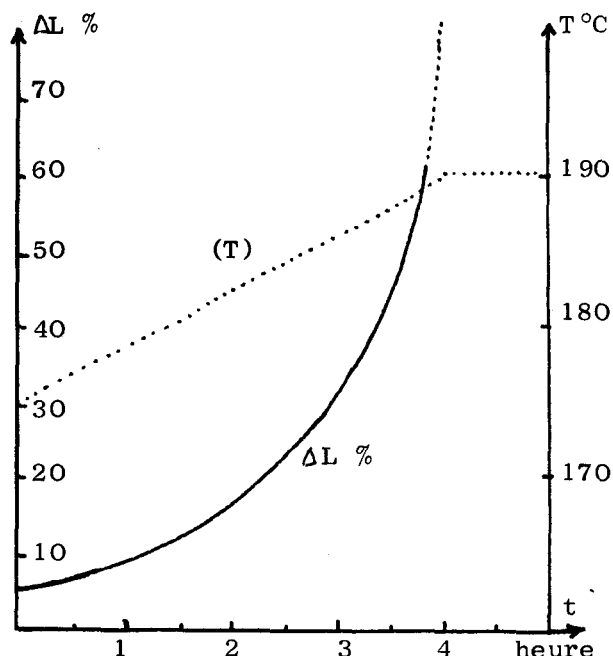
Cependant nous observons pour le polymère dont $\bar{M}_n = 20\ 000$ que la courbe est anormalement décalée vers les basses températures. Comme le polydispersité en masse moléculaire est faible ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15$), on est amené à penser que ceci est dû à la présence de défauts dans le réseau, ces derniers peuvent apparaître au moment de la réticulation soit du fait d'une mauvaise homogénéisation du milieu réactionnel, ou par exemple de désactivation parasite.

D'autre part, dans le cas de l'échantillon dont $\bar{M}_n \approx 45\ 000$, il a été impossible d'atteindre le plateau élastique et nous avons observé une chute brutale du module au-delà de 190°C, chute que l'appareil polymère ne permet pas de suivre et qui est analogue à celle que l'on observe pour un polymère non réticulé. De plus des mesures sur un même échantillon à différentes fréquences conduisaient à une non reproductibilité des résultats. Il ne pouvait donc s'agir que d'une dégradation d'ailleurs anormale dans ce domaine de températures.

Afin de vérifier ceci nous avons étudié l'échantillon 3043 en fluage. Il a donc été suspendu dans une étuve portée progressivement à 200°C. Sous l'effet de son propre poids nous avons pu constater un allongement progressif déjà réel à 150°C et qui s'accroît rapidement dès 180°C pour atteindre l'écoulement en un temps relativement court.

Figure ci-contre

Etude de l'allongement d'un échantillon 3043 sous son propre poids, en fonction du temps, lors d'une élévation de température de 175 à 190°C.



Cette dégradation semble particulièrement liée à la masse moléculaire entre points de réticulation puisque des tests semblables sur des masses plus faibles nécessitaient des temps considérablement plus longs (50 heures à 200°C). Ceci est normal si l'on suppose que nous avons des coupures de chaînes ; en effet l'importance d'une de ces coupures sur le nombre de chaînes élastiques du réseau est d'autant plus grande que la masse moléculaire est grande.

Ce phénomène étant particulièrement important, nous avons essayé de mettre en évidence cette dégradation par spectroscopie I.R. Pour cela nous avons comparé les spectres d'un polystyrène linéaire, d'un réticulat, et d'un réticulat dégradé.

Sur la figure 20 nous avons représenté la zone 2000 cm^{-1} à 1400 cm^{-1} qui s'est avérée la plus intéressante. Pour le polymère linéaire et le réticulat non dégradé, on observe cinq bandes d'intensité presque régulièrement décroissante à :

1945 cm^{-1}
1875 cm^{-1}
1800 cm^{-1}
1745 cm^{-1}
1645 cm^{-1}

Il s'agit des bandes typiques d'un phényl monosubstitué.

Dans le cas du réticulat dégradé, on observe deux nouvelles bandes de forte intensité, situées à 1680 et 1720 cm^{-1} . Il semble qu'il s'agisse ici d'une absorption due à des groupements cétones et plus précisément des aryl-cétones. Ceci montre bien que nous sommes en présence d'une dégradation oxydante du polystyrène.

Cependant cette simple vérification ne permet pas d'expliquer pourquoi la dégradation de ces réticulats commence à une température aussi basse et pourquoi ce phénomène est aussi brutal. Lors des mesures de visco élasticité nous avons effectué celles-ci sous un courant d'azote qui ne semble donc pas capable de bloquer cette dégradation. D'autre part il n'est pas possible d'augmenter le débit d'azote sans gêner la régulation en température.

linéaire

figure ■ 20■

Spectres Infra-rouge

P.S.
réticulé

P.S.
réticulé
et
dégradé

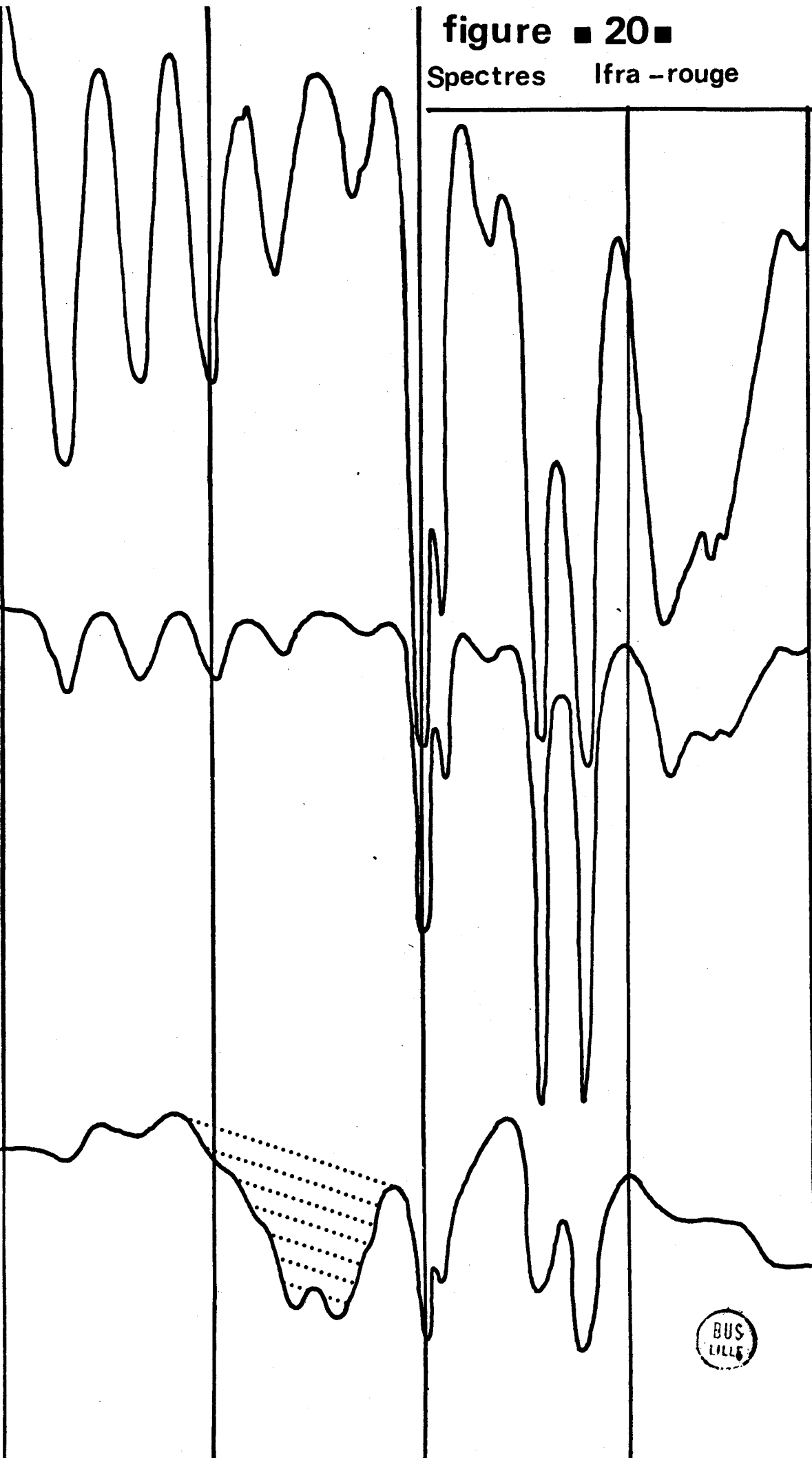
2000

1800

1600

1400

ν cm⁻¹



Notons enfin que les différents travaux réalisés jusqu'à ce jour ne font pas état d'une oxydation aussi rapide à température aussi basse. Si dans le cas du poly (α - méthyl styrène), l'on fait intervenir la présence d'un carbone tertiaire, dans notre cas il semble plus judicieux de considérer la présence dans le polymère de doubles liaisons. En effet, nos réseaux sont obtenus par addition de trois molécules de D.V.B. par extrémités actives formant des nodules au niveau desquels peuvent subsister des doubles liaisons.

Il est permis de penser que ces doubles liaisons activées par des noyaux phényles seront l'initiateur de l'oxydation du polymère. Ceci permet d'expliquer la dégradation à une température aussi basse, mais il ne s'agit que de suppositions à partir d'observations expérimentales.

2 - Le module de conservation

Nous avons porté sur le tableau XI les valeurs du module de conservation E' pour nos différents échantillons à trois fréquences et ceci à 170°C, 180°C et 190°C. Notons que pour le cas du 3043 l'imprécision due aux phénomènes que nous venons de mentionner nous a déterminé à ne faire état que des valeurs de E' à la température de 190°C avec les réserves qui s'imposent.

Nous supposons que la zone élastique est atteinte quand le module de conservation ne varie plus que faiblement en fonction de la fréquence. Nous observons sur le tableau XI que la température la plus favorable est celle de 190°C. Cependant même à cette température E' varie légèrement avec la fréquence. Nous avons fixé arbitrairement E' à sa valeur à 190°C extrapolée à fréquence nulle. Nous avons alors reporté sur la figure 21 ces valeurs de E' en fonction de \bar{M}_n^{-1} .

Nous observons une variation pratiquement linéaire du module élastique en fonction de \bar{M}_n^{-1} ainsi que le prévoit la théorie de l'élasticité caoutchoutique. On peut remarquer que pour les masses les plus grandes l'accord semble moins bon, notamment dans le cas de l'échantillon de masse moléculaire $M_n = 20\ 000$. Celui-ci présentait déjà des anomalies dans la courbe du module complexe. Ce type de désaccord n'est pas étonnant et a déjà pu être observé lors des mesures de module de réticulats à l'état gonflé. On peut cependant remarquer que la précision que l'on obtient sur la pente de la droite $E' = f(\bar{M}_n^{-1})$ est relativement faible, du fait de la dispersion et du manque de points expérimentaux.

3033				853			
T°C	35 Hz	11 Hz	3,5 Hz	T°C	35 Hz	11 Hz	3,5 Hz
170	5,70	5	5,14	170	5,15	4,05	3,95
180	5,60	4,91	4,90	180	4,90	3,90	3,62
190	5,50	5	4,88	190	4,70	3,80	3,51

743				2743			
T°C	35 Hz	11 Hz	3,5 Hz	T°C	35 Hz	11 Hz	3,5 Hz
170	3,94	2,70	2,30	170	3,53	1,90	1,80
180	3,60	2,37	2,08	180	2,70	1,53	1,49
190	3,20	2,20	1,97	190	2,30	1,40	1,20

3043			
T°C	35 Hz	11 Hz	3,5 Hz
190	2,40	1,22	1

TABLEAU XI



Détermination de $E' \cdot 10^{-6}$ dynes/cm² en fonction de l'échantillon, de la fréquence et de la température dans la zone du plateau élastique.

E' (190°C, 0.01 Hz) 10^{10} dynes/cm²

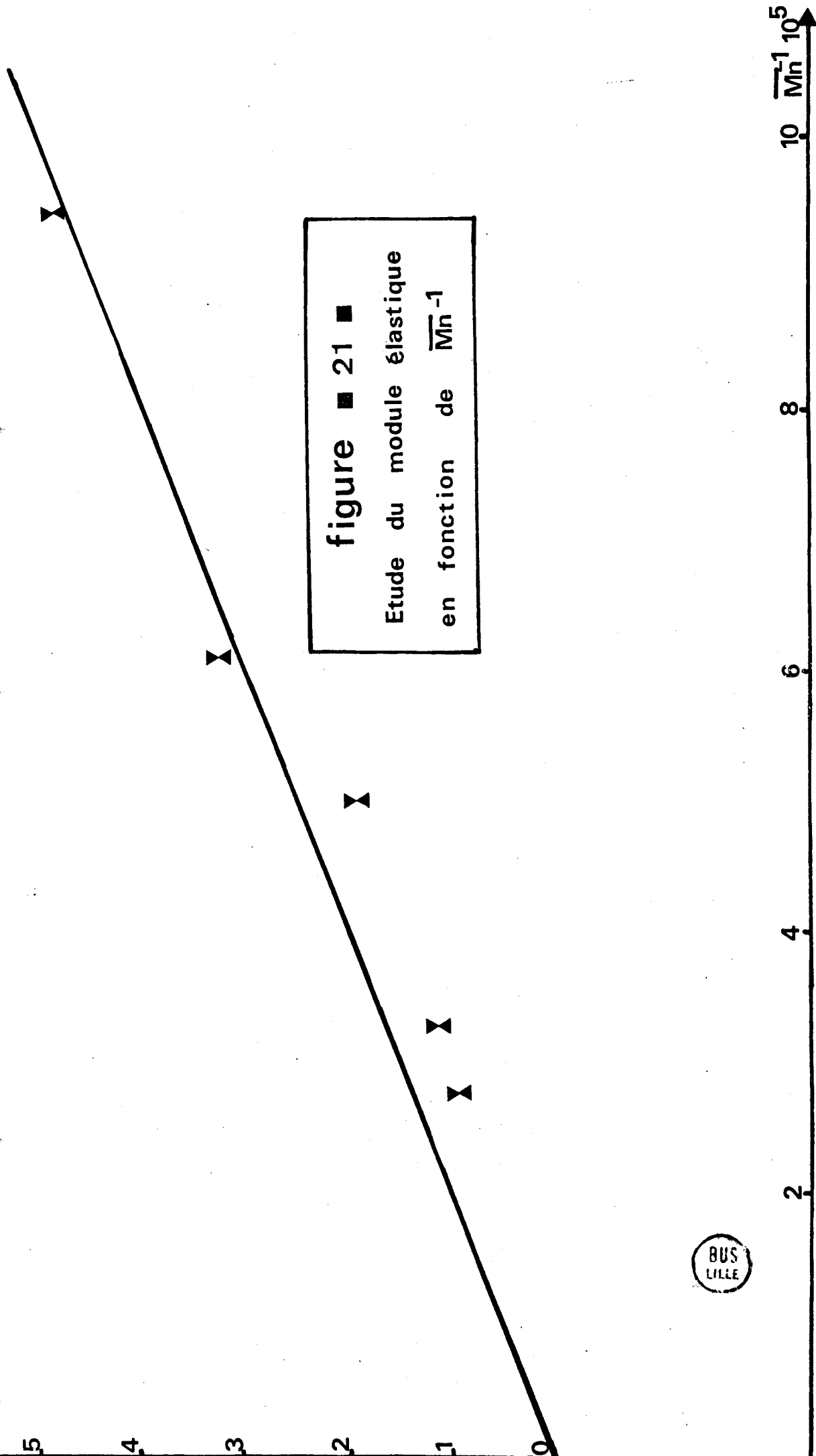


figure ■ 21 ■
Etude du module élastique
en fonction de \overline{M}_n^{-1}



L'examen de la figure 21 appelle encore un certain nombre de remarques :

La droite que nous avons tracée passe par l'origine. Ceci est en accord avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique qui donne :

$$G = g \nu_e RT = g \rho \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

où G est un module de cisaillement.

g est un facteur constant tenant compte de l'influence de la réticulation sur l'écart quadratique moyen des chaînes

ρ la densité du polymère

R la constante des gaz parfaits

T la température

\bar{M}_n la masse moléculaire moyenne en nombre

Nous avons effectué nos mesures en élongation, ce qui nous a conduit à déterminer un module de YOUNG, E.

Or $E = 3 G$.

$$\text{Soit } E = 3 g \rho \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

la valeur expérimentale de la pente de la droite $E' = f(\bar{M}_n^{-1})$ est de l'ordre de $\Gamma = 5 \cdot 10^{10} \approx 3 g \rho RT$ (190)

D'autre part :

$$\rho \left(\frac{\partial E'}{\partial T} \right) = 1,04 \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dT} = - 2,605 \cdot 10^{-4} \quad \text{pour } T < T_g$$

$$= - 6,05 \cdot 10^{-4} \quad \text{pour } T > T_g$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7$$

Ceci nous amène à exprimer une valeur de $g \simeq 0,46$. Cette valeur est plus faible que les valeurs couramment admises. Ceci peut être dû au fait que le réticulat a été préparé en solution. De plus la faible précision sur la pente ne permet pas de pousser plus loin l'analyse.

On peut remarquer également que la droite que nous avons tracée passe par l'origine. Ceci conduit à admettre que le nombre d'enchevêtrements est faible pour ces masses moléculaires relativement petites.

3 - Le module de perte E''

Nous avons déjà signalé que l'impossibilité de déterminer les valeurs de $\text{tg } \delta$ supérieures à 1,7 - 1,8 ne nous permet donc pas de calculer E'' dans un grand domaine de température à proximité de la température de transition vitreuse. Le sommet du pic d'absorption α lié à cette transition est lui-même assez mal défini. Cependant nous avons pu mettre en évidence de façon certaine l'existence d'une transition β à température inférieure à celle de la transition vitreuse.

Nous n'avons pas mis en évidence une variation de l'intensité de ce pic d'absorption avec l'un des paramètres moléculaires du fait du manque de précisions dont nous disposons. Mais nous observons que cette absorption β migre à haute fréquence vers l'absorption α jusqu'à se confondre avec cette dernière, comme l'ont déjà montré certains auteurs (37).

Nous avons reporté sur la figure 22 la variation de E'' en fonction de la température et de la fréquence dans le cas de l'échantillon 2743. Nous observons un déplacement plus important du pic β que du pic α , vers les basses températures quand la fréquence diminue. Certains travaux traitent de ce mode d'absorption sans avoir jusqu'à ce jour apporté de réponses satisfaisantes aux nombreuses questions qui se posent quant à son origine.

Pour identifier d'une façon certaine la nature de cette absorption, outre sa localisation ainsi que sa migration vers le pic α aux hautes fréquences nous pouvons calculer rapidement l'énergie d'activation correspondant à ce phénomène de relaxation.

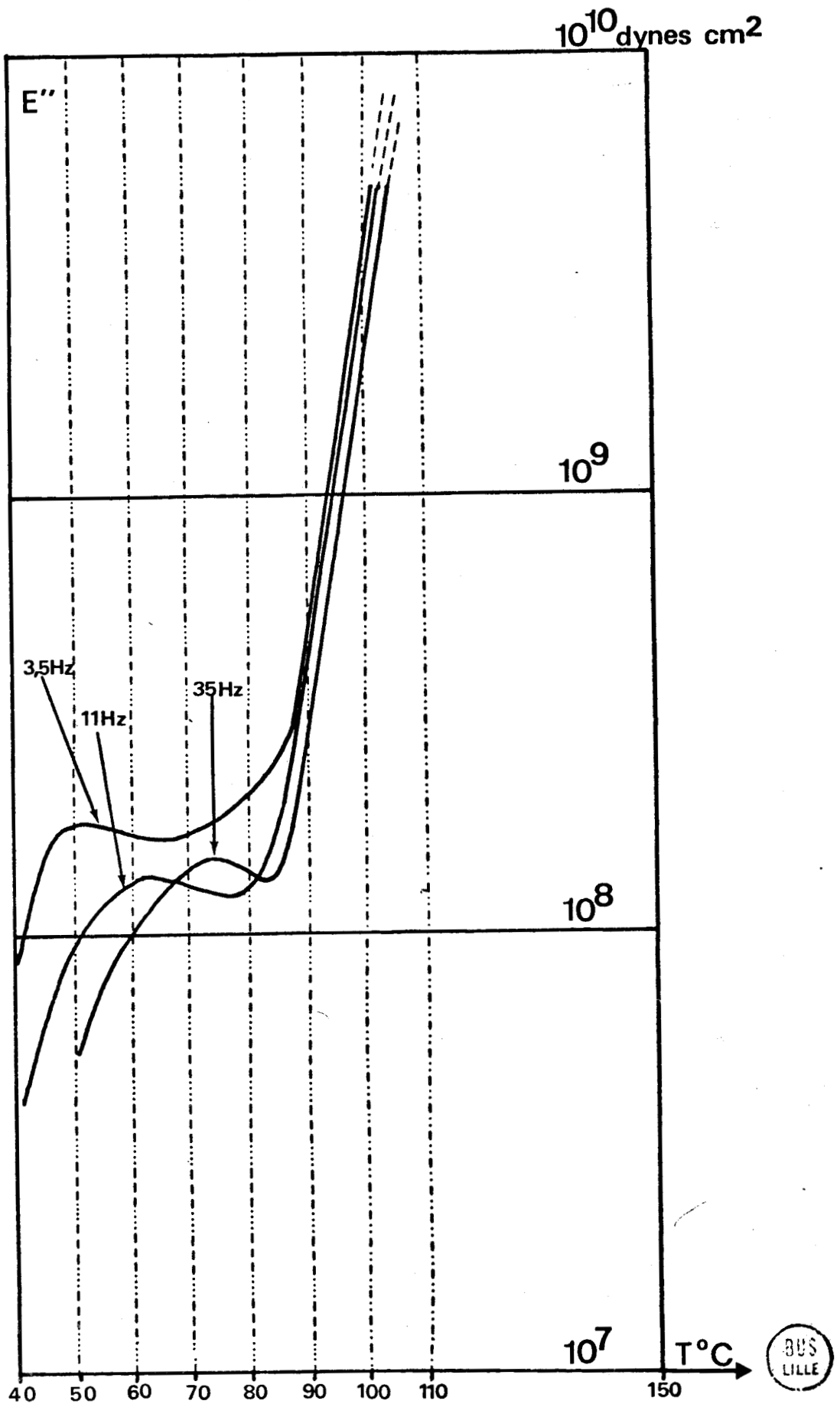


figure ■ 22 ■

Mise en évidence d'une absorption (β) dans le cas d'un réticulat de P.S. dont $M_n \approx 30\ 000$.

La valeur généralement admise est $E_{a\beta} \approx 30$ Kcal/mole, tandis que dans le cas d'une absorption α , l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée, puisqu'elle atteint : $E_{a\alpha} \approx 80$ Kcal/mole. Nous pouvons atteindre la valeur de cette énergie d'activation en considérant le déplacement de la température du maximum du pic en fonction de la fréquence :

$$E_a = R \left(\frac{d \log \nu}{d 1/T} \right)$$

où : R est la constante des gaz parfaits

ν la fréquence

T la température du maximum du pic β

Dans le cas de l'échantillon 2743 (figure 22) nous avons relevé trois fréquences

ν Hz	T_{max} °K
35	348 - 349
11	337 - 338
3,5	328

Soit $E_{a\beta} = R \left(\frac{d \log \nu}{d 1/T} \right) \approx 27$ Kcal/mole

La valeur expérimentale que nous avons trouvée correspond donc à ce qui a déjà été publié. Ceci montre qu'il s'agit bien du même processus d'absorption visco-élastique.

ILLERS et JENCKEL (38) ont attribué cette relaxation β à des rotations de groupements phényles sur lesquels s'exerce "un blocage stérique inférieur à la moyenne" ! YANO et WADA (37) à partir de mesures diélectriques dans la zone de la relaxation β , ont montré sur du polystyrène monodisperse l'existence d'un pic β vers 340°K à 110 Hz.

Une interprétation possible consiste en ce que l'unité de mouvement responsable de l'absorption β comprenne une chaîne latérale et un segment du squelette carboné. La conformation de ce segment est changée, cette distorsion faciliterait la mobilité de la chaîne latérale. Cette hypothèse a été émise dans le cas de polymétacrylates (39). Ceci ne doit cependant pas nous faire oublier que beaucoup de polymères sans chaînes latérales longues, présentent une relaxation β associée le plus souvent à des rotations de segments de la chaîne principale, appelées "modes locaux de relaxation" (37). Cependant dans le cas d'un polymère portant des chaînes latérales, il est à remarquer que l'intensité de l'absorption β augmente avec la taille de celles-ci.

Pour tenter de clarifier le problème, nous citerons les travaux de BOYD sur des nylons 6-6 (40). Ce dernier montre que l'introduction d'un certain pourcentage d'eau, met en exergue le pic β enregistré. Il explique ce phénomène par une absorption préférentielle des molécules d'eau sur les fonctions libres en bout de chaîne. L'eau joue en quelque sorte un rôle de plastifiant. Ces travaux semblent favoriser l'interprétation selon laquelle le phénomène de relaxation β serait relatif aux extrémités libres de chaînes (chaînes latérales, chaînes pendantes ou chaînes libres).

On a montré également (39) que le temps de relaxation relatif au pic β dépend faiblement de la pression. Ceci montre bien qu'il s'agit uniquement de modes locaux, régis par un potentiel intra-chaîne, tandis que l'amplitude des micro-mouvements Browniens du squelette, dépend fortement du potentiel interchaîne, ou du volume libre.

L'ensemble de ces données nous ont amené à attribuer la relaxation β à des chaînes pendantes présentes dans le réseau du fait de désactivations parasites ou d'une mauvaise réticulation lors de la synthèse.

Il n'est pas en notre pouvoir de solutionner le problème à partir de données aussi restreintes. Cependant il apparaît dès maintenant intéressant de poursuivre l'étude de ce phénomène sur de nouveaux échantillons et peut-être même, sur des échantillons possédant un taux de chaînes pendantes contrôlé. Ceci devrait nous permettre de préciser la notion de défaut dans le cas des réticulats modèles.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la variation de la température de transition vitreuse des réticulats avec la masse moléculaire. Nous avons pu interpréter les résultats en terme de volume libre. Nous avons en plus mis en évidence l'influence de la fonctionnalité sur la température de transition vitreuse. Pour expliquer ceci nous avons introduit un paramètre empirique faisant intervenir la notion d'encombrement des chaînes au voisinage des nodules. Cet encombrement augmente avec la fonctionnalité ce qui semble intuitivement plausible. D'autre part la comparaison avec des polymères en étoile, bien qu'approximative, nous a permis de justifier notre modèle.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les courbes de relaxation de ces réticulats. Nous avons pu obtenir la zone élastique et montrer que les résultats sont en assez bon accord avec la théorie statistique. Une étude ultérieure comportant des mesures sur un plus grand nombre d'échantillons, devrait permettre de préciser la valeur exacte du paramètre "g".

Nous avons enfin, mis en évidence l'existence d'une relaxation β et interprété celle-ci comme étant due à des chaînes pendantes. La justification de cette hypothèse pourrait être apportée par des mesures sur des réticulats modèles à taux de chaînes pendantes contrôlé et variable. Ceci permettrait d'apporter quelques lumières sur le délicat problème des défauts dans les réseaux.

Cependant la mise en évidence d'une dégradation inattendue pour ces réseaux à des températures de l'ordre de 180°C, surtout visible pour les fortes masses moléculaires entre points de réticulation, est un obstacle sérieux à des études visco-élastiques à haute température. Nous avons seulement mis en évidence cet effet, une étude ultérieure devrait permettre de savoir si les coupures de chaînes se situent au hasard ou si elles ont lieu principalement au niveau des nodules pour des raisons qu'il s'agira de préciser.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. HERZ, P. WEISS and P. REMPP, *Compte Rendu*, (1968), 266, série C, 681.
- (2) F. BUECHE, *J. chem. Phys.*, (1956), 24, 418.
- (3) T.G. FOX and P.J. FLORY, *J. Appl. Phys.*, (1950), 21, 581,
J. Polym. Sci., Letters to the Editor, (1954), 14, 315.
- (4) K. UEBERREITER and G. KANIG, *J. Colloïd. Sci.*, (1959), 7, 569.
- (5) D.C.W. MORLEY, *J. of Materials Sci.*, (1974), 9, 619.
- (6) R.F. BOYER, *Macromolécules*, (1974), *Comments to the Editor*, 7, n° 1, 142.
- (7) A. RUDIN and D. BURGİN, *Polymer*, (1975), 16, 291.
- (8) A.J. CHOMPPF, *Polymer Network Structure and mechanical properties*, (1971),
Plenum Press, 145.
- (9) LAWRENCE, E. NIELSEN, *J. macromol. Sci.*, (1969), C₃, 1, 69.
- (10) T.G. FOX and S. LOSHAEK, *J. Polym. Sci.*, (1955), 15, 371.
- (11) G.M. MARTIN and L. MANDELKERN, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, (1959), 62, 4, 2944.
- (12) S.M. WOLPERT, A. WEITZ, B. WUNDERLICH, *J. Polym. Sci.*, (1971), A 2, 9, 1887.
- (13) M.C. SHEN, *Progress in Solid State Chemistry*, (1966), 3, 407.
- (14) B. WUNDERLICH, *J. of thermal Analysis*, (1973), 5, 117-136.
- (15) S. ICHIARA, A. KAMATSU, T. HATO, *Polymer. J.*, (1971), 2, 5, 650.
- (16) R.A. FAVA, *Polymer*, (1968), 137.
- (17) G. PEZZIN, F. Ziho Grandi and P. Sammartin, *Eur. Polym. J.*, (1970), 6, 1053.
- (18) Gerald W. MILLER, *Thermal Analysis*, (1971), Vol. 3, *Proceeding Third Jeta Davos*.
- (19) N. GRASSIE and J. GILKS, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, (1973), 11, 1985.
- (20) J. POUCHLY, J. BIROS and Z. MASA, *Collect Czechoslov. Chem. Comm.*, (1973),
38, 401.
- (21) A. LAMBERT, *Polymer*, (1969), 319.
- (22) G. TAYLOR and S. DAVISON, *J. Polym. Sci. Polym. Letters*, (1968), 6, 699.
- (23) J.E.L. ROOVERS and P.M. TOPOROWSKI, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1974), 18, 1685.
- (24) S. STRELLA, P.F. ERHARDT, *J. Appl. Polym. Sci.* (1969), 13, 1373.
- (25) J. HERZ, *Communication privée*.
- (26) DUPLESSIX, *Thèse de l'Université de Strasbourg*, (1975).
- (27) J.F. PIERSON, *Thèse de l'Université de Strasbourg*, (1968).
- (28) Leo A. WALL, ROESTAMSJAH and M.H. ALDRIDGE, *J. Res. Nat. Bur. Std*, (1974),
78, n° 4, 17.
- (29) A.K. DOOLITTLE, *J. Appl. Phys.*, (1951), 22, 1471, *inton*, (1952), 23, 236.
- (30) M.H. COHEN and D. TURNBULL., *J. Chem. Phys.*, (1959), 31, 1164.
- (31) A.J. KOVACS, *Forts der Hoch Forsch*, (1963), 394.

- (32) A. BONDI, J. Polym. Sci., Part A, (1964), 2, 3159.
- (33) R.N. HAWARD, H. BREUER, G. REHAGE, J. Polym. Sci., Letters, (1966), 4, 375.
- (34) V.P. PRIVALKO, Yu S. LIPATOV, Vysoko mol. Soyed, A, 13, (1971), n° 12, 2733-2738.
- (35) M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL and J.D. FERRY, J. Am. Chem. Soc. (1955), 77, 3701.
- (36) J.D. FERRY, Viscoelastic Properties of Polymers, 1970, J. Wiley & Sons, Inc.
- (37) O. YANO, Y. WADA, J. of Polym. Sci., (1971), A 2, 9, 660.
- (38) K.H. ILLERS and E. JENCKEL, J. of Polym. Sci., (1959), 41, 528.
- (39) YASUAKI, KAWAMURA, SATOSHI NAGAI, JUICHI HIROSE, YASAKU WADA, J. polym. Sci. (1969), A 2, 7, 1559-1575.
- (40) R.H. BOYD, J. of Chem. Phys., (1959), 30, 5, 1276-1283.

