

N° d'ordre : 617

50 376
1975
163

50376
1976
163

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

Alain BRAULT

**ETUDE DES PHENOMENES DE RELAXATION
DANS DES RETICULATS MODELES DE POLYSTYRENE.**



Soutenu le 17 Décembre 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM.	C. LOUCHEUX	Président
		D. FROELICH	Rapporteur
		B. ESCAIG	Examineur
		F. RIETSCH	Examineur
		C. PICOT	Invité

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

M. 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.	BONNEMAN 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.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
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
 M. CORDONNIER Vincent
 M. COQUERY Jean-Marie
 M^{lle} DACHARRY Monique
 M. DEBENEST Jean
 M. DEBRABANT Pierre
 M. DE PARIS Jean-Claude
 M. DHAINAUT André
 M. DELAUNAY Jean-Claude
 M. DERIEUX Jean-Claude
 M. DOUKHAN Jean-Claude
 M. DUBOIS Henri
 M. DYMENT Arthur
 M. ESCAIG Bertrand
 M^{me} EVRARD Micheline
 M. FONTAINE Jacques-Marie
 M. FOURNET Bernard
 M. FORELICH Daniel
 M. GAMBLIN André
 M. GOBLOT Rémi
 M. GOSSELIN Gabriel
 M. GRANELLE Jean-Jacques
 M. GUILLAUME Henri
 M. HECTOR Joseph
 M. HERMAN Maurice
 M. JOURNAL Gérard
 M^{lle} KOSMAN Yvette
 M. KREMBEL Jean
 M. LAURENT François
 M^{lle} LEGRAND Denise
 M^{lle} LEGRAND Solange
 M. LEROY Jean-Marie
 M. LEROY Yves
 M. LHENAFF René
 M. LOCQUENEUX Robert
 M. LOUCHET Pierre
 M. MACKE Bruno
 M. MAHIEU Jean-Marie
 M^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine
 M. MAIZIERES Christian
 M. MALAUSSENA Jean-Louis
 M. MESSELYN Jean
 M. MONTUELLE Bernard
 M. NICOLE Jacques
 M. PAQUET Jacques
 M. PARSY Fernand
 M. PECQUE Marcel
 M. PERROT Pierre
 M. PERTUZON Emile
 M. PONSOLLE Louis
 M. POVY Lucien
 M. RICHARD Alain
 M. ROGALSKI Marc
 M. ROY Jean-Claude
 M. SIMON Michel
 M. SOMME Jean
 M^{lle} SPIK Geneviève
 M. STANKIEWICZ François
 M. STEEN Jean-Pierre

Informatique
 Informatique
 Psycho-Physiologie
 Géographie
 Sciences Economiques
 Géologie Appliquée
 Mathématiques
 Biologie Animale
 Sciences Economiques
 Microbiologie
 Physique du Solide
 Physique
 Mécanique
 Physique du Solide
 Chimie Appliquée
 Electronique
 Biochimie
 Chimie Physique
 Géographie
 Algèbre
 Sociologie
 Sciences Economiques
 Sciences Economiques
 Géométrie
 Physique Spatiale
 Physique Atomique et Moléculaire
 Géométrie
 Biochimie
 Automatique
 Algèbre
 Algèbre
 Chimie Appliquée
 Electronique
 Géographie
 Physique Théorique
 Sciences de l'Education
 Physique
 Physique Atomique et Moléculaire
 Géographie
 Automatique
 Sciences Economiques
 Physique Atomique et Moléculaire
 Biologique Appliquée
 Chimie Appliquée
 Géologie Générale
 Mécanique
 Chimie Physique
 Chimie Appliquée
 Physiologie Animale
 Chimie Physique
 Automatique
 Biologie
 Analyse
 Psycho-Physiologie
 Sociologie
 Géographie
 Biochimie
 Sciences Economiques
 Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

En témoignage d'affection

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE où Monsieur le Professeur D. FROELICH a bien voulu m'accueillir .

Je lui présente mes sincères remerciements et lui exprime mes sentiments dévoués et respectueux .

Monsieur le Professeur C. LOUCHFUX m'a fait l'honneur de présider le jury de cette Thèse , qu'il veuille bien accepter mes plus respectueux remerciements .

Mes remerciements vont également à Monsieur F. RIFTSCH , Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , pour les nombreuses discussions et suggestions qui m'ont permis de mener à bien ce travail .

Je suis reconnaissant à Monsieur B. ESCAIG , Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , ainsi qu'à Monsieur C. PICOT , Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu examiné ce travail .

C'est enfin pour moi , un plaisir d'associer dans une même pensée amicale , tout le personnel de Physique et de Chimie macromoléculaire , en particulier Madame G. THOMAS , qui a assuré l'impression de ce manuscrit .

P L A N

INTRODUCTION

I - RAPPELS THEORIQUES

- A - Elasticité et gonflement d'un réseau tridimensionnel
- B - Viscoélasticité des réseaux .

II - METHODES EXPERIMENTALES

- A - Synthèse des réseaux tridimensionnels de polystyrène.
- B - Mesure de gonflement .
- C - Mesures de modules d'élasticité à l'état gonflé .
- D - Mesures des modules à l'état sec .

III - CARACTERISATION DES RESEAUX CONTENANT DES CHAINES LIBRES

- A - Taux de gonflement .
- B - Mesures de modules .
- C - Influence de la température .

IV - MESURE DE RELAXATION DES CHAINES LIBRES

- A - Dans le méthylcyclohexane .
- B - A l'état sec .

CONCLUSIONS

INTRODUCTION

L'étude des réseaux tridimensionnels de polymère a fait l'objet de très nombreux travaux tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental . Récemment la mise au point de la préparation de réticulats modèles par REMPP et son équipe ⁽¹⁾ a ouvert un nouveau champ d'investigation qui devrait permettre une meilleure compréhension de la structure des réticulats en relation avec leurs propriétés .

Jusqu'à présent la plupart des travaux ont porté sur des études physicochimiques de ces réticulats dans le but d'en déterminer les paramètres de structure . Ces mesures ont été essentiellement effectuées à l'état gonflé dans des bons solvants du polymère . Dans ce cas le gonflement du réticulat est important , les temps de relaxation des chaînes sont courts et on est donc dans la zone d'équilibre de l'élasticité caoutchoutique .

Disposant de réticulats modèles de structure chimique assez bien définie , il nous a donc paru intéressant de compléter les études déjà effectuées, par des mesures de propriétés mécaniques à faible taux de gonflement et ce à l'état sec au dessus de la température de transition vitreuse .

En effet des expériences de ce type permettent de mettre en évidence la relaxation des chaînes et l'influence de phénomènes complexes tels que les enchevêtrements . Il était donc raisonnable de penser que la faible polydispersité des chaînes et une bonne connaissance de la structure du réseau pourrait être un facteur important dans la compréhension de ces phénomènes qui ont déjà fait l'objet de très nombreux travaux .

Dans le même ordre d'idée , nous avons également étudié , les phénomènes de relaxation de chaînes linéaires dispersées au sein d'un réseau de structure relativement simple d'une part , et d'autre part de chaînes linéaires imbriquées dans un réseau .

Nous avons donc dans une première partie déterminé l'influence des chaînes libres sur le comportement du réseau à l'état gonflé dans différents solvants et dans une seconde partie nous avons étudié les propriétés viscoélastiques du système réseau-chaînes libres à l'état sec d'autre part .

C H A P I T R E I

R A P P E L S T H E O R I Q U E S

I - RAPPELS THEORIQUES .

A - ELASTICITE ET GONFLEMENT D'UN RESEAU TRIDIMENSIONNEL

La théorie de l'élasticité caoutchoutique a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux . Le problème réside dans le calcul de la variation de l'énergie libre et donc de l'entropie lors de la déformation élastique . Deux approches différentes ont été proposées , l'une par FLORY WALL et HERMANS (2.3.4.5.6.) et l'autre par JAMES et GUTH (7.8.9.10.11) conduisant à des résultats sensiblement différents que DUSEK et PRINS (12) dans un récent article ont présenté sous la forme :

$$(1) \quad \Delta F = \frac{A v_e kT}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B v_e kT \text{Log} (\lambda_x \lambda_y \lambda_z)$$

ou ΔF est la variation de l'énergie libre de déformation avec ,

v_e nombre de chaînes élastiques par unité de volume à l'état sec
 λ_x , λ_y , λ_z les rapports de déformation projetés sur trois axes de référence

k constante de BOLTZMANN

T température de KELVIN

A = 1 Selon FLORY , WALL et HERMANS .

B = 2/f f désignant la fonctionnalité des noeuds de réticulation .

A = 1/2 Selon JAMES et GUTH .

B = 0

Des récents travaux (13.14) ont montré que du point de vue expérimental , le choix entre ces deux théories est extrêmement difficile pour des questions de précision de résultats .

Cependant dans un but de comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs , nous utiliserons dans la suite la théorie de FLORY et nous adopterons donc comme valeurs A = 1 et B = 2/f .

Lors de la mise en présence d'un solvant et d'un réticulat , il en résulte un gonflement de ce dernier jusqu'à un équilibre . Celui

ci sera atteint lorsqu'il y aura équilibre entre les forces élastiques dues à la variation de volume et les forces osmotiques qui tendent à faire pénétrer le solvant à l'intérieur du gel .

La variation d'enthalpie libre du système lors du gonflement sera de la forme :

$$(2) \quad \frac{\Delta G}{kT} = \frac{\Delta F_{el}}{kT} - \frac{T \Delta S_{cr}}{kT} + \frac{\Delta G_{dil}}{kT}$$

dans laquelle ΔF_{el} est le terme élastique ΔS_{cr} un terme entropique de réticulation et ΔG_{dil} un terme de dilution .

Ces trois termes peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{\Delta F_{el}}{kT} = \frac{3v_e}{2} \left[\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_{OS}} - 1 \right] - \frac{3v_e}{2} \text{Log} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} - \frac{3v_e}{2} \left[\frac{\langle r^2 \rangle_D}{\langle r^2 \rangle_{OD}} - 1 \right] + \frac{3v_e}{2} \text{Log} \frac{\langle r^2 \rangle_D}{\langle r^2 \rangle_{OD}}$$

$$\frac{T \Delta S_{cr}}{kT} = \frac{2v_e (f-1)}{f} \text{Log} \frac{V}{V_D} - v_e \text{Log} \frac{V}{V_D}$$

$$\frac{\Delta G_{dil}}{kT} = N_1 \text{Log} (1 - q_i^{-1}) + \chi N_1 q_i^{-1}$$

Dans cette expression $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^2 \rangle_D$ représentent l'écart quadratique moyen des chaînes libres du réticulat isotrope à l'état gonflé et sec; $\langle r^2 \rangle_{OS}$ et $\langle r^2 \rangle_{OD}$ désignant les états de référence correspondants .

q_i^{-1} représente la fraction en volume du réticulat gonflé et isotrope .

N_1 étant le nombre de molécules de solvant présent dans le réticulat et χ le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS .

De ces relations nous pouvons déduire le potentiel chimique du solvant dans le gel à l'équilibre de gonflement :

$$(3) \quad \frac{\Delta \mu}{kT} = \text{Log} a_1 = A v_e \bar{v}_1 q_o^{-2/3} v_2^{1/3} - B v_e \bar{v}_1 v_2 + \text{Log} (1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2$$

avec \bar{v}_1 volume molaire du solvant .

$$q_o^{2/3} = \frac{\langle r^2 \rangle_{OS}}{\langle r^2 \rangle_D} = \frac{\langle r^2 \rangle_{OS}}{\langle r^2 \rangle_C} q_c^{2/3}$$

$\langle r^2 \rangle_C$ désignant l'écart quadratique moyen de la chaîne après réticulation .

q_c^{-1} fraction volumique du polymère au moment de la réticulation

q_0 représente le gonflement du gel à l'état de référence gonflé et est appelé "memory term".

A l'équilibre de gonflement, le potentiel chimique du solvant est égal à celui du solvant pur. On a dans ce cas $a_1 = 1$ et $\Delta\mu = \text{Log } a_1 = 0$

Lorsqu'un tel échantillon est soumis à une déformation uniaxiale Λ_x , il en résulte une variation d'entropie et par conséquent un nouvel équilibre thermodynamique caractérisé par un nouveau taux de gonflement q donné par la relation :

$$(4) \quad A v_{el} \bar{V}_1 q_0^{-2/3} q_i^{-1/3} \Lambda_x - P v_{el} \bar{V}_1 q^{-1} + \text{Log}(1-q^{-1}) + q^{-1} + \chi q^{-2} = 0$$

On peut ainsi calculer la force de rétractation f correspondant à cette déformation Λ_x

$$(5) \quad f = \frac{A v_e kT}{L_i} \left(\frac{q_i}{q_0} \right)^{2/3} \left(\Lambda_x - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-2} \right)$$

où L_i représente la distance initiale entre repères de l'échantillon gonflé et isotrope.

Nous en déduisons la contrainte par unité de surface à l'état déformé.

$$(6) \quad \sigma = A v_e kT q_i^{1/3} q_0^{-2/3} \left(\Lambda_x - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-1} \right)$$

$$\Lambda_x = \frac{\text{longueur de l'échantillon sous contrainte}}{\text{longueur initiale de l'échantillon}}$$

Si le réseau contient un certain nombre de chaînes libres, de masse moléculaire suffisamment grande pour que leur diffusion hors du gel soit infiniment lente il est nécessaire d'ajouter un terme supplémentaire à l'expression de l'enthalpie libre de dilution, qui est de la forme :

$$(7) \quad \frac{\Delta G_{dil}}{kT} = N_1 \text{Log } v_1 + N_3 \text{Log } v_3 + \chi_{12} N_1 v_2 + \chi_{13} N_1 v_3$$

avec N_1 , N_3 nombre de molécules respectivement de solvant et de chaînes libres.

χ_{12} et χ_{13} les paramètres d'interaction solvant-réticulat et solvant-chaînes libres.

v_1 , v_2 et v_3 les fractions en volume du solvant, du réticulat et chaînes libres.

Nous obtenons ainsi une nouvelle expression du potentiel chimique du solvant :

$$(8) \frac{\Delta H}{kT} = A v_e \bar{v}_1 \alpha_0^{-2/3} v_2^{1/3} - B v_e \bar{v}_1 v_2 + \text{Log}(1 - v_2 - v_3) + (v_2 + v_3) + v_2 v_3 (\chi_{12} + \chi_{13}) + x_{13} v_3^2 + x_{12} v_2^2 = 0$$

Nous pouvons vérifier que dans le cas où il n'y a pas de chaînes libres c'est à dire $v_3=0$, nous obtenons une expression identique à la relation (3) donnant le potentiel chimique pour un réseau seul à l'équilibre dans un solvant pur.

En résumé, la description d'un réticulat idéal nécessite de connaître les paramètres suivants :

- le nombre de chaînes élastiques v_e
- le "memory term" α_0
- le paramètre d'interaction χ_{12} solvant réticulat et dans le cas d'un réseau contenant des chaînes libres le paramètre χ_{13} solvant chaînes libres
- la fonctionnalité moyenne des nodules de réticulation f .

B - VISCOELASTICITE DES RESEAUX .

Dans la partie précédente nous nous sommes uniquement intéressés aux propriétés des réticulats à l'équilibre. Nous avons en particulier supposé dans nos mesures de déformation des réticulats, que la contrainte nécessaire à l'obtention d'une déformation donnée, est indépendante du temps c'est à dire que l'équilibre est atteint en un temps infiniment court. Ceci est effectivement le cas des réticulats fortement gonflés où la mobilité des chaînes est très grande et où les temps de relaxation correspondants sont très petits et inaccessibles par les techniques que nous avons utilisées. Par contre pour les réticulats faiblement gonflés ou à l'état sec, il est évident que la relaxation des chaînes va intervenir et que l'état d'équilibre entre contrainte et déformation n'interviendra qu'au bout d'un temps plus ou moins long suivant le gonflement

et la nature du polymère . On aura donc passé d'un comportement purement élastique à un comportement viscoélastique .

De plus , l'introduction de chaînes libres de masse moléculaire élevée dans les réseaux aura une influence beaucoup plus grande sur leur comportement à l'équilibre .

C'est dans cette optique que nous avons étudié le comportement viscoélastique sur leur comportement à l'équilibre .

Afin d'interpréter nos résultats , nous avons fait appel à la théorie phénoménologique de la viscoélasticité basée sur l'étude de modèles mécaniques tel que le modèle de MAXWELL généralisé qui conduit à l'expression de la variation du module en fonction du temps lors d'une expérience de relaxation à déformation constante .

$$(9) \quad G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

τ_i étant le temps de relaxation et G_i le module d'élasticité associé à l'élément i .

On peut alors passer à une distribution continue d'élément de MAXWELL , soit :

$$(10) \quad G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} dL_n \tau$$

Dans laquelle G_e représente le module à l'équilibre et $H(\tau)$ le spectre de la relaxation du système .

Le calcul du spectre de relaxation à partir d'une mesure de relaxation a fait l'objet d'un grand nombre de travaux (15.16.17) et a conduit à un certain nombre de méthodes approchées .

Cependant , il est évident que la détermination du spectre de relaxation nécessite la mesure expérimentale de $G(t)$ dans une gamme de temps aussi large que possible . C'est dans ce but que nous avons utilisé deux techniques expérimentales différentes :

1) Mesures de relaxation de force

Cette méthode consiste à appliquer une déformation donnée à un échantillon dans un intervalle de temps aussi court que possible et à mesurer la variation en fonction du temps de la force nécessaire pour maintenir la déformation constante $\Lambda = \frac{\Delta L}{L_0}$

On a alors le module :

$$(11) \quad G(t, \Lambda) = \frac{f(t, \Lambda)}{S_0} \frac{L_0}{\Delta L}$$

où $f(t, \Lambda)$ représente la force à l'instant t , ΔL la déformation, S_0 et L_0 la section et la longueur de l'échantillon avant déformation.

A partir de l'étude expérimentale de nombreux élastomères, CHASSET et THIRION⁽¹⁸⁾ ont montré que la force $f(t)$ pouvait être décomposée en une partie dépendant de la déformation f_e .

On obtient : $f(t, \Lambda) = f_e(\Lambda) \times f_2(t)$

De plus ces auteurs ont montré que $f_2(t)$ pouvait être mis sous la forme :

$$(12) \quad f_2(t) = \left[1 + \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-m} \right]$$

où m et t_m sont des constantes.

Pour des temps très longs $f_2(t)$ tend vers 1 et $f_e(\Lambda)$ représente la force à l'équilibre. On obtient donc l'expression du module :

$$(13) \quad G(t, \Lambda) = G_e \left[1 + \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-m} \right]$$

Dans le domaine des faibles déformations, la force varie linéairement avec l'élongation, le module $G(t)$ est alors indépendant de la déformation.

Pour ces déformations plus importantes, le module varie avec l'élongation imposée à l'échantillon et l'analyse des résultats est beaucoup plus compliquée.

C'est pourquoi nous nous sommes limités à des élongations inférieures à 20 % afin de rester dans le domaine linéaire.

On obtient ainsi la variation du module en fonction du temps. Il est évident que ces courbes ne pourront pas être obtenues pour des temps courts, cette méthode étant limitée par la durée de l'application de la déformation.

C'est pourquoi il est nécessaire de faire appel à une autre technique expérimentale.

2) Mesures dynamiques .

Cette méthode consiste à appliquer à un échantillon une déformation sinusoïdale d'amplitude ϵ_0 et de fréquence ω soit en notation complexe :

$$(14) \quad \epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t}$$

Du fait de la nature viscoélastique de l'échantillon il en résulte une perte d'énergie mécanique sous forme de chaleur et la contrainte à l'autre extrémité de l'échantillon présente un déphasage angulaire δ avec la déformation soit :

$$(15) \quad \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

Le module complexe défini comme le rapport de la contrainte et de la déformation a pour expression

$$(16) \quad G^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

On peut séparer le module complexe en sa composante réelle et sa composante imaginaire soit :

$$(17) \quad G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

$$\text{et} \quad G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

G' appelé module de conservation est en phase avec la déformation, il correspond à la composante élastique, G'' appelé module de perte est en quadrature de phase avec la déformation et correspond à la composante visqueuse.

$\frac{G''}{G'} = \tan \delta$ facteur de dissipation qui rend compte de l'énergie perdue lors d'un cycle.

Nous obtenons donc par cette méthode le module de perte et le module de conservation en fonction de la fréquence ω en radians par seconde, équivalente à l'inverse d'un temps $\omega = \frac{1}{t}$.

Les deux méthodes que nous avons décrites brièvement conduisent à des fonctions viscoélastiques différentes; correspondent à des parties différentes du spectre de relaxation: $G(t)$ d'une part correspondant à des temps longs et $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ d'autre part correspondent à des temps courts.

Afin d'exploiter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces deux techniques, il est donc nécessaire d'utiliser une relation permettant de passer de l'une à l'autre.

3) Calcul de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à partir de $G(t)$.

Il n'existe en fait aucune relation exacte entre $G(t)$ et $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$.

Cependant de nombreuses méthodes approchées ont été proposées (19.20) permettant de passer d'une fonction à l'autre et réciproquement. Parmi celles-ci l'une des plus récentes a été proposée par SCHWARZL (21) elle permet de calculer $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à partir de $G(t)$.

Soit les relations :

$$G'(\omega) = -0,138 [G(4t) - G(8t)] + 0,69 [G(2t) - G(4t)] + 0,119 [G(t) - G(2t)] + 0,161 [G(t/4) - G(t/2)] + G(t)$$

$$G''(\omega) = 0,125 [G''(8\omega)] - 0,427 [G(2t) - G(4t)] + 1,486 [G(t) - G(2t)] + 0,523 [G(t/2) - G(t)] + 0,340 [G(t/4) - G(t/2)] + 0,0542 [G(t/8) - G(t/4)]$$

avec $t = 1/\omega$ et $G''(8\omega)$ la valeur du module de perte donnée par les mesures dynamiques.

Ces expressions donnent $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ avec une erreur de l'ordre de 2 %.

Nous venons de décrire les principes de la mesure du module en fonction du temps ou ce qui est équivalent en fonction de la fréquence. Cependant, il est évident qu'à un temps t donné, le module dépendra de la température.

4) Influence de la température - Principe de superposition temps-température.

Il est bien connu (22) que l'influence de la température sur le module d'un polymère est double. D'une part la densité du polymère varie et par conséquent le module. D'autre part, les temps de relaxation des chaînes diminuent lorsque la température augmente d'où une seconde influence de la température sur le module.

Pour tenir compte du premier effet on peut écrire que :

$$G(T_0) = G(T) \times \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$$

où $G(T_0)$, ρ_0 et $G(T)$, ρ sont les modules et les densités du polymère aux températures T_0 et T .

Le deuxième effet est relatif à l'influence de la température sur les temps de relaxation des chaînes. Il est bien connu ⁽²³⁾ que les courbes expérimentales donnant le module en fonction de la fréquence à différentes températures peuvent être superposées après correction de la densité, par un déplacement parallèlement à l'axe des fréquences. Ceci est connu sous le nom du principe de superposition temps-température. Ceci suppose que l'influence de la température a pour seul effet de multiplier l'ensemble des temps de relaxation par un facteur a_T .

Ainsi deux courbes donnant le module en fonction de la fréquence à deux températures T et T_0 sont superposables moyennant un déplacement

vertical $\frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$ et un déplacement horizontal a_T .

Il en résulte que la superposition des courbes $\text{Log } G(\omega)$ en fonction de $\text{Log } \omega$ conduit à une courbe unique dite courbe maîtresse

$\text{Log } \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G(\omega)$ en fonction de $\text{Log } (\omega a_T)$ qui donne la valeur du module en fonction de la fréquence à une température T_0 . Ceci à l'avantage de donner une courbe unique valable à une température dans une gamme de fréquence très étendue qui serait inaccessible à l'expérience.

L'interprétation de ces phénomènes a fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques, qu'expérimentaux. En particulier on a pu relier la valeur a_T à des paramètres moléculaires et au concept du volume libre.

WILLIAM, LANDEL et FERRY ⁽²³⁾ ont donné une expression analytique semi empirique de a_T , connue sous le nom d'équation WLF qui est de la forme :

$$(18) \quad \text{Log } a_T = \frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0}$$

avec T_0 la température de référence et C_1^0 et C_2^0 des coefficients dont la valeur dépend du polymère et de la température de référence T_0 .

A partir de a_T , on peut calculer formellement une énergie d'activation de la relaxation des chaînes :

$$(19) \quad \Delta H_a = R \, d \ln a_T / d (1/T) = \frac{2,303 R C_1^0 C_2^0 T^2}{(C_2^0 + T - T_0)^2}$$

Cette énergie d'activation augmente rapidement quand la température augmente et atteint une valeur de 250 Kcal pour $T_g = 450^\circ \text{K}$.

La courbe de la figure 1 est un type de courbe maitresse rencontré dans les polymères , nous pouvons observer pour les fréquences élevées un plateau de module élevé , puis une chute importante du module lors de la transition vitreuse . Enfin pour les faibles fréquences un plateau de module faible qui pour les polymères réticulés tend vers une limite non nulle , par contre pour les polymères linéaires cette zone dont la longueur est fonction de la masse moléculaire est suivie d'un écoulement, le module s'annulant alors rapidement .

Nous voyons donc que les mesures de module par les deux méthodes présentées permettent de connaître le module pour une gamme de fréquence importante , condition nécessaire pour calculer le spectre de relaxation du système .

5) Calcul du spectre de relaxation .

Le spectre de relaxation est défini par les équations suivantes :

$$(10) \quad G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H e^{-t/\tau} d \ln \tau$$

$$(20) \quad G^*(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$

$$(21) \quad G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$

Le calcul de $H(\tau)$ à partir de $G(t)$, $G'(\omega)$ ou $G''(\omega)$ ne peut être effectué de façon rigoureuse et simple car on ne possède pas d'expression analytique des fonctions $G(t)$, $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ et le calcul nécessite des intégrations de $-\infty$ à $+\infty$, alors que ces fonctions ne sont connues que dans une gamme de temps ou de fréquence relativement restreinte .

Cependant de nombreuses méthodes (15.16.17) approchées permettent de le calculer . Parmi celles ci nous citerons celle proposée par WILLIAMS et FERRY (17) qui permet de calculer le spectre de relaxation à partir du module de conservation et du module de perte .

A partir du module de conservation deux expressions sont proposées suivant la valeur de pente m de la courbe

$$\log H(\tau) = f(\log \tau)$$

$$\text{si } m < 1$$

$$(22) \quad H(\tau) = A G' \left. \frac{d \log G'}{d \log \omega} \right|_{\omega = 1/\tau}$$

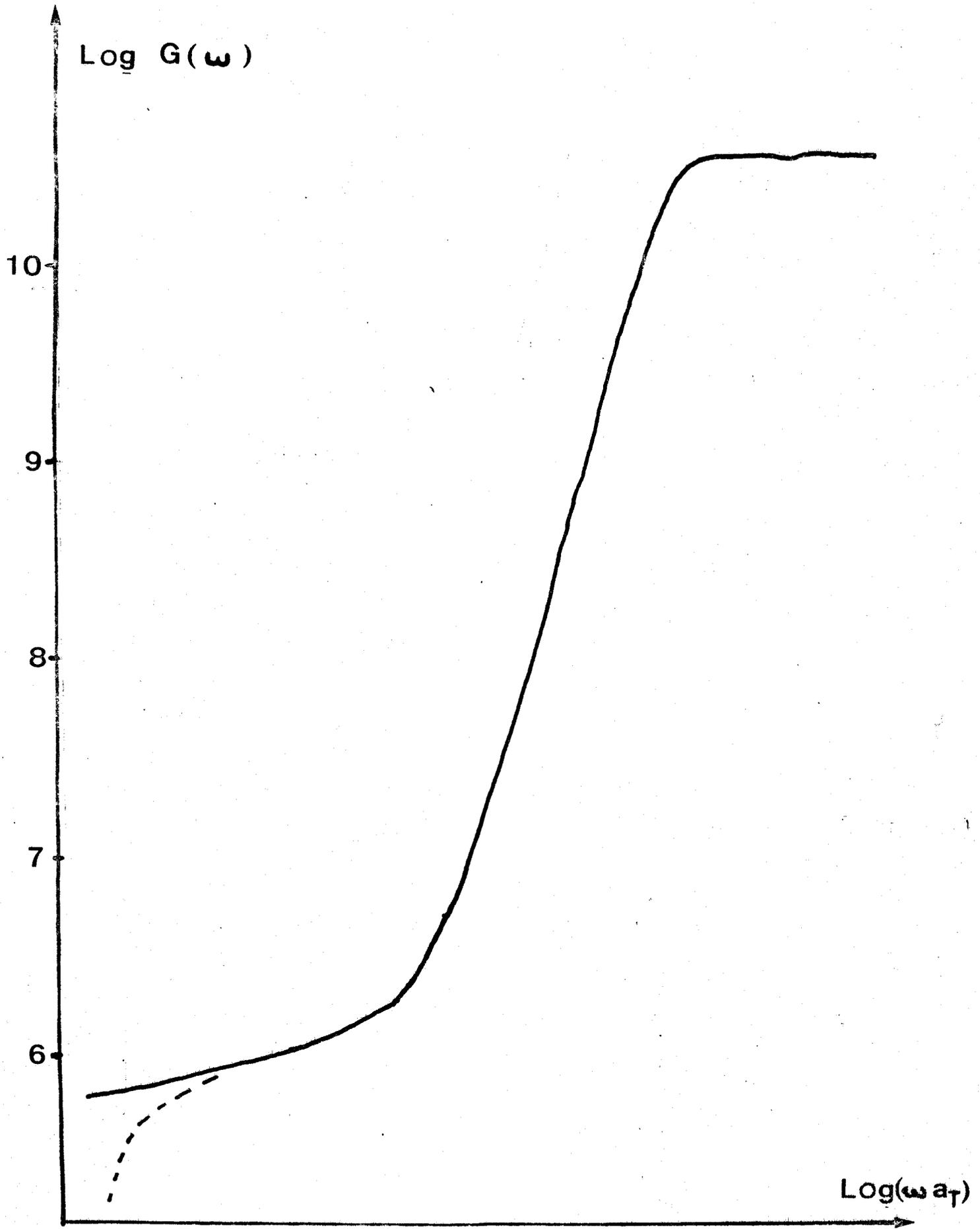


Fig. 1



avec
$$A = \frac{\sin(m\pi/2)}{\frac{m\pi}{2}}$$

par contre si $1 < m < 2$

nous aurons :
$$H(\tau) = A' G' \left(2 - \frac{d \log G'}{d \log \omega} \right) \Big|_{\tau = 1/\omega} \quad (23)$$

avec
$$A' = \frac{\sin m \pi/2}{\pi \left(1 - \frac{m}{2} \right)}$$

A partir du module de perte nous aurons comme expression appro-
chée :

$$H(\tau) = B G'' \left(1 - \left(\frac{d \log G''}{d \log \omega} \right) \right) \Big|_{\tau = 1/\omega} \quad (24)$$

avec
$$B = \frac{\sin \pi \left(1 + \frac{(m)}{2} \right)}{\pi \left(1 - \frac{(m)}{2} \right)}$$

La méthode de calcul consiste dans un premier temps à supposer $A = A' = B = 1$. Nous pouvons calculer $H(\tau)$. La courbe $\log H(\tau) = f(\log \tau)$ nous permet de calculer la pente m que nous porterons dans les expressions de A , A' , et B .

Il suffit alors de recalculer $H(\tau)$ à l'aide des valeurs de A , A' ou B .

C H A P I T R E I I

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

II - METHODES EXPERIMENTALES .

A - SYNTHESE DES RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE POLYSTYRENE .

Les réseaux sont obtenus par copolymérisation anionique séquencée du styrène et du divinylbenzène (D.V.B.) selon la méthode mise au point par REMPP⁽¹⁾.

Cette méthode consiste à préparer des chaînes de polystyrène "vivant" portant un carbanion styryl à chaque extrémité . Lors de l'addition du D.V.B. dans la solution , les carbanions initient la polymérisation de celui-ci , ce qui conduit à la réticulation des chaînes de polystyrène par leurs deux extrémités . On obtient donc des réseaux tridimensionnels formés par des chaînes de polystyrène , dont la masse moléculaire est faiblement polydispersée et mesurable expérimentalement par prélèvement avant réticulation , et des nodules de poly divinylbenzène fortement réticulés .

1) Choix des conditions opératoires .

L'initiateur doit être difonctionnel , de plus il doit initier la polymérisation du styrène avec une vitesse suffisamment grande pour obtenir des chaînes monodispersées . Le tétramère disodique de l' α -méthylstyrène obtenu par réaction de l' α -méthylstyrène sur des copeaux de sodium en milieu polaire , satisfait à ces conditions .

La réaction doit se faire en milieu polaire afin d'assurer la solubilité de l'initiateur . Cependant afin de diminuer la vitesse de polymérisation du D.V.B. et de permettre ainsi une bonne homogénéisation du milieu réactionnel , nous avons choisi un mélange équivolumique toluène-tétrahydrofurane (T.H.F.) .

La réaction étant fortement exothermique et afin d'en diminuer la vitesse , le réacteur est placé dans un bain réfrigérant carboglace alcool isopropylique à -78°C .

Enfin dans un but de comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par RIETSCH⁽¹⁴⁾ , nous utiliserons une concentration de 7,5 % en polystyrène au moment de la réticulation et une proportion de 3 D.V.B. par site actif .

2) Mode opératoire.

La polymérisation anionique nécessite l'emploi de réactifs très purs ne contenant aucune trace de protons et d'agents nucléophiles .

C'est ainsi que les monomères sont distillés deux fois sur fil de sodium et conservés sous vide jusqu'à leur utilisation . De même le solvant doit être purifié parfaitement . Cette opération est réalisée en ajoutant une certaine quantité d'initiateur jusqu'à la neutralisation complète des impuretés nucléophiles , caractérisée par la persistance d'une coloration jaunâtre due à un léger excès de tétramère .

D'autre part la verrerie doit être très propre et sèche . Le montage est purgé par un courant d'azote puis maintenu sous une légère surpression pendant toute la durée de la réaction , on évite ainsi toute entrée d'impuretés dans le réacteur .

La polymérisation a lieu dans un réacteur cylindrique muni d'un couvercle multicolé pouvant recevoir les ampoules contenant les différents réactifs et sous lequel est disposé un moule parallélépipédique permettant d'obtenir des éprouvettes (135 x 42 x 4 mm dans le milieu réactionnel) en vue des mesures mécaniques .

Après la polymérisation du styrène , nous effectuons un prélèvement afin d'en déterminer la masse moléculaire .

Le D.V.B. est ensuite ajouté rapidement sous très forte agitation . Le moule est introduit avant la gélification du milieu .

Le gel ainsi obtenu est désactivé par une solution à 10 % d'alcool tétrahydrofurfurylique dans le T.H.F., débarrassé de ses alcoolates par lavages successifs puis porté à l'équilibre dans un solvant pur .

Les masses moléculaires sont mesurées par chromatographie liquide sur gel (G.P.C. - appareil WATERS) . Nous avons choisi pour nos réseaux des masses moléculaires entre noeuds de réticulation comprises entre 15000 et 20000 , celles ci présentant l'avantage de donner des réticulats ayant une meilleure tenue mécanique que ceux de grande masse moléculaire et des temps de réticulation suffisamment longs pour assurer une bonne homogénéisation du milieu .

Ne pouvant faire entrer les chaînes libres à l'intérieur du réseau par diffusion du fait de leur grande masse moléculaire ⁽²⁴⁾ , celles ci devaient être présentes dans le milieu réactionnel avant la réticulation . C'est pourquoi nous les avons dissoutes dans le mélange T.H.F.-toluène avant sa purification .

Ainsi les chaînes libres étaient présentes pendant l'homopolymérisation du styrène et se trouvaient emprisonnées dans le réseau au moment de la réticulation .

Les chaînes libres utilisées ont été préparées anioniquement , nous avons obtenu une masse moléculaire $\overline{Mn} = 810.000$ et une polydispersité $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} = 1,38$.

Nous avons reporté sur le tableau I les caractéristiques des polystyrènes parents ainsi que le pourcentage de chaînes libres incluses défini comme le rapport du poids des chaînes libres sur le poids des chaînes réticulées .

Tableau I

Gel	$\frac{\text{Chaînes libres}}{\text{Chaînes réticulées}}$	\overline{Mn}	\overline{Mw}	$\frac{\overline{Mn}}{\overline{Mw}}$
1912	0	16300	17800	1,09
1112	2,5 %	18800	20700	1,10
2711	5 %	18700	20700	1,11
612	7,5 %	16000	17900	1,12
412	10 %	18500	21100	1,14
1712	12,5 %	16200	18600	1,15

Nous pouvons remarquer que la polydispersité augmente légèrement avec le nombre de chaînes libres présentes au moment de la polymérisation , ceci est certainement dû à l'augmentation de la viscosité du milieu . Il est probable que la copolymérisation styrène-D.V.B. est également perturbée par la présence des chaînes libres .

B - MESURE DES TAUX DE GONFLEMENT .

Le taux de gonflement en poids Q_p est égal au rapport de la masse du gel gonflé dans un solvant à l'équilibre et de la masse du gel sec .

Du taux de gonflement en poids , nous pouvons déduire le taux de gonflement en volume .

$$Q_v = 1 + (Q_p - 1) \frac{\overline{V}_s}{\overline{V}_p}$$

ou \bar{V}_s et \bar{V}_p désignent les volumes spécifiques du solvant et du polymère .

La méthode de mesure décrite de façon détaillée par WEISS (24) consiste à peser le gel gonflé à l'équilibre et ensuite à le sécher , et de mesurer son poids sec . Ces mesures sont effectuées sur plusieurs morceaux d'un même gel pris à différents endroits du réacteur . Le faible écart (3%) entre les valeurs trouvées nous permet de confirmer l'homogénéité du réseau .

C - MESURES DU MODULE D'ELASTICITE A L'ETAT GONFLE .

Pour effectuer les mesures des modules , les échantillons sont placés dans une cellule parallélépipédique en verre pour les mesures à température ambiante et dans une cellule cylindrique en laiton pouvant être thermostatée par circulation d'alcool pour les mesures à température variable . Pour effectuer ces dernières le gel est conditionné pendant trois jours à la température de mesure .

Les forces sont mesurées par un capteur (HOTTINGER BALWIN Q₁₁/100 gp) couplé à un pont de mesure (HOTTINGER BALWIN KWS / 3S - 5) .

Le serrage des échantillons est assuré par des pinces métalliques tapissées intérieurement de toile de verre afin d'augmenter l'adhérence du gel ce qui évite un serrage trop important qui écraserait le gel .

Nous mesurons les épaisseurs à l'aide d'un microscope d'une précision de 0,5 % et les largeurs avec un pied à coulisse . Deux agrafes faites d'un fil d'acier de petite section sont positionnées dans le gel pour nous permettre de suivre les élongations avec un cathétomètre d'une précision de 1/50 mm .

Nous avons vu que la déformation d'un échantillon induit une perte d'entropie à l'origine d'un nouvel équilibre se traduisant par une variation du taux de gonflement . Ce déplacement d'équilibre correspondant à une diffusion de solvant à travers le réticulat est en général très lent .

A l'état initial $q(t) = q_i$ et la force de rétraction devient :

$$f_0 = \frac{Av kT}{L_i} \left(\frac{q_i}{q_0} \right)^{2/3} \left[\Lambda_x - \Lambda_x^{-2} \right]$$

A l'équilibre $q(t) = q$ d'où la nouvelle force de rétraction :

$$f_\infty = \frac{Av kT}{L_i} \left(\frac{q_i}{q_0} \right)^{2/3} \left[\Lambda_x - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-2} \right]$$

RIETSCH⁽¹⁴⁾ a montré que les mesures dans les conditions initiales (f_0 , $\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}$) et à l'équilibre (f^∞ , $\Lambda_x^2 - q/q_i$, Λ_x^{-1}) conduisaient à des valeurs identiques du module. Nous avons donc effectué nos mesures dans des conditions proches de l'équilibre où $q = q_i$.

D - MESURES DES MODULES A L'ETAT SEC .

Pour les mesures de module à l'état sec, nous avons utilisé deux techniques, la première est une méthode dynamique qui permet d'étudier le module en fonction de la fréquence, à des fréquences élevées c'est à dire à des temps faibles, la seconde est une méthode statique nous permettant de mesurer le module en fonction du temps, pour des temps longs à faibles fréquences.

1) Mesures dynamiques .

Les mesures dynamiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil Rhéovibron D.D.V.-II-B, nous permettant de mesurer le module d'élongation unidirectionnelle en fonction de la température et de la fréquence de la vibration sinusoïdale imposée.

Le principe de la mesure consiste à imposer une vibration sinusoïdale d'amplitude et de fréquence connues à l'extrémité d'un échantillon et de mesurer la contrainte résultante à l'autre extrémité. De plus, du fait de la nature viscoélastique des échantillons, il apparaît un déphasage angulaire δ entre la contrainte et la déformation, que l'appareil permet de mesurer directement.

Nous disposons d'un générateur basse fréquence permettant d'imposer des vibrations sinusoïdales comprises entre 0,01 et 1 Hz et d'un générateur haute fréquence permettant d'imposer des vibrations sinusoïdales de 3,5 ; 11 ; 35 et 110 Hz.

Pour notre étude, nous avons utilisé six fréquences 0,035 ; 0,11 ; 0,35 ; 3,5 ; 11 et 35 Hz.

Pour des fréquences inférieures à 0,035 Hz, les temps de mesures sont très longs et la stabilité en température de l'échantillon n'est plus assurée, et pour la fréquence de 110 Hz il apparaît des phénomènes de résonance qui perturbent la mesure.

Sur la figure 2 nous avons représenté le schéma de principe. Celui ci est essentiellement constitué :

- d'un générateur de vibration sinusoïdale couplé à un capteur de déplacement qui permet de mesurer l'amplitude de la vibration, cette

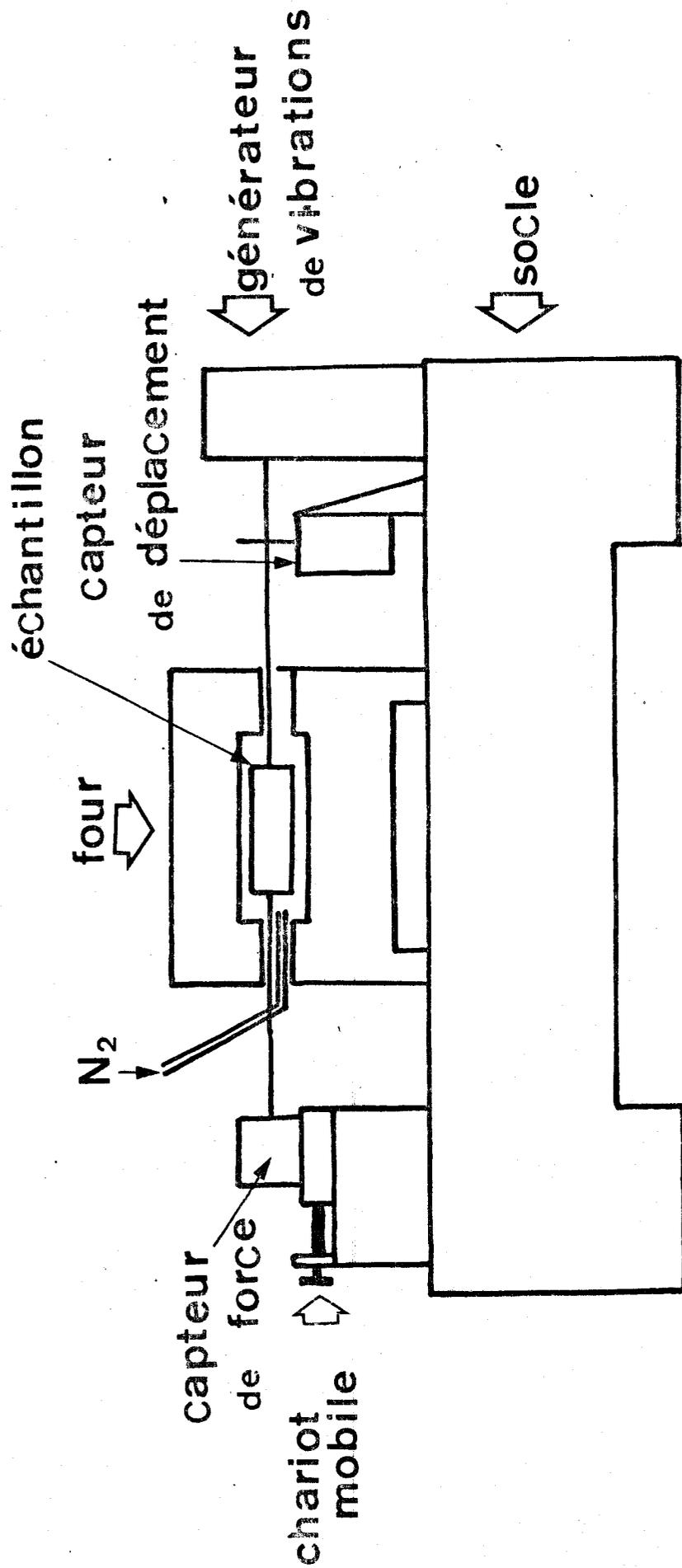


fig. 2

dernière étant maintenue constante durant toute l'expérience .

- un four où l'on place l'échantillon à étudier , celui ci étant relié au capteur de déplacement et au capteur de force par des pinces .

Afin d'assurer le serrage de l'échantillon dans les pinces , celui est porté au delà de la température de transition vitreuse puis refroidi lentement .

Le four permet d'étudier les polymères de la température ambiante jusque 250°C .Cependant nous nous sommes arrêtés vers 200°C , la dégradation thermique de nos échantillons intervenant au delà de cette température (30) . Afin de retarder cette dégradation , le four est maintenu sous un courant d'azote .

Le balayage en température , est assuré par un rhéostat , la mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple cuivre constantan placé près de l'échantillon et relié à un voltmètre numérique .

Cette méthode de régulation nous permet de stabiliser la température pendant une mesure , la précision étant de l'ordre de $\pm 1/10^\circ\text{C}$.

- Enfin un plateau mobile portant le capteur de force permet d'imposer une tension à l'échantillon afin de travailler en élongation .

La relation entre la contrainte et la déformation nous donne le module complexe :

$$\frac{\Delta F}{S} = G^* \frac{\Delta L}{L_0}$$

avec ΔL amplitude de la vibration donnée par la relation :

$$\Delta L = 5 \times 10^{-3} \times A \times N \text{ cm ;}$$

5×10^{-3} étant une constante de calibrage de l'appareil

A et N les sensibilités utilisées

Cette amplitude est maintenue égale à $1,58 \times 10^{-3}$ cm durant toute l'expérience .

ΔF représente la contrainte donnée par la relation $\Delta F = 10^7 \times \frac{N}{D}$

avec 10^7 constante de calibrage et D valeur affichée de la force dynamique .

A partir de ces relations nous pouvons calculer le module complexe

$$(25) \quad G^* = \frac{2 \times 10^9}{A D} \frac{L}{S}$$

Dans cette relation L représente la longueur de l'échantillon entre pinces . Cependant pour tenir compte de la matière enserrée dans ces pinces , nous faisons intervenir une constante d'erreur K que l'on détermine de la façon suivante :

Nous plaçons un échantillon dans les pinces , en rapprochant celles ci de façon à annuler la distance entre elles soit $L = 0$, nous avons alors $A D = K$; nous reportons cette valeur dans l'expression (25) et nous obtenons :

$$(26) \quad G^* = \frac{2 \times 10^9}{A \times D - K} \frac{L}{S} \text{ dynes / cm}^2$$

La mesure du module complexe consiste donc à déterminer D pour chaque fréquence et chaque température , simultanément nous mesurons le déphasage δ entre la contrainte et la déformation . Nous en déduisons les composantes réelles et imaginaires du module .

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

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

Lors de mesures précédentes ⁽³⁰⁾ nous avons pu remarquer que lors de la transition vitreuse le module des réseaux passait de 10^{11} dynes/cm² à 10^6 dynes/cm² . Or la valeur de D ne peut varier que de K à 10^4 , il nous a donc fallu jouer sur les dimensions de l'échantillon .

C'est pourquoi , nous avons utilisé deux sortes d'éprouvettes . La première de faible section (2×10^{-2} cm²) nous a permis de mesurer les modules élevés (10^{11} à 10^7 dynes / cm²) , la deuxième de section plus importante (0,2 cm²) les modules faibles (10^8 à 10^6 dynes / cm²) , la longueur des échantillons étant de l'ordre de 1 cm .

Nous avons signalé que la fréquence la plus basse utilisée est de 0,035 Hz . Afin d'étudier nos réseaux à des fréquences plus faibles c'est à dire à des temps plus longs . Nous avons dû compléter les mesures dynamiques par des mesures statiques .

2) Mesures statiques .

Ces mesures consistent à appliquer au réseau une déformation et de suivre l'évolution de la force nécessaire pour garder cette élongation constante au cours du temps .

Les mesures de relaxation ont été faites dans une petite étuve parallélépipédique nous permettent d'utiliser le même appareillage que pour les mesures à l'état gonflé .

La régulation en température du système est assurée par une sonde de platine placée à côté de l'élément chauffant . La mesure de la température se faisant par un thermocouple chromel-alumel placé à côté de l'échantillon . Après la déformation de l'échantillon , la

diminution de la force est suivie à l'aide d'un enregistreur couplé au pont de mesure .

Nous avons utilisé une méthode de zéro qui permet de mesurer la force avec le maximum de précision , celle ci étant de l'ordre de $\pm 0,05$ gp .

Les échantillons utilisés ont une section de $0,4 \text{ cm}^2$, deux repères distant de 2,5 cm sont positionnés sur le gel pour nous permettre de mesurer les élongations,celles ci atteignant 5 à 10 % suivant le réseau étudié et la température .

Pour chaque réseau nous avons mesuré la relaxation de la force à trois températures 150 , 160 et 170°C , la durée de l'expérience étant d'environ 30 heures (10^5 secondes) . Un relevé de la température nous a permis de voir que celle ci était stable à $\pm 1/10^\circ\text{C}$ durant toute l'expérience .

C H A P I T R E I I I

C A R A C T E R I S A T I O N D E S R E S E A U X

C O N T E N A N T D E S C H A I N E S L I B R E S

III - CARACTERISATION DES RESEAUX CONTENANT DES CHAINES LIBRES .

L'étude à l'état gonflé de réseaux de polystyrène obtenus anioniquement a fait l'objet de nombreux travaux (13.14.24.25) . Ceux ci consistaient essentiellement à mesurer le module et le taux de gonflement des réticulats à l'équilibre dans un solvant , ce qui conduisait à la valeur des quatres paramètres moléculaires ν_e le nombre de chaînes élastiques , χ le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS , f la fonctionnalité du réseau et enfin α_0 le "memory term" .

Les résultats obtenus ont montré que le nombre de chaînes élastiques était lié à la masse moléculaire entre point de réticulation par la relation $\nu_e = \frac{\rho}{M_n}$, ce qui prouvait l'absence de défauts dans de tels réseaux et justifiait l'hypothèse d'idéalité de ces derniers .

A la lueur de ces résultats , nous avons essayé de dégager l'influence des chaînes libres sur les différents paramètres et notamment sur le nombre de chaînes élastiques et sur la fonctionnalité , à l'aide des mesures de module et de taux de gonflement dans différents solvants .

A - TAUX DE GONFLEMENT .

Nous avons reporté dans le tableau II les valeurs des taux de gonflement en volume à 20°C de nos échantillons contenant des taux de chaînes libres croissant dans trois solvants de gonflement le benzène , le cyclohexane et le méthylcyclohexane .

Gél	Chaînes libres	Benzène	Cyclohexane	Méthylcyclohexane
1912	0 %	22,04	4,25	2,35
1112	2,5	25,99	4,85	2,35
2711	5	19,52	4,10	2,30
612	7,5	23,06	4,30	2,20
412	10	22,44	4,30	2,30
1712	12,5	20,98	4,25	2,25

Tableau II . Taux de gonflement à 20°C dans le benzène , le cyclohexane et le méthylcyclohexane .

L'examen du tableau II nous montre que le gonflement dans le benzène varie de façon aléatoire avec le pourcentage de chaînes libres . Ceci ne peut s'expliquer par les différences existant entre les masses moléculaires entre point de réticulation de nos divers échantillons .

Par contre , dans le cyclohexane et le méthylcyclohexane les taux de gonflement sont très voisins .

Ainsi les seules mesures de taux de gonflement ne nous permettent pas d'attribuer d'influence aux chaînes libres présentes dans le réseau .

B - MESURES DE MODULES .

1) Dans le benzène et le cyclohexane .

Nous reportons dans le tableau III les valeurs du module dans le cyclohexane et dans le benzène à 20°C . A partir de ces valeurs du module ; nous avons calculé le nombre de chaînes élastiques à l'aide de l'équation :

$$G_{\text{exp}} = A R T q_0^{-2/3} v_e v_2^{1/3}$$

en prenant comme valeur de q_0 celle calculée par RIETSCH (14) soit $q_0^{-2/3} = 0,127$ avec $A = 1$.

Dans la dernière colonne du Tableau III nous avons reporté le nombre de chaînes élastiques théoriques donné par la relation

$$v_e = \frac{\rho}{M_n}$$

avec ρ la densité du polystyrène et \overline{M}_n masse moléculaire entre point de réticulation .

Gel	Benzène		Cyclohexane		$v_e = \rho / \overline{M}_n$
	G_{exp}	$v_e \times 10^5$	G_{exp}	$v_e \times 10^5$	
1912	49000	4,69	94000	5,17	$6,44 \times 10^{-5}$
1112	31500	3,19	70000	3,71	$5,59 \times 10^{-5}$
2711	67000	6,17	108000	5,21	$5,61 \times 10^{-5}$
612	42000	4,62	82000	4,42	$6,56 \times 10^{-5}$
412	55000	5,36	85000	4,73	$5,68 \times 10^{-5}$
1712	63000	5,94	101000	5,60	$6,48 \times 10^{-5}$

Tableau III .

Pour un même échantillon , les différences entre le nombre de chaînes élastiques dans les deux solvants est de l'ordre de la précision des mesures (6 %) , nous pouvons donc considérer que le nombre de chaînes élastiques est indépendant du solvant ce qui est en accord avec la théorie .

D'autre part , le nombre de chaînes élastiques calculé est inférieur au nombre de chaînes théoriques . Ceci est un phénomène important , car il montre que la présence des chaînes libres dans le milieu perturbe le processus de réticulation en produisant des chaînes libres et des chaînes pendantes . Les chaînes libres de petite masse ont pu être éliminées par lavage , mais un certain taux de chaînes pendantes reste dans le réseau ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre de chaînes élastiques et donc le module . Ceci peut s'expliquer qualitativement par l'augmentation de la viscosité du milieu au moment de la réticulation .

Afin de déterminer l'influence des chaînes "pendantes" et des chaînes libres sur le taux de gonflement , nous avons comparé nos réseaux à des réticulats "modèles" ayant même nombre de chaînes élastiques obtenus au laboratoire ⁽¹⁴⁾ .

Nous avons tracé sur la figure 3 le taux de gonflement en fonction du nombre de chaînes élastiques pour des réseaux modèles dans le benzène et le cyclohexane . Nous avons reporté sur cette figure les points correspondants à nos réticulats .

Nous pouvons remarquer que nos réseaux ont le même taux de gonflement que des réseaux modèles ayant le même nombre de chaînes élastiques . Deux réseaux ayant le même nombre de chaînes élastiques ont donc le même taux de gonflement .

Ce taux de gonflement est défini de la façon suivante :

$$Q_v = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_2 + V_3}$$

avec V_1 , V_2 , V_3 volume respectivement du solvant , du réticulat et des chaînes libres dans l'échantillon gonflé , soit l'inverse de la fraction en volume du polymère total dans le gel gonflé .

Pour un réseau modèle sans chaîne libre le taux de gonflement est donné par la relation :

$$Q'_v = \frac{V'_1 + V'_2}{V'_2}$$

- + Réseaux "modèles"
- Réseaux "contaminés"

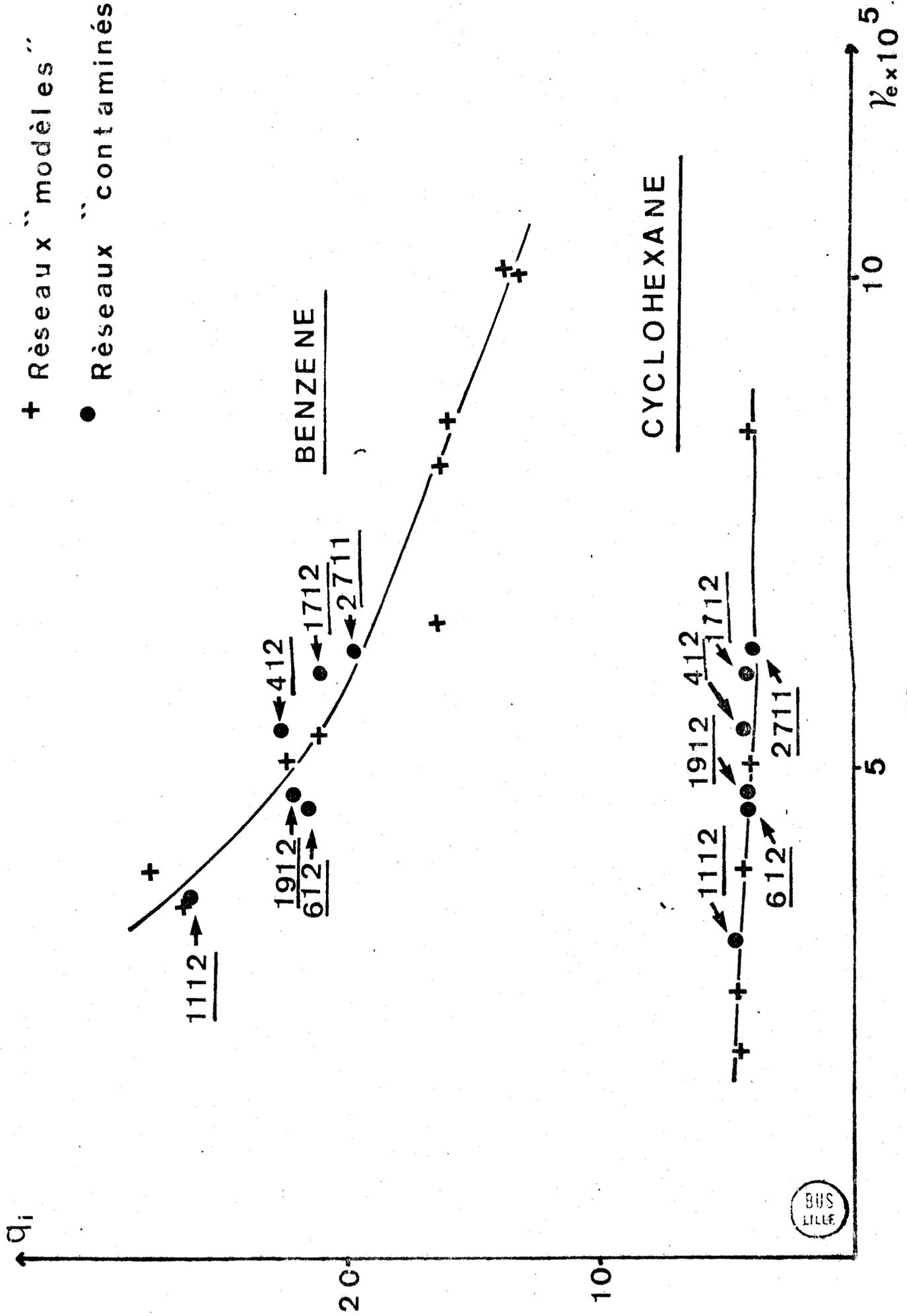


Fig. 3

Si ce réseau modèle a le même nombre de chaînes élastiques que le réseau contenant des chaînes libres nous venons de voir que les deux réticulats auront le même taux de gonflement soit :

$$Q_v = Q'_v$$

Nous supposons d'autre part que le volume du polymère réticulé dans les deux réseaux est le même soit :

$$V_2 = V'_2$$

Nous obtenons ainsi l'expression

$$\frac{V_1 - V'_1}{V'_1} = \frac{V_3}{V_2}$$

ce qui signifie que l'augmentation du volume de solvant dans le réseau gonflé est proportionnel au nombre de chaînes libres incluses dans le réseau .

Ainsi l'introduction de chaînes libres dans le réseau provoque une augmentation de la quantité de solvant dans le réticulat gonflé telle que la fraction en volume de polymère , c'est à dire des chaînes réticulées et des chaînes linéaires , reste constante . Il est évident que ceci conduit à une diminution de la fraction en volume des chaînes réticulées donc une augmentation de taux de gonflement du réseau (Fig.4)

Si nous comparons maintenant les expressions du potentiel chimique pour un réseau idéal et pour un réseau contenant des chaînes libres , nous obtenons les expressions suivantes :

Pour un réseau idéal :

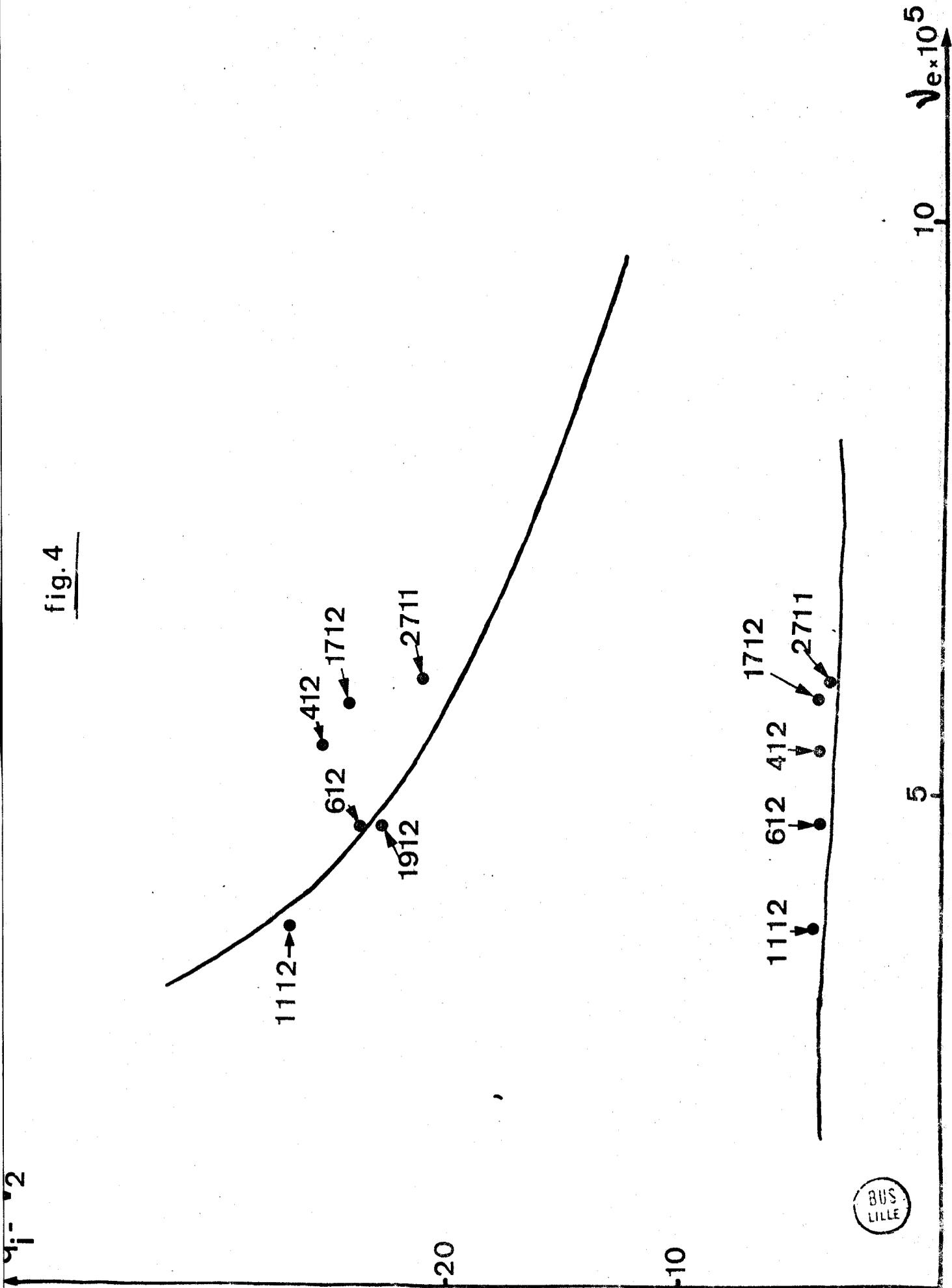
$$\frac{\Delta H}{RT} = AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2 + \text{Log}(1-v_2) + v_2 + \chi_{12} v_2^2$$

Pour un réseau ayant un même nombre de chaînes élastiques et contenant une fraction en volume v'_2 de chaînes réticulées et v_3 de chaînes linéaires :

$$\frac{\Delta H}{RT} = AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2' + \text{Log}(1-v_2'+v_3) + (v_2' + v_3) + \chi_{12} v_2'^2 +$$

$$\chi_{13} v_3^2 + v_2 v_3 (\chi_{12} + \chi_{13})$$

fig. 4



Si nous supposons $\chi_{12} = \chi_{13}$ nous obtenons :

$$\frac{\Delta u}{RT} = AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2' - \text{Log} (1 - v_2' - v_3) + (v_2' + v_3) + \chi_{12} (v_2' + v_3)^2$$

Comme les deux réseaux ont un même nombre de chaînes élastiques , nous avons $v_2' + v_3 = v_2$

Ainsi les expressions pour le réseau modèle et pour le réseau contenant des chaînes libres ne diffèrent que par le terme élastique .

Un calcul effectué dans le cas du gel contenant le pourcentage le plus important de chaînes libres nous donne dans le benzène :

$$AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2' = 1,38 \times 10^{-4}$$

$$AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2 = 1,35 \times 10^{-4}$$

et pour le cyclohexane :

$$AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2' = -1,27 \times 10^{-4}$$

$$AV_1 \bar{v}_o^{-2/3} v_e v_2'^{1/3} - Bv_e \bar{V}_1 v_2 = -1,82 \times 10^{-4}$$

Dans le benzène les termes élastiques ne diffèrent que de 3 % ce qui est inférieur à la précision des mesures .

Par contre dans le cyclohexane la différence est plus importante . Ceci s'explique facilement car dans le cas où le réseau est faiblement gonflé , le taux de gonflement ne dépend que très peu des paramètres de structure ⁽¹⁴⁾ . Ainsi une importante variation du terme élastique conduit à des taux de gonflement identiques , ce qui explique la grande différence que nous avons noté dans le cas du cyclohexane .

Nous voyons donc que les valeurs des taux de gonflement de nos différents échantillons sont conformes à la théorie . Les chaînes libres ayant peu d'influence sur le terme élastique de l'équation du potentiel chimique il est évident qu'il en sera de même pour le terme de dilution ce qui conduit aux mêmes taux de gonflement pour les réseaux contenant des chaînes libres et pour les réseaux modèles .

Il est possible de déterminer les autres paramètres du réseau comme le paramètre d'interaction polymère réticulé-solvant χ_{12} et la fonctionnalité moyenne du réseau f .

En effet la variation de χ_{12} dans le cyclohexane en fonction de la fraction en polymère et de la température est bien connue pour le polystyrène linéaire. D'autre part le paramètre de structure ayant peu d'importance dans le cas de taux de gonflement faible⁽¹⁴⁾, nous pouvons considérer que le paramètre d'interaction polymère réticulé-solvant est identique au paramètre polymère linéaire-solvant.

Nous avons utilisé l'expression donnée par SCHOLTE^(26,27) valable pour un domaine de concentration voisin de celui rencontré dans les gels.

$$\chi_{12} = \chi_{13} = 0,2975 + \frac{62}{T} + 0,306 a_i^{-1} + 0,300 a_i^{-2}$$

En reportant la valeur dans l'expression (8) nous pouvons calculer Bv_e et en déduire la valeur de la fonctionnalité $f = \frac{2}{B}$.

Nous avons reporté dans le tableau IV les valeurs de Bv_e et f .

Gel	Chaines libres	$Bv_e \times 10^5$	f moyen
1912	0 %	2,37	4,36
1112	2,5	2,2	3,37
2711	5	2,49	4,75
612	7,5	2,11	4,19
412	10	2,13	4,44
1712	12,5	2,58	4,34

Tableau IV . Valeurs de Bv_e et de f calculées dans le cyclohexane.

Les valeurs de la fonctionnalité sont plus faibles que celles trouvées pour les réseaux "modèles"⁽¹⁴⁾ ce qui confirme la présence de chaînes pendantes dans nos réseaux.

En reportant la valeur de f dans l'expression (8) nous pouvons calculer χ_{12} dans le cas du benzène en considérant que χ_{13} paramètre d'interaction polymère linéaire solvant dans le système ternaire est identique au paramètre d'interaction dans le cas d'un système binaire polystyrène-benzène, soit $\chi_{13} = 0,456$ ⁽²⁸⁾.

Nous avons reporté dans le tableau V les valeurs de χ_{12} calculées pour le système polystyrène réticulé-benzène.

Gel	Chaînes libres	χ_{12}
1912	0 %	0,471
1112	2,5	0,479
2711	5	0,468
612	7,5	0,462
412	10	0,458
1712	12,5	0,461

Tableau V . Valeurs de χ_{12} calculées pour le benzène .

Les valeurs de χ_{12} trouvées sont en accord avec celles trouvées pour les réseaux "modèles" soit $0,468 > \chi > 0,479$.

D'autre part le faible écart entre les valeurs de χ_{12} et χ_{13} explique que le taux de gonflement du système polystyrène réticulé polystyrène linéaire soit conforme au taux de gonflement des réseaux modèles .

Le comportement de nos réseaux dans le benzène et dans le cyclohexane est peu différent de celui des réseaux modèles du point de vue module et taux de gonflement .

2) Dans le Méthylcyclohexane .

Dans le méthylcyclohexane , nous avons observé lors des mesures de module une variation importante de la force en fonction du temps . Cependant au bout d'un temps de l'ordre de trois heures , nous avons obtenu un équilibre (Figure 5) .

Nous avons reporté dans le tableau VI la valeur du module à l'équilibre ainsi que le nombre de chaînes élastiques correspondant .

Gel	Chaînes libres	G à $t = 10^4$ s	$\nu_e \times 10^5$
1912	0 %	127.000	4,95
1112	2,5	94.000	3,68
2711	5	163.000	6,37
612	7,5	125.000	4,90
412	10	129.000	4,91
1712	12,5	143.000	5,41

Tableau VI . Module et nombre de chaînes élastiques dans le Méthylcyclohexane .

f en g

-30°

Fig 5

191.2

-25°

271.1

412

1712

t mn

50

100

150



Nous pouvons constater le bon accord entre le nombre de chaînes élastiques dans le méthylcyclohexane et le nombre de chaînes élastiques dans le benzène et le cyclohexane, ce qui confirme que l'équilibre est bien atteint au bout de trois heures.

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE .

1) Taux de gonflement .

Nous avons mesuré la variation du taux de gonflement de nos réticulats en fonction de la température dans le cyclohexane et le méthylcyclohexane (figures 6 et 7) .

Dans le cyclohexane la courbe $q_i = f(T)$ se caractérise par un point d'inflexion situé entre 20 et 25°C . Ce point d'inflexion avait déjà été observé pour des réticulats modèles (14.25) .

RIETSCH a montré que cette discontinuité est due à la variation de χ donnée par la relation de SCHOLTE .

En effet si l'on suppose que le terme élastique de l'équation du potentiel chimique est négligeable, nous obtenons la relation suivante :

$$\text{Log}(1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2} = 0$$

et en remplaçant le paramètre d'interaction χ par l'expression de SCHOLTE nous obtenons :

$$\chi = \frac{\text{Log}(1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1}}{q_i^{-2}} = 0,2975 + \frac{62}{T} + 0,306 q_i^{-1} + 0,300 q_i^{-2}$$

Cette expression donne la variation du taux de gonflement liée à la seule influence de la dilution . La courbe représentant cette équation admet comme asymptote $T = 33^\circ\text{C}$ correspondant à la température θ du polystyrène dans le cyclohexane .

En l'absence de terme élastique, le taux de gonflement tendrait donc vers l'infini . Cependant lorsque la température augmente, le terme élastique n'est plus négligeable et impose un taux de gonflement limite du réseau, ce qui explique la présence d'un point d'inflexion dans les courbes $q_i = f(T)$.

L'examen de la figure 6 nous montre que pour les températures inférieures au point d'inflexion, nos réseaux ont sensiblement le même taux de gonflement, l'influence de la structure étant alors

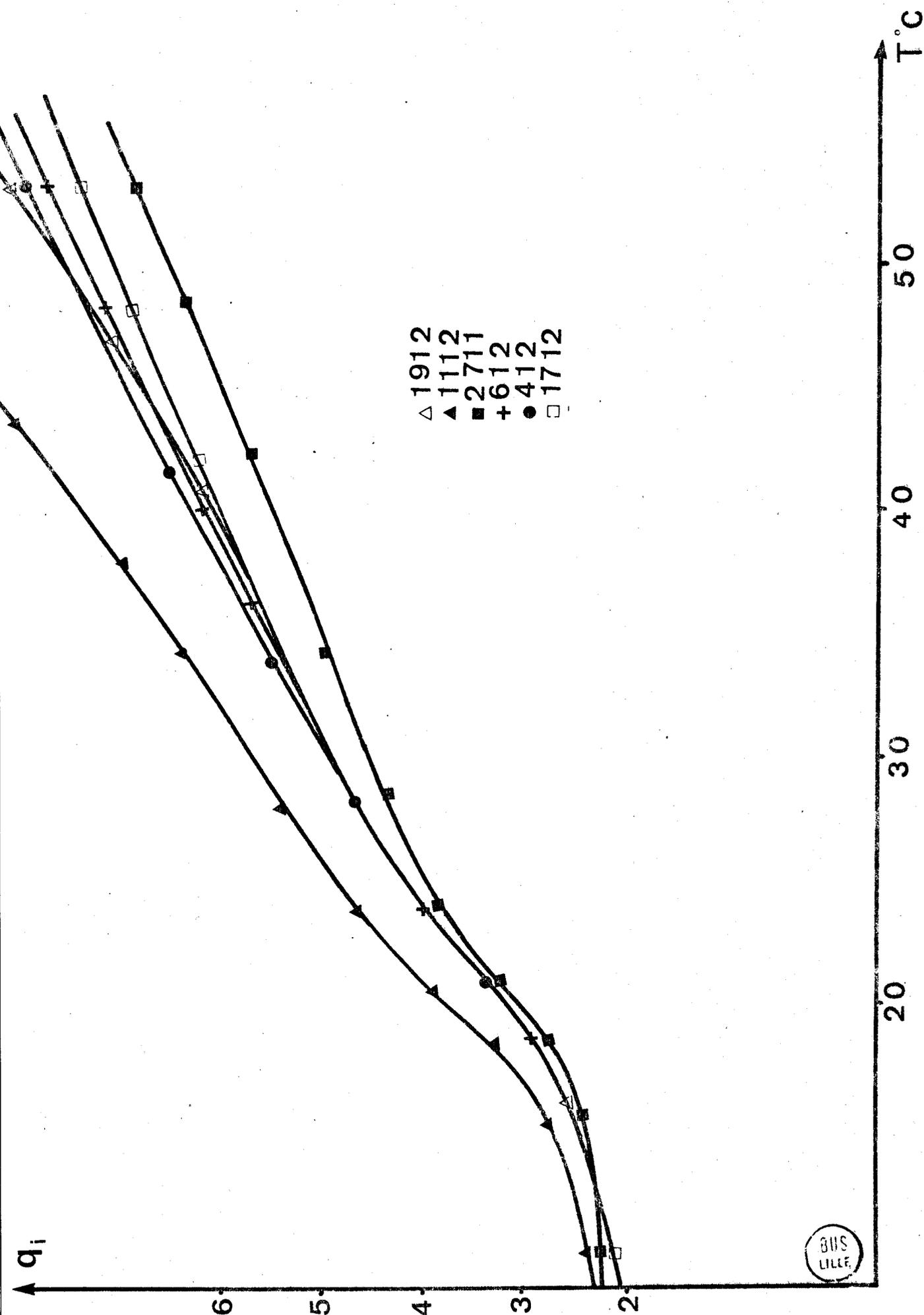
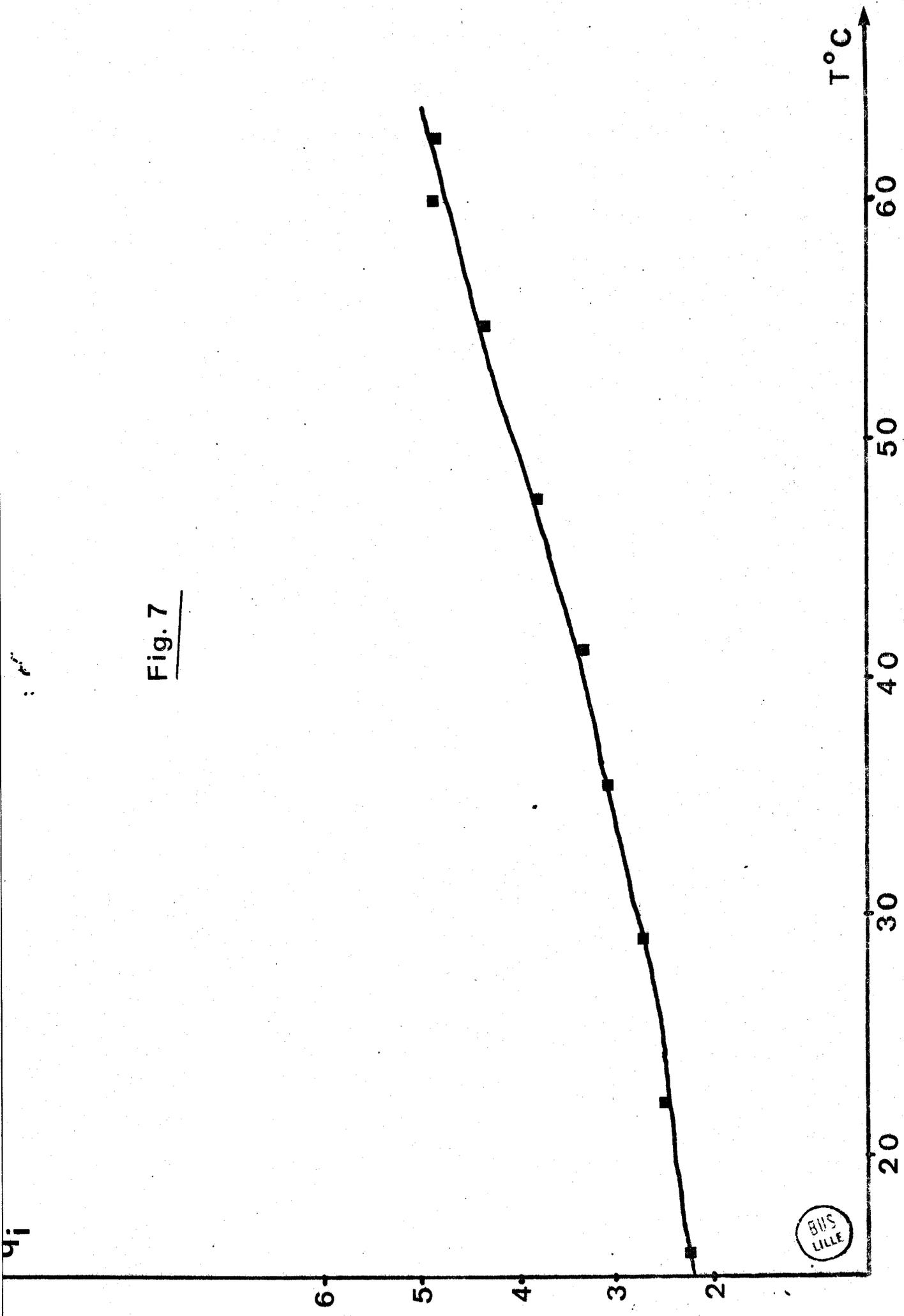


Fig.6

Fig. 7



BHS
LILLE

négligeable .

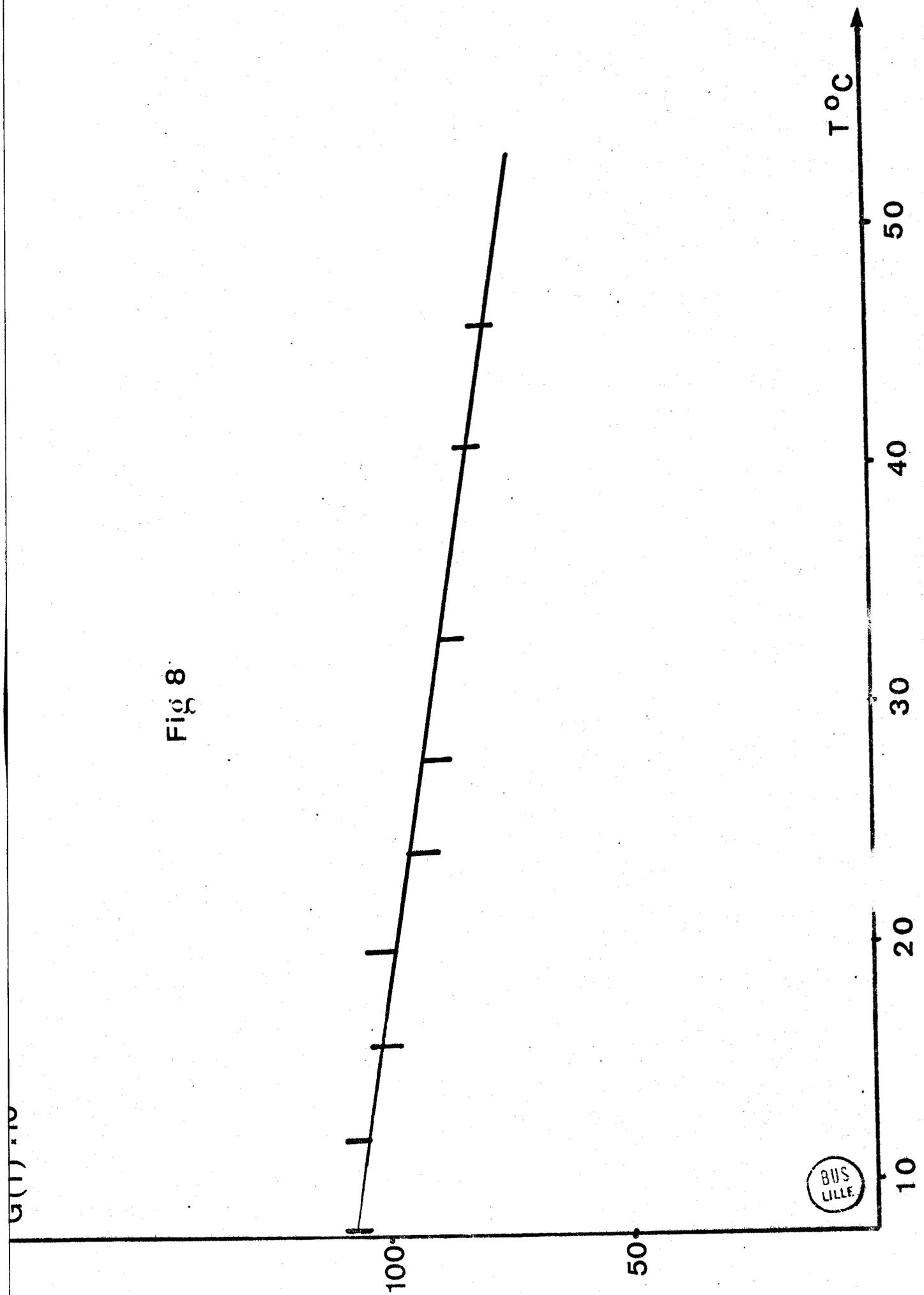
Au delà de 35°C , les courbes se séparent et l'on observe que les taux de gonflement les plus élevés correspondent , comme dans le cas du benzène , aux réseaux ayant le nombre de chaînes élastiques le plus faible .

Nous obtenons une variation similaire dans le méthylcyclohexane , cependant la température θ étant de 70°C , nous n'avons pu observé de point d'inflexion .

2) Module .

La variation du module dans le cyclohexane en fonction de la température est semblable à celle des réseaux "modèles" ne contenant pas de chaînes libres ⁽¹⁴⁾(figure 8) .

Fig 8



BUS LILLE

C H A P I T R E . I V

MESURES DE LA RELAXATION DES CHAINES

LIBRES

IV - MESURE DE RELAXATION DES CHAINES LIBRES .

Nous avons vu dans le chapitre consacré à la caractérisation des réseaux que les chaînes libres n'avaient qu'une influence très faible sur les propriétés à l'état gonflé à l'équilibre .

Afin de mettre en évidence la présence des chaînes libres dans le réseau , nous avons étudié leur relaxation . Cette étude ne pouvait être réalisée ni dans le benzène , ni dans le cyclohexane , en effet dans ces solvants le taux de gonflement est important et la relaxation des chaînes est trop rapide pour être observée par les méthodes de mesure utilisées .

Par contre dans le méthylcyclohexane où le taux de gonflement est faible , les mesures de relaxation ont été possibles , les temps de relaxation étant plus longs .

Enfin, nous avons mesuré la relaxation des chaînes libres à l'état sec où les interactions réseau-chaînes libres doivent être plus importantes .

A - MESURE DANS LE METHYLCYCLOHEXANE .

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent , nous avons pu observer une diminution importante de la force lors des mesures de module à élongation constante .

Cette diminution est la somme de trois effets : la relaxation du réseau , la relaxation des chaînes libres , et enfin le gonflement du réseau sous contrainte .

Cependant , les temps de mesure étant de l'ordre de trois heures , l'influence du gonflement peut être négligée . En effet , des mesures dans le benzène ⁽¹⁴⁾ ont montré que pour des temps identiques , la diminution de force due au gonflement était de l'ordre de 1 % . Il est probable que dans le méthylcyclohexane , où l'affinité thermodynamique est moins bonne que dans le benzène , la diminution de force de dégonflement soit encore plus lente .

Il est donc légitime de considérer que l'influence du gonflement est négligeable sur la mesure de relaxation de la force .

De plus , nous avons observé que pour les réseaux que nous avons étudié , la force est constante au bout d'un temps de l'ordre de trois heures . Nous pouvons donc considérer que le module mesuré dans ces conditions est celui du réseau à l'équilibre G_e .

Nous avons donc reporté sur la figure (9) , $G(t) - G_e$ qui représente la relaxation du réseau et la relaxation des chaînes libres .

Nous remarquons que cette relaxation est d'autant plus importante que le réseau contient plus de chaînes libres .

Afin de calculer la contribution des chaînes libres au module , nous devons retrancher de $G(t) - G_e$ la diminution du module du réseau en l'absence de chaînes libres . Cette diminution peut être calculée à partir du réticulat 1912 qui ne contient pas de chaînes libres .

1) Relaxation du réseau sans chaînes libres .

Nous pouvons appliquer au réseau 1912 qui ne contient pas de chaînes libres , la relation empirique de CHASSET et THIRION ⁽¹⁸⁾ . En effet si nous connaissons la force à l'équilibre , nous avons :

$$\frac{f(\Lambda, t) - f_e(\Lambda)}{f_e(\Lambda)} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-m}$$

Donc en traçant pour une déformation donnée la valeur $\log \frac{f - f_e}{f_e} = f(\log t)$, nous devons obtenir une droite de pente $-m$ et d'ordonnée à l'origine $m \log t_m$.

Cependant , il est évident que pour les temps longs , lorsque la force $f(\Lambda, t)$ tend vers $f_e(\Lambda)$, l'incertitude sur la valeur de $\log \left(\frac{f - f_e}{f_e}\right)$ augmente . Un calcul d'erreur nous donne comme incertitude :

$$\Delta \log \left(\frac{f - f_e}{f_e}\right) = \frac{1}{2,3} \Delta f \left(\frac{1}{f - f_e}\right) + \Delta f_e \left(\frac{f}{f_e f - f_e^2}\right)$$

En prenant $\Delta f = 0,01$ g et $\Delta f_e = 0,1$ g nous obtenons lorsque $f - f_e = 0,2$ g une précision de l'ordre de 12 % .

Nous avons reporté sur la figure (10) les courbes obtenues à 24°C et 52°C . Ces courbes sont des droites dont nous calculons la pente moyenne ainsi que l'ordonnée à l'origine . Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau (VI) .

T °C	24	35	42	52
m	0,238	0,274	0,245	0,244
t _m	1,4 x 10 ⁻¹	4,84x10 ⁻³	4,35x10 ⁻⁴	7,84x10 ⁻⁴

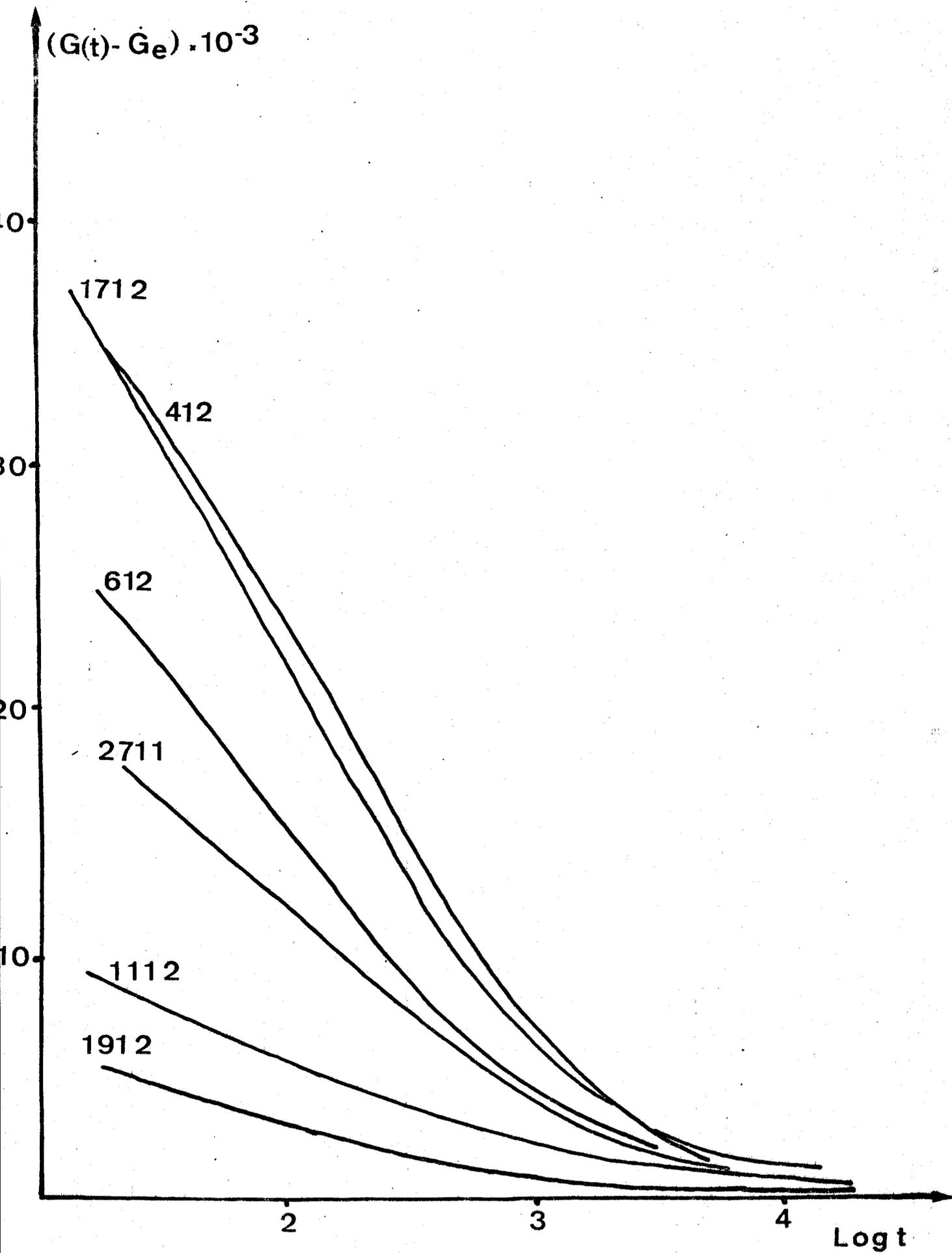
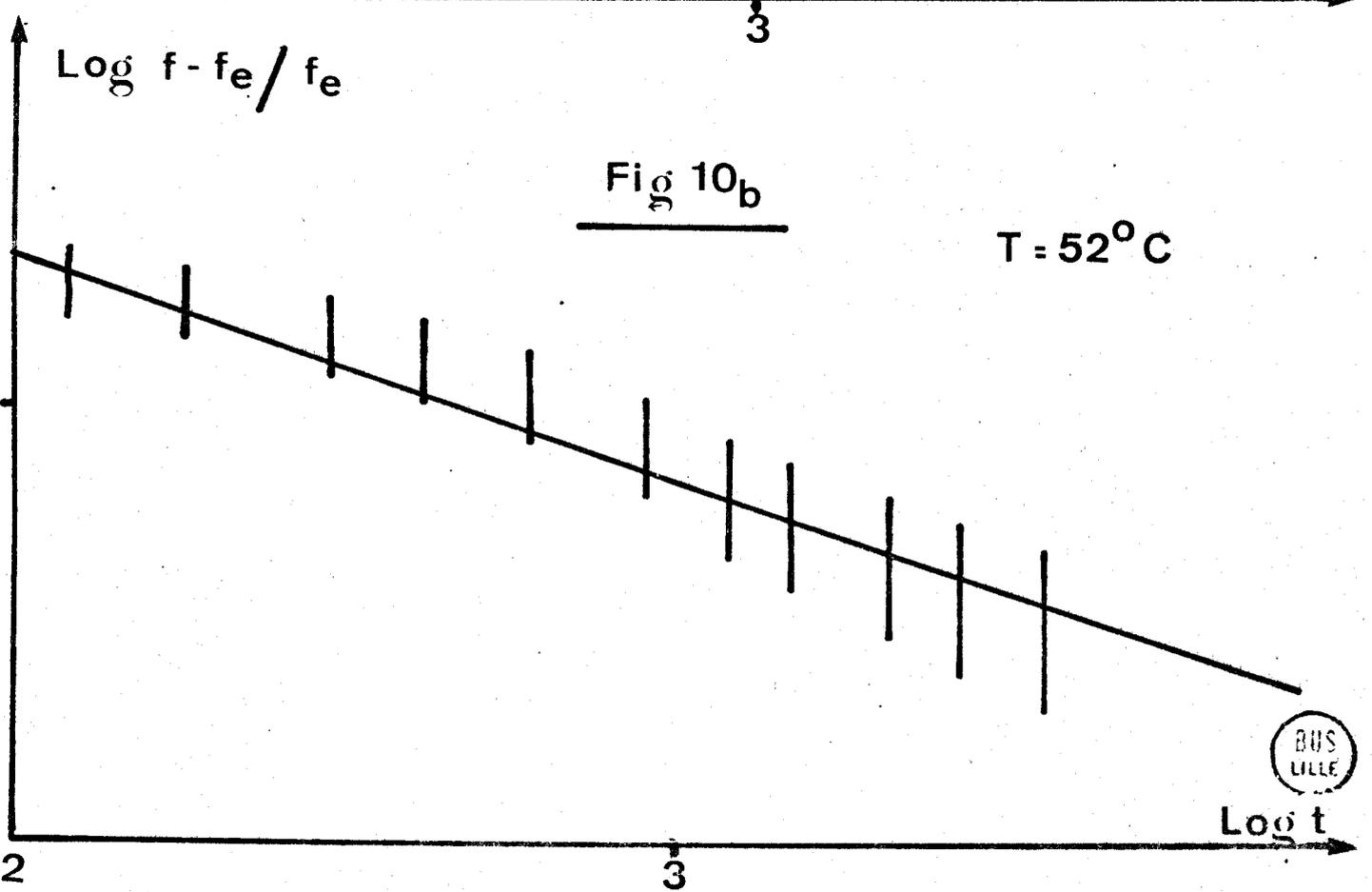
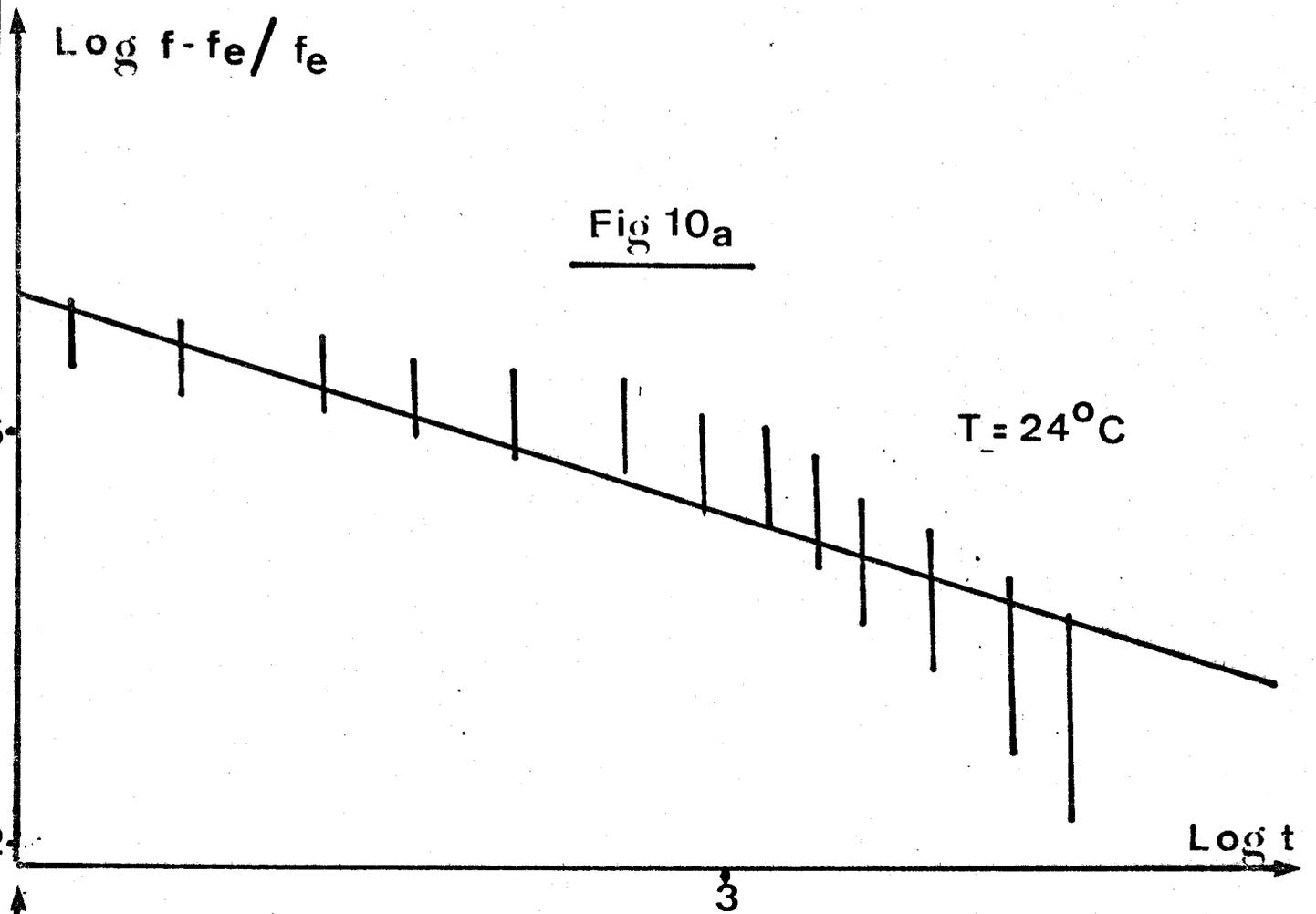


Fig. 9

Log t





Aux erreurs d'expérience près, nous pouvons considérer que m est indépendant de la température, ce qui est conforme à la théorie puisque d'après le principe de superposition temps-température, les courbes donnant le module ou ce qui est équivalent la force en fonction du temps à différentes températures sont parallèles et ont donc la même pente.

De plus, t_m diminue lorsque la température augmente, ce qui signifie qu'à un temps t donné l'expression $1 + \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1}$ sera plus faible pour les températures élevées, et $G(t)$ sera plus proche de G_e donc les temps de relaxation seront plus courts. Ceci est conforme à la théorie puisqu'une augmentation de température ou de gonflement diminue les temps de relaxation. Dans l'équation de CHASSET et THIRION t_m joue donc le même rôle que a_T donné par l'équation W.L.F. (23).

Des résultats similaires ont été obtenus par ILAVSKI et PRINS (29) pour les réticulats de Poly (2 hydroxyéthylméthacrylate) dans différents solvants.

Le comportement du réseau sans chaînes libres peut donc être décrit par la formule de CHASSET et THIRION. Cependant les coefficients m et t_m ne sont pas connus avec suffisamment de précision pour pouvoir être appliqué aux autres réseaux. C'est pourquoi nous supposons que la diminution du module due au réseau est la même pour tous les réticulats. Ainsi nous pourrions calculer la contribution des chaînes libres au module.

2) Relaxation des chaînes libres .

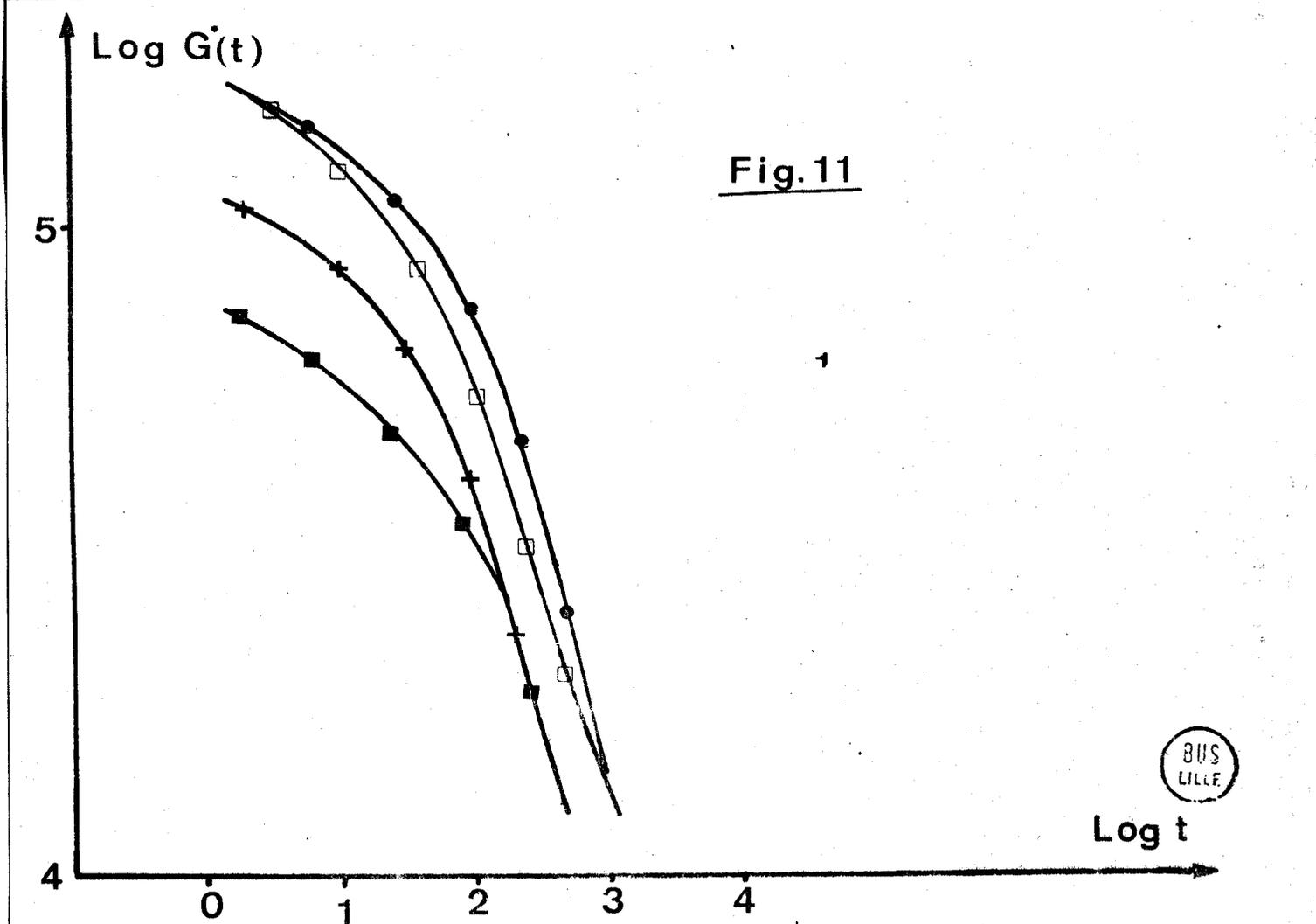
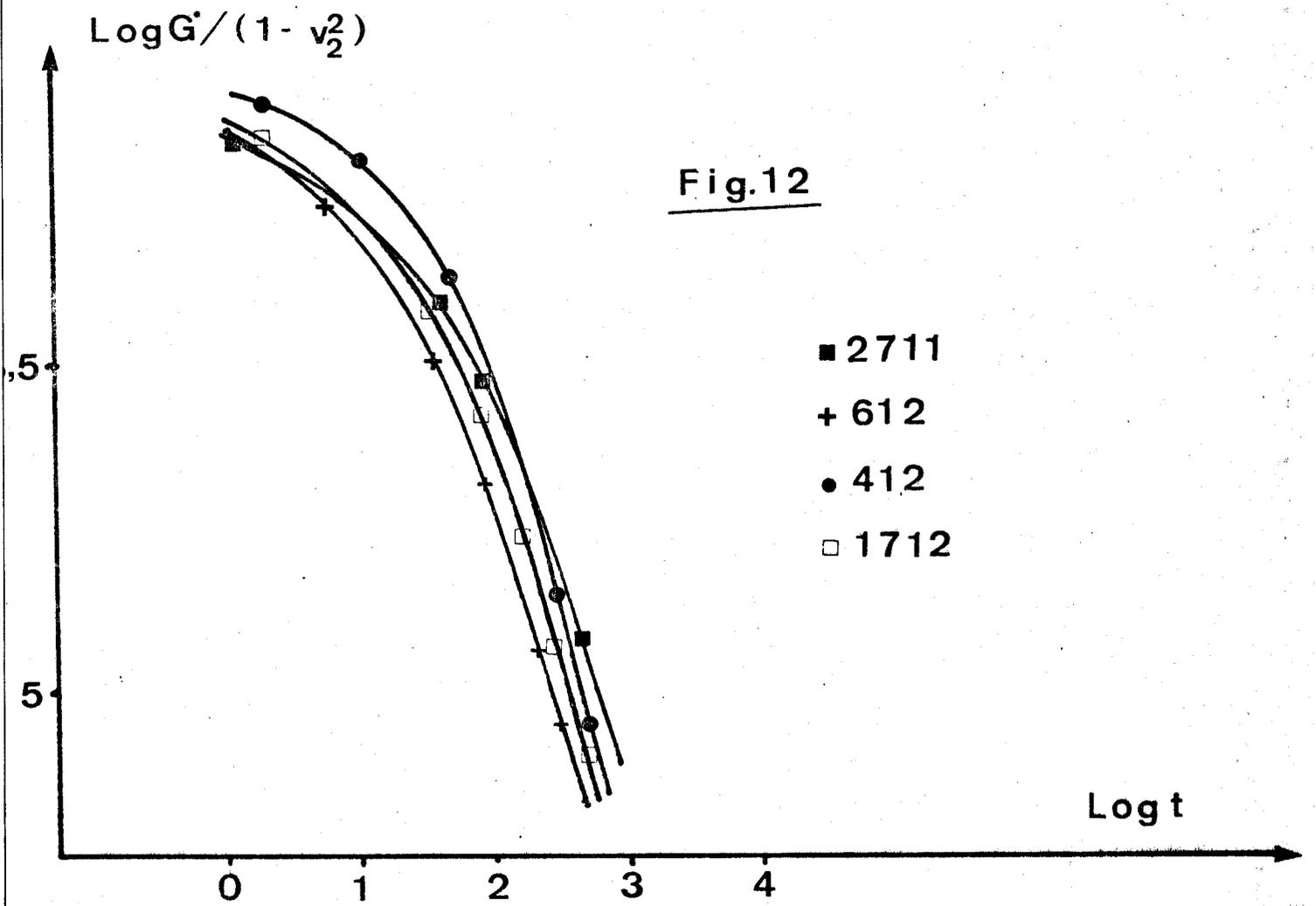
Si nous supposons que la relaxation est la même pour tous nos réseaux, nous pouvons calculer le module des chaînes libres, soit :

$$G_{CL}^*(t) = \left[G^*(t) - G_e^* \right] - \left[G_o^*(t) - G_{oe}^* \right]$$

avec $G^*(t)$ et G_e^* respectivement les modules du réseau contenant des chaînes libres au temps t et à l'équilibre et $G_o^*(t)$, G_{oe}^* respectivement les modules du réseau 1912 au temps t et à l'équilibre.

Ces modules sont normés à l'unité de taux de gonflement, et d'autre part afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, nous utiliserons le module d'YOUNG défini comme

$$G^*(t) = 3 G(t) = 3 \frac{f(t)}{S_o} \frac{1}{\Lambda - \Lambda^{-2}}$$



La figure (11) représente la fonction $\log G_{CL}(t) = f(\log t)$.
 Nous pouvons remarquer que l'importance du module est fonction du
 nombre de chaînes libres .

FERRY et ses collaborateurs⁽³¹⁾ ont montré que pour le copolymère
 éthylène-propylène , la relaxation des chaînes libres contenues dans
 un réseau de même nature est proportionnelle à $(1 - v_2^2)$ avec v_2 fraction
 en volume du réticulat à l'état sec .

Nous avons reporté sur la figure (12) la courbe
 $\log G_{CL} / (1 - v_2^2) = f(\log t)$ à 17°C .

Moyennant une translation horizontale due aux différences de
 temps de relaxation provoquées par la différence de dilution , les courbes
 sont identiques .

Cependant nous pouvons obtenir un résultat identique en traçant
 la courbe $\log G_{CL}(t) / (1 - v_2) = f(\log t)$ ce qui signifie que la relaxation
 peut également être proportionnelle à $(1 - v_2)$.

Cette relaxation correspond à l'écoulement de chaînes libres ,
 le module chutant depuis le plateau élastique jusqu'à une valeur nulle .
 Le module des chaînes libres pour les temps faibles doit donc corres-
 pondre au module du plateau élastique pour des chaînes linéaires . La
 valeur de ce module est indépendante de la masse moléculaire des chaînes
 linéaires et est égale pour le polystyrène à 160°C à $G_{eN}^0 = 2 \times 10^6$ dynes/cm² .

Nous avons reporté dans le tableau (VII) les valeurs de $(1 - v_2)$
 et de $(1 - v_2^2)$ ainsi que la valeur du module du plateau élastique dans
 les deux cas .

Gel	chaînes libres	$1 - v_2^2$	G_{eN}^0 à 160°C	$1 - v_2$	G_{eN}^0 à 160°C
2711	5 %	0,093	$1,21 \times 10^6$	$4,76 \times 10^{-2}$	$2,29 \times 10^6$
612	7,5	0,135	$1,25 \times 10^6$	$6,98 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^6$
412	10	0,174	$1,34 \times 10^6$	$0,909 \times 10^{-2}$	$2,51 \times 10^6$
1712	12,5	0,210	$1,11 \times 10^6$	$1,111 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^6$

Tableau VII . Module au plateau élastique .

Bien que dans le cas d'une proportionnalité à $(1 - v_2)$, la valeur de G_{eN}^0 soit plus proche de la valeur couramment admise, nous pensons que la relaxation est proportionnelle à $(1 - v_2^2)$. En effet, la valeur du module du plateau élastique doit être plus faible à l'état gonflé, car la présence du solvant diminue le nombre d'enchevêtrements entre chaînes libres, ce qui conduit à une diminution du module.

D'autre part, il est probable que nous n'observons que la fin de la relaxation des chaînes libres, une partie des temps de relaxation étant trop courts pour être observés par la méthode utilisée ce qui conduit à une sous estimation de G_{eN}^0 .

A la lueur de ces résultats, il semble donc que la contribution des chaînes libres au module soit proportionnelle à $(1 - v_2^2)$. D'après FERRY⁽³¹⁾ cette proportionnalité montre qu'il s'agit d'un phénomène associant des enchevêtrements temporaires des chaînes libres entre-elles d'une part, et des chaînes libres avec le réseau d'autre part.

Le nombre d'enchevêtrements entre chaînes libres sera proportionnel à la fraction en volume de celles ci soit $(1 - v_2) G_{eN}^0$ d'autre part nous pouvons considérer que le nombre de contacts entre réticulat et chaînes libres sera proportionnel au produit des fractions en volume soit $v_2 (1 - v_2) G_{eN}^0$ nous obtenons la contribution totale en faisant la somme $(1 - v_2) G_{eN}^0 + v_2 (1 - v_2) G_{eN}^0 = (1 - v_2^2) G_{eN}^0$ ce qui donne bien une proportionnalité à $1 - v_2^2$.

B - MESURES A L'ETAT SEC .

Jusqu'à présent, nous avons étudié le comportement de nos réseaux à l'état gonflé ce qui a pour effet d'une part de diminuer les temps de relaxation, mais d'autre part implique des interactions polymère-solvant.

Afin d'étudier la relaxation de nos réseaux et des chaînes libres qu'ils contiennent en dehors de toutes autres interactions que celles entre chaînes de polymère, nous avons effectué des mesures à l'état sec.

Nous avons mesuré le module à l'aide des deux techniques précédemment citées ce qui nous a permis de tracer des courbes maitresses pour une gamme de fréquences très étendues et ainsi de calculer les spectres de relaxation de nos différents échantillons.

1) Mesures dynamiques .

Les mesures dynamiques étant plus précises que les mesures

statiques , c'est à partir de celles ci que nous calculerons les coefficients C_1^0 et C_2^0 de l'équation W.L.F. qui nous permettrons de tracer les courbes maitresses .

L'obtention de ces courbes maitresses nécessite plusieurs étapes .

Dans un premier temps , à partir du module complexe G^* et du facteur de dissipation $\text{tg}\delta$ (figure 13) en fonction de la température aux six fréquences utilisées , nous obtenons le module de conservation $G'(\omega) = G^* \cos\delta$ (figure 14) et le module de perte $G''(\omega) = G^* \sin\delta$ (figure 15) en fonction de la température à différentes fréquences .

G^* et G' étant en phase , les courbes représentant ces fonctions ont la même allure : soit un plateau de module élevé pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse , ensuite une chute brutale du module correspondant à la zone de transition vitreuse, la température à laquelle s'effectue cette diminution est d'autant plus élevée que la fréquence est élevée ce qui confirme bien l'équivalence temps-température . Enfin pour des températures élevées , le module diminue lentement et tend vers une limite que nous n'avons pu atteindre ici .

Quant aux courbes représentant le module de perte G'' et le facteur de dissipation $\text{tg}\delta$, elles ont même allure caractérisée par une augmentation très rapide lors de la transition vitreuse avec un maximum décalé en température en fonction de la fréquence . La diminution de G'' et $\text{tg}\delta$ en fonction de la température est plus lente que la montée , nous obtenons ainsi un pic fortement dissymétrique .

Il faut noter que bien que connaissant le module complexe et $\text{tg}\delta$ pour toutes les températures , nous n'avons pas représenté le module de perte G'' pour les faibles températures . En effet à basse température nous avons $G^* = 10^{10}$ dynes / cm^2 et $\text{tg}\delta = \sin\delta = 0,001$ ce qui conduit à une grande imprécision sur les valeurs de G'' .

Par définition $\log a_T$ est la distance séparant une courbe $\log G(\omega) = f(\log \omega)$ à une température T d'une même courbe à la température de référence T_0 . Il est donc nécessaire de tracer ces courbes pour calculer a_T .

Pour cela nous choisissons une température de référence T_0 . Les phénomènes de relaxation se situant entre 100 et 200°C nous avons choisi une température située entre ces deux extrêmes soit $T_0 = 150^\circ\text{C}$. De cette façon la détermination de $\log a_T$ est plus précise .

La température de référence étant choisie , nous déterminons

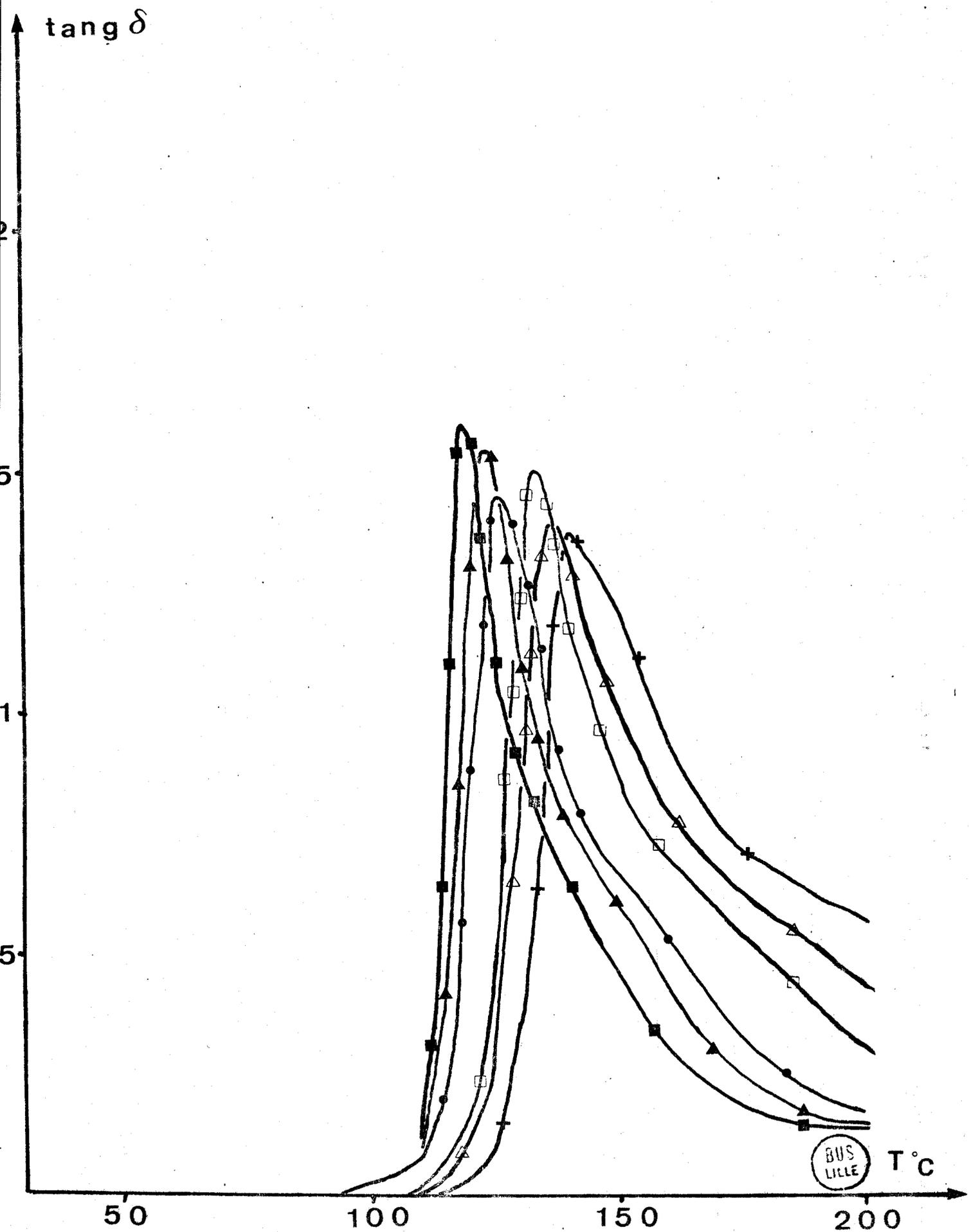
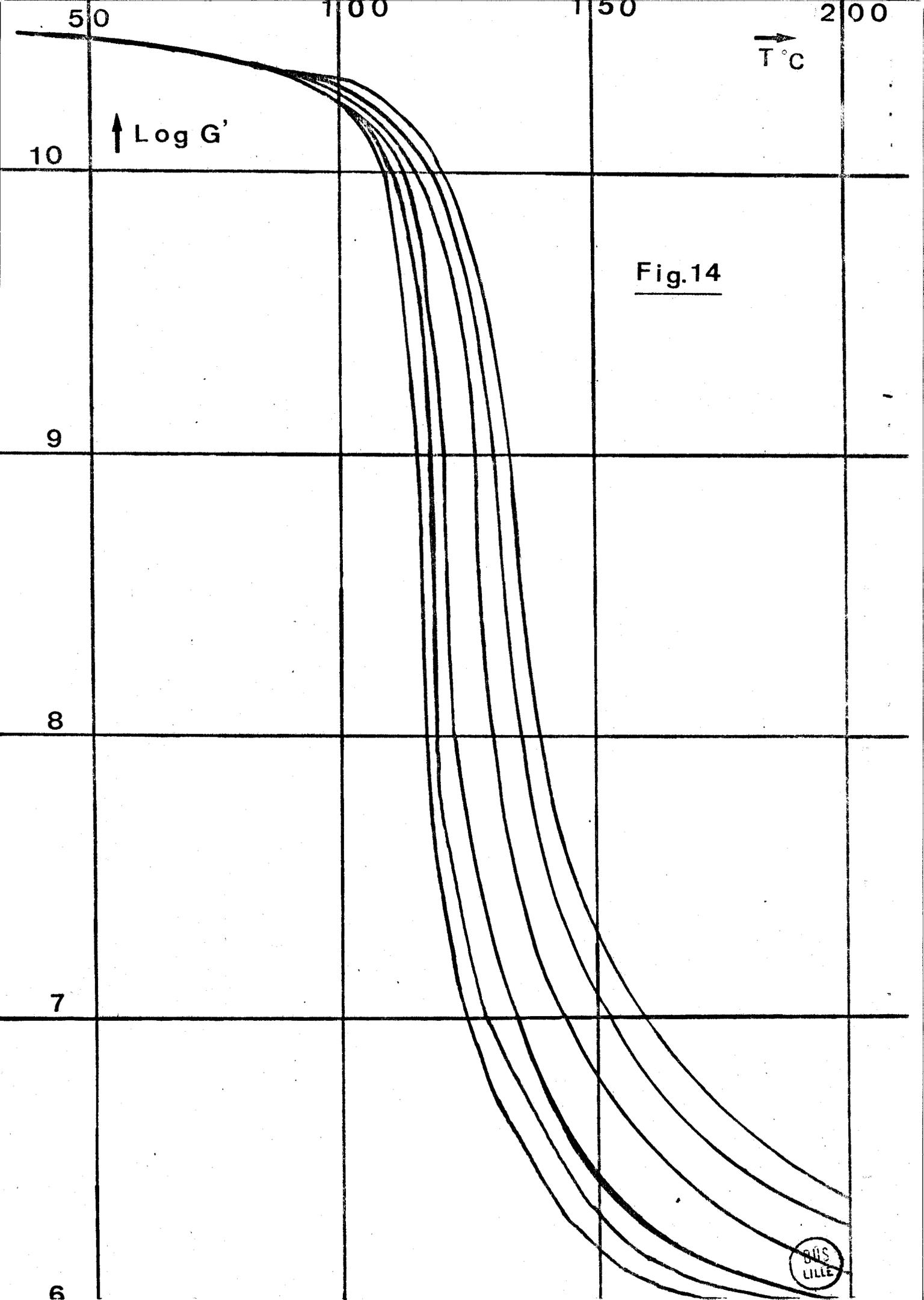


Fig.13



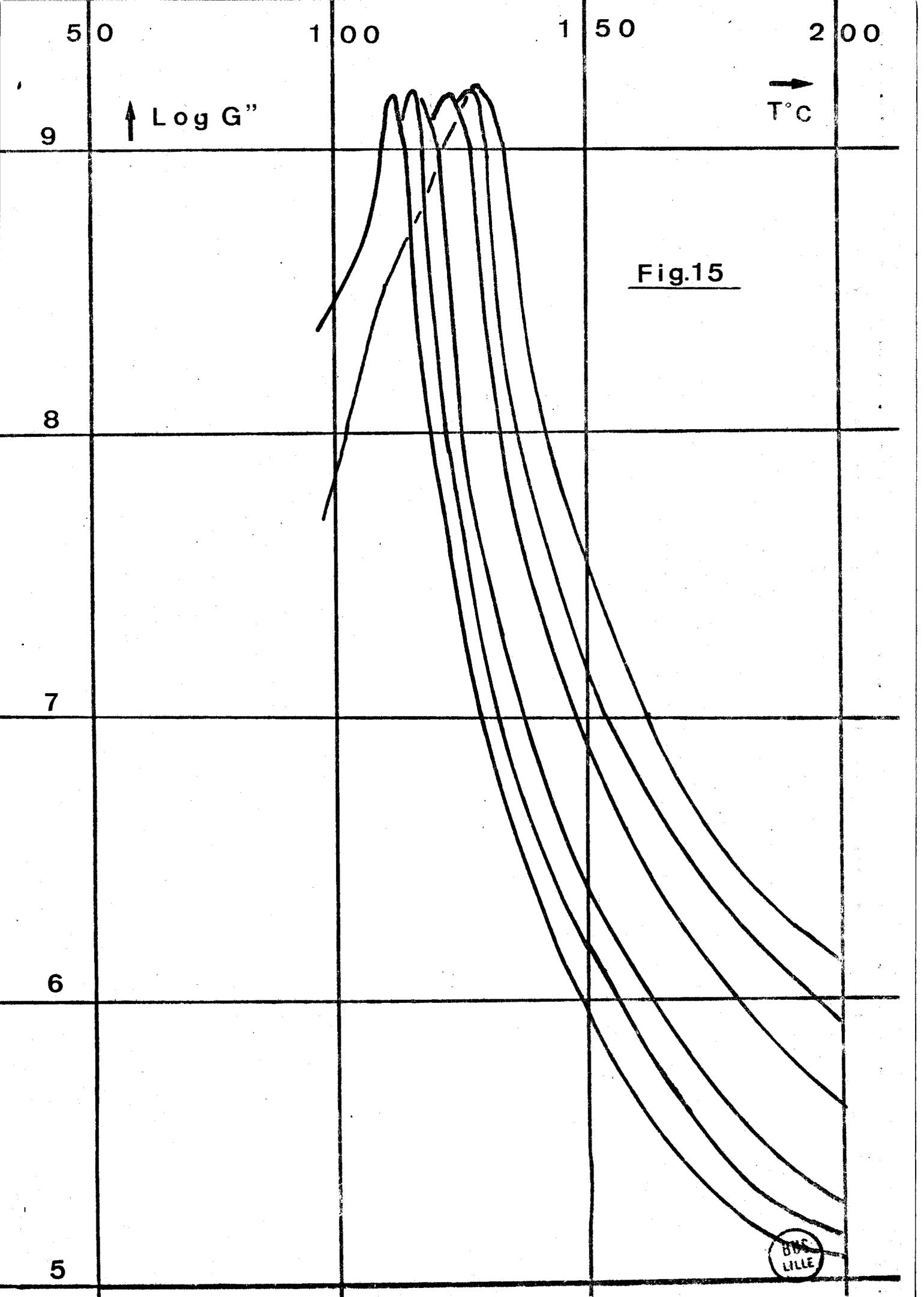


Fig.15

BNS
LILLE

pour chaque température T et chaque fréquence ω la valeur de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à partir des courbes $\log G'(\omega) = f(T)$ et $\log G''(\omega) = f(T)$. La correction en température est ensuite effectuée en multipliant ces valeurs par $\frac{\rho_{00}^T}{\rho_T}$. Nous portons ainsi $\log \frac{\rho_{00}^T}{\rho_T} G'(\omega) = f(\log \omega)$ (figure 16) et $\log \frac{\rho_{00}^T}{\rho_T} G''(\omega) = f(\log \omega)$ (figure 17) à différentes températures.

Ces courbes sont formées d'une série d'isothermes parallèles, il est possible alors de déterminer la distance horizontale $\Delta \log a_T$ séparant deux isothermes voisines.

Ainsi pour des courbes aux températures T et $T + \Delta T$ nous obtenons deux valeurs de $\Delta \log a_T$, l'une correspondant à G' et l'autre à G'' . En principe ces valeurs sont identiques. Ces valeurs doivent être égales aux erreurs d'expérience près et nous avons utilisé la moyenne arithmétique des deux valeurs obtenues.

A partir de la courbe $T_0 = 150^\circ\text{C}$ pour laquelle $\log a_T = 0$ par définition, nous additionnons les valeurs de $\Delta \log a_T$. De cette façon nous obtenons pour chaque température une valeur expérimentale de $\log a_T$ (Tableau VIII).

Si nous supposons que $\log a_T$ obéit à l'équation W.L.F. :

$$\log a_T = - C_1^0 (T - T_0) / C_2^0 + T - T_0.$$

nous pouvons calculer les coefficients C_1^0 et C_2^0 en traçant :

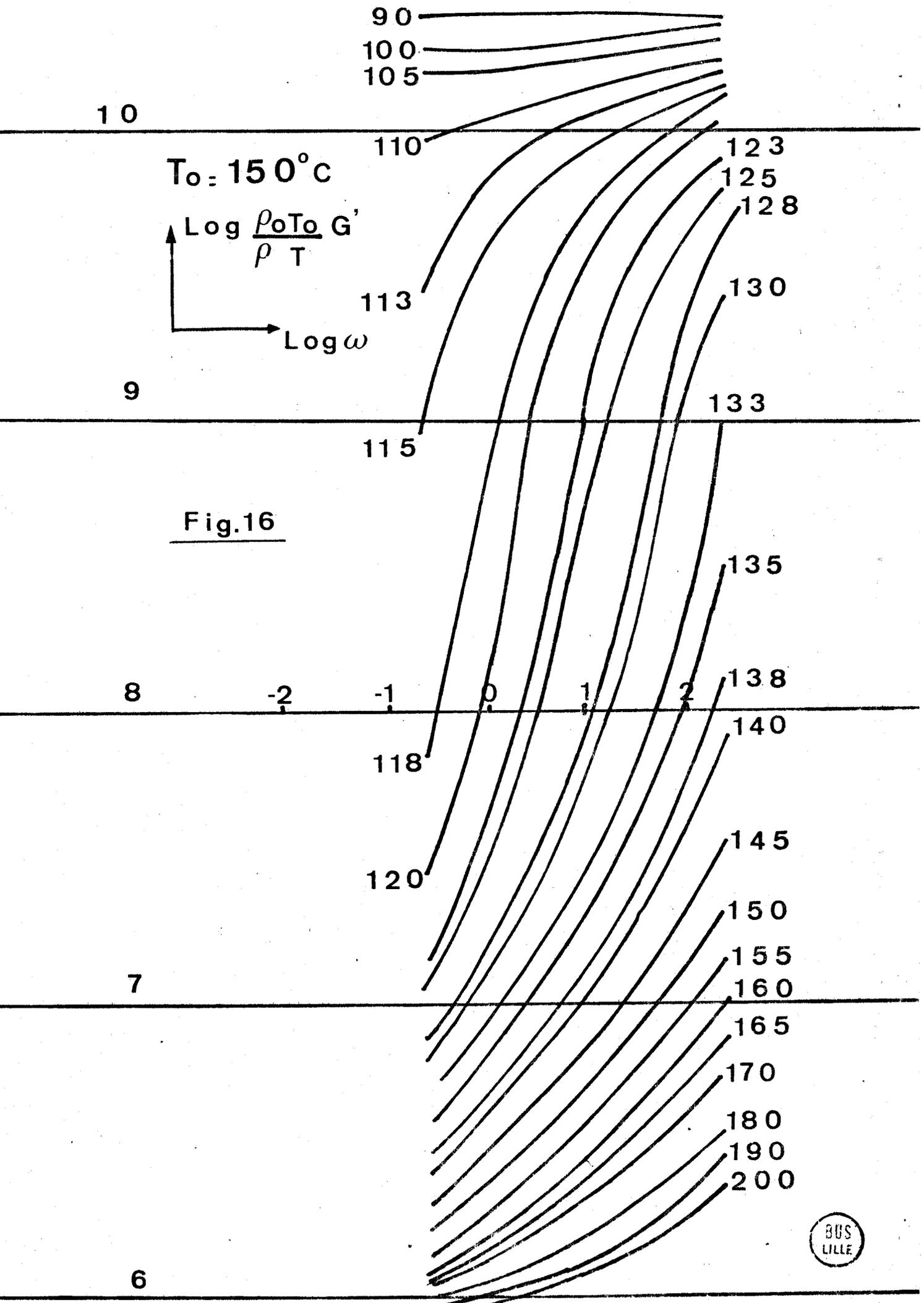
$$\frac{T - T_0}{\log a_T} = f(T - T_0) = - \frac{C_2^0}{C_1^0} - \frac{T - T_0}{C_1^0}$$

nous obtenons une droite dont la pente est égale à $-\frac{1}{C_1^0}$ et d'ordonnée à l'origine $-\frac{C_2^0}{C_1^0}$ (Figure 18).

$$\text{soit } C_1^0 = 8,55 \quad C_2^0 = 104.$$

Nous recalculons pour chaque température $\log a_T$ en utilisant les valeurs de C_1^0 et C_2^0 précédemment calculées (figure 19).

Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales autour de la température de référence. Mais à mesure que l'on s'écarte de T_0 , la différence entre les valeurs expérimentales et calculées augmente, les erreurs expérimentales sur $\Delta \log a_T$ s'ajoutant.



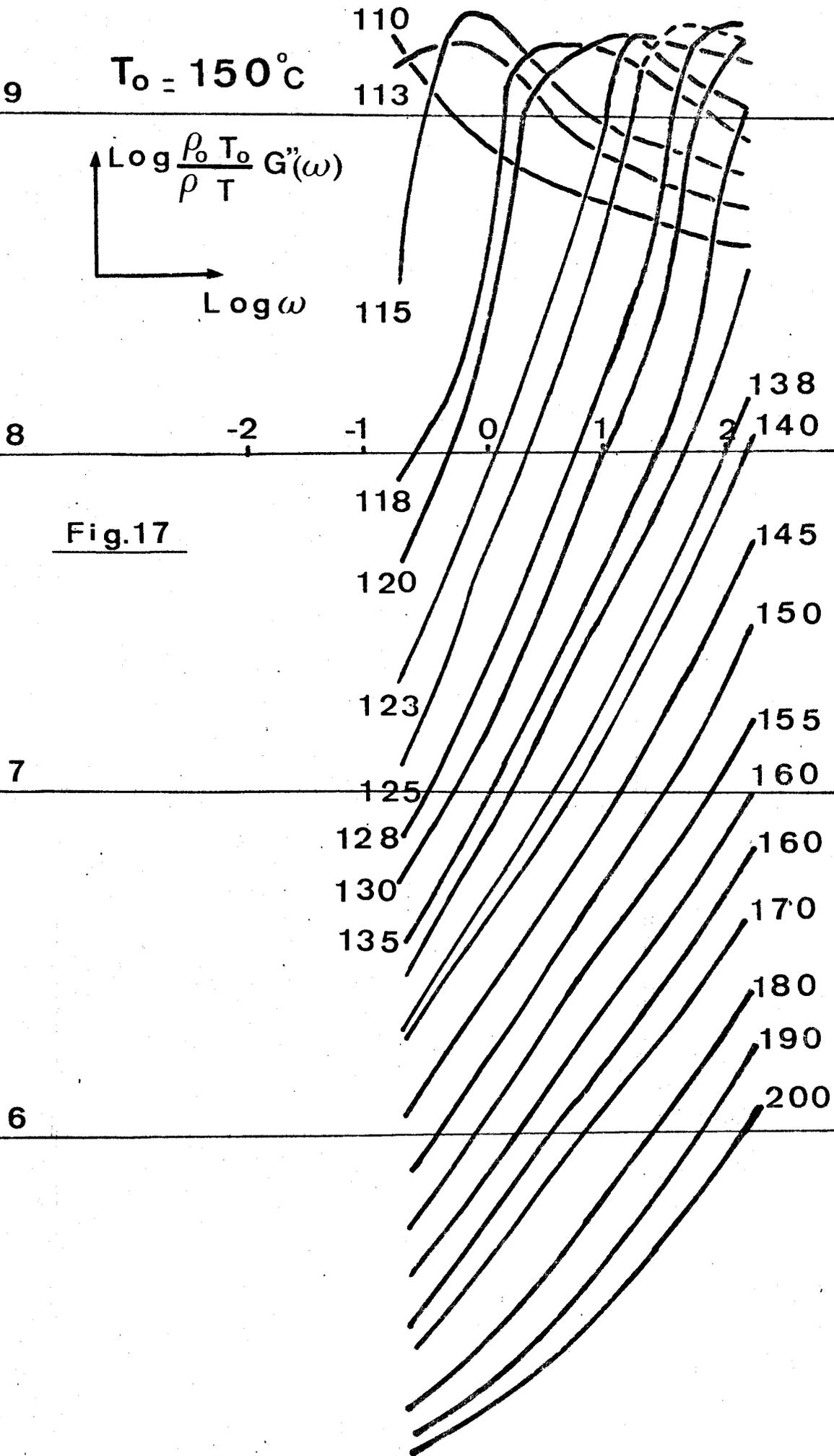
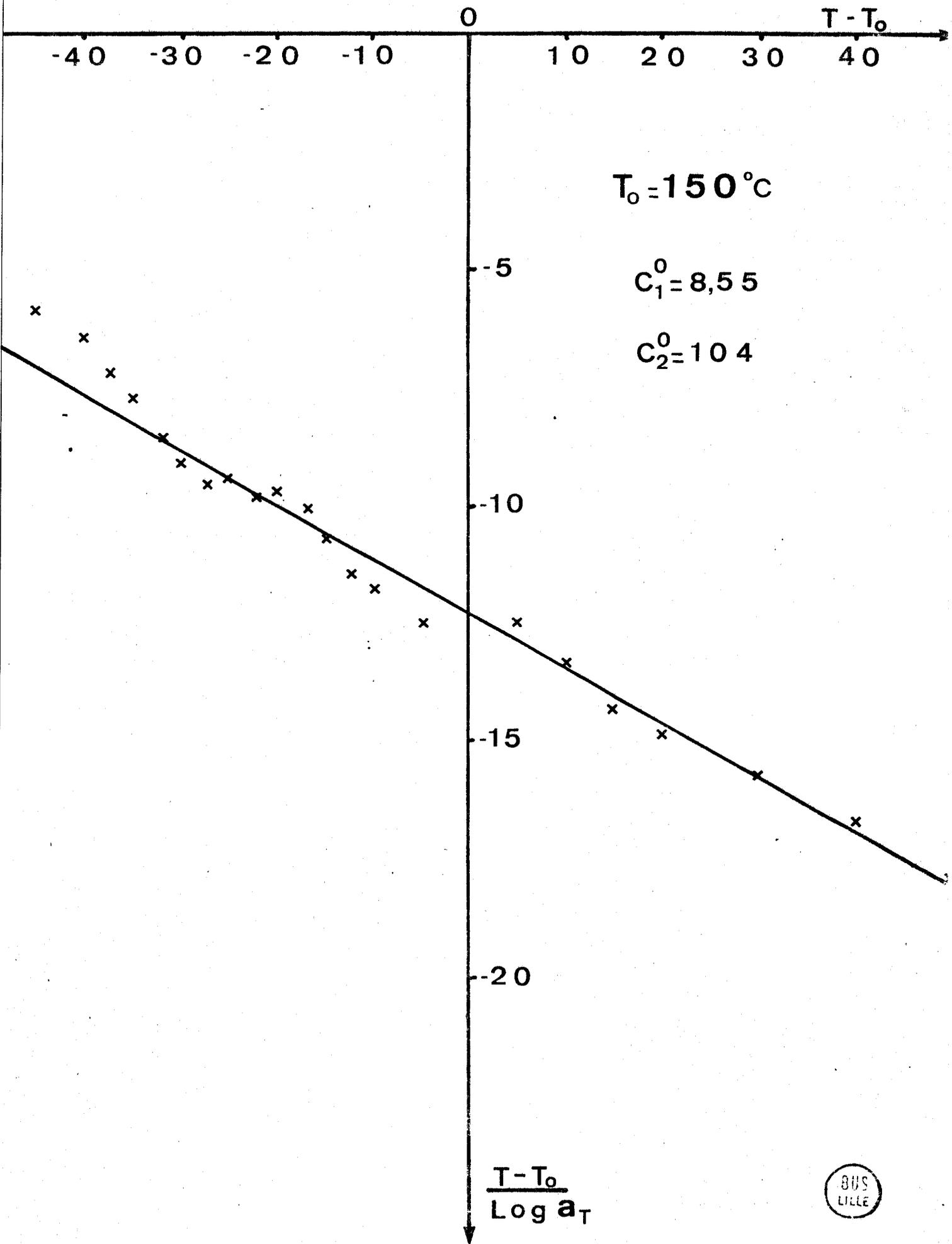


Fig.17

Fig 18

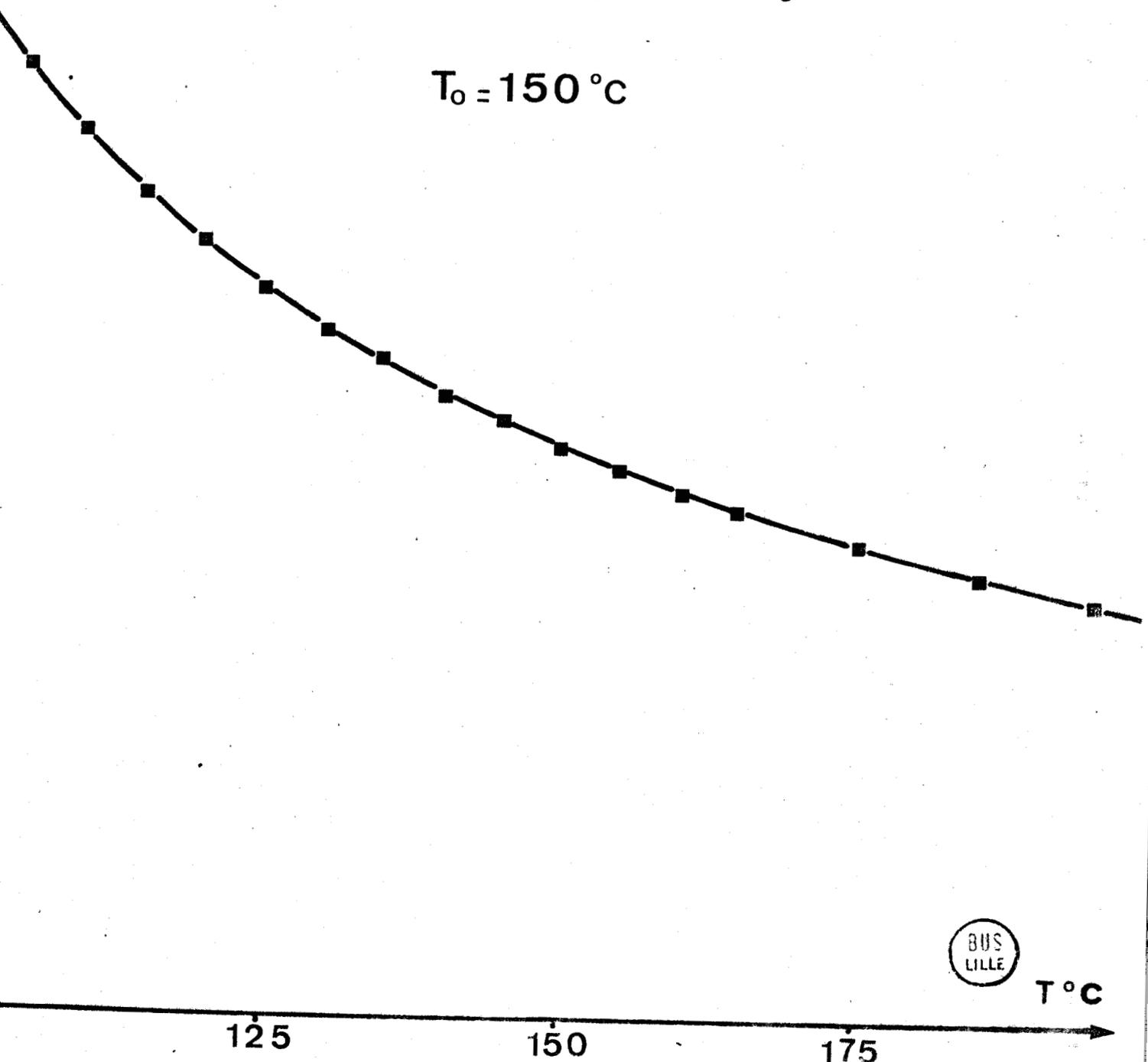


Log a_T

Fig.19

$$\text{Log } a_T = -8,55 (T - T_0) / 104 + T - T_0$$

T₀ = 150 °C



T °C

Ceci justifie notre choix de la température de référence $T_0 = 150^\circ\text{C}$.

Nous avons alors construit les courbes maitresses relatives au module de conservation d'une part et au module de perte d'autre part.

La courbe à $T_0 = 150^\circ\text{C}$ n'étant pas déplacée, puisque par définition $\log a_T = 0$ à 150°C , nous translatons horizontalement chaque isotherme de la valeur $\log a_T$ correspondante, ce qui revient à multiplier la fréquence ω par le facteur a_T .

Les figures 20 et 21 représentent $\log G'(\omega) = f(\log \omega a_T)$ et $\log G''(\omega) = f(\log \omega a_T)$ obtenues par superposition des différentes isothermes. Cette superposition est très bonne ce qui confirme la valeur des coefficients C_1^0 et C_2^0 de l'équation W.L.F.

Un traitement identique des résultats expérimentaux obtenus avec d'autres réticulats, nous a conduit à des valeurs identiques de C_1^0 et C_2^0 . Il apparaît donc que C_1^0 et C_2^0 sont des caractéristiques intrinsèques de nos réticulats de polystyrène.

Les valeurs sont cependant légèrement supérieures à celles obtenues par d'autres auteurs. En effet si la température de référence choisie est la température de transition vitreuse, on obtient pour $T_g = 100^\circ$ $C_1^g = 16,47$ et $C_2^g = 54$. Les résultats pour le polystyrène linéaire sont :

$$C_1^g = 13,3 \quad C_2^g = 47,5 \quad \text{selon PLAZEK}^{(32)}$$

$$\text{et} \quad C_1^g = 13,7 \quad C_2^g = 50 \quad \text{selon PIERSON}^{(33)}$$

Nous avons également obtenu une valeur de l'énergie d'activation apparente correspondant à la transition vitreuse ($\Delta H_a = 193 \text{ Kcal}$) supérieure à celle obtenue pour des polymères linéaires ($\Delta H_a = 175 \text{ Kcal}$).

Les mesures dynamiques ne nous permettent pas de connaître le module pour des fréquences très faibles. Aussi nous avons dû compléter ces mesures par des expériences de relaxation statique.

Fig. 20

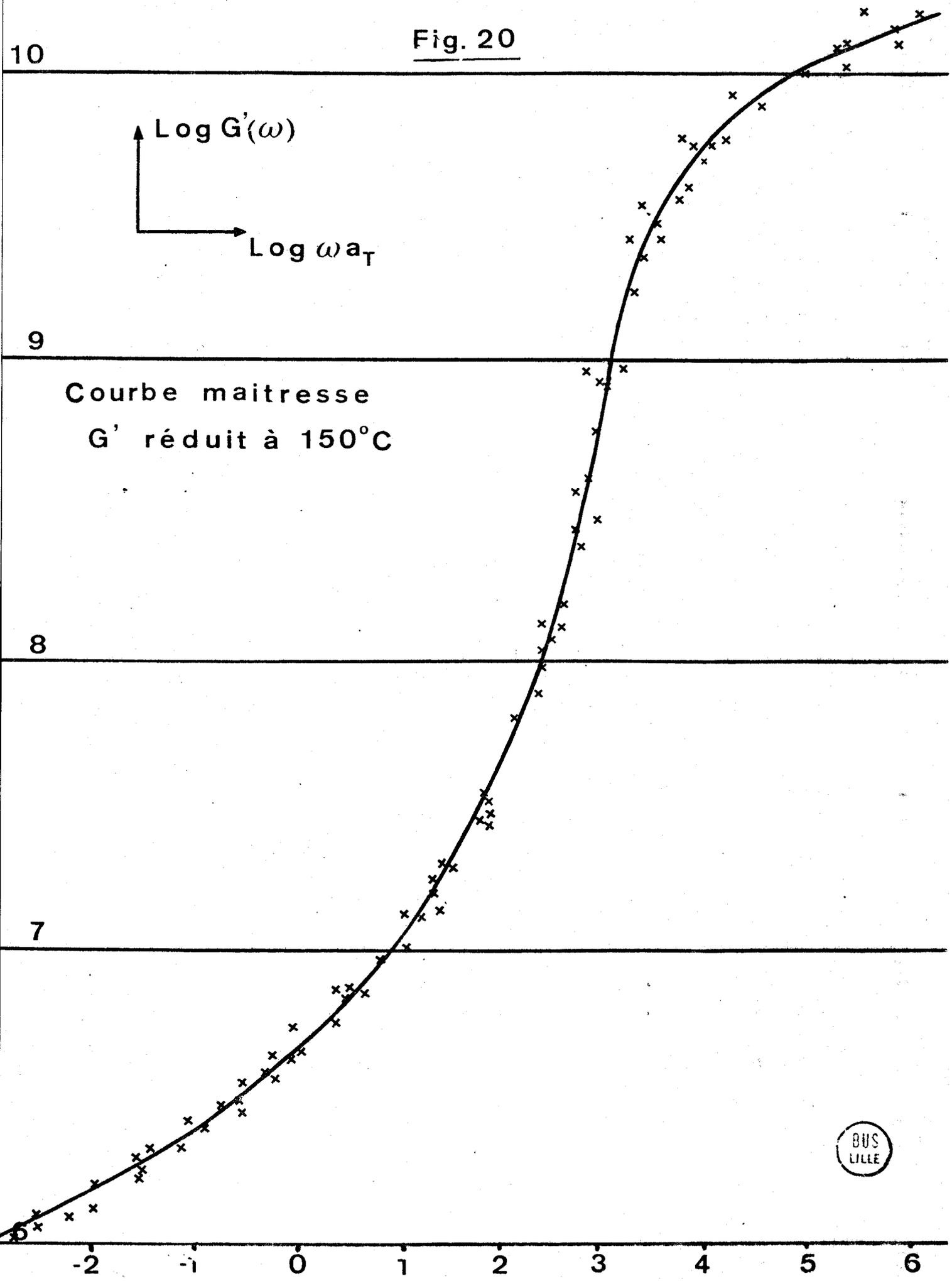


Fig. 21

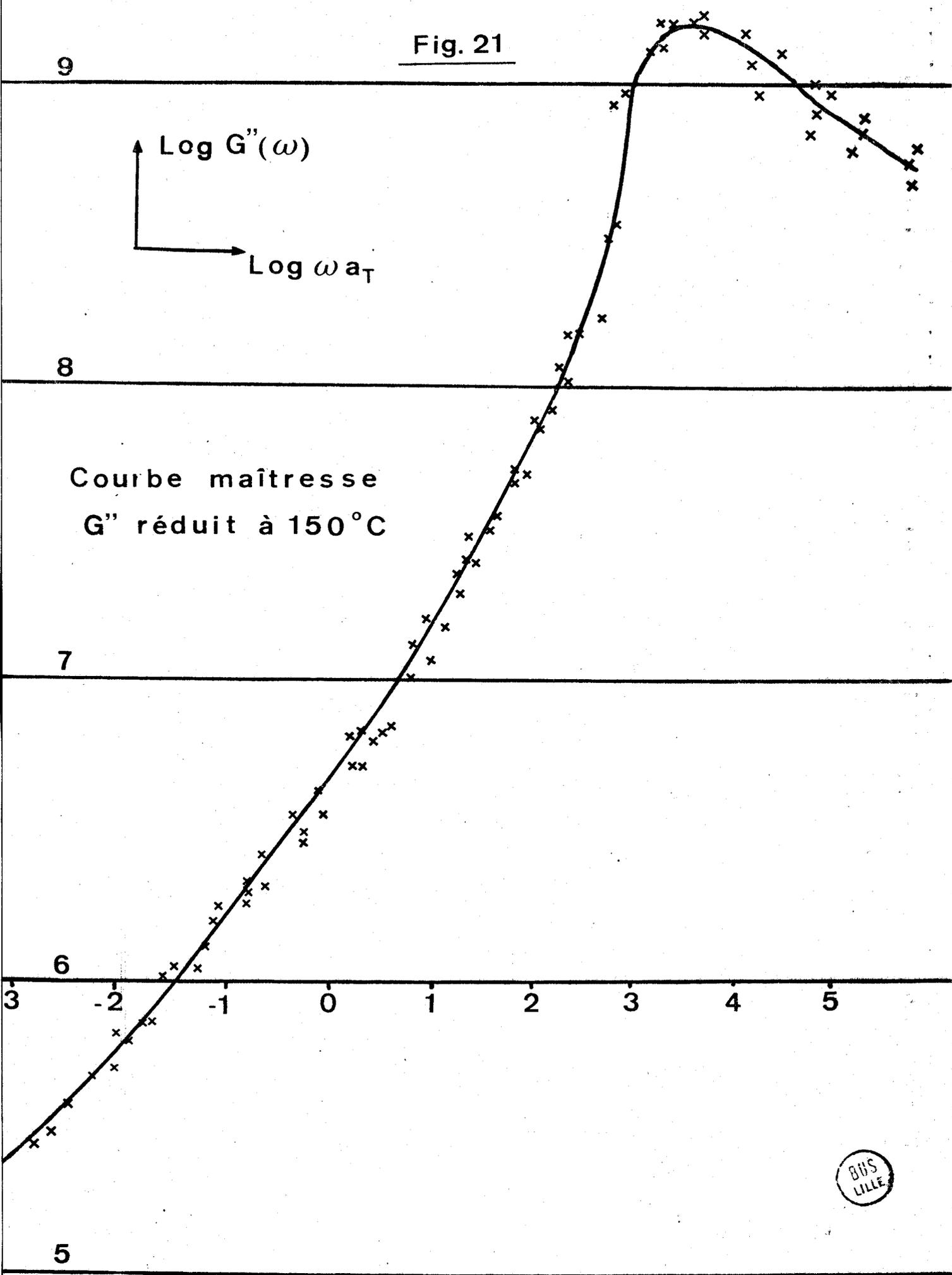


Tableau VIII .

T	$\Delta \log a_T$	$\log a_T$	$\frac{T - T_0}{\log a_T}$	$T - T_0$	$\log a_T$ calculé
100		+ 8,95	5,59	- 50	7,92
105	1,25	+ 7,70	5,84	- 45	6,52
110	1,5	+ 6,20	6,45	- 40	5,34
113	1	+ 5,20	7,12	- 37	4,72
115	0,65	+ 4,55	7,69	- 35	4,34
118	0,8	+ 3,75	8,53	- 32	3,80
120	0,45	+ 3,30	9,09	- 30	3,47
123	0,45	+ 2,85	9,47	- 27	3,00
125	0,2	+ 2,65	9,43	- 25	2,71
128	0,4	+ 2,25	9,78	- 22	2,29
130	0,2	+ 2,05	9,76	- 20	2,04
133	0,35	+ 1,7	10	- 17	1,67
135	0,3	+ 1,4	10,70	- 15	1,44
138	0,35	+ 1,05	11,43	- 12	1,12
140	0,2	+ 0,85	11,76	- 10	0,91
145	0,45	+ 0,4	12,50	- 5	0,43
150	0,4	0			
155	- 0,4	- 0,4	12,50	+ 5	0,39
160	- 0,35	- 0,75	13,33	+ 10	0,75
165	- 0,3	- 1,05	14,29	+ 15	1,08
170	- 0,3	- 1,35	14,81	+ 20	1,38
180	- 0,55	- 1,90	15,79	+ 30	1,91
190	- 0,5	- 2,40	16,67	+ 40	2,38
200	- 0,4	- 2,80	17,86	+ 50	2,78

2) Relaxation statique .

Nous avons mesuré la variation du module en relaxation statique à trois températures 150°C , 160°C et 170°C .

Pour chacune de ces températures , nous mesurons la force nécessaire pour maintenir une élongation constante au cours du temps .

Les déformations imposées à l'échantillon variaient de 5 à 15 % suivant le gel et la température de mesure .

Nous obtenons ainsi :

$$G'(t) = \frac{3 f(t, \Lambda)}{S_0 (\Lambda - \Lambda^{-2})}$$

Les courbes $G'(t) = f(t)$ pour différentes élongations sont superposables ce qui montre que pour ces faibles déformations , le module est indépendant de Λ .

Les courbes $\log G'(t) = f(\log t)$ aux différentes températures sont réduites à 150°C en leur appliquant une translation $\log a_T$ calculée précédemment . Nous obtenons une bonne superposition moyennant une correction de l'ordre de 5 % due aux erreurs d'expérience .

Les courbes maîtresses $\log G'(\omega) = f(\log \omega a_T)$ sont reportées figure (23) .

Afin de combiner les mesures de relaxation statique et dynamique nous avons calculé $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à partir de $G'(\omega)$ à l'aide de l'approximation de SCHWARZL . Moyennant une correction de quelques pourcents , nous pouvons faire coïncider les valeurs dynamiques et statiques .

La figure (22) représente le module de perte et le module de conservation de nos différents échantillons .

Nous remarquons que pour $\log \omega < -3$, la diminution du module de conservation $G'(\omega)$ est plus importante pour les réseaux contenant des chaînes libres que pour le réseau sans chaînes libres . De plus la pente $\frac{\partial G'(\omega)}{\partial \omega}$ est d'autant plus importante que le réseau contient plus de chaînes libres .

En effet , la composante élastique du système chaînes libres-réseau est égale à la somme du module de conservation du réseau et des chaînes libres . Or , lors de l'écoulement des chaînes libres le module de conservation de celles ci s'annule et la composante élastique totale diminue . Il est évident que plus le réseau contiendra de chaînes libres et plus la chute sera importante .

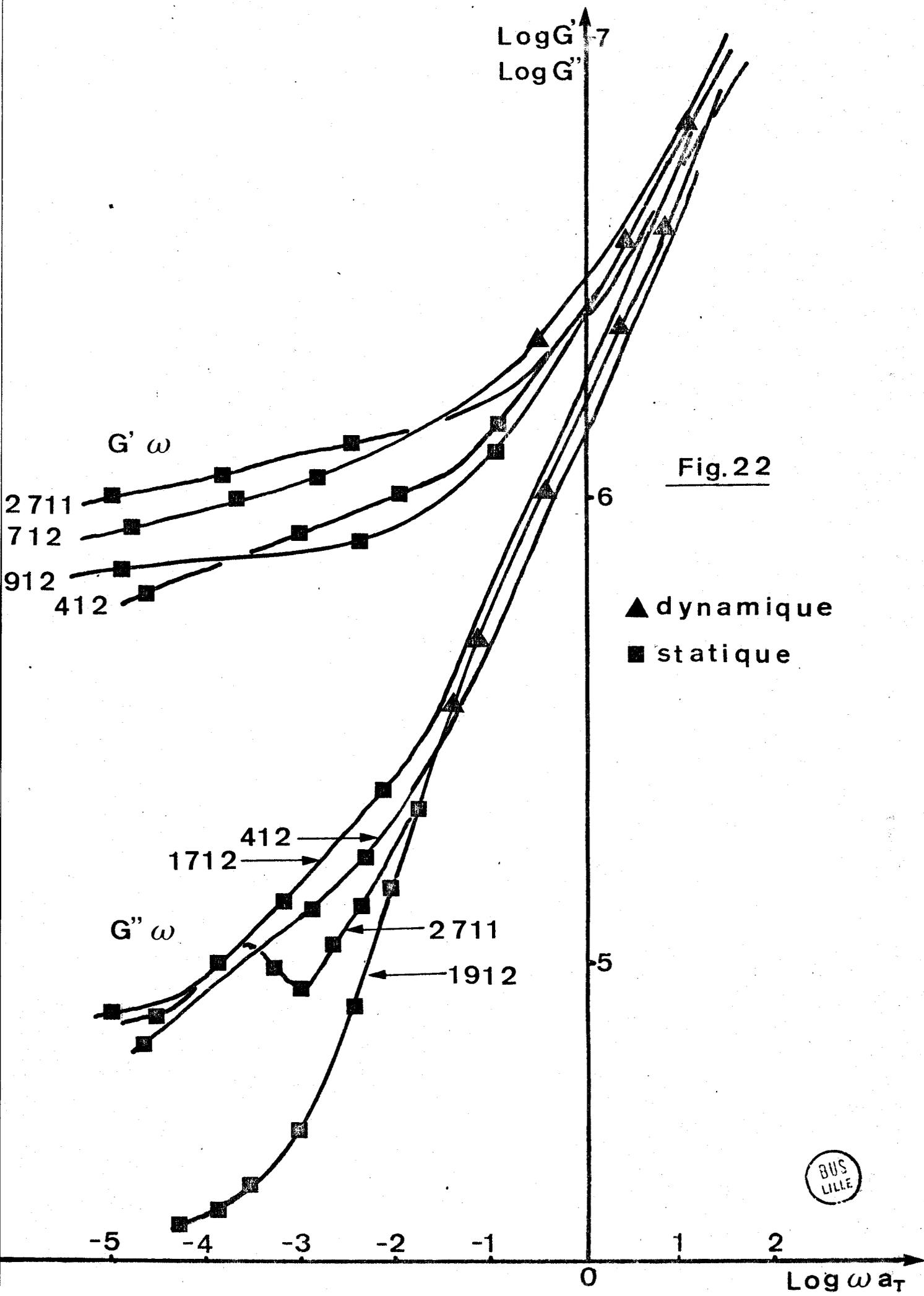
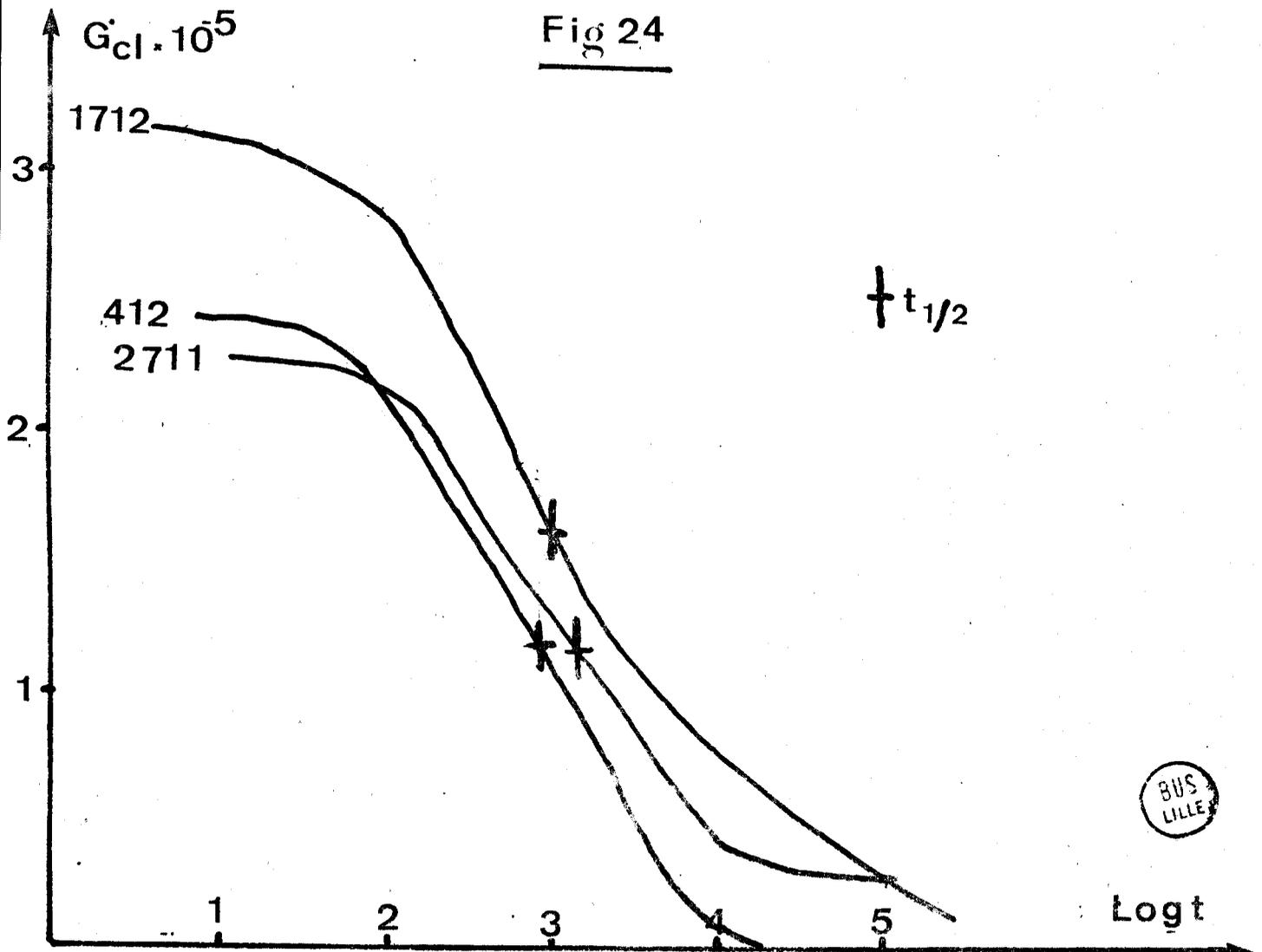
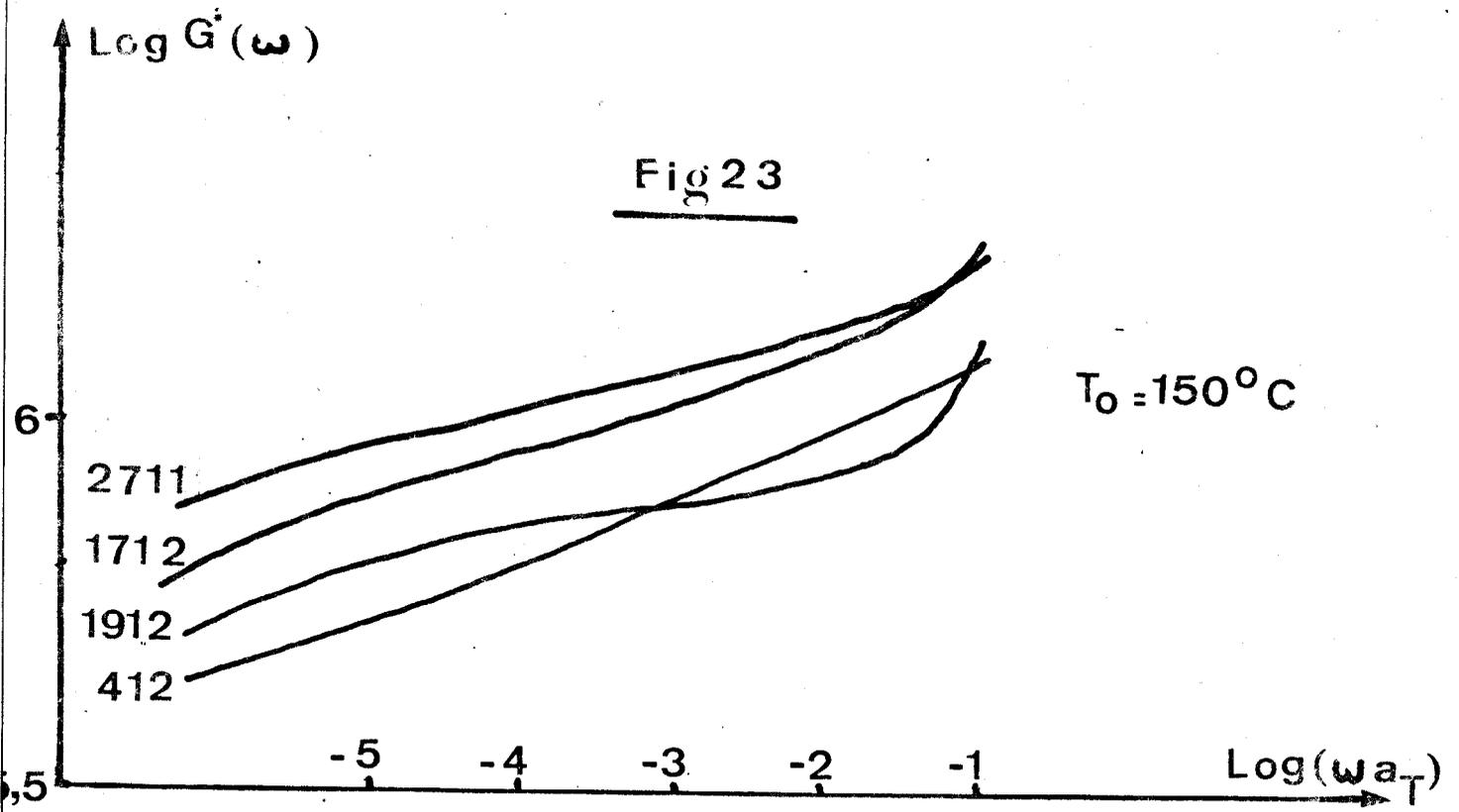


Fig. 22



D'autre part le temps que met le module de conservation des chaînes libres pour s'annuler doit être fonction de la masse moléculaire de celles ci , ainsi que des obstacles que rencontrent les chaînes libres, donc de la nature du réseau .

Nos réseaux étant sensiblement identiques , nous pouvons penser que la cinétique de la relaxation des chaînes libres sera la même pour tous nos réseaux ce qui conduit à une augmentation de la pente $\frac{\partial \log G'(\omega)}{\partial \log \omega}$ en fonction de la quantité de chaînes libres dans le réseau .

De plus lorsque la relaxation des chaînes libres est terminée donc que le module de conservation et le module statique des chaînes libres est nul , la variation du module observée est alors celle du réseau seul .

Si comme dans le méthylcyclohexane la variation du module est de la forme :

$$G'(t) = G'_e \left[1 + \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-m} \right]$$

Les courbes donnant le module de nos différents réseaux seront parallèles . C'est ce que nous observons pour $\log \omega < -5$, (figure 23) montrant ainsi que la relaxation des chaînes libres est terminée .

L'écoulement des chaînes libre provoque également une augmentation de la composante visqueuse donc du module de perte , ce qui conduit à une valeur plus importante du module de perte $G''(\omega)$ pour les gels contenant des chaînes libres (figure 22) .

Nous pouvons donc considérer que pour $\log \omega < -5$ le module est celui du réseau seul , ce qui nous permet de calculer le module des chaînes libres .

En effet , en suivant le même raisonnement que pour la relaxation dans le méthylcyclohexane , la relaxation du réseau et des chaînes libres sera :

$$G'(\omega) - G'(\omega = 10^{-5})$$

Si nous retranchons la relaxation du réseau calculée à partir du réseau 1912 soit

$$G'_0(\omega) - G'_0(10^{-5})$$

nous obtenons le module des chaînes libres :

$$G'_{CL}(\omega) = \left[G'(\omega) - G'_0(\omega) \right] - \left[G'(\omega) - G'_0(\omega) \right]_{\omega = 10^{-5}}$$

La figure (24) représente le module des chaînes libres de nos réseaux . L'examen de cette figure ne nous permet pas comme le méthylcyclohexane d'établir de relation entre ce module et la quantité de chaînes libres . Cependant si nous considérons le temps de demi-relaxation, c'est à dire le temps au bout duquel le module a diminué de la moitié de la valeur initiale , nous pouvons constater que ce temps est identique pour les trois concentrations soit $t = 10^3$ s nous pouvons en déduire que le temps de relaxation des chaînes libres dépend très peu de la concentration de celles ci dans le réseau .

Disposant du module pour une gamme très importante de fréquence , nous pouvons calculer le spectre de relaxation de nos échantillons à l'aide de l'approximation de WILLIAMS et FERRY (figure 25) .

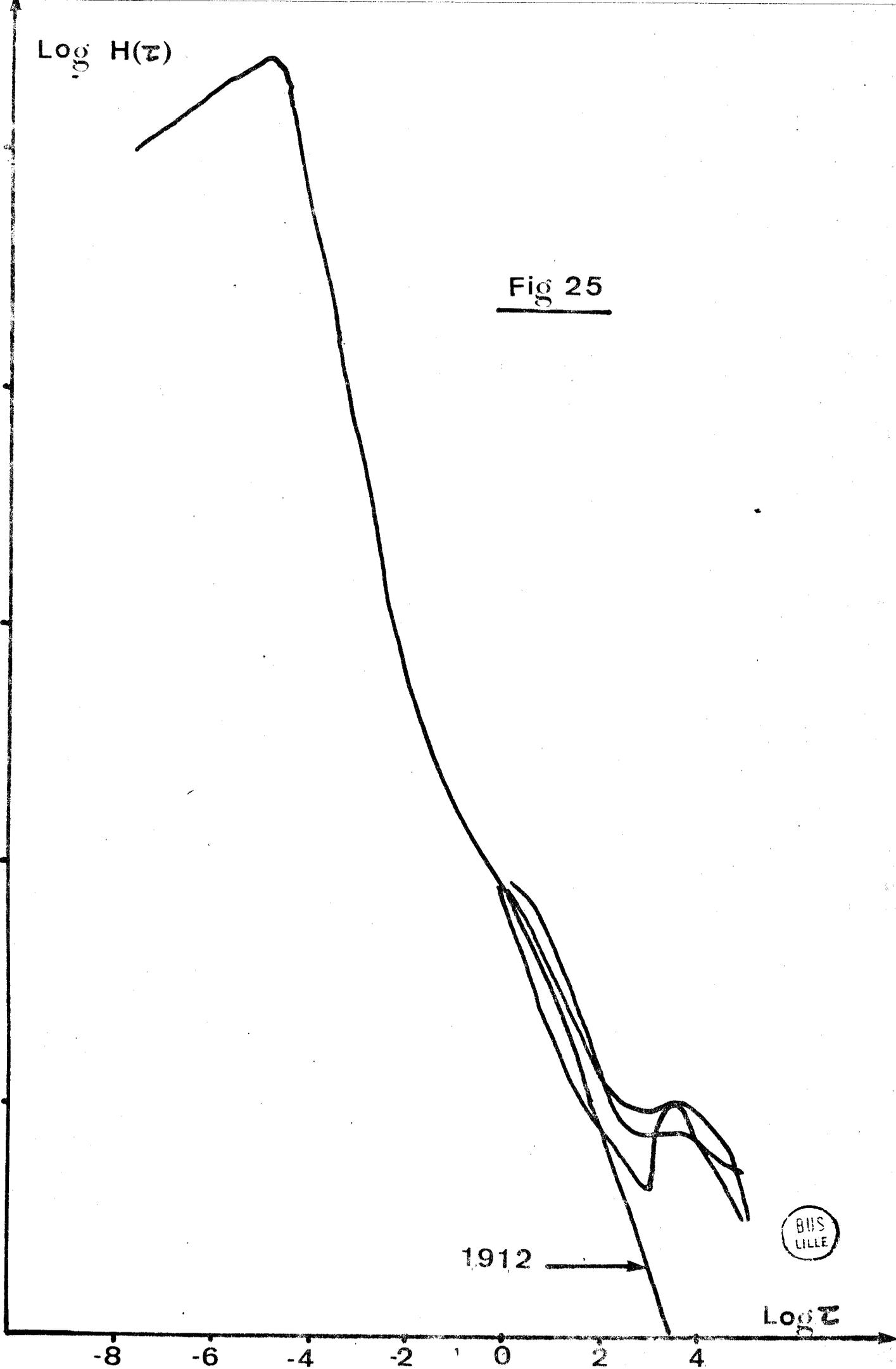
Les réseaux contenant des chaînes libres présentent un spectre identique au spectre de relaxation des chaînes linéaires de polystyrène de grande masse moléculaire .

En effet , nous obtenons une distribution des temps de relaxation présentant un premier maximum correspondant à la transition vitreuse et un second maximum pour des temps longs . Ce maximum n'apparaît pas dans le cas du réseau ne contenant pas de chaînes libres . Nous pouvons donc en conclure que comme dans le cas du spectre des chaînes linéaires ce maximum est dû à la relaxation des chaînes libres contenues dans le réseau .

Il faut cependant noter que pour des chaînes linéaires de faible masse moléculaire le second maximum est confondu avec le pic principal et il n'apparaît pas sur le spectre . Ce qui justifie l'utilisation de chaînes linéaires de grande masse moléculaire qui nous ont permis de séparer les temps de relaxation du réseau et des chaînes et ainsi de pouvoir mesurer cette relaxation et de la relier à la quantité de chaînes libres .

Log H(τ)

Fig 25



1912



Log τ

CONCLUSIONS

Le but de ce travail était de mettre en évidence et d'étudier la relaxation de chaînes libres de grande masse moléculaire contenues dans un milieu de même nature .

Nous avons dans un premier temps déterminé l'influence des chaînes libres sur les propriétés du gel à l'état gonflé . Nous avons pu remarquer que la pression osmotique des chaînes libres augmente le taux de gonflement des chaînes réticulées , cependant du fait du faible écart entre les coefficients d'interaction des chaînes réticulées d'une part et des chaînes libres d'autre part , le taux de gonflement du système chaînes libres-réseau est peu différent d'un réseau "modèle" ayant un même nombre de chaînes élastiques . D'autre part si dans le benzène et le cyclohexane nous n'avons pu observer l'influence des chaînes libres sur le module du fait de la rapidité de la relaxation , par contre dans le méthylcyclohexane nous avons pu mesurer une diminution du module et nous avons pu relier cette relaxation au nombre de chaînes libres contenues dans le réseau , montrant que la relaxation des chaînes libres est due aux désenchevêtrements de celles ci d'avec elles mêmes d'une part et avec le réseau d'autre part .

De même nous avons pu voir que le désenchevêtrement des chaînes libres provoquaient à l'état sec une chute du module de conservation ainsi qu'une augmentation du module de perte provoquée par l'écoulement des chaînes libres , ces résultats étant en accord avec ceux obtenus dans des études similaires .

De plus , le calcul du spectre de relaxation nous a permis de séparer les temps de relaxation du réseau et des chaînes libres .

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en faisant varier la masse moléculaire des chaînes libres contenues dans le réseau et de comparer les résultats avec les études théoriques de DE GENNES⁽³⁴⁾ et DOI⁽³⁵⁾ sur la reptation de chaînes de grande masse moléculaire .

De même cette méthode peut permettre d'étudier d'autres couples réseaux-chaînes libres en conservant cependant la même nature chimique pour les deux constituants afin d'éviter des phénomènes liés à l'incompatibilité .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. WEISS , G. HIDL , J. HERZ , P. REMPP , Makromol. Chem. , 135
249 , (1970).
- 2 - F.T. WALL , J. Chem. Phys. , 11 , 527 , (1943) .
- 3 - P.J. FLORY , J. Chem. Phys. , 18 , 108 , (1950) .
- 4 - J.J. HERMANS , Trans. Farad. Soc. , 43 , 591 , (1947) .
- 5 - F.T. WALL , P.J. FLORY , J. Chem. Phys. , 19 , 1435 , (1951) .
- 6 - J.J. HERMANS , J. Polym. Sci. , 59 , 191 , (1962) .
- 7 - H.M. JAMES , J. Chem. Phys. , 15 , 651 , (1947) .
- 8 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 15 , 669 , (1947) .
- 9 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 21 , 1039 , (1953) .
- 10 - E. GUTH , J. Polym. Sci. , P^tC-12 , 89 , (1966) .
- 11 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 11 , 455 , (1943) .
- 12 - K. DUSEK , W. PRINS , Adv. Polym. Sci. , 6 , 1 , (1969) .
- 13 - BEL KEBIR , Thèse à l'Université de STRASBOURG (1975) .
- 14 - F. RIETSCH , Thèse à l'Université des Sciences et Techniques de
LILLE (1976) .
- 15 - K. NINOMIYA , J.D. FERRY , J. Colloid Sci. , 14 , 36 , (1959).
- 16 - F. SCHWARZL , A.J. STAVERMAN , Appl. Sci. Research , A 4 , 127 , (1953) .
- 17 - M.L. WILLIAMS , J.D. FERRY , J. Polym. Sci. , 11 , 169 , (1953) .
- 18 - P. THIRION , R. CHASSET , Rev. Gén. Caoutchouc , 44 , 1041 , (1967) .
- 19 - K. YAGII , E. MAEKAWA , Nippon Gomukyo Raishi , 40 , 46 , (1967) .
- 20 - E. CATSIFF , A.V. TOBOLVSKY , J. Colloid Sci. , 10 , 375 , (1955) .
- 21 - F. SCHWARZL , Rheol. Acta , 10 , 165 , (1971) .
- 22 - J.D. FERRY , Viscoelastic Properties of Polymers - Wiley (1970) .
- 23 - M.L. WILLIAMS , R.F. LANDEL , J.D. FERRY , J. Amer. Chem. Soc.
77 , 3701 , (1955) .
- 24 - P. WEISS , Thèse à l'Université de STRASBOURG, (1969) .
- 25 - A. HAERINGER , Thèse à l'Université de STRASBOURG .
- 26 - TH.G. SCHOLTE , J. Polym. Sci. , A-2,8 , 841 , (1970) .
- 27 - TH. G. SCHOLTE , J. Polym. Sci. , A-2,9 ; 1553 , (1971) .
- 28 - A. BONDOS , H. BENOIT , Makromol. Chem. , 118 , 165 , (1968) .
- 29 - ILAVSKY , W. PRINS , Macromolécules , 3 , 415 , (1970) .
- 30 - D. DAVELOOSE, Thèse Université de LILLE , (1975) .
- 31 - O. KRAMER , R. GRECO , J.D. FERRY , J. Polym. Sci. , 13 , 1675 , (1975).
- 32 - D.J. PLAZEK , J. Phys. Chem. , 69 , 3480 , (1965)
- 33 - J.F. PIERSON , Thèse Université de STRASBOURG , (1968) .
- 34 - P.G. de GENNES , J. Chem. Phys. , 55 , 572 , (1971) .
- 35 - M. DOI , Polym. J. (japan) , 5 , 288 , (1973) .