

50376
1976
3

N° d'ordre : 342

50376
1976
3

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

François RIETSCH

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE RESEAUX POLYMERIQUES MODELES



Soutenu le 23 Janvier 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM. C. LOUCHEUX	Président	
	H. BENOIT	}	
	D. FROELICH		Examinateur
	B. ESCAIG		
	A. DE VRIES	Invité	



030 035381 6

50376
1943
3

E R R A T A

pages : 60, 61, 62, III-5, 64, lire : Dibutyle Phtalate

Figures : III-8, III-12, IV-7, IV-9, V-2, V-3, V-4, V-7, lire : Methyl cyclohexan

page 6 : lire JAMS et GUTH (19 - 23)

page 8 :
rel (3) :
$$\Omega = \frac{v_e \prod p_i^{v_i}}{\prod v_i}$$

page 11 : lire $\Omega(\vec{r}_\alpha \vec{r}_\beta \dots ; \vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots) = \prod_{\tau > \nu} \Omega(|r_\tau - r_\nu|)$

page 52 : rel (4) lire : rel (6)

Fig III-1 : $\chi = 0,464 \pm 0.004$

page 55 : $\overline{V}_1 = 108$

page 57 :
$$\frac{dB}{B} = \frac{1}{B} p \frac{\partial \chi}{\chi} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_o}{q_o} + \frac{\partial G_{ex}}{G_{ex}} \frac{|B - q_o^{-2/3} q_i^{2/3}|}{B} + \frac{\partial q_i}{q_i} \left| -\frac{4}{3}P + \frac{2}{3}Q + \frac{2}{3}R + \frac{R}{\chi(1 - q_i^{-1})} \right|$$

$$\frac{dB}{B} = X \frac{\partial \chi}{\chi} + 0.67 \frac{\partial q_o}{q_o} + Y \frac{\partial G_{ex}}{G_{ex}} + Z \frac{\partial q_i}{q_i}$$

page 132 : V_o est non nul et ... lire : α_o est non nul et V_o varie linéairement

page 136 : fig (4) lire: fig (5)

page 144 : réf 3, 4, 14, 5, 15, 16, 17, tableau III lire : 108,109,119,110,120, 121, 122.

fig IV-9 : réf 4, 15, lire 109, 120

page 149 : ligne 8, lire : qu'outre les conditions cinétiques.....

page 153 : pontage - lire : partage statique

page 158 : lire E_i au lieu de E_2

page 159 : rel (2) lire ϵ/RT

page 161 : ligne 29 - lire : parmi les $(1-f)n_2(x-2)$ zig-zag présents, "à" zig-zag supplémentaires....

page 162 : fig 15 lire "à" zig-zag.

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.	BEUFILS 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	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

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

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

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A M E S P A R E N T S

A M A F E M M E

A M E S E N F A N T S

Témoignage d'affection

"L'ordre est le plaisir de la raison :
mais le désordre est le délice de l'imagination"

P. CLAUDEL

A M E S A M I S

Cette étude a été effectuée au laboratoire de physique macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur Daniel FROELICH, Maître de Conférences à Lille. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements pour la confiance qu'il m'a témoignée durant la réalisation de ce travail et pour les nombreuses discussions et suggestions qui ont permis de le mener à bien. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur Henri BENOIT, Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, m'a fait l'honneur d'examiner cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude.

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur Claude LOUCHEUX, Professeur à l'Université de Lille, qui a accepté de présider le Jury de cette thèse et qui a bien voulu examiner ce travail. Je lui suis reconnaissant du cordial accueil que j'ai toujours trouvé dans son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur Bertrand ESCAIG, Maître de Conférences à Lille, pour avoir bien voulu faire partie de ce jury et qui a accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Albert DE VRIES, Directeur de Recherches à RHONE-PROGIL, qui en dépit de ses lourdes tâches, a consenti à faire partie de ce jury.

Enfin je voudrai associer en une même pensée tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail et en particulier Mademoiselle Annie OLIVIER qui en a réalisé l'impression avec beaucoup de soin et de diligence.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - RAPPELS THEORIQUES

- A - Elasticité d'un réseau gaussien
- B - Birefringence d'étirement
- C - Thermoélasticité

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- A - Préparation des échantillons
- B - Mesure de taux de gonflement
- C - Mesure de birefringence d'étirement et de module d'élasticité
- D - Tests expérimentaux
- E - Corrections - relaxation
- F - Thermoélasticité

III - ETUDE THERMODYNAMIQUE

- A - Mesure du paramètre d'interaction polystyrène réticulé - benzène
- B - Mesure de la fonctionnalité dans le cas de réticulats en équilibre de gonflement dans le cyclohexane
- C - Calcul du paramètre d'interaction polystyrène réticulé - benzène
- D - Calcul du paramètre d'interaction dans différents solvants de gonflement
- E - Influence de la température.

IV - MESURE DU MODULE D'ELASTICITE

- A - Module d'élasticité de réticulats en équilibre dans différents solvants de gonflement
- B - Module d'élasticité de réticulats secs
- C - Thermoélasticité du polystyrène réticulé en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane.

V - PROPRIETES OPTIQUES

A - Généralités

B - Influence du solvant de gonflement

C - Influence de la température

VI - ETUDE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

A - Module de CHOMPPF

B - Résultat et discussion

- Appareillage

- Détermination de Tg

- Transition vitreuse de polymères linéaires et réticulés

- Transition vitreuse de polymères en étoile et de polymères branchés

- gels contaminés.

C - Statistique conformationnelle de la transition vitreuse : théorie de GIBBS et DI MARZIO

CONCLUSION

INTRODUCTION

Dans une récente étude, DUŠEK et PRINS (1) ont examiné à la lueur des théories existantes, le comportement idéal de réticulats, formés de chaînes gaussiennes réunies en leur extrémité à des points de réticulation de fonctionnalité f . Cependant, on s'aperçoit très vite que la topologie d'un tel réseau ne correspond guère à la réalité physique, car la perturbation occasionnée par les défauts et imperfections de structure confère au réseau un caractère de non idéalité impropre à être décrit de façon rigoureuse par les théories statistiques gaussiennes. Rapidement on a été conduit à décrire le comportement de ces réticulats à l'aide de théories phénoménologiques (2 - 4) dont on s'interroge encore quant à leur signification moléculaire.

Jusqu'à présent, la préparation des réticulats a été effectuée par des méthodes radicalaires dans lesquelles l'ordre d'enchaînement des différents monomères résulte d'une probabilité statistique, les paramètres étant la concentration (initiateur, monomère) et les rapports de réactivités radicalaires. Il en résulte une distribution des séquences linéaires, entre deux points de réticulation, extrêmement large. Cette méthode de préparation conduit alors à des réseaux mal définis, allant même, selon certains auteurs, à une inhomogénéité de structure (5, 6).

Récemment REMPP et son équipe ont mis au point une méthode de préparation de réticulats de structure mieux définie (7 - 9). On sait que la polymérisation anionique du styrène, amorcée par un promoteur organométallique bifonctionnel tel que le naphthalène sodium ou le tétramère disodique de l' α méthylstyrène, conduit, par une attaque nucléophile des doubles liaisons à du polystyrène doté à ses deux extrémités de sites organo-sodiques réactifs. Le di-carbanion ainsi obtenu est linéaire, de masse moléculaire définie et de faible dispersité. Si on ajoute un monomère difonctionnel tel que le divinylbenzène (DVB), pouvant être initié par les carbanions styryles, nous obtenons un réticulat tridimensionnel, constitué de chaînes linéaires liées entre elles par des nodules de DVB fortement réticulés.

Cette technique de polymérisation présente les avantages suivants :

- Les chaînes de polystyrène sont linéaires et monodisperses. La masse moléculaire peut varier dans de larges proportions et être mesurée par prélèvement avant réticulation.

- La concentration en segments dans le gel est égale à celle qui existait dans la solution avant l'addition de DVB. Le point de gel correspond ici à l'établissement de pontages multiples entre les extrémités de chaînes polymériques.

- La concentration globale du polymère dans le solvant peut varier dans de larges limites, ce qui permet d'éviter le phénomène de synérèse (1, 10).

Par contre, ces réseaux peuvent comporter les défauts suivants :

- Un certain nombre de chaînes peuvent se désactiver, soit au cours de la polymérisation, soit pendant la réticulation. On a alors formation de chaînes "libres" si la désactivation se produit aux deux extrémités de la chaîne, ou de chaînes "pendantes" lorsqu'elle ne se produit qu'à une seule extrémité.

- Lors de la réticulation, peuvent apparaître des noeuds physiques ou enchevêtrements qui se manifestent par l'entrecroisement de deux chaînes agissant comme un point de réticulation fictif au cours de la déformation du réticulat. On a montré (11, 12) que le nombre de ces enchevêtrements diminue avec la concentration de polymère au moment de la réticulation et lorsque la masse moléculaire entre points de réticulation diminue.

- Des cyclisations peuvent se produire, mais leur probabilité de formation est très faible.

- La fonctionnalité des points de branchement n'est pas définie avec précision. Cependant des méthodes de préparation basée sur une désactivation des extrémités actives, ont permis d'obtenir des gels de fonctionnalité parfaitement contrôlée (13).

Ces réticulats modèles ont déjà fait l'objet de nombreuses études physico-chimiques, mais il s'est avéré manifeste qu'un test unique ne permet pas de définir sans ambiguïté la structure de ces réseaux. C'est dans ce sens que nous avons élargi le champ des investigations expérimentales à des mesures de biréfringence d'étirement, d'analyses thermomécaniques, de thermo-élasticité et ultérieurement de viscoélasticité. Ce faisceau de résultats nous permettra alors de mieux cerner la topologie de ces réticulats et de mieux comprendre leurs propriétés. Nous nous sommes d'abord fixés comme objectif de définir les paramètres moléculaires qui interviennent dans la théorie statistique, afin de mettre en évidence l'influence de la réticulation en regard des grandeurs qui caractérisent une chaîne linéaire. Nous nous sommes ensuite attachés à définir un ensemble de propriétés qui illustrent les interactions inter et intramoléculaires des chaînes polymériques, l'intensité relative de leurs effets étant la manifestation d'une topologie spécifique du réseau.

Dans ce travail nous nous sommes limités à des réticulats de polystyrène. Ce choix est lié à la simplicité de sa mise en oeuvre, la large souplesse de préparation permettant de faire varier les conditions expérimentales dans de larges proportions, à la possibilité d'obtenir des structures fort diverses et parfaitement contrôlées. De plus les réticulats de polystyrène préparés par voie radicalaire ont donné lieu à de nombreux travaux auxquels nous pouvons comparer nos résultats.

Dans ce mémoire nous présentons d'abord un bref rappel des théories qui servent à l'interprétation de nos résultats.

La description des techniques expérimentales fera l'objet du deuxième chapitre. Nous mentionnerons également les différents tests et corrections apportés à l'exploitation de nos mesures.

Dans les chapitres suivants nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussion et exploitation.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

A - ELASTICITE D'UN RESEAU GAUSSIEN

L'application des lois élémentaires de la thermodynamique montre qu'un échantillon soumis à une déformation unidirectionnelle résultant de l'application d'une force f , peut être décrit par la variation de l'énergie libre du système qui comprend un terme entropique et un terme d'énergie interne :

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T}$$

F , U et S étant les fonctions thermodynamiques d'énergie libre, d'énergie interne et d'entropie, V , L , T étant respectivement le volume, la longueur et la température de l'échantillon.

De nombreuses expériences de thermoélasticité ont permis de souligner l'importance de la composante entropique et ainsi de supposer négligeable le terme d'énergie interne dû aux interactions intermoléculaires.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} \approx 0$$

Ainsi le problème de la description de l'élasticité caoutchoutique consiste à déterminer la variation d'entropie d'un réseau lorsque celui-ci est soumis à une contrainte définie.

Ce problème a été résolu en deux étapes :

- une chaîne réelle suffisamment longue, c'est-à-dire ayant un nombre de segments statistiques assez grand, peut être décrite par une fonction de distribution de Gauss qui définit la probabilité de trouver une distance \vec{r} entre les extrémités de la chaîne :

$$(1) \quad P(\vec{r})dv = \frac{\beta^{3/2}}{\pi^{3/2}} e^{-\beta r^2} dv$$

$$\beta = \frac{3}{2 Na^2} = \frac{3}{2 \langle r_o^2 \rangle}$$

$P(\vec{r})$ étant la fonction densité de probabilité et dv un élément de volume N et a sont respectivement le nombre et la longueur des segments statistiques tel que l'écart quadratique moyen de la chaîne $\langle r_o^2 \rangle = Na^2$.

Ce modèle suppose que la position spatiale de chacun des segments de la chaîne est aléatoire et ne tient pas compte de l'effet de volume ni des interactions à courte distance inter et intramoléculaires.

Cependant dans la description d'une chaîne réelle, il est souvent nécessaire de faire intervenir un modèle plus réaliste tenant compte des interactions intramoléculaires liées aux perturbations des isoméries de conformation et dont l'amplitude est une fonction complexe de la température.

- La deuxième étape consiste à grouper les extrémités de chaîne en nodules de réticulation de façon à former un réseau que l'on supposera être gaussien si, d'une part toutes les chaînes actives ont un comportement gaussien et si, d'autre part l'énergie intermoléculaire reste constante lors de la déformation du réseau.

Le calcul de la diminution d'entropie accompagnant le processus de réticulation a soulevé depuis trente ans de nombreuses controverses, sans que l'on ait été en mesure de trancher ce débat de façon indiscutable. L'origine de cette discorde est liée au fait que le nombre de tests expérimentaux est souvent inférieur au nombre de paramètres qui figurent dans l'une ou l'autre théorie.

L'autre difficulté consiste à définir clairement l'influence du processus de réticulation qui peut créer une topologie du réseau très complexe et être à l'origine d'interactions intermoléculaires non négligeables.

A ce jour deux écoles ont animé ce débat, l'une conduite par FLORY WALL et HERMANS (14 - 18) et l'autre par JAMES et GUTH (14 - 23).

THEORIE DE FLORY WALL ET HERMANS

Soit un réticulat idéal, formé de v_e chaînes élastiques, mono-disperses réunies en nodules de réticulations de fonctionnalité moyenne f . Lorsque les chaînes du réseau sont dans un état relaxé, c'est-à-dire qu'elles n'exercent aucune contrainte sur les points de réticulation, l'échantillon occupe un volume unitaire : $V_i(1,1,1) = 1$, alors qu'à l'état déformé, sous l'action d'un solvant ou d'une contrainte extérieure, ce volume devient : $V(\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z) = \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$ où $\Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$ représentent les rapports de déformation de l'échantillon, référés à un système d'axes orthonormés.

Pour calculer l'expression de l'énergie libre de déformation élastique, il est nécessaire d'admettre l'existence d'une corrélation étroite entre les variations des dimensions macroscopiques et microscopiques. C'est le principe des déformations affines qui admet que les dimensions macroscopiques et l'écart quadratique moyen des chaînes varient dans le même rapport. On peut alors écrire en appelant $\langle x^2 \rangle, \langle y^2 \rangle, \langle z^2 \rangle$ les projections sur un système d'axes de référence de l'écart quadratique moyen des chaînes à l'état déformé et $\langle x_i^2 \rangle, \langle y_i^2 \rangle, \langle z_i^2 \rangle$ leur projection à l'état relaxé.

$$(2) \quad \langle x^2 \rangle = \Lambda_x^2 \langle x_i^2 \rangle = \frac{\Lambda_x^2}{v_e} \sum_i v_i^0 x_i^2 = \frac{1}{3} \Lambda_x^2 \langle r_i^2 \rangle$$

Dans cette expression $\langle r_i^2 \rangle$ représente l'écart quadratique moyen des chaînes du réseau à l'état non déformé et isotrope de v_i^0 définit le nombre de chaînes élastiques ayant une distance moyenne $\langle r_i \rangle$ entre ses extrémités. Nous obtenons des relations similaires pour les composantes y et z .

Soit v_i^0 le nombre de chaînes de l'échantillon non déformé et isotrope, qui ont une distance r_i de probabilité p_i (rel. (1)) entre les extrémités de la chaîne.

Le nombre de complexions correspondant à cet arrangement s'écrit :

$$C = \prod_i p_i^{v_i^0}$$

Il est important de souligner que, contrairement à la théorie de JAMES et GUTH, aucune répartition statistique n'est préférentielle, ce qui revient à admettre que le réseau peut occuper tous les états correspondant aux différents arrangements des v_i^0 chaînes de la classe v_e .

Formellement, les chaînes ne sont pas individualisables et le nombre de complexions précédemment défini est donné par la relation :

$$\Omega_0 = \frac{v_e! \prod_i^{v_i^0} p_i}{\prod_i v_i^0!}$$

Lorsque le réseau est soumis à une contrainte le nombre de complexions devient :

$$(3) \quad \Omega = \frac{v_e! \prod_i^{v_i^0} p_i}{\prod_i v_i!}$$

v_i étant le nombre de chaînes ayant une distance \vec{r}_i entre ses extrémités, à l'état déformé.

La perte d'entropie due à la déformation du réseau s'écrit alors :

$$\Delta S_{el} = k \text{Log} \frac{\Omega}{\Omega_0} = k \sum_i v_i \text{Log} \frac{v_i^0}{v_i}$$

k étant la constante de Boltzmann.

Le nombre de chaînes v_i est obtenu par optimisation de la relation (3) correspondant à la conformation la plus probable et en introduisant le principe des déformations affines donné par la relation (2).

L'expression finale de la variation de l'énergie libre de déformation élastique s'écrit alors :

$$(4) \quad \Delta F_{el} = - T \Delta S = \frac{1}{2} v_e kT \left(\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2 - 3 \right) - 2 \text{Log} \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$$

La relation (4) suppose implicitement que $\langle r_i^2 \rangle \equiv \langle r_o^2 \rangle$ (rel. (1) et (2)) c'est-à-dire que la réticulation ne perturbe pas l'écart quadratique de la chaîne. Mais cette hypothèse a été pour la première fois mise en doute par TOBOLSKY (24) qui a introduit le rapport

$$\eta = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_o^2 \rangle} \quad \text{appelé "front factor":}$$

$$(5) \quad \Delta F_{e1} = \frac{v_e kT}{2} \left| \eta (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2 - 3) - v_e kT \text{Log} (\eta^{3/2} \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z) \right|$$

Actuellement ce paramètre η fait l'objet de nombreuses investigations tant théoriques qu'expérimentales. Cependant il est admis que $\langle r_i^2 \rangle$ représente l'écart quadratique de la chaîne réticulée, prise dans les conditions expérimentales, avant la déformation de l'échantillon de volume V_i . Il est alors raisonnable de supposer que $\langle r_i^2 \rangle$ soit proportionnel à $V_i^{2/3}$ et que sa dépendance avec la température soit étroitement liée à la variation volumique de V_i .

Le paramètre $\langle r_o^2 \rangle$ représente l'écart quadratique de la chaîne réticulée et relaxée, dans les conditions expérimentales, et sa grandeur n'est fonction que de la température. DUSEK et PRINS (1) font remarquer que la dimension de la chaîne en solvant θ , $\langle r_\theta^2 \rangle$ n'est pas nécessairement égale à $\langle r_o^2 \rangle$. $\langle r_\theta^2 \rangle$ définit l'état de la chaîne où il existe une compensation entre le volume exclu et les interactions polymère-polymère.

Lorsque la déformation de l'échantillon s'accompagne d'une variation de volume, deux termes correctifs doivent intervenir dans le calcul précédent :

D'une part, un terme de dilution : $\Delta S_{DIL} = k \text{Log} \frac{V}{V_i}$ où V et V_i représentent le volume de l'échantillon respectivement après et avant la déformation du réticulat.

D'autre part, un terme de réticulation : on groupe $2 v_e$ extrémités de chaîne en grappes de f chaînes pour former un réticulat de fonctionnalité moyenne f . Le problème développé par FLORY (15) consiste à évaluer la probabilité de trouver dans un élément de volume δV , $\frac{2 v_e}{f}$ grappes élémentaires.

Ce calcul conduit à la variation d'entropie de réticulation :

$$\Delta S_{\text{rét}} = - 2 \nu_e k \frac{f-1}{f} \text{Log} \frac{V}{V_i}$$

Sachant que $\frac{V}{V_i} = \eta^{3/2} \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$, l'expression finale de la variation d'énergie libre de déformation élastique s'écrit :

$$(6) \quad \frac{\Delta F_{\text{net}}}{kT} = \frac{\nu_e}{2} \left| \eta (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) - 3 \right| - \frac{2\nu_e}{f} \text{Log} (\eta^{3/2} \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z)$$

THEORIE DE JAMES ET GUTH

Plutôt que d'écrire une fonction de partition sur les ν_i états possibles, JAMES et GUTH représentent celle-ci comme une intégrale sur les différentes positions des points de réticulation oscillant autour d'une valeur moyenne r_{i0} non nulle, imposée par la réticulation. Dans ce cas la relation (1) s'écrit :

$$(7) \quad P_i(\vec{r}_i) dv_i = \frac{\beta^{3/2}}{\Pi^{3/2}} e^{-\beta (r_i - r_{i0})^2} dv_i$$

D'autre part, la réticulation aura comme autre conséquence de bloquer la topologie du réticulat dans un état bien précis de façon à ce qu'il n'existe qu'une seule façon de répartir les ν_i chaînes de la classe ν_e .

La relation (3) prend alors la forme suivante : $\Omega = \Omega_0 \prod_i^{\nu_i} p_i$

p_i étant donné par la relation (7).

On peut dès à présent souligner que la structure imposée par la réticulation a un caractère immuable qui ne peut être affecté par une variation en volume de l'échantillon.

Lorsque le réseau est déformé, la force qui s'exerce entre deux points de réticulation adjacents, qui varient de façon aléatoire autour de leurs position moyenne (rel.(7)), est la même que celle qui existe si ces deux points sont fixés dans leur position la plus probable.

Pour ces auteurs, le principe de déformation affine n'intervient que pour les points fixes, définis comme étant l'ensemble des points fixés par la contrainte extérieure. Les autres points du réticulat sont appelés points de jonction.

Ainsi pour une chaîne gaussienne, fixée à ses extrémités aux points de réticulation de coordonnées X_T, Y_T, Z_T et X_V, Y_V, Z_V , le nombre de complexion peut s'écrire :

$$\Omega(|\vec{r}_T - \vec{r}_V|) = C_{TV} e^{-\frac{3}{2} \frac{|\vec{r}_T - \vec{r}_V|^2}{Na^2}}$$

où \vec{r}_T est un vecteur indiquant la position du point (X_T, Y_T, Z_T) par rapport à un point fixe du réseau.

Etant donné la distinction entre points fixes ($\vec{r}_\alpha, \vec{r}_\beta \dots$) et points de jonction ($\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots$) le nombre de complexion, pour une distribution donnée de points fixes et de points de jonction s'écrit :

$$\Omega(\vec{r}_\alpha, \vec{r}_\beta \dots; \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots) = \prod_{\tau} \prod_{\nu} (|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\nu|)$$

JAMES (19) a pu montrer que toutes les variables relatives aux points de jonction s'éliminent, de telle manière que l'expression précédente devient :

$$\Omega(\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z) = C_{TV} e^{-\frac{3}{2} \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{N_{\alpha\beta}} |\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|^2}{a^2}}$$

La résolution de cette double sommation conduit à la variation de l'énergie libre de déformation élastique :

$$\Delta F_{el} = \frac{A \nu_e kT}{2} \left| \eta (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) - 3 \right|$$

Dans cette expression A représente un facteur topologique du réseau dépendant étroitement du processus de réticulation et de la flexibilité du polymère. Pour un réticulat tétrafonctionnel A est voisin de 1/2. Cette relation indépendante de toute variation en volume de l'échantillon correspond bien à une structure bien particulière imposée par le processus de réticulation.

On peut résumer (1) en une seule expression les relations (6) et (8) correspondant aux deux théories que nous venons de décrire :

$$(9) \quad \Delta F_{\text{net}} = \frac{A v_e kT}{2} \left| \eta (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2) - 3 \right| - B v_e kT \text{Log } \eta^{3/2} \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$$

$$\text{où } \begin{cases} A = 1 \\ B = 2/f \end{cases} \quad \text{dans la théorie de FLORY WALL et HERMANS}$$

$$\text{et } \begin{cases} A \sim 1/2 \\ B = 0 \end{cases} \quad \text{dans la théorie de JAMES et GUTH}$$

Sans pouvoir trancher entre ces deux théories nous avons opté pour la première qui paraît être plus conforme à la description de nos réticulats. De nombreux auteurs (12, 13) semblent avoir mis en évidence la présence d'un terme B non nul et voisin de 0,5, mais ce résultat n'apporte aucune justification irréfutable en faveur de la théorie de F.W.H. En adoptant la valeur A = 1 on admet implicitement cette dernière et dans ce cas B \neq 0, alors que dans la description de JAMES et GUTH, la fonctionnalité du réseau intervient dans le paramètre de structure A.

CAS D'UN RETICULAT SEC

Soient $\langle r_i^2 \rangle$ et $\langle r_{OD}^2 \rangle$ les écarts quadratiques moyens des chaînes élastiques du réseau, respectivement à l'état isotrope, non gonflé, non déformé et à l'état de référence.

Dans le cas d'une déformation unidirectionnelle, la force de rétraction déduite de l'expression (9) s'écrit :

$$(10) \quad f = \left| \frac{(F_{\text{net}} - F_{\text{net}}^i)}{\partial L} \right|_{T,V} = \frac{A_{el} kT}{L_i} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle} \left| \Lambda_x - \Lambda_x^{-2} \frac{V}{V_i} \right|$$

V étant le volume de l'échantillon à l'état déformé

et

ΔF_{net}^i est la variation d'énergie libre du réseau non déformé et isotrope.

La contrainte par unité de surface à l'état déformé est donnée par l'expression :

$$(11) \quad \sigma_D = A v_{el}^* kT \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle} \left| \Lambda_x^2 - \frac{V}{V_i} \Lambda_x^{-1} \right|$$

où v_{el}^* représente le nombre de chaînes par unité de volume de l'échantillon sec et réticulé, et

$\frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle}$ est égal au "front factor" η

Lorsque l'échantillon a été réticulé en phase diluée on peut écrire :

$$(12) \quad \frac{\langle r_{OD}^2 \rangle}{\langle r_i^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OD}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_i^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OD}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} q_c^{2/3}$$

Dans cette expression $\langle r_c^2 \rangle$ représente l'écart quadratique de la chaîne après réticulation et q_c définit le taux de gonflement du réticulat au moment de la réticulation.

Lorsque $q_c \gg 1$ et $\frac{\langle r_{OD}^2 \rangle}{\langle r_i^2 \rangle} \sim 1$ on doit avoir $\langle r_i^2 \rangle \ll \langle r_{OD}^2 \rangle$ ce qui signifie que les chaînes du réseau sont dans un état "état supercoiled".

CAS D'UN RETICULAT GONFLE

La variation d'enthalpie libre correspondant aux deux états isotropiques gonflé et sec de l'échantillon, accessibles à l'expérience s'écrit :

$$\frac{\Delta G}{kT} = \frac{\Delta F_{el}}{kT} - T \frac{\Delta S_{cr}}{kT} + \frac{\Delta G_{DIL}}{kT}$$

où

$$\frac{\Delta F_{el}}{kT} = \frac{3v_e}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} - 1 \right) - \frac{3v_e}{2} \text{Log} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} - \frac{3v_e}{2} \left(\frac{\langle r_D^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle} - 1 \right) + \frac{3v_e}{2} \text{Log} \frac{\langle r_D^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle}$$

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

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

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

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

N_1 étant le nombre de molécules de solvant présent dans le réticulat

et χ le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS.

En négligeant une dépendance volumique du rapport $\frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle}$ nous pouvons écrire qu'à l'équilibre de gonflement le potentiel chimique du solvant de part et d'autre du réticulat est défini par la relation :

$$(13) \quad \frac{\Delta \mu}{kT} = \text{Log} a_1 = A v_{el}^* \frac{1}{V_1} q_o^{-2/3} q_i^{-1/3} - B v_{el}^* \frac{1}{V_1} q_i^{-1} + \text{Log}(1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2}$$

$\frac{1}{V_1}$ désignant le volume molaire du solvant.

Lorsque le réticulat est en équilibre avec un solvant pur, $a_1 = 1$ et :

$$(14) \quad A v_{el}^* \bar{V}_1 q_o^{-2/3} q_i^{-1/3} - B v_e^* \bar{V}_1 q_i^{-1} + \text{Log} (1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2} = 0$$

Dans cette expression q_o désigne le "memory term" (1) car il peut être relié au degré de dilution q_c^{-1} au moment de la réticulation. Il représente le taux de gonflement du gel à l'état de référence gonflé dans lequel les chaînes du réseau n'exercent aucune contrainte sur les points de réticulation :

$$(15) \quad q_o^{2/3} = \frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_D^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_D^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} q_c^{2/3}$$

$\langle r_c^2 \rangle$ désigne l'écart quadratique moyen de la chaîne après réticulation.

Lorsque l'échantillon est déformé, la perte d'entropie qui en résulte provoque un nouvel équilibre thermodynamique caractérisé par un nouveau taux de gonflement du réticulat q .

$$(16) \quad A v_{el}^* \bar{V}_1 q_o^{-2/3} q_i^{-1/3} \Lambda_x - B v_{el}^* \bar{V}_1 q^{-1} + \text{Log}(1 - q^{-1}) + q^{-1} + \chi q^{-2} = 0$$

Ainsi pour un échantillon soumis à une force unidirectionnelle, la force de rétraction f s'écrit :

$$(17) \quad f = \left(\frac{\partial (\Delta F_{\text{net}} - \Delta F_{\text{net}}^i)}{\partial L} \right)_{T, V, N_1} = \frac{A v_{el} kT}{L_i} \left(\frac{q_i}{q_o} \right)^{2/3} \left[\Lambda_x - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-2} \right]$$

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

et la contrainte par unité de surface à l'état déformé devient :

$$(18) \quad \sigma = Av_{el}^* kT q_i^{1/3} q_o^{-2/3} \left| \Lambda_x^2 - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-1} \right|$$

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

- le nombre de chaînes élastiques ν_e
- le "memory terme" q_o
- le paramètre d'interaction χ de FLORY-HUGGINS
- la fonctionnalité moyenne des nodules de réticulation, définie par $B = \frac{2}{f}$.

B - BIREFRINGENCE D'ETIREMENT

Il est bien connu que certains cristaux présentent un phénomène de double réfraction au passage d'une lumière polarisante, ce qui signifie qu'ils font apparaître dans plusieurs directions des polarisabilités ou indices différents. Des matériaux tels que le verre ou les polymères amorphes, dont la structure est essentiellement désordonnée, ont des propriétés physiques généralement isotropes. Par contre si ces matériaux sont déformés, ils deviennent anisotropes et montrent les mêmes propriétés qu'un cristal biréfringent.

L'indice de réfraction d'un matériau est lié à sa polarisabilité et par conséquent à la création d'un dipole électrique, sous l'action d'un champ électrique extérieur ; la polarisabilité étant reliée au nombre de moments dipolaires par unité de volume.

LORENTZ et LORENZ ont établi une relation reliant l'indice de réfraction n à la polarisabilité du milieu β :

$$(1) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4 \pi}{3} \beta$$

ANISOTROPIE OPTIQUE D'UNE CHAÎNE DE GAUSS

Considérons N segments statistiques de longueur " a " tel que :

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$$

\vec{r} étant le vecteur joignant les extrémités de la chaîne.

La probabilité d'avoir une distance \vec{r} donnée, est fournie par la fonction de distribution de Gauss (rel. A(1)).

Il est certain que cette fonction ne donne pas une description exacte d'une chaîne réelle car il existe une probabilité non nulle, quoique faible, pour que $|\vec{r}| > N a$, ce qui est un non sens.

Pour se rapprocher de la description d'une chaîne réelle, KUHN et GRÜN (26) ont été amenés à réexaminer la loi de distribution des configurations d'une chaîne dont la longueur finie est imposée par la réticulation.

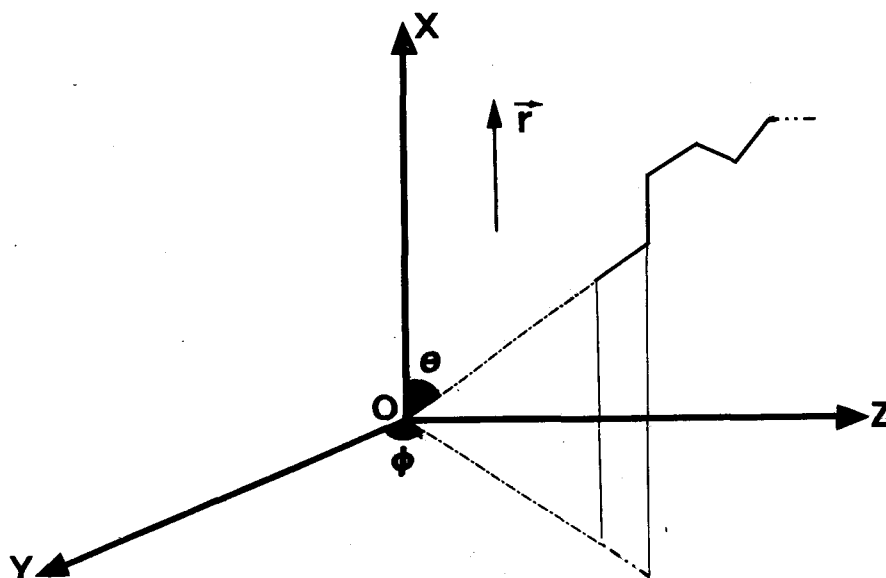


Fig. I-1

Soit une chaîne décrite par un système de coordonnées sphériques dont les angles θ et ϕ définissent la position spatiale de chaque segment. Nous supposons que l'axe OX correspond à la direction du vecteur \vec{r} précédemment défini.

Le problème consiste à calculer la probabilité de trouver :

N_1 segments dans l'intervalle θ_1 et $\theta_1 + d\theta_1$

N_2 segments dans l'intervalle θ_2 et $\theta_2 + d\theta_2$

 N_j segments dans l'intervalle θ_j et $\theta_j + d\theta_j$

En supposant qu'il n'y a pas de rotation gênée d'un segment statistique autour de son articulation, l'angle azimutal ϕ n'intervient pas, car on peut supposer que l'axe OX est un axe de symétrie du système.

$$W_{N_1, N_2, \dots, N_j} = \prod_{i=1}^j \left(\frac{\sin \theta_i d\theta_i}{2} \right)^{N_i} \times \frac{N!}{\prod_{i=1}^j N_i!}$$

avec les conditions de normalisation suivantes :

$$\sum_{i=1}^j N_i = N$$

$$\sum_{i=1}^j N_i \cos \theta_i a = |\vec{r}|$$

En supposant que les groupes N et N_i sont assez grands devant l'unité pour permettre l'utilisation de l'approximation de STIRLING et que la configuration la plus stable de W correspond à W_{maximum} , la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE permet d'écrire l'ensemble des relations qui définissent le système :

$$\sum_i \frac{\partial \text{Log } W}{\partial N_i} dN_i = 0$$

$$\alpha \sum_i dN_i = 0$$

$$\beta \sum_i \cos \theta_i dN_i = 0$$

dont la résolution conduit aux relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 (2) \quad & \left[\begin{aligned}
 \alpha &= \text{Log} \frac{N\beta}{\text{sh} \beta} \\
 \beta &= L^{-1} \left(\frac{r}{Na} \right) \text{ qui est l'inverse de la fonction de LANGEVIN} \\
 &\text{avec } L^{-1} \left(\frac{r}{Na} \right) = 3 \frac{r}{Na} + \frac{9}{5} \left(\frac{r}{Na} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{r}{Na} \right)^5 + \dots \\
 dN \theta &= \frac{Na}{\text{sh} \beta} e^{\beta \cos \theta} \frac{1}{2} \sin \theta \, d\theta \text{ qui permet d'évaluer le nombre de segments de la chaîne ayant une position angulaire comprise entre } \theta \text{ et } \theta + d\theta
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Examinons à présent les propriétés optiques d'une chaîne libre, en accord avec la méthode de KUHN et GRÜN (26).

Chaque segment de la chaîne est caractérisé par une polarisabilité uniaxiale elliptique de composantes principale α_1 et transverse α_2 . Ainsi pour un segment de coordonnées sphériques θ et ϕ les composantes du tenseur de polarisabilité, référées aux axes OX, OY, OZ s'écrivent : (OX correspondant à l'orientation du vecteur \vec{r}).

$$(3) \quad \left[\begin{aligned}
 \alpha_{xx} &= \alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta \\
 \alpha_{yy} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \alpha_2 \\
 \alpha_{zz} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \alpha_2 \\
 \alpha_{xy} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \alpha_{yx} \\
 \alpha_{xz} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \alpha_{zx} \\
 \alpha_{yz} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi = \alpha_{zy}
 \end{aligned} \right.$$

α_{xy} est la polarisabilité de direction OX, due à un champ inducteur de direction OY.

Si tous les angles azimutaux sont équiprobables :

$$\overline{\sin \phi \cos \phi} = \overline{\sin \phi} = \overline{\cos \phi} = 0$$

et

$$\overline{\sin^2 \phi} = \overline{\cos^2 \phi} = 1/2$$

et le tenseur d'additivité aura la forme simplifiée suivante :

$$(4) \quad \begin{cases} \overline{\alpha_1} = \overline{\alpha_{xx}} = \alpha_1 \overline{\cos^2 \theta} + \alpha_2 \overline{\sin^2 \theta} \\ \overline{\alpha_2} = \overline{\alpha_{yy}} = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \overline{\sin^2 \theta} + \alpha_2 \\ \overline{\alpha_{xy}} = \overline{\alpha_{yz}} = \overline{\alpha_{zx}} = 0 \end{cases}$$

Les composantes principales et transverses de la polarisabilité, de l'ensemble de la chaîne s'écrivent :

$$\gamma_1 = \int_0^\pi \overline{\alpha_{xx}} dN_\theta$$

$$\gamma_2 = \int_0^\pi \overline{\alpha_{yy}} dN_\theta$$

soit

$$(5) \quad \begin{cases} \gamma_1 = N \left[\alpha_1 - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{2 \frac{r}{Na}}{L^{-1}(\frac{r}{Na})} \right] \\ \gamma_2 = N \left[\alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\frac{r}{Na}}{L^{-1}(\frac{r}{Na})} \right] \end{cases}$$

Dans le cas d'une chaîne de Gauss :

$$\langle r^2 \rangle = Na^2$$

d'où

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Ainsi pour une chaîne de Gauss, la polarisabilité ne dépend que de celle d'un de ses segments, ce qui signifie qu'elle est indépendante de sa masse moléculaire.

CAS D'UN RESEAU GAUSSIEN

Soit, un réseau formé de ν_e chaînes élastiques, monodisperses, dont les polarisabilités principale et transverse sont définies par les relations (5).

Nous supposons que la répartition spatiale des vecteurs \vec{r} des chaînes du réseau est aléatoire lorsque l'échantillon n'est soumis à aucune contrainte. Nous admettons également l'hypothèse des déformations affines qui impose à l'ensemble des vecteurs \vec{r} de subir les mêmes déformations que celles qui s'exercent à l'échelle macroscopique.

Soit, un système d'axes orthonormés OXYZ, où OX représente l'axe de la contrainte, et un point du réseau, de coordonnées x, y, z , avant déformation de l'échantillon.

Si θ définit l'angle formé entre le vecteur \vec{r} et l'axe OX, on peut écrire :

$$d\nu_e = \frac{\nu_e}{2} \sin \theta d\theta$$

$d\nu_e$ représentant le nombre de chaînes élastiques dont le vecteur \vec{r} est situé entre les directions θ et $\theta + d\theta$.

Après déformation de l'échantillon, les coordonnées de chaque point du réseau deviennent :

$$x' = \Lambda_x x$$

$$y' = \Lambda_x^{-1/2} y$$

$$z' = \Lambda_x^{-1/2} z$$

et

$$\operatorname{tg} \theta' = \frac{(y'^2 + z'^2)^{1/2}}{x'} = \operatorname{tg} \theta \frac{1}{\Lambda_x^{3/2}}$$

soit :

$$(6) \quad \left[\begin{array}{l} \theta' = \theta \operatorname{artg} (\Lambda_x^{-3/2} \operatorname{tg} \theta) \\ d\theta' = \frac{\Lambda_x^{-3/2}}{1 - \Lambda_x^{-3} \operatorname{tg}^2 \theta} \frac{d\theta}{\cos^2 \theta} \\ d v_e = \frac{v_e}{2} \sin \theta' d\theta' \end{array} \right.$$

Pour chaque chaîne la contribution principale et transverse de la polarisabilité, par rapport à l'axe de la contrainte OX s'écrit :

$$(4') \quad \left[\begin{array}{l} a_{//} = \gamma_1 \cos^2 \theta' + \gamma_2 \sin^2 \theta' \\ a_{\perp} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2} \sin^2 \theta' + \gamma_2 \end{array} \right.$$

chaque chaîne ayant une polarisabilité principale et transverse donnée par la relation (5)

Les relations (4)', (5) et (6) permettent alors de calculer l'anisotropie d'un échantillon soumis à une déformation uniaxiale Λ_x :

$$a_{//} = v_e \left[\frac{N}{3} (\alpha_1 + 2 \alpha_2) + \frac{2}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\langle r^2 \rangle}{Na^2} (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}) \right]$$

$$a_{\perp} = v_e \left[\frac{N}{3} (\alpha_1 + 2 \alpha_2) - \frac{1}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\langle r^2 \rangle}{Na^2} (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}) \right]$$

$$a_{//} - a_{\perp} = v_e (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{5} \frac{\langle r^2 \rangle}{Na^2} (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

Si la variation d'indice, entre l'état initial et l'état final, est faible, on peut définir la birefringence $\Delta n = n_1 - n_2$, à l'aide de la relation de LORENTZ-LORENZ (rel. B(1)) :

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \approx \frac{6 \bar{n}}{(\bar{n}^2 + 2)^2} (n_1 - n_2) = \frac{4\pi}{3} (a_{//} - a_{\perp})$$

où $\bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2}$ = indice de réfraction moyen de l'échantillon.

En posant $\langle r^2 \rangle = Na^2$ dans le cas d'une chaîne de Gauss :

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} v_e (\alpha_1 - \alpha_2) (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

soit

$$C = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45 kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (7)$$

Le coefficient optique C ainsi défini est indépendant de la masse moléculaire des chaînes du réseau, de la nature du solvant, et du taux de gonflement du réticulat. En outre, le produit CT doit être indépendant de la température.

C - THERMOELASTICITE

Parmi les remarquables propriétés des élastomères on peut citer celle de leur haute élasticité caoutchoutique qui les différencie singulièrement des métaux et des matériaux vitreux. En effet, il est bien connu que lors de la déformation de ces matériaux il y a variation des interactions à courte distance entre atomes et, par conséquent, variation de l'énergie interne du système, alors que son entropie reste constante en première approximation.

Pour les systèmes polymériques, le concept d'entropie est fondamental. Le calcul de l'entropie configurationnelle d'un réseau repose sur le principe d'additivité de l'énergie libre de chaque chaîne du réseau, ce qui revient à admettre que les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines sont faibles et ne dépendent pas de la déformation du réticulat.

Les mesures de thermoélasticité ont pour but de définir les composantes entropique f_s et énergétique f_e de la force f correspondant à une déformation donnée. Cette relation s'écrit :

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,T}$$

où

$$f_e = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} \quad \text{et} \quad f_s = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T}$$

soit

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \text{Log } f}{\partial \text{Log } T} \right)_{V,L} = \frac{\partial \text{Log } \langle r_o^2 \rangle}{\partial \text{Log } T} \quad (1)$$

La composante f_e représente la variation d'énergie interne, exclusivement due à la déformation du réseau, à composition (gel gonflé) et volume constants. Pour un réseau gaussien idéal $f_e = 0$ la mesure du rapport f_e/f permet de mettre en valeur l'énergie intramoléculaire intervenant dans la description d'une chaîne réelle.

La relation (1) montre qu'une mesure directe de f_e/f nécessite de maintenir constant le volume de l'échantillon, à température variable, et d'appliquer ainsi une contre pression hydrostatique considérable. Cette expérience réalisée par ALLEN et PRICE (27, 28) met en oeuvre des moyens importants qui ont amené certains auteurs à simplifier la technique en effectuant les mesures à pression constante.

FLORY HOEVE et CIFERRI (29) ont ainsi modifié la relation (1) en faisant intervenir les résultats de la théorie statistique (rel. A (10)) :

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \text{Log } f}{\partial \text{Log } T} \right)_{P,L} - \frac{\beta T}{\Lambda_x^3} = \frac{d \text{Log} \langle r_0^2 \rangle}{d \text{Log } T} \quad (2)$$

où β représente le coefficient d'expansion volumique du polymère.

De nombreux auteurs (29-32) ont souligné que le rapport f_e/f doit être indépendant de Λ_x à des taux d'élongation moyens ($1.1 < \Lambda_x < 3$). A des taux plus importants, les mesures peuvent être perturbées par l'apparition de la cristallinité de l'échantillon induite par les interactions intermoléculaires du réseau (33). Lorsque $\Lambda_x < 1.1$ les résultats sont assez contradictoires. Cependant SHEN (31) a montré qu'aux faibles taux d'élongation, les erreurs expérimentales devenaient très importantes et conduisent facilement à des conclusions erronées.

On peut également noter que l'étude de l'influence spécifique du solvant et du taux de réticulation soulève les mêmes controverses. Cette diversité de résultats expérimentaux est souvent imputable à l'imprécision et à la variété des conditions expérimentales mises en oeuvre.

L'étude thermoélastique de réticulats gonflés, impose de maintenir constante la fraction en volume de polymère, lorsque la température varie. Dans notre cas, cette condition était très difficile à réaliser, à cause de la tension de vapeur élevée des solvants que nous avons utilisés.

Nous avons donc fait appel à une méthode expérimentale proposée par SHEN (30, 31) qui consiste à mesurer le module expérimental G_{ex}^* à différentes températures.

Dans ce cas, la relation (2) s'écrit :

$$(3) \quad \frac{f_e}{f} = 1 - \frac{\partial \text{Log } G_{ex}^*}{\partial \text{Log } T} - \frac{\beta T}{3} = \frac{\partial \text{Log } \langle r_o^2 \rangle}{\partial \text{Log } T}$$

où $G_{ex}^* = A v_{el}^* kT q_o^{-2/3}$ représente le module expérimental normé à l'unité de taux de gonflement.

L'usage de la relation (3) permet de simplifier considérablement les conditions expérimentales et d'accroître sensiblement la précision des mesures, souvent peu satisfaisante en phase diluée. Conformément à la théorie statistique, la contribution énergétique de la force, f_e , donnée par la relation (3), est indépendante de la déformation Λ_x du réseau, et ne dépend que des interactions intramoléculaires liées à la statistique conformationnelle de la chaîne.

CONFORMATION DU POLYSTYRENE

Le calcul de la statistique conformationnelle du polystyrène appartient au cas général du calcul de la conformation de chaînes à empêchement de rotation dissymétrique. Les grandeurs caractéristiques de ce modèle sont les angles θ et ψ qui ont leur signification usuelle (fig. 2) et les valeurs moyennes $\overline{\sin \psi} = \varepsilon$ et $\overline{\cos \psi} = \eta$. Pour définir l'empêchement de rotation d'un segment statistique autour de son articulation, il est nécessaire d'introduire une fonction potentielle $U(\psi)$ liée à la perturbation que les effets stériques entre atomes non liés provoquent (fig. 3).

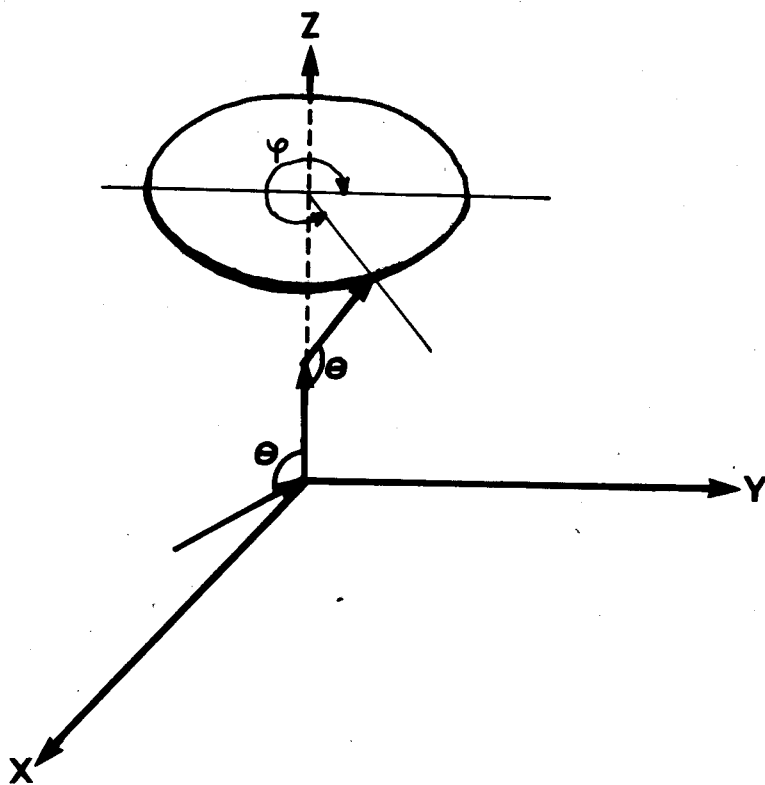


Figure I-2

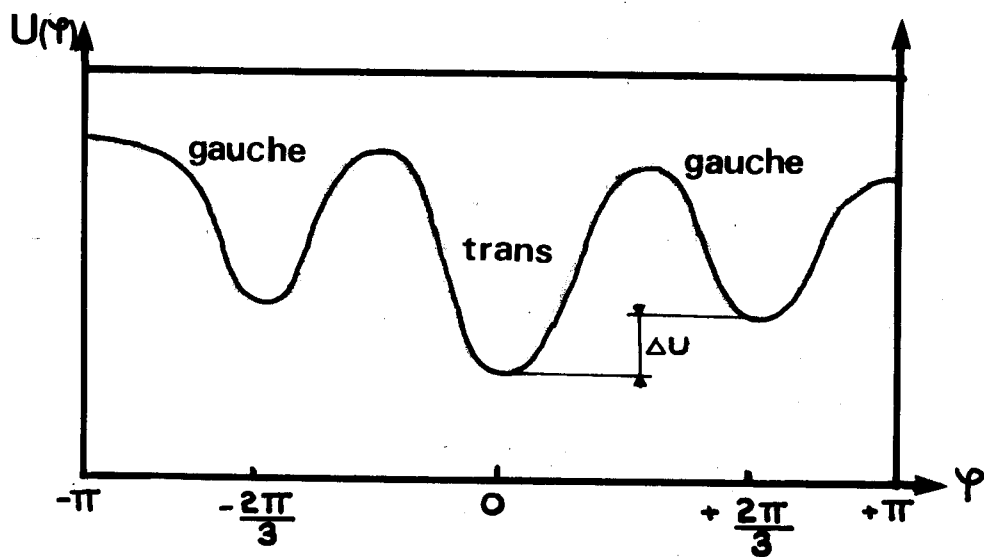


Figure I-3



Cependant, le calcul des fonctions potentielles $U(\varphi)$ reste très délicat et ne s'applique aisément qu'au cas des empêchements à rotation symétrique. Aussi VOLKENSTEIN (22) a-t-il proposé une méthode de calcul de ϵ et η qui consiste à n'envisager que les dispositions locales correspondant à des minimums absolus ou relatifs du potentiel $U(\varphi)$ pondéré par un facteur g_i que l'on apprécie en fonction de la valeur de l'énergie U_i qui lui est associée.

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{\eta} g_i \cos \varphi_i}{\sum g_i}$$

$$\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^{\eta} g_i \sin \varphi_i}{\sum g_i}$$

Si U_1 désigne l'énergie libre correspondant à l'isomère le plus stable :

$$g_1 = e^{-U_1/kT}$$

les grandeurs g_i relatives aux autres isomères s'écrivent :

$$g_i = e^{-U_i/kT} = e^{-U_1/kT} e^{-(U_i - U_1)kT} = g_1 e^{-\Delta U_i/kT}$$

ce qui donne :

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{\cos \varphi_1 + \sum_{i \neq 1} e^{-\Delta U_i/kT} \cos \varphi_i}{1 + \sum_{i \neq 1} e^{-\Delta U_i/kT}} \\ \epsilon &= \frac{\sin \varphi_1 + \sum_{i \neq 1} e^{-\frac{\Delta U_i}{RT}} \sin \varphi_i}{1 + \sum_{i \neq 1} e^{-\Delta U_i/kT}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Le cas s'appliquant aux empêchements de rotation dissymétrique nécessite de préciser la stéréoisométrie de conformation. Les résultats obtenus dans ce domaine sont essentiellement dus à l'école russe de VOLKENSTEIN (34)

Dans le cas du polystyrène atactique, on obtient une expression simplifiée de l'écart quadratique moyen de la chaîne :

$$\langle r_o^2 \rangle = Na^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 - \eta^2 - \epsilon^2}{(1 - \eta)^2}$$

Lorsque $\epsilon = 0$ on retrouve le résultat obtenu pour des chaînes à rotation symétriquement perturbée :

$$\langle r_o^2 \rangle = Na^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (5)$$

En première approximation nous pouvons considérer que le polystyrène atactique peut être décrit par un modèle à rotation symétriquement perturbée car aucune position angulaire ψ n'est privilégiée (34). Selon cette hypothèse les isoméries de conformation sont les suivantes (fig.3):

$$\begin{array}{lll} \psi_1 = 0 & \text{isomère trans} & \Delta U_1 = 0 \\ \psi_2 = 120^\circ & \text{isomère gauche} & \Delta U_2 = U \\ \psi_3 = 240^\circ & \text{isomère gauche} & \Delta U_3 = U \end{array}$$

La relation (4) s'écrit alors :

$$\eta = \frac{1 - e^{-\Delta U/kT}}{1 + 2 e^{-\Delta U/kT}} \quad (6)$$

Ainsi la connaissance d'un seul paramètre ΔU permet-elle de calculer $\langle r_o^2 \rangle$ et de prévoir sa variation en fonction de la température. L'expression (6) montre que ΔU et η varient dans le même sens et que lorsque $\Delta U \ll kT$ ou que la température est élevée devant ΔU , ce modèle se rapproche de celui à rotation interne libre.

Les relations (5) et (6) appliquées aux mesures de thermo-élasticité (rel. (3)) conduisent à une relation entre f_e/f et ΔU :

$$\frac{f_e}{f} = \frac{2\Delta U}{kT} \left| 2 + e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \right|^{-1} \quad k = 2 \text{ cal/mole}$$

Rappelons que la convention de signe adoptée est la suivante :

ΔU représente la différence d'énergie entre la position gauche et la position trans.

lorsque $f_e > 0$ la position gauche est énergétiquement plus favorable que la position trans.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons ont été préparés par copolymérisation séquencée anionique du styrène avec du divinylbenzène (DVB) selon une méthode décrite par WEISS (9). La polymérisation du styrène, amorcée par le tétramère disodique de l' α méthylstyrène a lieu sous atmosphère inerte d'azote en milieu aprotique, dans un mélange équivolumique de toluène et de THF, à la température de -78°C . Sous le couvercle multicol du réacteur est adapté un moule en téflon permettant d'obtenir simultanément sept échantillons parallélépipédiques (135 x 42 x 4 mm) et un échantillon cylindrique (120, \varnothing 27 mm dans le milieu considéré).

L'introduction de DVB amorce une réticulation rapide des chaînes linéaires, la gélification du milieu pouvant intervenir de quelques secondes à quelques minutes plus tard, selon la concentration en sites actifs et la proportion de DVB. Pour que ces gels s'apparentent à un réticulat idéal, il est indispensable d'éviter toute désactivation accidentelle des polymères "vivants" qui entraînent la présence de chaînes "pendantes" dans le réseau.

On introduit le moule avant gélification et après une agitation très vive du milieu, afin d'homogénéiser le processus de réticulation.

Tous les échantillons ont été préparés en solution très diluée, à 7,5 %, et avec une proportion de 3 molécules de DVB par site actif. Le choix de cette faible concentration nous a été dicté par le souci de limiter l'importance des enchevêtrements du réseau, dont la proportion augmente fortement avec la concentration du polymère au moment de la réticulation (11). D'autre part, cette faible concentration permet de réduire la viscosité du milieu avant la réticulation, (importante pour les masses moléculaires élevées), ce qui favorise l'homogénéisation du DVB dans le réacteur.

Le gel ainsi obtenu est désactivé par une solution à 10 % de THF et d'alcool tétrahydrofurfuryle, débarrassé de ses alcoolates par lavages successifs puis gonflé jusqu'à équilibre dans un solvant.

La masse moléculaire du polymère précurseur a été déterminée par diffusion de la lumière, à l'aide d'un photogoniométrique SOFICA, par chromatographie liquide sur gel (GPC - appareil WATERS) et par osmométrie (osmomètre MECHROLAB) *

Les résultats obtenus ont été portés dans le tableau I. Les masses moléculaires choisies varient approximativement entre 7 000 et 70 000. Ce choix nous a été imposé pour les raisons suivantes : lorsque le polymère "parent" a une faible masse moléculaire, le nombre de sites actifs présents dans le milieu réactionnel provoque une prise en masse trop rapide, dès l'addition du DVB. Il en résulte une homogénéisation incomplète de l'agent réticulant pouvant créer des inhomogénéités locales très apparentes et conduire à des mesures peu significatives. La masse de 7 000 semble être une limite raisonnable permettant une bonne reproductibilité des résultats.

Lorsque la masse moléculaire \bar{M}_n est supérieure à 70 000 environ, l'extrême fragilité des échantillons rend leur maniement très délicat, conduisant à des erreurs expérimentales importantes. Quand l'affinité thermodynamique du solvant pour le réticulat est mauvaise, comme c'est le cas du cyclohexane et du méthyl cyclohexane, le faible taux de gonflement qui en résulte permet une meilleure utilisation des échantillons.

Les défauts du réticulat, notamment par la présence de chaînes pendantes, augmentent rapidement avec la masse moléculaire lorsque $\bar{M}_n > 40\ 000$. Les résultats qui figurent dans le tableau I montrent en effet, que le taux de chaînes extractibles devient alors très important. Un calcul statistique élémentaire (35) permet de relier le taux de chaînes extractibles obtenu par lavages successifs d'un échantillon donné, au taux de chaînes "pendantes" du réseau. Si p est la probabilité pour qu'une extrémité de chaîne soit désactivée, la probabilité d'avoir une chaîne libre est p^2 et celle d'avoir une chaîne pendante est $2p(1-p)$. Pour un taux p^2 de chaînes extractibles, le réticulat comporte $(1+p^2-2p)\%$ de chaînes élastiques actives.

* Nous tenons à remercier M. C. STRAZIELLE pour son assistance dans la mesure des masses moléculaires effectuées au C.R.M. de Strasbourg.

N°	\overline{Mn} OSMOM	\overline{Mw} GPC	\overline{Mw} DDL	$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ GPC OSM.	% chaines extract.	\overline{Mn} GPC	\overline{Mn} probable
864		7000	7200			6200	6500
2354	7850	7700	7350	1		7000	7500
3033	10450	11500	10800	1.10		10400	10450
343	10660	12000	11900	1.12	0.8 %	10900	10660
17102	11800	12800	12800	1.10		11700	11800
2754	13000	15000	14200	1.15		13600	12500
543	13100	15200	15200	1.16	0.9 %	13800	13100
853	16450	17300	18600	1.06	1.4 %	15700	16450
743	19900	23000	22600	1.15	1.8 %	20900	19900
664	23600	26000	20800	1.10		23600	21000
2954		29900	28200			27000	27000
13112	29300	32000	29400	1.09		29100	29300
2743	30000	35000	36200	1.17	1.4 %	30200	30000
164	34500	42500	44100	1.23		38600	39000
15112	40500	44000	43000	1.10		40000	40500
3043	45600	50000	47800	1.10	5.8 %	45600	45600
364		56000	59000			51000	51000
553	75000	85000	80000	1.13	3.1 %	75000	75000

TABLEAU I
 MASSES MOLECULAIRES DU POLYMERE PARENT
 TAUX DE CHAINES EXTRACTIBLES



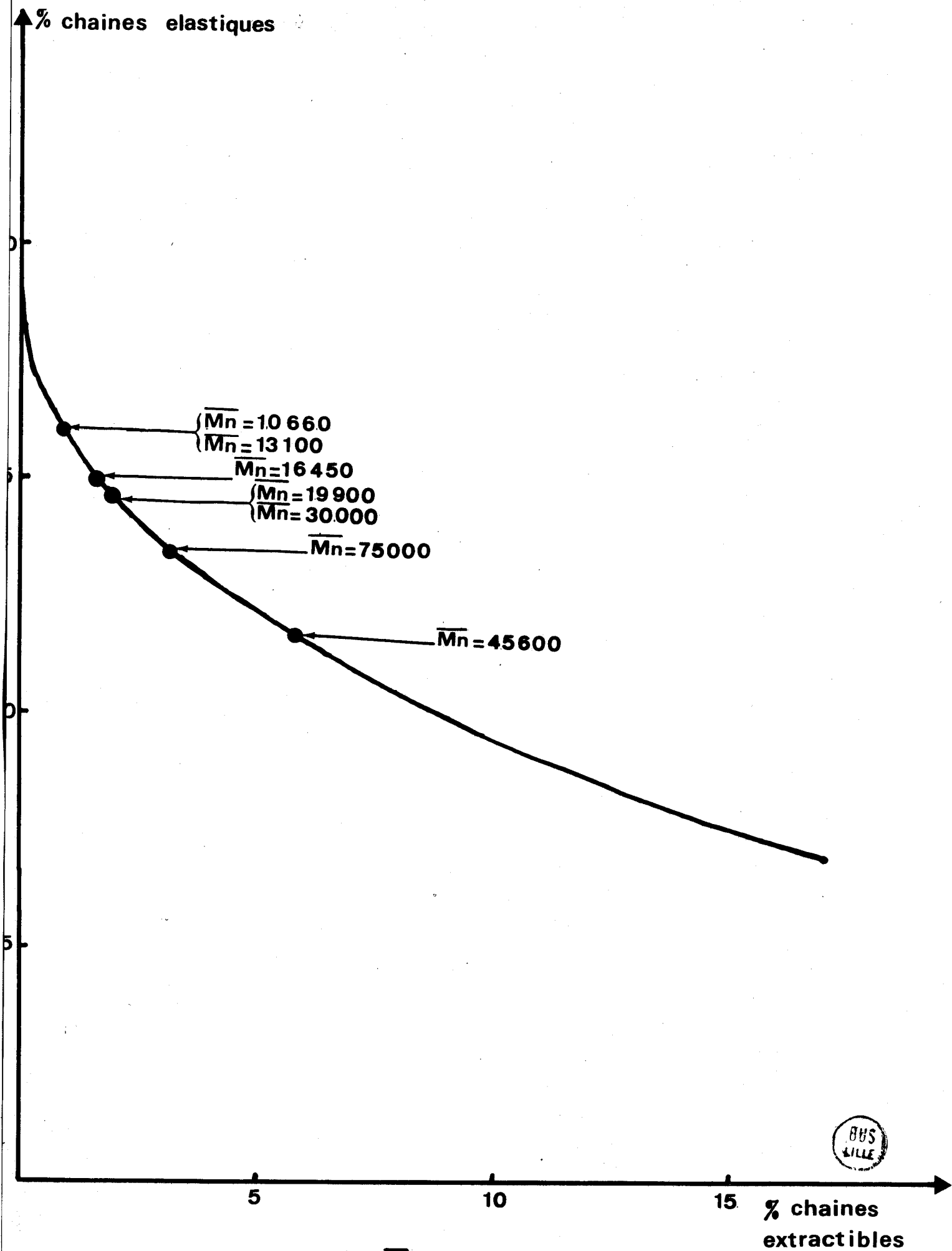


Figure II - 1



La figure 1 représente le taux de chaînes élastiques, déterminé à partir des relations précédentes, en fonction de la valeur expérimentale du taux de chaînes extractibles. Il apparaît sur la courbe que le nombre de chaînes élastiques est fortement diminué par cet effet, surtout pour les masses moléculaires élevées. Il semble que ce calcul surestime l'importance du taux de chaînes pendantes du réseau. Ceci pourrait être dû à l'hypothèse que la désactivation des deux extrémités de la chaîne a lieu avec la même probabilité. En l'absence de vérification expérimentale précise nous n'attribuerons à cette courbe qu'une valeur indicative.

B - MESURES DE TAUX DE GONFLEMENT

Rappelons que le taux de gonflement en poids p_i d'un gel est défini par le rapport de son poids à l'état gonflé à l'équilibre dans un solvant, à son poids à l'état sec. Le taux de gonflement en volume q_i se déduit à partir de la relation :

$$q_i = 1 + (p_i - 1) \frac{\bar{V}_S}{\bar{V}_G}$$

où \bar{V}_S et \bar{V}_G sont respectivement les volumes spécifiques du solvant et du réticulat. La détermination du taux de gonflement en poids a été décrite de façon détaillée par WEISS (9). Nous n'y reviendrons donc pas. Notons cependant que le séchage des échantillons doit s'effectuer à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère afin de permettre la diffusion de toute trace du solvant résiduel du réticulat.

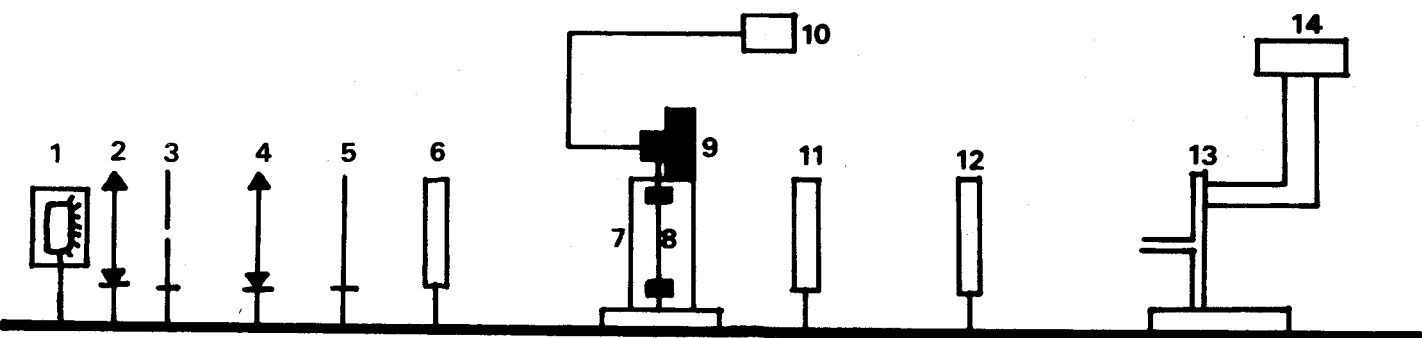
MESURE DE BIREFRINGENCE D'ETIREMENT
ET DE MODULE D'ELASTICITE

Les mesures de module et de birefringence ont été réalisées simultanément, en utilisant un montage (fig. 2) mis au point par PRINS et son équipe (5).

Les modules d'élongation ont été effectués dans une cellule parallélépipédique en verre qui permet de maintenir l'équilibre de gonflement du réticulat. Le serrage des échantillons est assuré par des pinces métalliques tapissées intérieurement de toile de verre afin d'augmenter l'adhérence du gel. Un capteur de force (HOTTINGER-BALWIN Q 11/100 gp) couplé à un pont de mesure (HOTTINGER BALWIN KWS/35-5) permet de mesurer la force après étalonnage préalable, avec une précision de ± 0.5 gp. Cette précision est portée à ± 0.01 gp, après rééquilibrage du pont de mesure, lorsqu'on veut suivre la variation de la force due à la relaxation des chaînes, ou au gonflement de l'échantillon sous contrainte.

Les épaisseurs ont été mesurées par un microscope d'une précision de $\pm 0.5/100$ mm et les autres dimensions à l'aide d'un pied à coulisse au 1/50 mm. Un cathétomètre d'une précision de 1/50 mm permet de suivre les élongations de l'échantillon, entre deux repères métalliques distants d'environ 3 cm. Ces repères doivent être suffisamment éloignés des pinces afin que les distorsions créées par leur serrage ne perturbent trop les mesures. Aux grandes élongations nous avons pris soin d'utiliser des échantillons en forme d'haltère pour obtenir des lignes de force parallèles entre repères.

La détermination des conditions initiales se fait en tenant compte du poids du réticulat dans le solvant. Cette force résiduelle variant entre 0.1 et 0.5 g selon les échantillons, permet de déterminer, par extrapolation, l'allongement initial avec une précision de l'ordre de 0.05 mm. Compte tenu de toutes ces erreurs expérimentales, le module d'élasticité en extension peut être évalué à ± 2.5 % dans la plupart des cas.



- | | | | | | |
|---|---------------------------|----|-------------------|----|---------------------|
| 1 | lampe à vapeur de mercure | 6 | polariseur | 11 | lame quart d'onde |
| 2 | condenseur | 7 | cellule de mesure | 12 | analyseur |
| 3 | diaphragme | 8 | echantillon | 13 | photomultiplicateur |
| 4 | lentille | 9 | capteur de force | 14 | galvanometre |
| 5 | monochromateur | 10 | pont de mesure | | |

Figure II -2

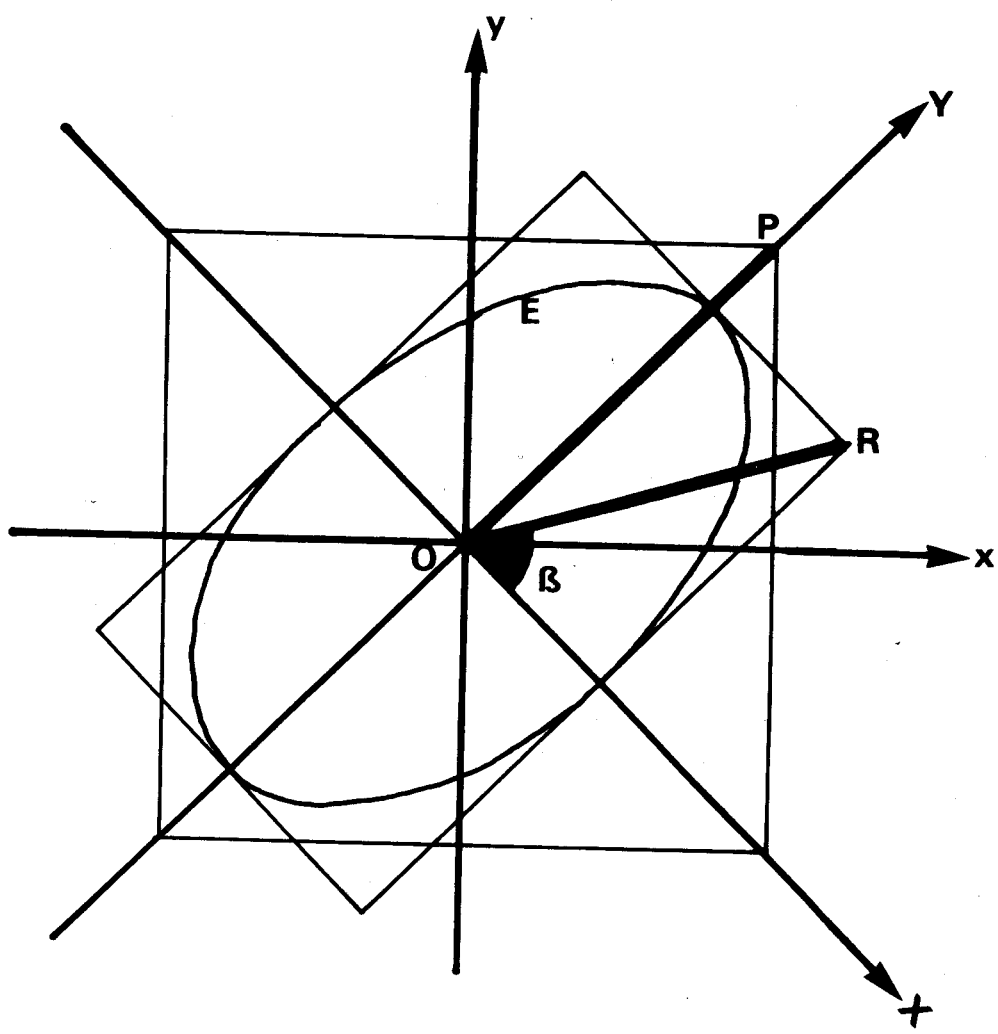


Figure II -3



En compression, les échantillons sont comprimés dans une cellule cylindrique, par un piston relié au capteur de force Q (1/1 kgp). Les surfaces de contact, garnies d'un film en teflon garantissent un meilleur glissement des plans de contact lors de l'application de la contrainte. La détermination des conditions initiales, liée au parallélisme et à l'état de surface des plans de coupe, peut devenir imprécise dans le cas de faibles modules. Les déformations en compression sont suivies à l'aide d'une vis micrométrique d'une précision de 0.01 mm. Pour des échantillons de module élevé, il est nécessaire de tenir compte d'une correction liée au déplacement de la membrane du capteur de force, qui est une fonction linéaire de la contrainte atteignant 0.2 mm à pleine charge (1 kgp). L'erreur expérimentale voisine de $\pm 2\%$ peut atteindre $\pm 5\%$ dans les cas les plus défavorables.

Lors des mesures de module et de birefringence d'étirement à température variable, nous avons utilisé une cellule cylindrique en laiton percée de deux fenêtres qui permettent le passage du faisceau lumineux. Une circulation d'alcool à l'intérieur de la cellule assure la régulation thermique de l'ensemble. A chaque température les gels ont été préalablement thermostatés pendant trois jours afin que soit requis le nouvel équilibre de gonflement.

Les mesures de biréfringence d'étirement ont été réalisées d'après le montage de la figure 2. Un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$ polarisé rectilignement, à 45° (OY) de l'axe de la contrainte (Oy). Lors de la traversée de l'échantillon sous contrainte, la composante de l'onde polarisée, parallèle à l'axe lent, subit un déphasage
$$\psi = \frac{2 \pi d \Delta n}{\lambda_0}$$
 où d est l'épaisseur de l'échantillon sous contrainte
 Δn est la différence d'indices entre les axes principaux Oy et Ox de l'échantillon.

Les composantes de la vibration elliptique, après passage de l'échantillon sous contrainte s'écrivent :

$$x = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \omega t$$

$$y = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \cos (\omega t - \psi)$$

Dans le système d'axes OY et OX ces composantes deviennent :

$$X = a_0 \cos \frac{\psi}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\psi}{2} \right)$$

$$Y = a_0 \sin \frac{\psi}{2} \sin \left(\omega t - \frac{\psi}{2} \right)$$

Lors du passage à travers la lame quart d'onde, dont les axes principaux sont OY et OX, la composante Y subit un déphasage $\frac{\pi}{2}$. L'onde transmise OR est rectiligne et a pour composantes :

$$Y = a_0 \sin \frac{\psi}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\psi}{2} \right)$$

$$X = a_0 \cos \frac{\psi}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\psi}{2} \right)$$

OR fait un angle β avec OX tel que :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{B}{A} = \operatorname{tg} \frac{\psi}{2}$$

d'où

$$\psi = 2 \beta + 2 K\pi$$

Pour chaque élongation nous déterminons la position de l'analyseur pour laquelle le photomultiplicateur reçoit le minimum d'intensité lumineuse. L'écart β par rapport à l'échantillon relaxé s'exprime par la relation :

$$\beta = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda_0} = \frac{\psi}{2}$$

d'où

$$\Delta n = \frac{\beta \lambda_0}{\pi d} \quad (1)$$

La valeur de β déterminée avec une précision de $\pm 15'$ permet de définir le coefficient optique C avec une précision de $\pm 2.5\%$.

D - TESTS EXPERIMENTAUX

Avant examen des propriétés des réticulats, il est nécessaire de s'assurer de leur parfaite homogénéité, condition indispensable à la bonne reproductibilité des mesures. En premier lieu, la polydispersité en masse, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, du polymère précurseur, obtenue par GPC, rend compte des bonnes conditions de polymérisation. Les résultats portés dans le tableau I font apparaître une valeur moyenne voisine de 1.1, qui est tout à fait raisonnable pour ce type de polymérisation. Cette faible polydispersité souligne aussi la faible désactivation du milieu réactionnel lors de l'addition du monomère, particulièrement dans le cas de masses moléculaires élevées où le nombre de sites actifs est faible.

Les tests d'homogénéité qui sont multiples, garantissent les bonnes conditions de réticulation. Une des méthodes les plus crédibles consiste à s'assurer de la faible dispersité des résultats obtenus par mesure de taux de gonflement d'échantillons prélevés à divers endroits du réacteur. Un autre test consiste à effectuer les mêmes mesures de birefringence d'étiement, sur différents échantillons d'une même masse moléculaire.

Pour l'ensemble des gels mentionnés dans le tableau I, la reproductibilité des mesures a été très satisfaisante, leur dispersité étant faible.

Il est également nécessaire de s'assurer de l'isotropie optique des échantillons en vérifiant que la position de l'angle d'extinction de l'analyseur ne subit aucune variation lorsque le faisceau traverse le gel relaxé. Une anisotropie optique parasite peut apparaître pour des réticulats de faible masse moléculaire, dont la prise en masse trop rapide lors de la réticulation, fige les chaînes dans une orientation préférentielle.

E - CORRECTIONS - RELAXATION

L'examen des relations A (16) et A (17) montre que la déformation d'un réticulat induit une perte d'entropie qui est à l'origine d'un nouvel équilibre thermodynamique se traduisant par une variation de taux de gonflement de l'échantillon. Ce déplacement d'équilibre est en général très lent, car il correspond à une diffusion de solvant à travers le réticulat.

Afin de bien préciser les conditions expérimentales, nous avons cherché à déterminer la valeur du terme correctif q/q_1 intervenant dans la relation A (18) (chap. I).

Soit au temps $t = 0$, un réticulat soumis à une déformation unidirectionnelle, d'amplitude Λ_x . Avant cet instant le gel est caractérisé par un taux de gonflement q_1 donné par l'équation thermodynamique d'équilibre de A (14) (chap. I). Au temps $t = t_\infty$ le nouvel état d'équilibre conduit à un taux de gonflement q donné par la relation A (16) (chap. I).

Ecrivons qu'entre ces deux états d'équilibre, le taux de gonflement $q(t)$ est donné par l'expression :

$$\begin{aligned} \text{Log}[a(t)] = & A \frac{v_{el}^*}{\bar{v}_1} q_0^{-2/3} q_1^{-1/3} \Lambda_x - B \frac{v_{el}^*}{\bar{v}_1} q^{-1}(t) + \text{Log} [1 - q^{-1}(t)] \\ & + q^{-1}(t) + \chi q^{-2}(t) \end{aligned}$$

d'où la relation :

$$f(t) = \frac{A v_{el} kT}{L_1} \left(\frac{q_1}{q_0} \right)^{2/3} \left| \Lambda_x - \frac{q(t)}{q_1} \Lambda_x^{-2} \right| \quad (2)$$

qui relie la variation de la force $f(t)$ à celle du taux de gonflement $q(t)$, à taux d'élongation Λ_x constant.

A l'état initial $q(t) = q_i$, et l'expression (2) devient :

$$f_o = \frac{A v_{el} kT}{L_i} \left(\frac{q_i}{q_o}\right)^{2/3} [\Lambda_x - \Lambda_x^{-2}] \quad (3)$$

d'où

$$\frac{q(t) - q_i}{q_i} = \frac{f_o - f(t)}{f_o} (\Lambda_x^3 - 1) \quad (4)$$

et à l'équilibre thermodynamique lorsque $q(t) = q$:

$$\frac{q - q_i}{q_i} = \frac{f_o - f_\infty}{f_o} (\Lambda_x^3 - 1) \quad (5)$$

L'équilibre de gonflement étant assez lent, particulièrement dans le cas de mesures en compression, tous les paramètres des expressions (4) et (5) sont accessibles à l'expérience, et leur existence implique également celles des relations (2) et (3). Nous pouvons ainsi justifier une méthode expérimentale, appliquée par de nombreux auteurs, qui consiste à effectuer les mesures proches des conditions initiales, conformément à la relation (3).

BASHAW et SMITH (36) ont exprimé la correction q/q_i , à partir de la relation A (16) (Chap. I) sur la base d'un développement limité de $\text{Log}(1 - q^{-1})$ en ses premiers termes :

$$\frac{q}{q_i} \approx \Lambda_x^{1/2} \left(1 + \frac{B}{2} (\Lambda_x^{1/2} - 1) q_i^{-2/3} q_o^{2/3}\right)$$

Cette approximation, assez discutable, ne s'applique que lorsque $q_i \gg 1$ et ne se justifie que dans le cas de $\chi = 0.5$

COMPRESSION DANS LE BENZENE

La vérification expérimentale des relations (4) et (5) a été effectuée par mesure de compression d'échantillons gonflés dans le benzène.

Il est bien connu que lorsque le taux de gonflement d'un réticulat est important ($q_i > 5$), les phénomènes de relaxation de chaînes, rapides par rapport au temps de mesure, permettent de s'affranchir aisément de leur correction dans la détermination de la force $f(t)$. Par contre, pour des échantillons gonflés dans le cyclohexane, ($q_i \sim 3-4$), cette mesure est plus imprécise par suite de la relaxation des chaînes pouvant fausser la détermination de la force initiale appliquée à l'échantillon. D'autre part, le taux de gonflement est très sensible à la moindre variation thermique de l'échantillon, celle-ci pouvant conduire aisément à des résultats erronés ou affecter la précision des mesures. Les mesures en élongation présentent le désavantage que sur toute l'aire de serrage, les pinces provoquent un dégonflement du réticulat, dont il est difficile d'apprécier la correction dans la détermination de la variation du taux de gonflement de l'échantillon sous contrainte.

Comme le phénomène de diffusion du solvant à travers l'échantillon sous contrainte est très lent, il est aisé, connaissant le taux de gonflement initial du réticulat, de déterminer par pesée le taux de gonflement $q(t)$, à un instant t donné, sans que cette mesure ne perturbe l'évolution des résultats. A un instant t donné, ou à l'équilibre de gonflement t_∞ , on pèse rapidement l'échantillon qui est ensuite remis dans la cellule de mesure dans les mêmes conditions expérimentales que celles établies avant la pesée. Cette mesure conduit à la valeur expérimentale du rapport $\frac{q(t)}{q_i}$ qui peut être comparé au rapport théorique de la relation (4).

La figure (4) représente la décroissance de la force en fonction du temps, obtenue à partir d'une mesure de compression de l'échantillon 853 de masse moléculaire $\overline{M_n} = 16450$. Aucune autre raison que celle, liée à la variation du taux de gonflement, ne peut expliquer cette variation de la force, puisque le taux de gonflement d'un échantillon en équilibre dans

T = 291 °K

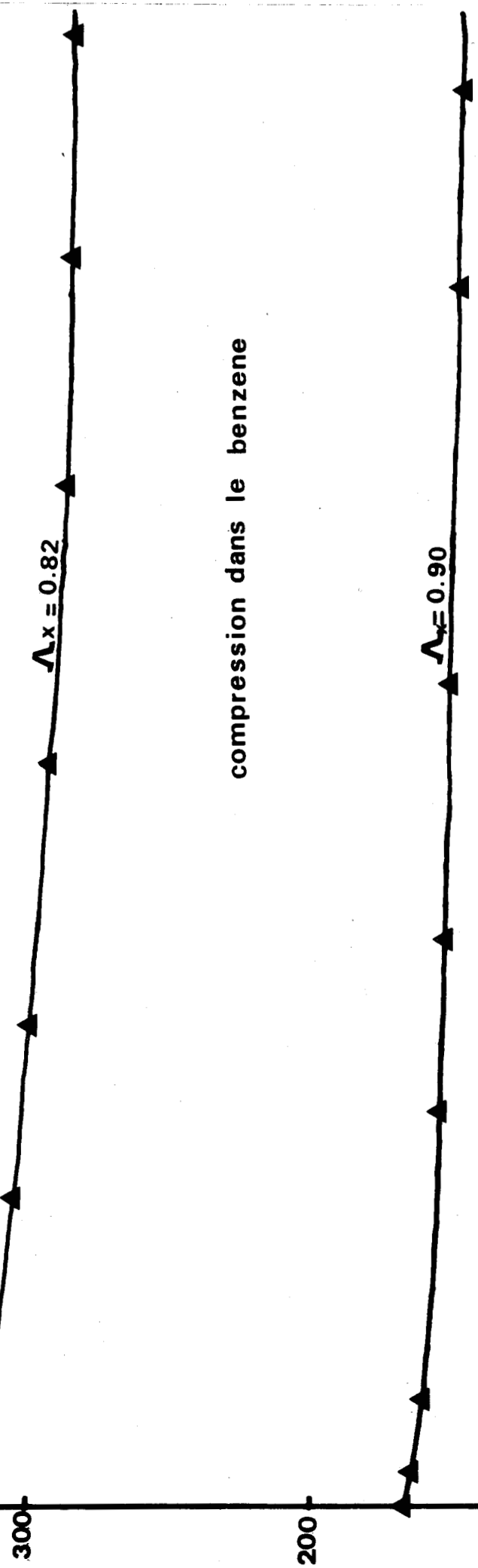


Figure II - 4



t min

le benzène est thermiquement très stable. Aux deux déformations de l'échantillon ($\Lambda_x = 0.82$ et $\Lambda_x = 0.90$) cette variation est sensiblement voisine, l'équilibre de gonflement étant atteint au bout de trois jours environ.

Nous avons porté dans le tableau II l'ensemble des résultats correspondant à deux taux d'élongation différents, à partir desquels nous avons calculé les grandeurs σ_0 , $(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$ puis σ , $(\Lambda_x^2 - q/q_i \Lambda_x^{-1})$ qui correspondent respectivement aux conditions initiales et finales de la relation A (18) (chap. I). Nous voyons, que pour les deux taux de compression considérés, les valeurs expérimentales et théoriques de q/q_i sont très voisines, ce qui revient à admettre la cohérence de la relation (5)

Sur la figure (5), nous avons porté aux deux taux de compression considérés, la valeur de la contrainte en fonction de la déformation de l'échantillon (rel A (18) (chap. I) pour les conditions initiales (σ_0 , $(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$) et d'équilibre thermodynamique (σ , $(\Lambda_x^2 - \frac{q}{q_i} \Lambda_x^{-1})$). Nous voyons ainsi, que le module expérimental obtenu immédiatement après l'application de la contrainte, correspond bien à celui que l'on mesure aux conditions d'équilibre thermodynamique. Cet accord expérimental nous permet d'effectuer les mesures de module dans les conditions proches de l'état initial, où $q = q_i$, ce qui rend leur détermination moins fastidieuse.

Afin de vérifier la relation (4) nous avons mesuré, par pesée, le rapport $\frac{q(t)}{q}$ pour l'échantillon 853, entre l'état initial et l'état final d'équilibre (fig. 6). L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques données par la relation (4) est généralement satisfaisant et permet de supposer qu'il existe une relation biunivoque entre $f(t)$ et $q(t)$ qui obéit à l'expression (2). Cette hypothèse est également appuyée par le fait que cette loi de variation est parfaitement réversible, lorsqu'on relâche la contrainte qui s'est exercée sur l'échantillon.

853

T = 18°C

Poids initial : 18.053 g

S_o : 7.25 cm²

Li : 2.649 cm

G_{ex} : 69200 dynes cm⁻²

1) $f_o = 321$ g $\Delta f = 42$ g $\Lambda_x = 0.8264$

poids de l'échantillon à l'équilibre : 17.039 g

$(q/q_i)_{exp.} = 0.9438$

$(q/q_i)_{th.} = 0.9403$

$\sigma_{initial} = 36.60$ g cm⁻²

$\sigma_{final} = 31.80$ g cm⁻²

$\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1} = -0.5271$

$\Lambda_x^2 - (q/q_i)\Lambda_x^{-1} = -0.4581$

$G_{ex} = 68\ 200$ dynes cm⁻²

$G_{ex} = 68\ 100$ dynes cm⁻²

2) $f_o = 165$ g $\Delta f = 25$ g $\Lambda_x = 0.9019$

poids de l'échantillon à l'équilibre : 17 500 g

$(q/q_i)_{ex} = 0.9620$

$(q/q_i)_{th.} = 0.9600$

$\sigma_{initial} = 20.52$ g cm⁻²

$\sigma_{final} = 17.82$ g cm⁻²

$\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1} = -0.2954$

$\Lambda_x^2 - (q/q_i)\Lambda_x^{-1} = -0.2615$

$G_{ex} = 68\ 200$ dynes cm⁻²

$G_{ex} = 66\ 900$ dynes cm⁻²

TABLEAU II.

σ, σ_0 g.cm⁻²

853

T = 291 °K

benzene

▲ état initial
■ état final

G_{ex} = 68000 dynes.cm⁻²

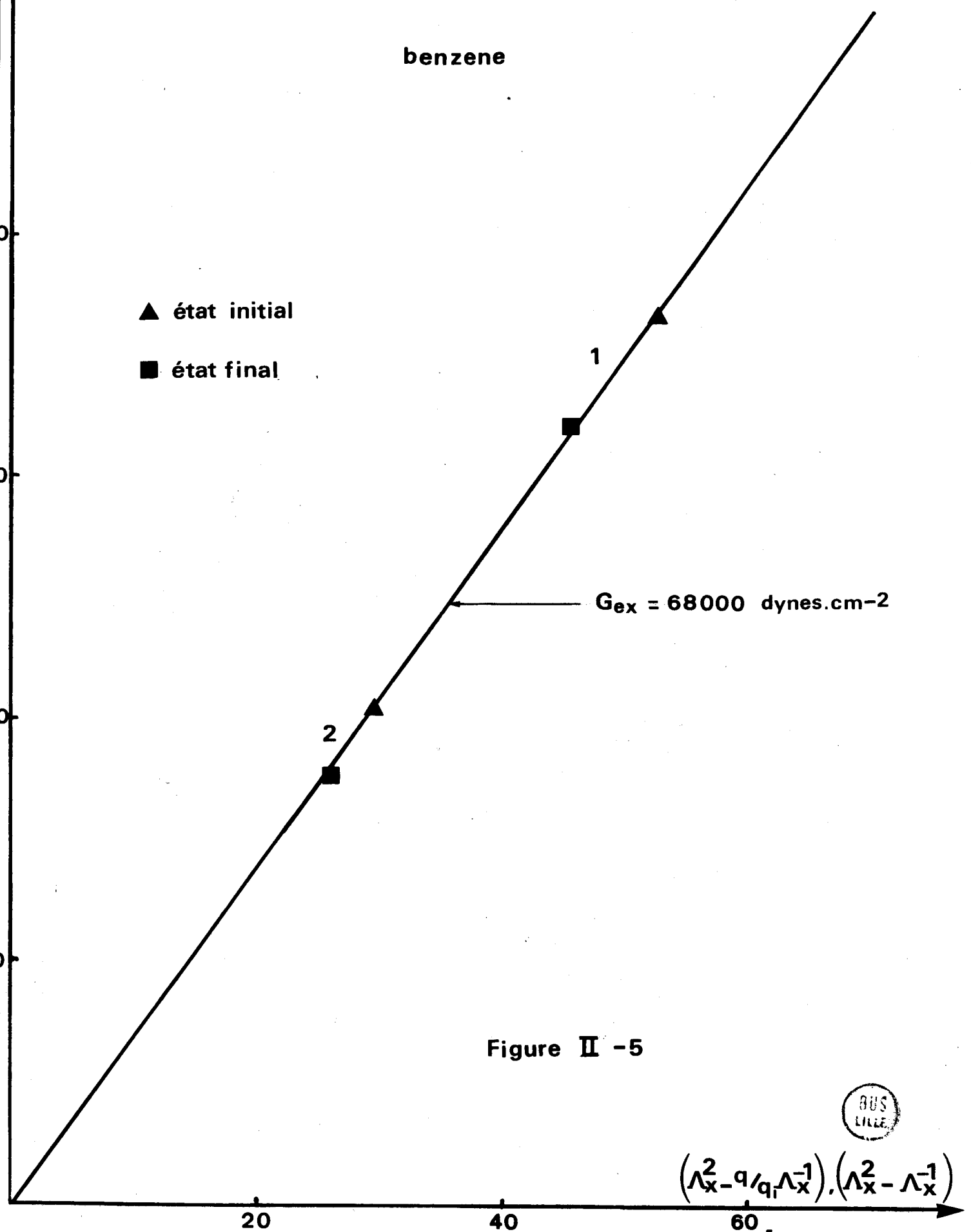


Figure II -5



$$\left(\Lambda_x^2 - q/q_i \Lambda_x^{-1}\right), \left(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}\right)$$

benzene

$f_o = 475$

$\Lambda_x = 0.7527$

$$\frac{q(t)}{q_i} = 0.4264 + \frac{f(t)}{f_o} \times 0.5735$$

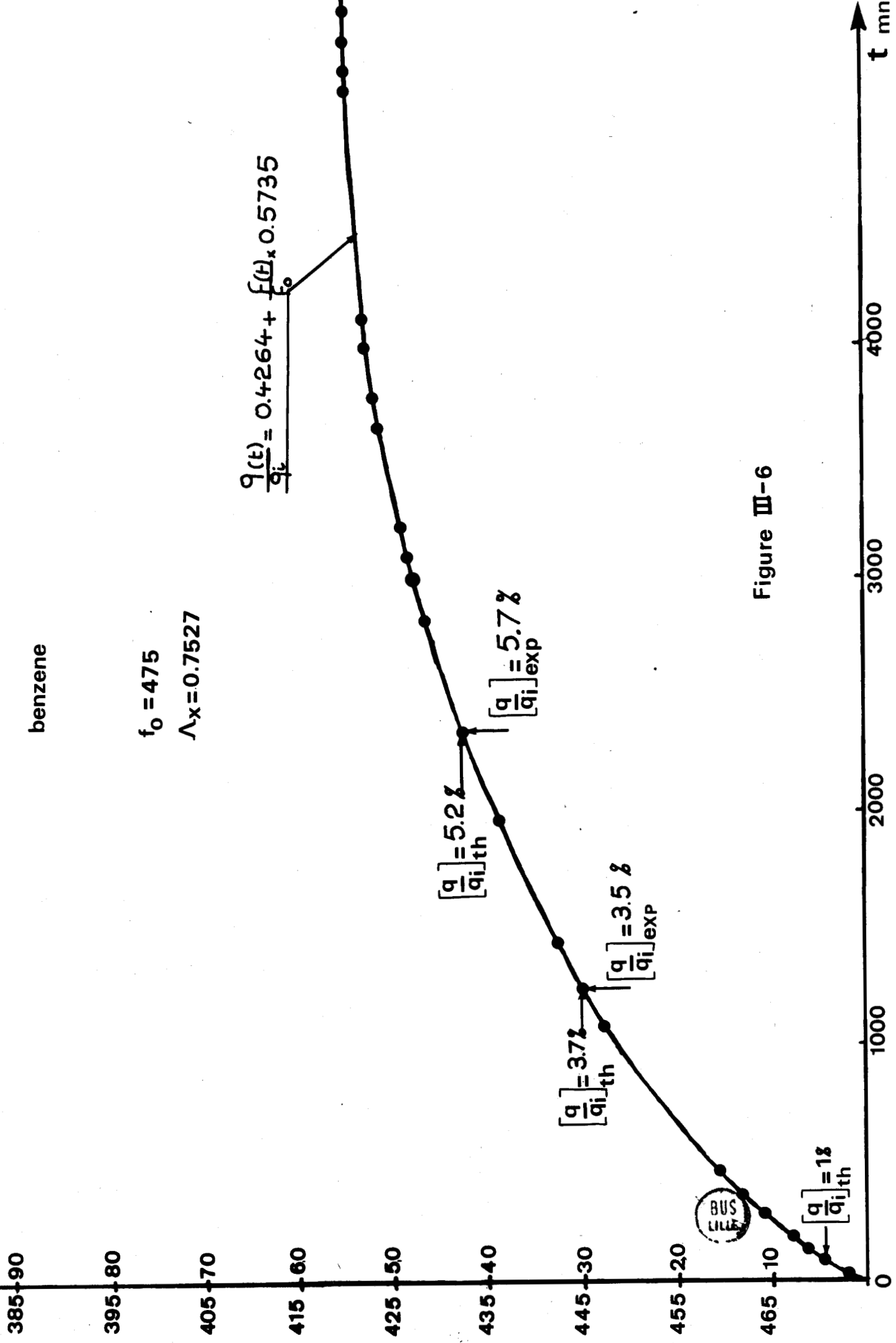


Figure III-6



ELONGATION DANS LE BENZENE

Après application d'une contrainte de 35 g, à taux d'élongation constant, nous avons noté une diminution de la force de l'ordre de 4 %, en deux heures, pour le gel 2743 de masse $\overline{M}_n = 30\ 000$. A force constante, nous avons relevé une augmentation du taux d'élongation de 1 % en 25 heures. Toutes ces variations ne peuvent être attribuées qu'à une augmentation de taux de gonflement du gel sous contrainte. Comme nous l'avons signalé, le serrage de l'échantillon par les pinces, ne permet pas d'interprétation quantitative précise. A la vue de ces résultats, nous pouvons cependant admettre que, lorsque les conditions expérimentales sont assez rapides, la correction q/q_i est négligeable.

MESURES DANS LE CYCLOHEXANE

Dans le cyclohexane, le faible gonflement des réticulats donne naissance à un phénomène de relaxation qui perturbe la détermination de l'équilibre de gonflement. Ce phénomène est cependant de courte durée et peut être caractérisé aisément après avoir conduit l'échantillon à son équilibre de gonflement. Dans ce cas, une nouvelle mesure, effectuée dans les mêmes conditions expérimentales, permet d'isoler le phénomène de relaxation, dont la durée et l'amplitude dépendent essentiellement de la masse moléculaire du réticulat et par conséquent de son taux de gonflement.

Pour la plupart des gels, l'équilibre de relaxation est atteint au bout de cinq minutes, ce qui autorise les simplifications envisagées dans les cas précédents.

Lorsque la porosité du réticulat est très faible, comme c'est le cas d'échantillons gonflés dans du méthyl cyclohexane ($q_i \sim 2.5$), les phénomènes de relaxation sont beaucoup plus apparents, par leur amplitude et par leur durée. Dans ce cas la température et la masse moléculaire sont deux paramètres déterminants, particulièrement à basse température ($T < 15^\circ\text{C}$).

F - THERMOELASTICITE

Dans le but de déterminer le module d'élasticité et sa variation en fonction de la température, nous avons effectué des mesures de thermoélasticité de réticulats secs, à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, soit $T \gg 120^{\circ}\text{C}$. Ces mesures ont été conduites dans une étuve permettant d'obtenir une stabilité thermique voisine de 0.25°C en une journée. Un thermocouple en chrome-alumel, relié à un voltmètre digital, indique la température à l'intérieur de l'étuve avec une précision de 0.1°C .

Les plaquettes sèches de polystyrène ont été obtenues à partir d'échantillons gonflés dans le cyclohexane. Leur séchage doit être effectué avec beaucoup de minutie, d'abord à température ambiante pendant plusieurs jours, puis dans une étuve dont on élève graduellement la température pendant plusieurs semaines. Les dernières traces de solvant sont éliminées à une température de 140°C , sous vide.

Les élongations sont suivies à l'aide d'un cathétomètre au $1/50$ mm, entre deux repères métalliques collés sur la plaquette. Les conditions initiales sont obtenues par extrapolation linéaire de la courbe expérimentale exprimant la force exercée sur l'échantillon en fonction de l'allongement L qui en résulte. Cette approximation correspond au développement limité, au voisinage de $\Lambda_x = 1$ de la relation (3), soit

$$L = \frac{L_0}{3 G_{ex} S_0} f + L_0$$

où L_0 représente la distance entre repères sous charge f nulle.

CHAPITRE III

MESURES THERMODYNAMIQUES

La description d'un réseau idéal, telle qu'elle a été introduite par FLORY WALL et HERMANS nécessite de connaître quatre paramètres moléculaires v_e^* , χ , B, q_0 , qu'une seule expérience ne permet de définir simultanément :

$$(1) \quad A v_{el}^* \frac{1}{V_1} q_0^{-2/3} q_i^{-1/3} - B v_{el}^* \frac{1}{V_1} q_i^{-1} + \text{Log}(1-q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2} = 0$$

Jusqu'à présent les résultats obtenus par l'étude de gels anioniques ont été discutés sur la base d'un seul type de caractérisation consistant à mesurer le taux de gonflement en volume q_i du réticulat (35, 37) et dont les interprétations ont conduit à des conclusions discutables. Dans le but de mieux définir ces paramètres moléculaires nous avons cherché à élargir l'éventail des techniques expérimentales, afin de réduire le nombre des hypothèses simplificatrices. Cette démarche doit alors conduire à un modèle topologique rendant compte d'un ensemble de propriétés physico-chimiques qui feront l'objet des chapitres suivants. Il est cependant clair qu'une telle description peut dépendre de l'activation thermique mise en jeu, c'est pourquoi il nous a paru intéressant de contrôler dans une deuxième étape si ce modèle moléculaire reste cohérent à température variable.

Il est bien connu, qu'en raison de leur élasticité, les gels présentent des variations de volume très importantes en fonction de la qualité thermodynamique du solvant de gonflement. Ils peuvent aussi être gonflés à l'équilibre dans des solvants ayant une affinité thermodynamique médiocre pour le réticulat. Dans ce cas, en raison de la concentration élevée en polymère, il existe vraisemblablement une densité homogène en segments dans l'ensemble du réticulat, qu'une inhomogénéité locale autour des nodules de réticulation n'affecte pas. Ainsi lorsque l'affinité thermodynamique du solvant est faible et à concentration en segments voisine de celle d'un réticulat, on peut raisonnablement admettre que le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS d'un polymère linéaire est très voisin de celui d'un gel. Par contre la contribution des termes élastiques de l'équation (1) est très faible en comparaison des termes de dilution, ce qui rend

imprécise la caractérisation des paramètres de structure (v_e^* et B) par mesure du taux de gonflement à l'équilibre.

Dans le cas inverse, lorsque la fraction en volume du polymère est faible ($q_i \gg 1$), l'effet de structure est plus apparent et permet de définir les paramètres moléculaires avec une meilleure précision. Cependant il est nécessaire d'effectuer une vérification supplémentaire qui peut consister à modifier le potentiel chimique du solvant dans le réticulat, soit par pression osmotique de dégonflement (38) soit par dégonflement du gel sous tension de vapeur variable (39) ou par modification de l'activité du solvant de la solution surnageante (40). Pour la simplicité de sa mise en oeuvre et la bonne reproductibilité des résultats nous avons retenu cette dernière méthode.

Comme l'indique la relation (2), la mesure du module d'élasticité G_{ex} permet de caractériser les paramètres v_e^* et q_o (chap. IV) :

$$(2) \quad G_{ex} = A v_{el}^* RT q_i^{-1/3} q_o^{-2/3}$$

En reportant les valeurs de v_e^* et q_o dans l'équation (1), la détermination du taux de gonflement du réticulat à l'équilibre conduit à une relation biunivoque entre les paramètres B et χ qui ne peuvent être définis séparément que par une mesure supplémentaire ou par une hypothèse simplificatrice.

En premier lieu nous avons caractérisé la valeur du paramètre d'interaction du système binaire polymère réticulé - benzène, par modification de l'activité du solvant de gonflement. Cette mesure ne peut s'effectuer que dans le cas de réticulats ayant une porosité suffisamment élevée pour permettre de mettre en évidence de façon satisfaisante l'influence de la structure du réseau. Dans le cas contraire, le dégonflement des échantillons ne peut se produire qu'en présence d'une concentration en polymère linéaire très élevée. La réalisation expérimentale d'une telle mesure serait entachée d'une imprécision trop importante et conduirait à des résultats peu significatifs.

Afin de contrôler les résultats obtenus, nous avons alors envisagé de déterminer la valeur de χ par une méthode indirecte. Ainsi, pour des réticulats de faible porosité, on peut admettre que la valeur du paramètre χ est la même que celle obtenue à partir du polystyrène linéaire, à concentration en polymère égale à celle rencontrée dans le gel. Dans ce cas, il est aisé de déterminer la fonctionnalité f du réseau à l'aide de la relation (1). Connaissant le taux de gonflement du réticulat dans le benzène, nous pouvons ainsi calculer la valeur de χ (rel. (1)) et contrôler si l'ensemble de ces résultats est cohérent. Par ailleurs, nous avons également déterminé la valeur du paramètre d'interaction pour différents solvants de gonflement à l'aide des valeurs de f calculées par la méthode précédente.

A - MESURE DU PARAMETRE D'INTERACTION POLYSTYRENE RETICULE - BENZENE

Il est bien connu que lorsqu'un réticulat est mis en contact avec une solution de polymère linéaire de masse moléculaire suffisante par rapport aux mailles du réseau, ce dernier ne peut y pénétrer et reste dans la solution extérieure. Dans ce cas, il s'ensuit une modification de l'équilibre de gonflement de nature osmotique qui provoque un dégonflement de l'échantillon. L'activité de la solution surnageante est alors différente de l'unité et s'écrit :

$$(3) \quad \text{Log } a_1 = \text{Log } (1 - \phi_S) + \phi_S \left(1 - \frac{V_1}{V_p}\right) + \chi_S \phi_S^2$$

où ϕ_S = fraction en volume de polymère dans la solution surnageante
 V_1/V_p = rapport des volumes molaires du solvant et du polymère
 χ_S = paramètre d'interaction polymère linéaire - solvant.

Le nouvel équilibre de gonflement obéit à la relation suivante :

$$(4) \quad A v_{el}^* \frac{1}{V_1} q_o^{-2/3} q^{-1/3} - B v_{el}^* \frac{1}{V_1} q^{-1} + \text{Log}(1-q^{-1}) + q^{-1} + \chi q^{-2} = \text{Log } a_1$$

qui groupée avec (3) s'écrit :

$$(5) \quad q \left| A v_{el}^* \bar{V}_1 q_o^{-2/3} q^{-1/3} + \text{Log}(1-q^{-1}) + q^{-1} - \text{Log } a_1 \right| = B v_{el}^* \bar{V}_1^{-1} - \chi q^{-1}$$

soit

$$(6) \quad F(q) = B v_{el}^* \bar{V}_1^{-1} - \chi q^{-1}$$

avec :

$$A v_{el}^* q_o^{-2/3} = \frac{G_{ex}}{RT q_i^{-1/3}}$$

Dans l'expression $F(q)$, tous les paramètres sont déterminés expérimentalement et sa variation en fonction de q^{-1} conduit à la pente χ et à l'ordonnée à l'origine $B v_{el}^* \bar{V}_1^{-1}$.

La mesure du paramètre d'interaction χ a été effectuée dans le benzène, pour cinq réticulats de masses moléculaires différentes comprises entre 6500 et 39000, la concentration initiale en polystyrène de la solution surnageante variant entre 19.7 et 2.5 % (tableau I).

La masse moléculaire du polymère linéaire de la solution surnageante doit être suffisamment élevée de façon à éviter toute diffusion des chaînes dans le réseau et assez petite pour que l'activité de la solution soit faible ($0 \ll \text{Log } a_1 \ll 1$).

Les masses moléculaires choisies, $\bar{M}_n = 160\ 000$ pour les gels 864, 2754, 664 et $\bar{M}_n = 270\ 000$ pour les gels 2954 et 164, ont été déduites des mesures ayant porté sur l'étude des propriétés thermodynamiques de réticulats modèles de polystyrène dans le système ternaire benzène/polystyrène linéaire/gel (41). Ces résultats permettent de considérer que la porosité des réticulats est suffisamment faible pour empêcher toute diffusion des chaînes linéaires dans le réseau.

Pour chaque masse moléculaire, nous avons utilisé deux échantillons initialement portés à l'équilibre de gonflement dans le benzène, puis dans des solutions aux concentrations $C, C/2, C/4, C = 0$. Aux deux équilibres considérés nous avons pesé les échantillons afin de déterminer la concentration initiale et finale de la solution surnageante. La concentration

MESURE DE X POLYSTYRENE RETICULE - BENZENE

$\bar{V}_1 = 88.76$

$T = 293^\circ K$

$\chi_S = 0.446$

TABLEAU I

	N°	864		2754		664		2954		164			
	\bar{M}_n	6500		12500		21000		27000		39000			
	q_i mes.	10.62		15.97		22.40		27.89		42.95			
taux de gonflement	C=O	q_i ini.		10.65		15.88		23.02		28.01		43.53	
	C=C	q_i ini.	10.54	10.46	15.72	15.84	22.77	22.57	27.42	27.59	39.38	38.84	
		q_i fin.	4.93	5.00	5.62	5.66	6.24	6.26	11.64	11.35	13.09	12.99	
	C=C/2	q_i ini.	10.79	10.41	16.52	15.95	22.75	22.84	27.18		38.30	38.91	
		q_i fin.	8.22	8.22	10.60	10.40	12.38	12.34	18.16		22.31	21.84	
	C=C/4	q_i ini.	10.51	10.68	15.43		23.07	23.24	27.82	27.56	39.37		
		q_i fin.	9.69	9.81	13.17		17.56	17.96	22.62	23.01	30.90	33.79	
	$A \Delta_{el}^* q_o^{-2/3} \times 10^6$		19.42		10.10		6.01		4.67		3.24		
	Concentration initiale de la solution $\times 10^2$	C	19.66		19.66		19.66		9.18		9.18		
		C/2	7.51		7.51		7.51		4.81		4.81		
C/4		3.91		3.91		3.91		2.46		2.46			
Concentration finale ϕ_S mesurée par réfractométrie différentielle $\times 10^2$	C	17.38		17.06		16.45		8.26		7.86			
	C/2	7.68		7.32		6.96		4.39		4.07			
	C/4	3.93		3.97		3.64		2.43		2.14			
Concentration finale ϕ_S calculée $\times 10^2$	C	17.65		17.27		16.49		8.10		7.99			
	C/2	7.23		7.01		6.75		4.46		4.32			
	C/4	3.85		3.77		3.66		2.39		2.30			
- $\log a_1 \times 10^4$	C	37.98		35.77		32.46		5.76		5.38			
	C/2	4.89		4.61		4.00		1.48		1.30			
	C/4	1.20		1.18		1.06		0.43		0.37			
- $F(q) \times 10^2$	C	9.23		7.80		6.96		3.74		3.18			
	C/2	5.52		4.17		3.50		2.30		1.82			
	C/4	4.60		3.34		2.37		1.83		1.22			
	O	4.15		2.68		1.79		1.44		0.82			
χ		0.480		0.464		0.468		0.468		0.464			



finale a également été mesurée à l'aide d'un réfractomètre différentiel BRICE PHOENIX qui permet de déterminer l'incrément d'indice de polymères en solution diluée. Les résultats figurant dans le tableau I montrent l'excellent accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

Une fois l'équilibre thermodynamique atteint (2 semaines environ), nous avons mesuré le taux de gonflement de chaque échantillon en prenant soin de débarrasser la surface du gel de la solution mère de polystyrène. Le poids du réticulat sec ainsi obtenu sert au calcul du taux de gonflement initial (connaissant le poids initial de chaque échantillon) et du taux de gonflement à l'équilibre. Les résultats portés dans le tableau I montrent que le taux de gonflement initial calculé (q_i initial) est en bon accord avec les valeurs expérimentales déterminées à partir de mesures directes (q_i mesuré). Cet accord souligne également que la fraction de chaînes linéaires ayant diffusé dans le réseau est sans doute négligeable. Pour le réticulat 164, la présence d'une faible proportion de chaînes linéaires expliquerait le léger désaccord observé.

Nous avons également fait figurer dans le tableau I les valeurs expérimentales de $A q_0^{-2/3} v_e^*$ déduites de mesures de compression dans le benzène. La valeur de χ_s nécessaire au calcul de l'activité de la solution benzénique est égale à 0.446 dans le cas du système binaire : polystyrène linéaire - benzène (42, 43).

La figure (1) représente, pour le gel 2754 de masse moléculaire 12500, les valeurs expérimentales de $F(q)$ en fonction de q^{-1} , aux quatre concentrations citées. Les courbes obtenues à partir des autres échantillons sont semblables et montrent une parfaite linéarité des points expérimentaux, dont la pente représente la valeur du paramètre d'interaction solvant - polymère réticulé. Dans cette représentation, l'ordonnée à l'origine est trop faible pour conduire à une détermination satisfaisante de la fonctionnalité. Cependant, conformément à la relation (4) celle-ci est toujours positive pour l'ensemble des réticulats.

Les valeurs expérimentales de χ ainsi calculées ont été portées sur la figure (2) en fonction de la concentration volumique du réticulat, exprimée en pourcent. Aux erreurs expérimentales près (± 1 %) cette valeur est sensiblement indépendante de la masse moléculaire du réticulat et de sa fraction en volume V_3 .

Nous avons porté sur la même figure, les résultats obtenus par osmométrie par HERT et STRAZIELLE (43), pour des polymères linéaires et en étoile, dans un domaine de concentration voisin de celui rencontré dans les gels. Lorsqu'on examine le cas des chaînes linéaires, il est bien connu que le paramètre d'interaction χ de la théorie de FLORY HUGGINS dépend de la concentration en polymère en raison des contacts multiples entre segments polymériques.

Dans le cas de polymères en étoile, présentant des structures locales voisines de celles des noeuds de réticulation, le paramètre d'interaction χ dépend simultanément de la masse moléculaire des séquences linéaires du polymère et de leur concentration. Ainsi, la linéarité observée dans le cas de réticulats s'explique par un effet antagoniste de ces deux causes.

La valeur moyenne de $\chi = 0.468$, sensiblement inférieure à celle obtenue par PRINS (25) ($\chi = 0.52 \pm 0.005$) par mesure de pression osmotique de gonflement, est cependant plus conforme à la théorie thermodynamique de FLORY. En accord avec les prévisions de RIJKE (44), de DUSEK (45) et de FLORY (46) l'influence de la réticulation sur le paramètre d'interaction est faible lorsque la densité de réticulation n'est pas trop élevée (4 % de variation).

B - MESURE DE LA FONCTIONNALITE DANS LE CAS DE

RETICULATS EN EQUILIBRE DE GONFLEMENT DANS LE CYCLOHEXANE

Lorsque les réticulats sont en équilibre de gonflement dans des solvants ayant une affinité thermodynamique médiocre pour le P.S, la faible porosité de ces réseaux fait apparaître une forte concentration en segments polymériques au sein de l'échantillon. Dans ce cas, l'effet de la structure du P.S dans le solvant disparaît, ce qui permet d'attribuer la valeur du paramètre d'interaction solvant - polymère linéaire à celle d'un réticulat de même concentration, comportant une densité uniforme de segments.

2754

$$\chi = 0.456 \pm 0.004$$

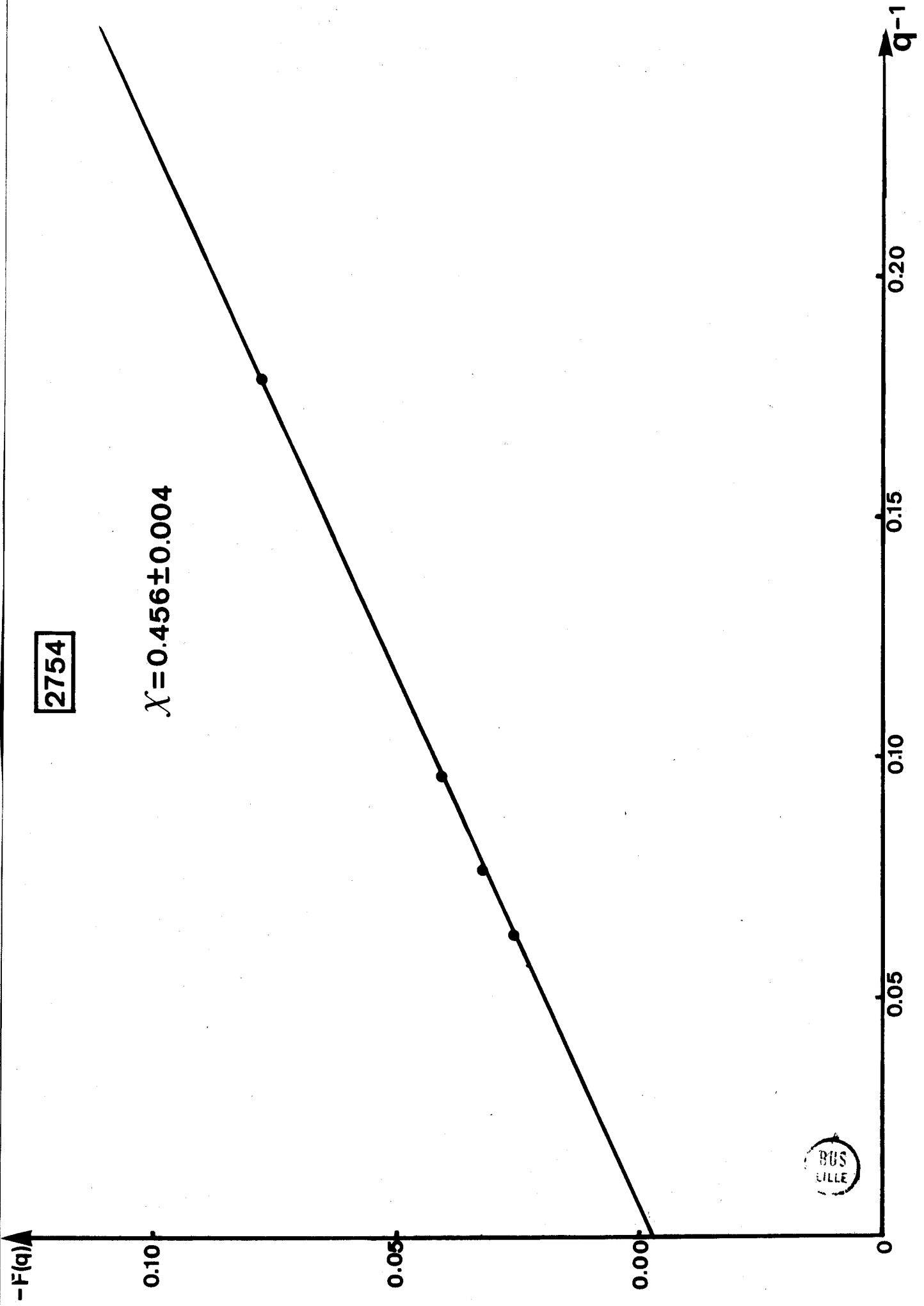
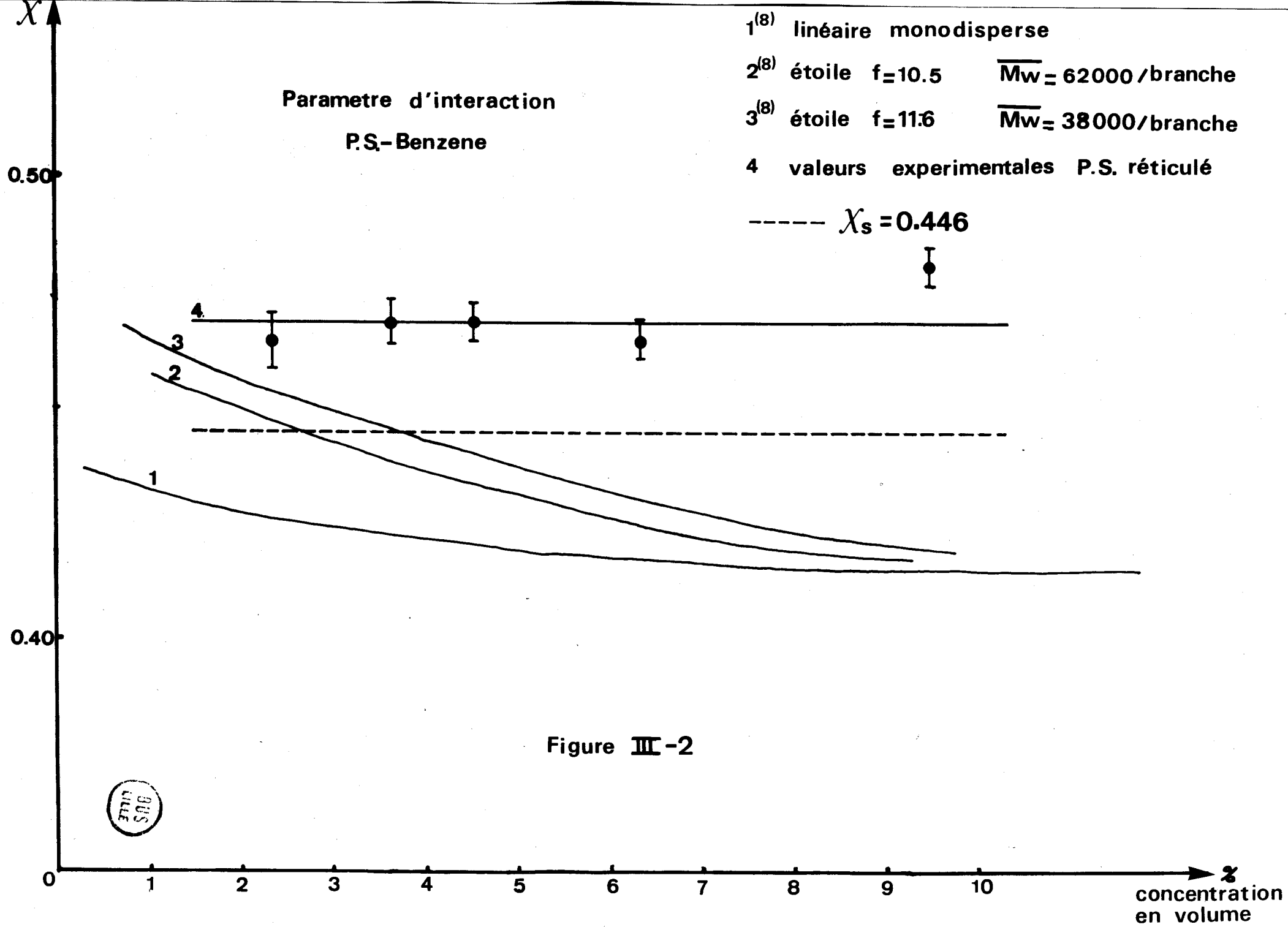


Figure III -1



Dans le cyclohexane, la variation du paramètre d'interaction χ du P.S linéaire, en fonction de la fraction en volume v_3 de P.S et de la température a été établie par de nombreux auteurs et elle est connue avec une assez grande précision (47-51). Nous avons retenu les résultats de SCHOLTE (50) obtenus par mesure de diffusion de la lumière en dessous de la température θ , et dont le domaine de concentration correspond le mieux à celui rencontré dans nos échantillons.

$$(6) \quad \chi(v_3, T) = 0,2975 + \frac{62}{T} + 0,306 v_3 + 0,300 v_3^2$$

Aux erreurs expérimentales près ($\pm 0,0002$), $\chi(v_3, T)$ est indépendant de la masse moléculaire du polymère.

En faisant apparaître le module expérimental dans la relation (1), on peut déterminer la fonctionnalité f à l'aide de l'expression :

$$(7) \quad B = \frac{2}{f} = \frac{\chi(v_3, T)}{\frac{G_{ex} \bar{V}_1 q_i^{-4/3}}{RT q_o^{-2/3}}} + q_o^{-2/3} q_i^{2/3} + \frac{\text{Log}(1-q_i^{-1}) + q_i^{-1}}{\frac{G_{ex} \bar{V}_1 q_i^{-1/3}}{q_o^{-2/3} RT}} = P + Q + R$$

Cette équation comprend 3 termes P, Q et R, les termes P et R dépendent des paramètres de structure du réseau et le terme Q représente le cas idéal d'une répartition uniforme des segments de la chaîne dans le réticulat gonflé.

Nous avons fait figurer dans le tableau II les valeurs de $\chi(v_3, T)$ déterminées à l'aide de la relation (6) à la température $T = 293^\circ\text{K}$, ainsi que les termes P, Q et R intervenant dans le calcul de B. A l'examen de ces résultats nous constatons que le terme Q est très voisin de la valeur de B, pour des masses moléculaires faibles, conformément à l'hypothèse d'une répartition uniforme des segments du réticulat, l'écart entre ces deux grandeurs augmentant avec la porosité des échantillons.

Les fonctionnalités théoriques qui figurent dans le tableau II ont été déterminées en substituant au module expérimental, la valeur théorique correspondant à un réticulat idéal, soit $v_e^* = \rho / \bar{M}_n$.

CALCUL DE LA FONCTIONNALITE DU RESEAU

$q_o = 23.06$

$T = 293^\circ K$

$\bar{V}_1 = 88.76$

CYCLOHEXANE

$RT = 2.436 \times 10^{10}$ ergs

TABLEAU II

N°	\bar{M}_n	q_i CYCLOH.	χ SCHOLTE	P	Q	- R	B	f	$f_{théorique}$
864	6500	3.69	0.61406	9.9099	0.2829	9.9064	0.2864	6.98	6.98
3033	10450	3.71	0.61338	15.2625	0.2957	15.2698	0.2884	6.93	6.92
343	10660	3.78	0.61105	14.9443	0.2995	14.9462	0.2975	6.72	6.72
17102	11800	3.76	0.61171	16.9312	0.2884	16.9008	0.3391	5.89	5.89
2754	12500	4.04	0.60323	15.6268	0.3006	15.5860	0.3414	5.86	5.85
543	13100	3.67	0.60851	18.0740	0.3042	19.0349	0.3433	5.82	5.82
853	10450	4.08	0.60213	19.4419	0.3151	19.3869	0.3701	5.40	5.40
743	19900	4.11	0.60132	23.9491	0.3166	23.8834	0.3823	5.23	5.23
664	21100	4.20	0.59897	24.8296	0.3085	24.7443	0.3937	5.08	5.08
2954	27000	4.42	0.59369	30.3356	0.3192	30.2017	0.4530	4.41	4.41
13112	29300	4.30	0.59699	31.0624	0.3264	30.9028	0.4858	4.12	4.00
2743	30000	4.35	0.59530	29.9751	0.3288	29.8414	0.4625	4.32	4.18
164	39000	4.58	0.59022	60.9071	0.3268	60.6005	0.6334	3.15	3.69
15112	40500	4.40	0.59415	42.7703	0.3313	42.5494	0.5013	4.00	4.12
3043	45600	4.51	0.59170	90.0557	0.3369	89.7245	0.6682	3.00	3.80
364	51000	4.72	0.58740	72.9228	0.3334	72.5201	0.7361	2.72	3.15
553	75000	4.84	0.58513	228.3267	0.3551	227.0750	1.6055	1.25	2.60
2354	7520	3.73	0.61270	10.7067	0.2850	10.6998	0.2919	6.85	6.86



Nous avons porté sur la figure (3) la variation de la fonctionnalité, calculée à partir de la relation (7), en fonction de la masse moléculaire \overline{Mn} entre points de réticulation. Pour des réticulats de masse moléculaire supérieure à 40 000 nous avons également fait figurer les valeurs de f théoriques. Ces résultats montrent que la fonctionnalité moyenne d'un réticulat est une fonction décroissante de la masse moléculaire entre points de réticulation, dont la variation en fonction de \overline{Mn} est décrite par la relation empirique suivante :

$$(8) \quad f = 3 + \frac{K}{\overline{Mn}}$$

où :

$$K = 3.6 \times 10^4$$

Il est vraisemblable que la constante K dépend essentiellement des conditions expérimentales de réticulation (concentration en monomères, viscosité du milieu, réactivité de l'agent réticulant...) qui sont à l'origine d'une topologie bien particulière du réseau. D'autre part, la fonctionnalité peut être liée à la cinétique de réticulation, c'est-à-dire à la concentration en sites actifs, qui est inversement proportionnelle à la masse moléculaire. On peut également envisager que la loi de variation donnée par la rel. (8) est purement fortuite et, dans ce cas la décroissance de la fonctionnalité en fonction de \overline{Mn} s'explique par le taux croissant de chaînes pendantes du réseau, lorsque la masse moléculaire augmente. Quelle que soit l'explication envisagée, f représente une valeur moyenne, fonction de la topologie du réticulat (chaînes pendantes, enchevêtrements) dont la structure dépend essentiellement des conditions de réticulation.

Ainsi que nous l'avons mentionné, la contribution de la composante Q est prépondérante dans le calcul de B , mais lorsque la masse moléculaire augmente, les paramètres de structures contenus dans les termes P et R ont une influence très marquée sur la valeur de la fonctionnalité, ainsi que le montre le calcul d'erreur qui suit :



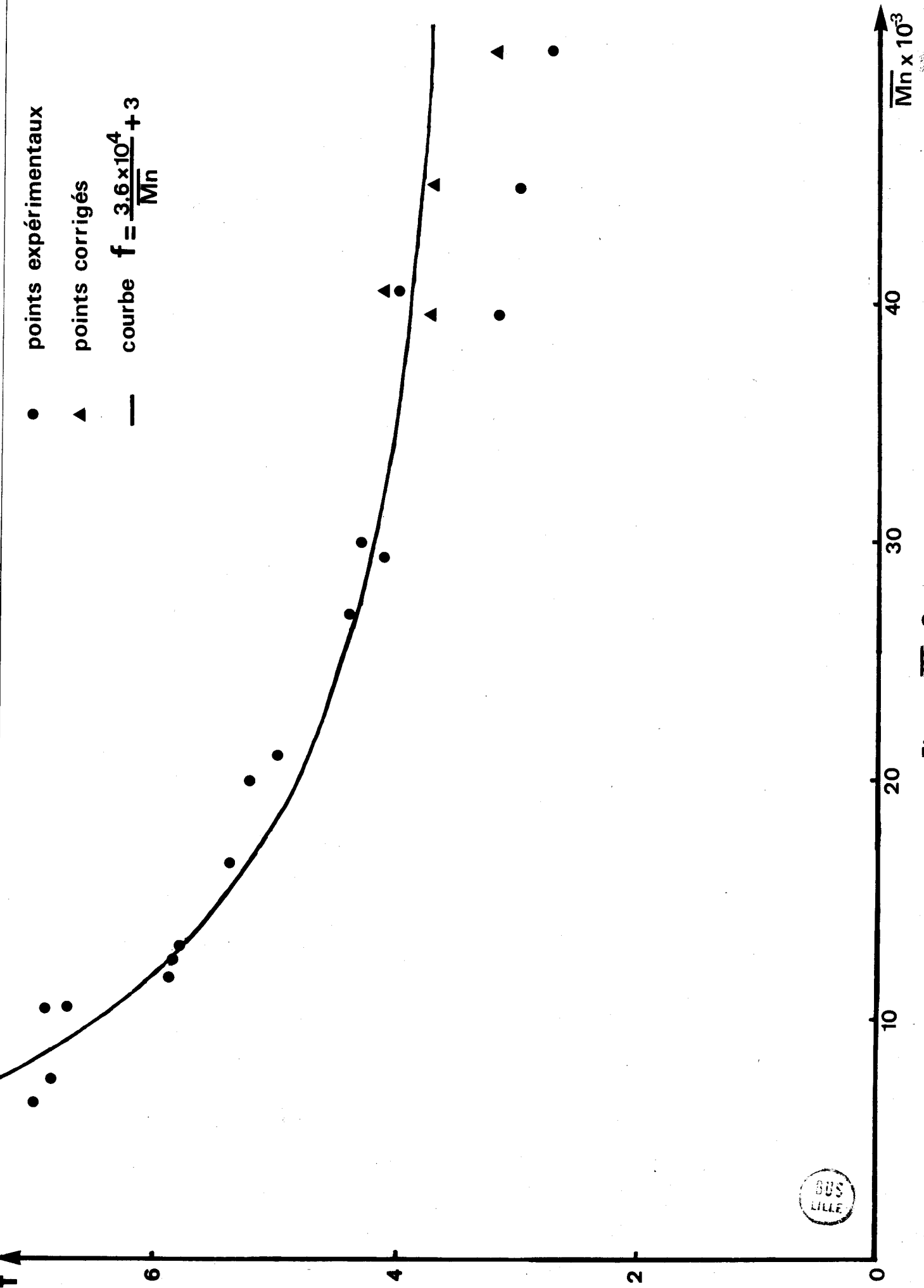


Figure III -3



$$\frac{dB}{B} = \frac{1}{B} P \frac{\partial \chi}{\chi} + \frac{2}{3} \frac{\partial q_o}{q_o} + \frac{\partial G_{ex}}{\partial G_{ex}} \left| \frac{B - q_o^{-2/3} q_i^{2/3}}{B} \right| + \frac{\partial q_i}{\partial q_i} \left| - \frac{4}{3} P + \frac{2}{3} Q + \frac{2}{3} R + \frac{R}{\chi(1-q_i^{-1})} \right|$$

$$\frac{dB}{B} = X \frac{\partial \chi}{\chi} + 0.67 \frac{q_o}{q_o} + Y \frac{\partial G_{ex}}{\partial G_{ex}} + Z \frac{\partial q_i}{q_i}$$

où les valeurs de X, Y, Z ainsi que celles de $\frac{dB}{B}$ figurent dans le tableau ci-dessous :

\overline{Mn}	X	Y	Z	$\frac{dB}{B}$
10450	54	0.025	3.7	0.15
16450	53	0.15	4.5	0.17
30000	64	0.29	5.2	0.22
45600	134	0.5	12.0	0.51
75000	142	0.8	20.0	0.82

TABLEAU III

L'équation de SCHOLTE permet de calculer χ avec une précision inférieure à 0.1 % et ainsi B est connu avec une précision raisonnable lorsque la masse moléculaire est inférieure à 40 000.

C - CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION POLYSTYRENE RETICULE - BENZENE

La détermination de la fonctionnalité du réseau conduit à la valeur du paramètre d'interaction χ qui peut être exprimé à l'aide de la relation (1) :

$$(9) \quad \chi = B \frac{G_{ex} \bar{V}_1 q_i^{4/3}}{RT q_o^{-2/3}} - \frac{G_{ex} \bar{V}_1}{RT q_i^{-2}} + \frac{-\text{Log}(1-q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}} = H + I + J$$

où H et I représentent les contributions élastiques et J le terme de dilution.

Nous avons porté dans le tableau IV les valeurs de χ calculées à partir de la relation (9) pour l'ensemble des gels gonflés dans le benzène, ainsi que les composantes H, I et J intervenant dans ce calcul. Ces résultats soulignent l'importance du terme de dilution J en comparaison des deux composantes élastiques H et I, ce qui explique que χ soit voisin de 0,5 dans la zone de concentration explorée.

La valeur moyenne $\chi = 0,472$ calculée à l'aide de la relation (9), en bon accord avec celle obtenue expérimentalement, permet de supposer que l'utilisation de la relation empirique de SCHOLTE au cas de réticulats de faible porosité, est parfaitement justifiée et que la densité en segments peut être considérée comme étant uniformément répartie dans le solvant de gonflement, comme l'impose la théorie thermodynamique de FLORY-HUGGINS. D'autre part, la faible dispersité des résultats autour de la valeur moyenne, montre que le paramètre χ est indépendant de la masse moléculaire du réticulat ainsi que de sa fraction en volume dans le solvant. Ce résultat corrobore parfaitement les observations précédentes et confirme l'hypothèse d'une répartition homogène des segments polymériques dans le cyclohexane.

CALCUL DE χ POLYSTYRENE RETICULE - BENZENE

$\bar{V}_1 = 88.76$

$T = 293^\circ\text{K}$

$q_o^{-2/3} = 0.1234$

$RT = 2.436 \times 10^{10} \text{ ergs}$

TABLEAU IV

N°	\bar{M}_n	q_i	$H \times 10^4$	$- I \times 10^4$	$J \times 10^4$	χ
864	6500	10.62	332.76	929.61	5337.85	0.474
2354	7520	10.90	326.78	963.32	5328.52	0.469
3033	10450	13.74	324.96	885.97	5257.61	0.470
343	10660	13.31	318.78	818.25	5265.77	0.477
17102	17800	14.49	307.22	866.46	5242.71	0.468
2754	12500	15.97	317.78	815.82	5219.04	0.472
543	13100	16.22	346.99	857.53	5215.79	0.470
853	16450	16.47	313.99	716.65	5211.61	0.479
743	19900	21.12	313.33	820.69	5160.80	0.465
664	21000	22.40	321.18	705.15	5153.97	0.477
2954	27000	27.89	317.98	758.82	5122.82	0.468
13112	29300	23.52	313.10	680.62	5146.65	0.477
2743	30000	26.64	320.75	802.37	5129.17	0.465
164	39000	42.95	303.44	670.42	5078.98	0.471
15112	40500	29.17	217.36	540.70	5117.25	0.479
3043	45600	53.59	281.36	636.61	5063.18	0.470
364	51000	47.56	276.35	616.55	5071.20	0.473
553	75000	64.14	250.58	330.56	5052.45	0.497

$\langle \chi \rangle = 0.472$



D - CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION DE DIFFERENTS SOLVANTS DE GONFLEMENT.

A l'aide des valeurs de B qui figurent dans le tableau II et de la relation (9), nous avons déterminé le paramètre d'interaction solvant - polystyrène réticulé dans le cas de réticulats en équilibre dans des solvants d'affinité thermodynamique variable : benzène, dioxane, tétrachlorure de carbone, dibuthyl phtalate, toluène qui sont de bons solvants pour le P.S linéaire à température ambiante et le cyclohexane méthylcyclohexane qui sont des solvants θ du polystyrène linéaire.

Nous avons porté dans le tableau V, les valeurs du module expérimental et du taux de gonflement qui servent au calcul du paramètre χ et dans le tableau VI les résultats obtenus pour l'ensemble des solvants ainsi que les composantes H, I, J de la relation (9).

La figure (4) représente la variation du taux de gonflement q_i de réticulats de masse moléculaire \overline{M}_n variable, en équilibre de gonflement dans ces sept solvants. Dans chacun des cas, le taux de gonflement varie linéairement en fonction de \overline{M}_n . Cette linéarité peut être fortuite et liée à la faible concentration qui existe lors de la réticulation. L'origine thermodynamique de cette linéarité n'a pu être dégagée par l'analyse de la relation (1), la pente de ces droites étant apparemment fonction de la qualité thermodynamique du solvant de gonflement.

Toutes les droites convergent vers une valeur limite voisine de 3.5. L'extrapolation de q_i à des réseaux d'oligomères perd cependant toute crédibilité et la valeur ainsi obtenue n'est sans doute guère significative.

Pour des réticulats en équilibre dans le cyclohexane, le taux de gonflement q_i varie faiblement avec la masse moléculaire, comme l'indique la figure (4), et dans le méthylcyclohexane q_i est quasiment indépendant de la structure du réticulat. Dans ce solvant, la faible porosité des échantillons est conforme à l'hypothèse d'une distribution en segments uniformément

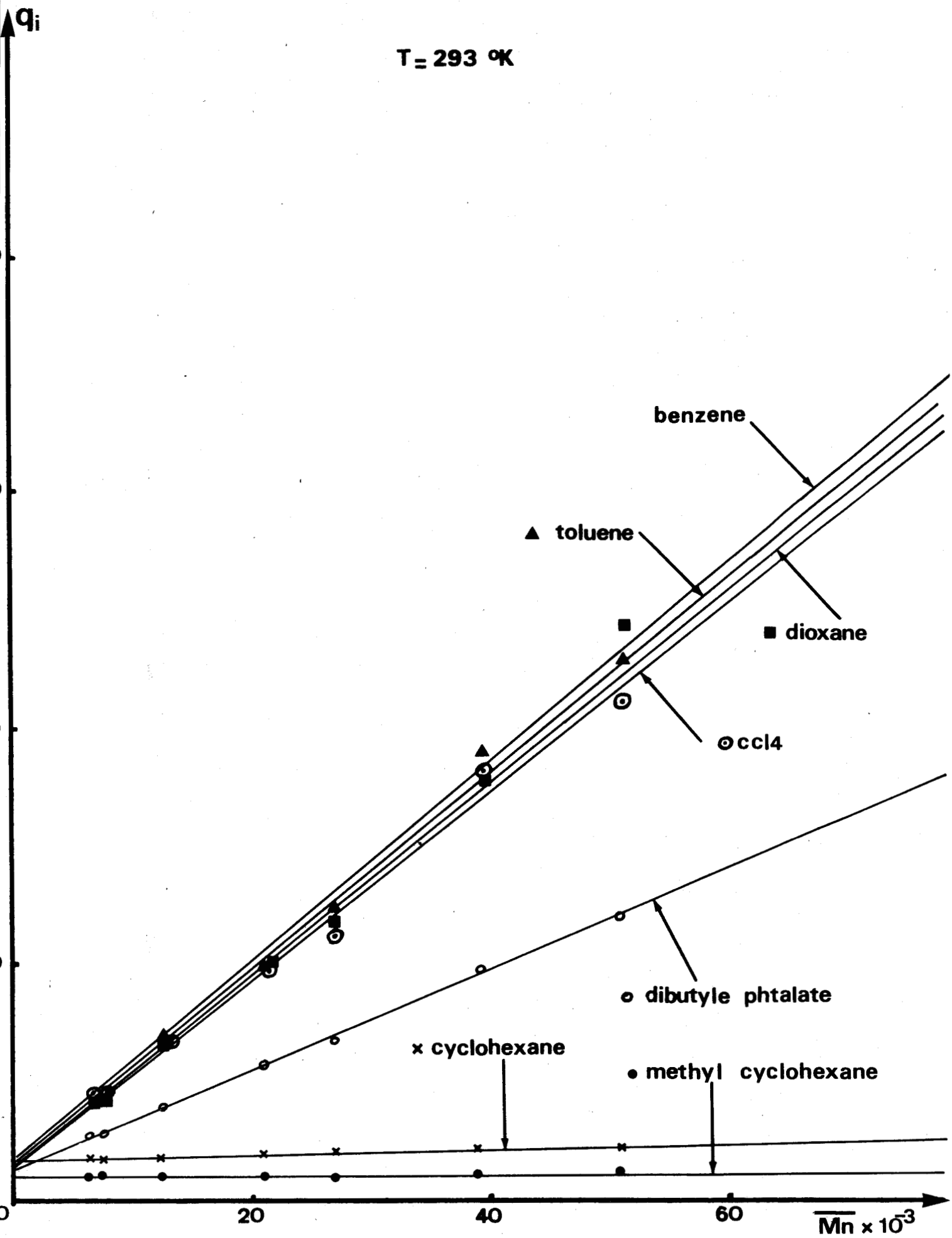


Figure III - 4



MESURE DES MODULES EXPERIMENTAUX

ET DES TAUX DE GONFLEMENT

TABLEAU V

	No	864	2354	2754	664	2954	164	364
	\overline{Mn}	6500	7520	12500	21000	27000	39000	51000
	\overline{V}_1	MODULES EXPERIMENTAUX G_{ex} dynes.cm ⁻²						
Methyl cyclohexane	127.59		313000	210000	130000	96000	46700	41300
Cyclohexane	108.17	290000	264000	160100	95000	72000	34000	27150
Dibutyl phtalate	266.87	268000		130500	66000	45000	19200	13380
Dioxane	85.25	237000	206000	117000	50600	33000	11500	
CCl ₄	96.49		200000	110000	46300	30900		
Toluène	106.28		196000	96000	50000	22920		9432
		TAUX DE GONFLEMENT q_i						
Methyl cyclohexane		2.37	2.37	2.26	2.27	2.31	2.40	2.60
Cyclohexane		3.69	3.73	4.04	4.20	4.42	4.58	4.72
Dibutyl phtalate		5.89	5.69	7.25	11.53	13.56	19.74	
Dioxane		9.00	9.00	13.84	19.70	23.54	36.34	49.20
CCl ₄		9.43	9.42	13.53	19.66	22.69	36.51	42.29
Toluène			9.69	14.47	19.98	24.37	38.56	45.98

805
LILLE

CALCUL DE X

DANS DIFFERENTS SOLVANTS DE GONFLEMENT

TABLEAU VI

		\overline{M}_n	7520	6500	12500	21000	27000	39000	51000
		N°	2354	864	2754	664	2954	164	364
Hx10 ⁴	Methyl cyclohexane	127.6039			93.9820	67.4885	58.7087	42.0112	48.0567
	Dibutyl phtalate		754.8007	683.9887	625.7284	609.5232	599.8089		
	Dioxane	322.4477	375.2696	391.9791	313.0182	297.9079	260.5496		
	CCl ₄	390.1510			404.7062	323.3040	300.6204		
	Toluène	435.1554			425.4848	392.9331	352.6568		421.0708
-Ix10 ⁴	Methyl cyclohexane	92.0831			56.1792	35.0860	26.8308	14.0889	14.6241
	Dibutyl phtalate		1018.56	973.0628	961.2249	906.4719	819.6302		
	Dioxane	583.9415	671.8161	784.2872	687.2267	639.9437	531.4774		
	CCl ₄	708.2035			797.6149	708.8478	630.1333		
	Toluène	802.9303			876.9655	870.8337	795.2591		869.9934
Jx10 ⁴	Methyl cyclohexane	7085.06			7241.31	7226.13	7167.44	7046.19	6890.74
	Dibutyl phtalate		5649.73	5444.73	5309.31	5260.27	5175.55		
	Dioxane	5404.25	5404.25	5254.70	5175.91	5146.27	5093.66		
	CCl ₄	5383.10			5260.88	5176.29	5151.19		
	Toluène	5373.02			5243.00	5173.35	5141.13		5073.69
X	Methyl cyclohexane	0.7120			0.7270	0.7259	0.7188	0.7071	0.6866
	cyclohexane Scholte	0.6127	0.6140	0.6032	0.5989	0.5937	0.5902	0.5874	
	Dibutyl phtalate		0.5385	0.5165	0.4973	0.4963	0.4955		
	Dioxane	0.5142	0.5107	0.4862	0.4801	0.4804	0.4822		
	CCl ₄	0.5065			0.4887	0.4790	0.4821		
	Toluène	0.5005			0.4791	0.4695	0.4718		0.4624



répartie dans le solvant de gonflement, quelle que soit la densité de réticulation. Comme l'indiquent les résultats du tableau VI, le paramètre d'interaction χ est très voisin de la composante de dilution J , ce qui explique aisément qu'il soit pratiquement indépendant de v_e^* . Ainsi, dans le cas de solvants ayant le même comportement que celui du méthylcyclohexane, q_1 est indépendant de la densité de réticulation, et la droite représentative se déplace alors parallèlement à l'axe des abscisses selon la valeur de χ .

Sur la figure (5) nous avons porté, en fonction de la masse moléculaire, la variation du paramètre d'interaction solvant - polymère réticulé, calculée à l'aide de la relation (9).

Lorsque l'affinité thermodynamique du solvant est bonne, nous constatons que χ est sensiblement indépendant de la masse moléculaire. Comme dans le cas du benzène (fig. 2) nous pensons qu'il existe une compensation entre deux effets antagonistes : l'effet de dilution et l'influence des paramètres de structure du réseau. Pour des échantillons de faible masse moléculaire la composante de dilution semble être prépondérante, la densité en segments étant alors répartie uniformément dans le solvant de gonflement comme dans le cas du cyclohexane et du méthylcyclohexane. La figure (6) représente la variation du paramètre d'interaction en fonction de la fraction en poids w du polymère pour le couple polystyrène linéaire - toluène (49). Nous y avons également porté les valeurs de χ , dans le cas de réticulats en équilibre dans le toluène (tableau VI). Nous observons une similitude de comportement entre le benzène et le toluène (fig. 2) qui confirme le fait que pour ces solvants, l'influence de la réticulation sur le paramètre d'interaction est faible (3.5 %) et que χ soit indépendant de la fraction en volume v_3 (tableau VII).

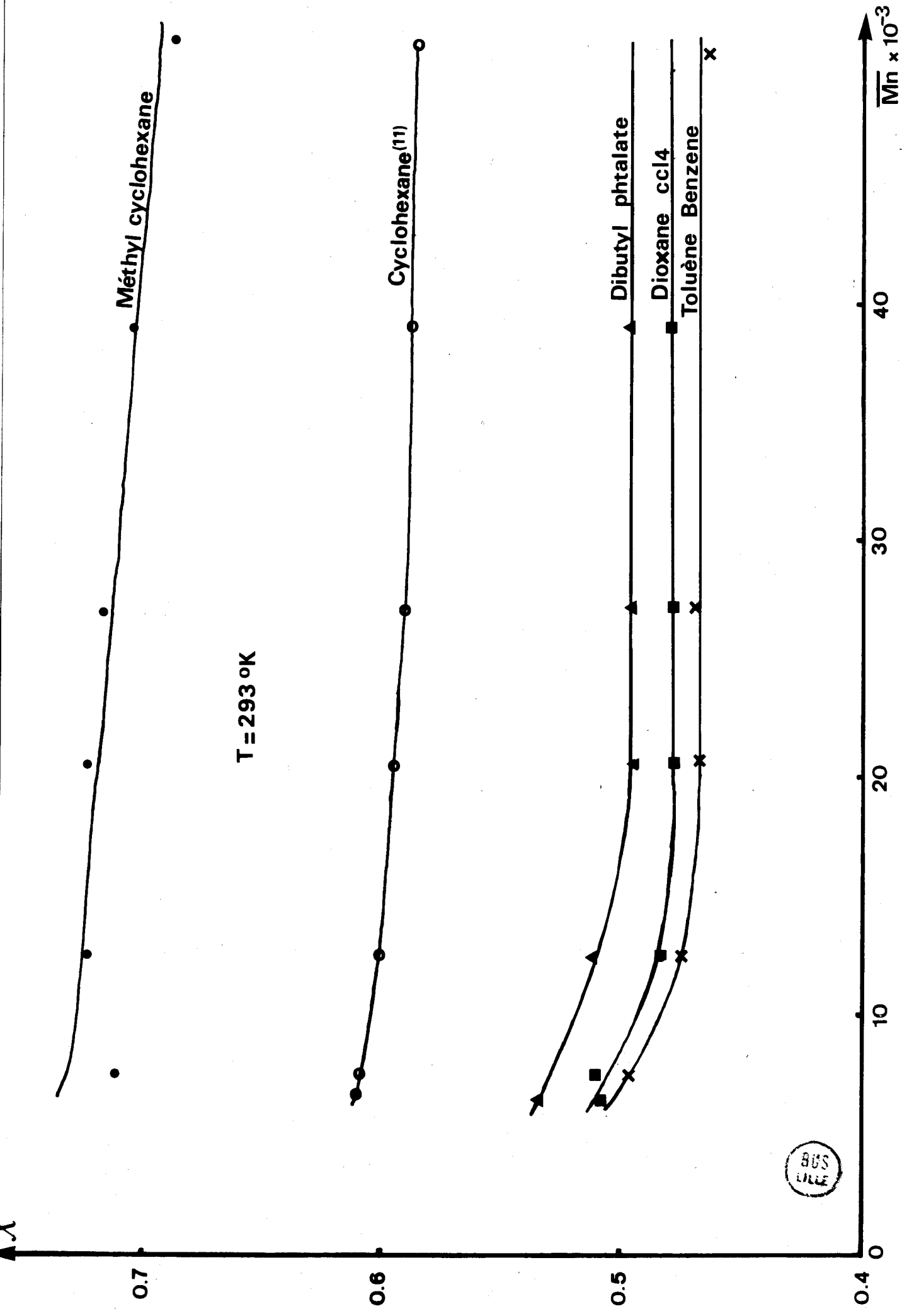


Figure III -5

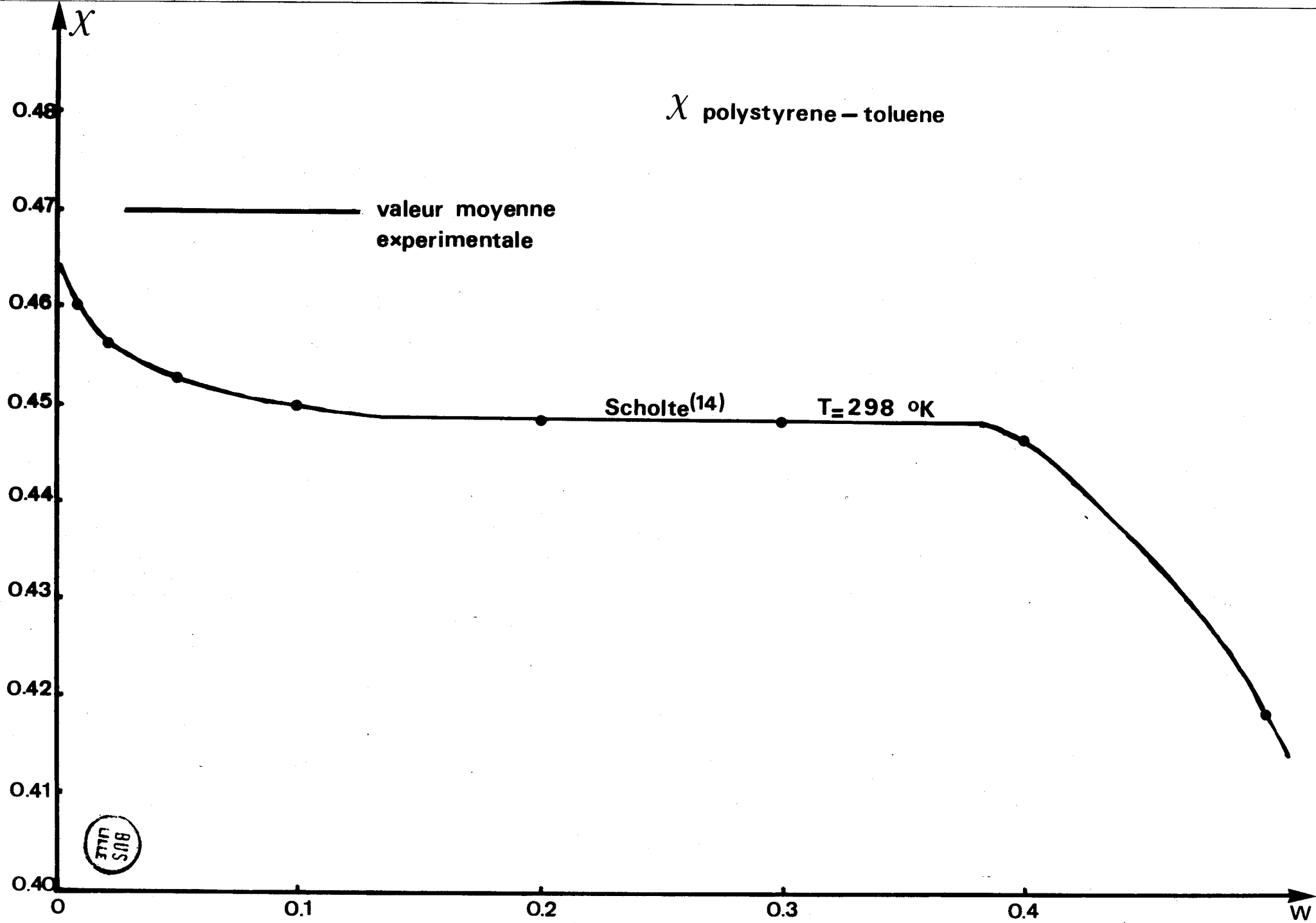


Figure III - 6



	linéaire χ_S	réticulé χ	$\frac{\Delta\chi}{\chi}$ %
benzène	0.45	0.47	3.5
toluène	0.45	0.47	3.5
dioxane		0.48	
CCl ₄		0.48	
dibutyl phtalate		0.50	
cyclohexane	0.59	0.59	0
methyl cyclohexane	0.70	0.70	0

TABLEAU VII

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le methyl cyclohexane nous constatons une faible variation de χ en fonction de la masse moléculaire, comparable à celle observée pour le cyclohexane à forte concentration. Nous avons établi que pour des réticulats de faible porosité, ainsi que pour des polymères linéaires, le paramètre d'interaction est quasiment indépendant de la structure du polymère, mais dépend surtout de sa fraction en volume dans le solvant. C'est pourquoi la variation de χ en fonction de v_3 et de la température peut être décrite par une relation analogue à celle de SCHOLTE

$$\chi(v_3, T) = 0.3292 + \frac{62}{T} + 0.306 v_3 + 0.300 v_3^2$$

La relation linéaire qui relie le taux de gonflement q_i à \bar{M}_n s'écrit :

$$q_i = a \bar{M}_n + b \quad \text{où } a \text{ et } b \text{ sont deux paramètres empiriques.}$$

et la relation (1) devient :

$$(10) \quad \frac{a \rho \bar{V}_1 q_i^{-2/3} q_i^{-1/3}}{q_i - b} - \frac{B a \bar{V}_1 q_i^{-1}}{q_i - b} + \text{Log} (1 - q_i^{-1}) + q_i^{-1} + \chi q_i^{-2} = 0$$

Lorsque la pente "a" est faible comme dans le cas du cyclohexane et du methyl cyclohexane :

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

d'où :

$$\chi \simeq \frac{-\text{Log} (1 - q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}} \quad (11)$$

pour le cyclohexane $\bar{\chi} = 0.61$ et $\chi_{\text{calculé}} = 0.60$ (rel. 11)

et pour le methylcyclohexane $\bar{\chi} = 0.71$ et $\chi_{\text{calculé}} = 0.705$ (rel. 11)

Ainsi, dans le cas de solvants ayant une faible affinité pour le P.S, il existe un accord très satisfaisant entre les valeurs de χ déterminées à partir de la relation de SCHOLTE et celles calculées à l'aide de la relation (11) qui représente la composante de dilution du paramètre χ . Ce bon accord souligne aussi la faible perturbation causée par la réticulation et confirme l'hypothèse d'une répartition uniforme des segments du réticulat.

Lorsque $a \gg 0$, aucune relation explicite ne permet de relier le taux de gonflement q_i à la masse moléculaire \bar{M}_n .

E - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Il est bien connu que la qualité thermodynamique d'un solvant s'améliore lorsque la température s'élève favorisant ainsi les contacts polymère - solvant au détriment des contacts polymère - polymère et provoquant un déploiement des pelotes macromoléculaires.

Nous savons, depuis la théorie de FLORY-KRIGBAUM (52) que le paramètre d'interaction solvant - polymère, ou plus exactement la quantité $(1/2 - \chi)$, qui intervient dans l'expression de la variation du potentiel chimique $\Delta\mu_1$ du solvant, peut être scindée en un terme enthalpique K_{12} et un terme entropique ψ_{12} de telle sorte que :

$$1/2 - \chi = \psi_{12} - K_{12}$$

En posant $K_{12} = \psi_{12} \frac{\theta}{T}$ on aboutit à la relation : $1/2 - \chi = \psi_{12} (1 - \frac{\theta}{T})$ dans laquelle θ représente la température de FLORY.

On s'aperçoit ainsi que plus la température augmente, plus χ diminue et donc plus q_1 augmente (rel. 11). Nous avons vu que dans le cas d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane, l'effet de structure du réticulat est négligeable ce qui nous a permis d'identifier les valeurs des paramètres d'interaction solvant - polymère linéaire et solvant - réticulat. Cette hypothèse a été justifiée expérimentalement par la mesure directe de χ .

Il était donc intéressant de vérifier si cet accord restait satisfaisant lorsqu'on améliore la qualité thermodynamique du solvant et si l'approximation de la relation (11) était encore valable.

A titre de comparaison, nous avons étudié le comportement de réticulats en équilibre dans le méthyl cyclohexane pour lequel l'affinité thermodynamique reste mauvaise jusqu'à une température voisine de 70°C.

Pour ces deux solvants, nous avons déterminé les taux de gonflement en fonction de la température, à partir de la variation des dimensions de l'échantillon (épaisseur, largeur, et distance entre repères) en supposant leurs variations isotropes, et en faisant référence aux valeurs obtenues à température ambiante. Les taux de gonflement calculés à partir de la variation de chacune des dimensions sont en très bon accord, la dispersité entre ces trois valeurs étant très faible. L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau VIII.

VARIATION DU TAUX DE GONFLEMENT
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

TABLEAU VIII

CYCLOHEXANE

N°	3033	343	543	853	743	2743
\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
T = 11°C	2.79	2.91	2.88	3.03	3.02	3.15
14	3.14	3.20	3.18	3.32	3.27	3.43
17	3.49	3.52	3.52	3.75	3.75	3.84
20	3.71	3.78	3.87	4.08	4.11	4.35
24	4.03	4.20	4.28	4.55	4.74	5.14
31	4.79	4.85	5.19	5.62	6.07	6.91
41	5.52	5.57	6.00	6.70	7.40	8.80
52	6.18	6.30	7.00	7.50	8.25	10.34
63	6.76	6.76	7.66	8.35	9.40	11.80

METHYL CYCLOHEXANE

N°	2354	2754	664	2954	164	364
\overline{Mn}	7520	12500	21000	27000	39000	51000
T = 10,5°C				1.96	2.05	2.29
13	2.12	2.03	2.02	2.04	2.10	2.32
17	2.22	2.14	2.10	2.16	2.22	2.40
21	2.31	2.30	2.24	2.32	2.40	2.60
24	2.40	2.40	2.32	2.40	2.50	2.71
29	2.74	2.67	2.65	2.72	2.81	2.02
39.5	3.29	3.25	3.33	3.55	3.80	4.30
44	3.39	3.63	3.65	3.95	4.45	4.90
52	3.85	4.18	4.60	4.95	6.10	6.60



La figure (7) représente la variation du taux de gonflement en fonction de la température, de trois échantillons en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, les courbes obtenues pour les trois autres réticulats étant similaires. Dans le cas du méthylcyclohexane et pour tous les échantillons, la variation du taux de gonflement est monotone dans l'intervalle de température explorée, ce qui confirme l'hypothèse que dans cette zone l'affinité de ce solvant reste mauvaise. La variation de taux de gonflement est faible, entre 10 et 30° puis elle s'accroît d'autant plus que la masse moléculaire est élevée. Dans cet intervalle le taux de gonflement est indépendant des paramètres de structure du réticulat (fig. 8).

Le comportement des réticulats en équilibre dans le cyclohexane fait apparaître, pour l'ensemble des échantillons un point d'inflexion dont la valeur se situe entre 22 et 28°C. Cette observation correspond à celle de HAERINGER (35) qui pour des réticulats préparés dans des conditions similaires, signale un point d'inflexion se situant entre la température θ du polystyrène linéaire et la température ambiante. Cet auteur suggère que cette brusque variation serait liée à un changement brutal de dimension de la molécule passant d'une structure micellaire à une forme en pelote. On peut cependant s'interroger si ce comportement n'a pas une origine thermodynamique plutôt que statistique. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'examiner l'influence des composantes élastiques et de dilution, sur la valeur du taux de gonflement. Dans un intervalle de température situé entre 10 et 24°C, le taux de gonflement varie faiblement en fonction de la masse moléculaire \bar{M}_n , comme l'indique la figure 9, alors qu'au-delà de 30° l'influence des paramètres de structure est très apparente.

En supposant que le paramètre d'interaction obéisse à la relation de SCHOLTE dans l'intervalle de température considéré, l'expression (9) s'écrit :

$$(12) \quad \chi = 0,2975 + \frac{62}{T} + 0,306 q_i^{-1} + 0,30 q_i^{-2} =$$

$$\frac{BG_{ex} \bar{V}_1}{RT q_o^{-2/3} q_i^{-4/3}} - \frac{G_{ex} \bar{V}_1}{RT q_i^{-2}} + \frac{-\text{Log}(1 - q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}}$$

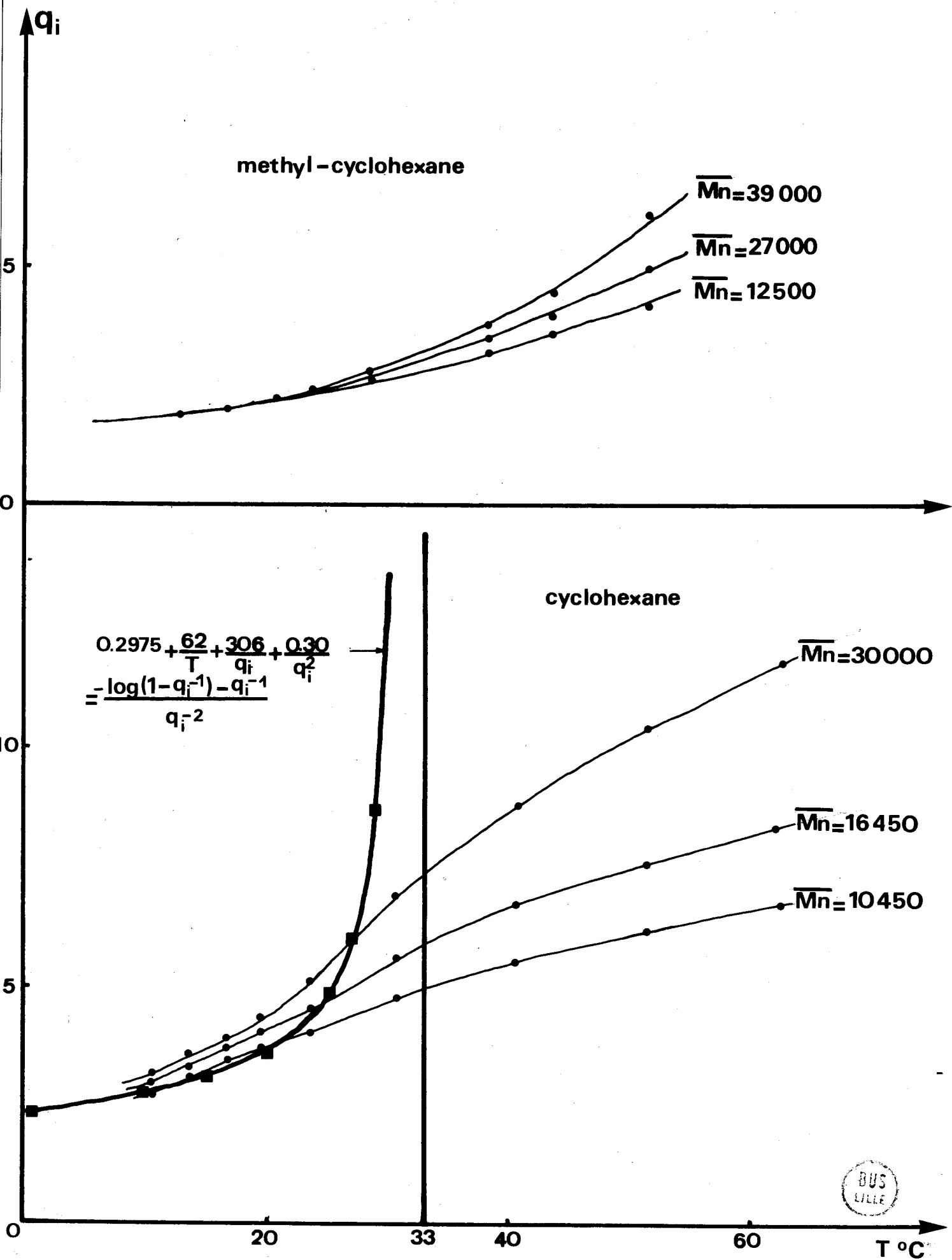


Figure III-7

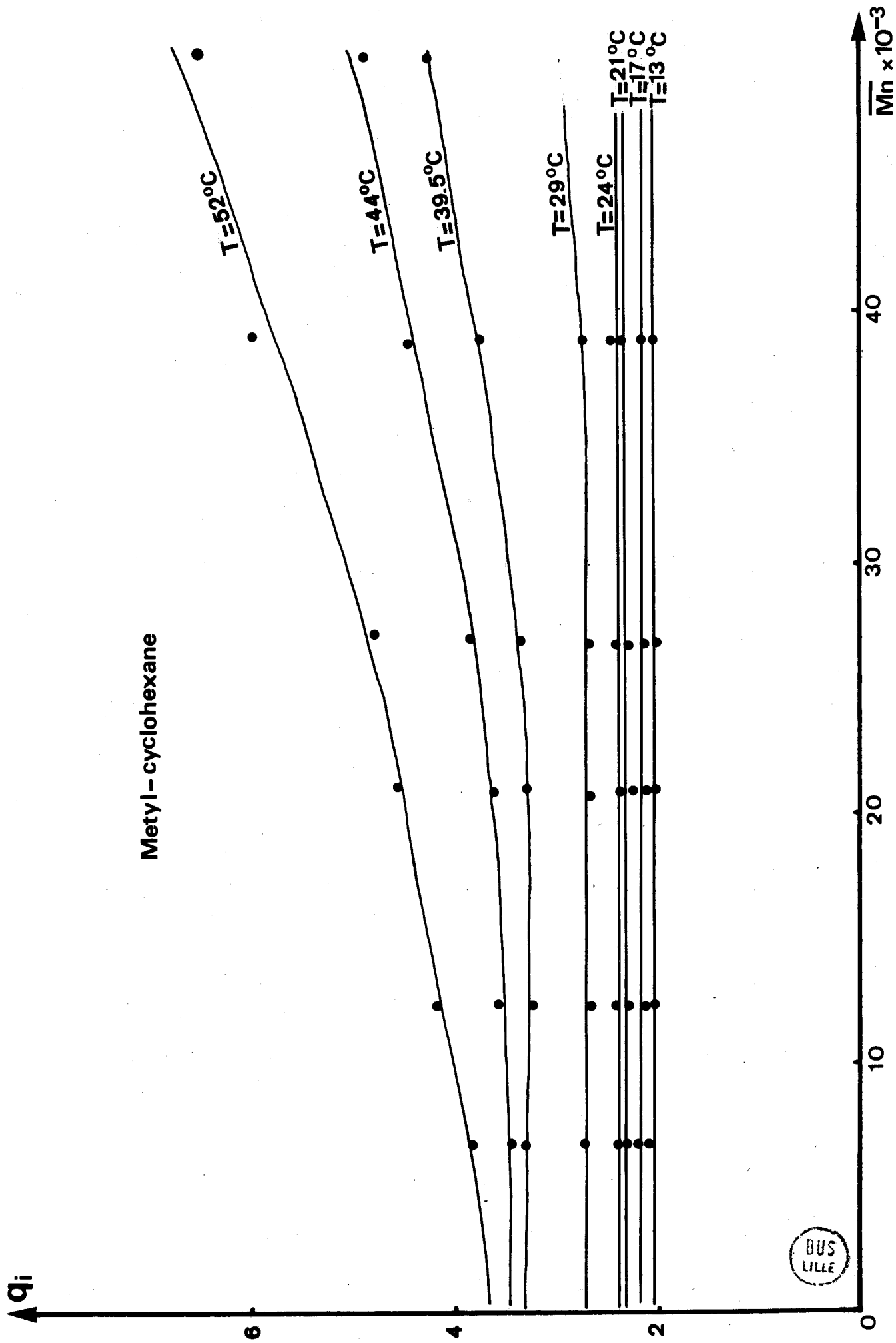


Figure III-8

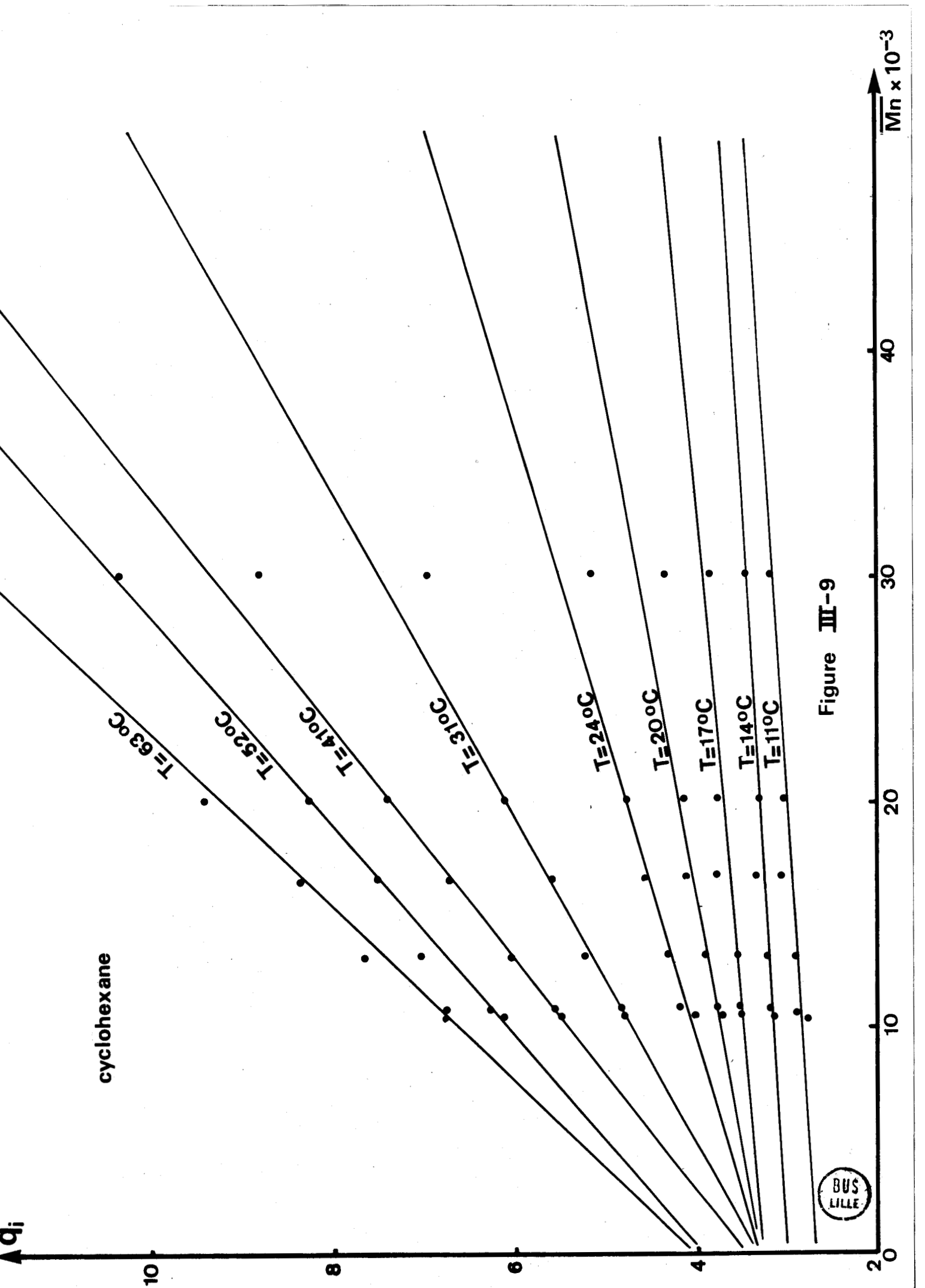


Figure III-9

Sur la figure (10) nous avons porté la valeur du taux de gonflement en fonction de la température, conformément à la relation (12). Pour ce calcul réalisé sur ordinateur, nous avons utilisé les valeurs expérimentales de B , G_{ex} et q_0 correspondant aux réticulats de masse moléculaire donnée. Nous observons un comportement analogue au comportement expérimental indiquant que les transitions observées n'ont pas d'origine moléculaire précise.

De plus, si on suppose que la contribution des termes élastiques est nulle, nous obtenons la relation :

$$(13) \quad 0.2975 + \frac{62}{T} + 0.306 q_i^{-1} + 0.300 q_i^{-2} = \frac{-\text{Log}(1 - q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}}$$

qui donne en fonction de la température la variation du taux de gonflement liée à la seule influence du terme de dilution. Cette courbe portée sur les figures (7) et (10), admet comme asymptote $T = 33^\circ\text{C}$ correspondant à la température θ du polystyrène linéaire de masse moléculaire infinie. Pour une température inférieure à $T = 24^\circ\text{C}$ nous constatons que le terme de dilution est très voisin de la courbe expérimentale, l'influence des paramètres de structure étant alors négligeable.

D'autre part, le point d'intersection entre la courbe de dilution (rel. (13)) et les courbes théoriques (fig. (10)) de réticulats de masse moléculaire donnée (rel (12)), correspond à une contribution nulle des termes élastiques, permettant de définir l'égalité suivante :

$$(14) \quad q_i = \left(\frac{B}{q_0^{-2/3}} \right)^{3/2}$$

Cette équation établit une relation entre le taux de gonflement au point d'intersection des courbes (12) et (13) et la fonctionnalité moyenne du réticulat. Celle-ci est déterminée par deux paramètres expérimentaux q_i et q_0 , en dehors de toute hypothèse simplificatrice autre que celle permettant d'appliquer la relation de SCHOLTE.

Pour un réticulat de masse moléculaire infinie, soit une fonctionnalité $f = 3$ (fig. 3), ce point d'intersection conduit à un taux de gonflement limite :

$$(15) \quad q_1 = \left(\frac{2}{3} q_0^{2/3}\right)^{3/2}$$

étroitement lié à la valeur de "memory terme" q_0 et par conséquent à la dilution au moment de la réticulation. Les relations (14) et (15) indiquent également que la discontinuité observée sur la figure (7) est fortement atténuée lorsque q_0 est proche de l'unité (réticulation en phase condensée), ou lorsque la fonctionnalité f du réticulat est élevée.

Notons enfin que lorsque $B = 1$, qui correspond au cas limite de chaînes linéaires, la relation (14) s'écrit :

$$q_1 = q_0$$

Ce résultat montre qu'à l'état relaxé, la fraction en volume des chaînes polymériques est égale à celle qui est donnée par le "memory terme" q_0 , conformément à sa définition.

Lorsque l'on s'écarte de la valeur asymptotique $T = 33^\circ\text{C}$, la contribution des composantes élastiques, qui devient de plus en plus importante, a pour effet d'imposer par "l'extensibilité maximale" des chaînes du réseau, une porosité limite du réticulat, fonction de la masse moléculaire entre points de réticulation. Cette influence explique l'allure asymptotique de chacune des courbes (fig. (7)) et montre que la discontinuité observée n'a d'autre origine que celle introduite par la variation du paramètre χ , donnée par l'équation de SCHOLTE.

D'autre part, le bon accord existant entre les valeurs expérimentales (fig. 7) et théoriques (fig. 10) des courbes $q_1 = f(T, \bar{M}_n)$ souligne la bonne approximation de l'équation de SCHOLTE dans l'intervalle de température exploré. A l'aide des relations (6) et (9) nous pouvons calculer séparément le paramètre d'interaction cyclohexane - polystyrène, dont les valeurs figurent dans le tableau IX, ainsi que celles des trois composantes de la relation (9) (Les valeurs des modules expérimentaux G_{ex} figurent dans le tableau V chap. IV). A l'examen de ces résultats, nous constatons que les

q_i

cyclohexane

courbes théoriques

● $\overline{M}_n = 30\ 000$

▲ $\overline{M}_n = 20\ 000$

■ $\overline{M}_n = 10\ 450$

terme de dilution →

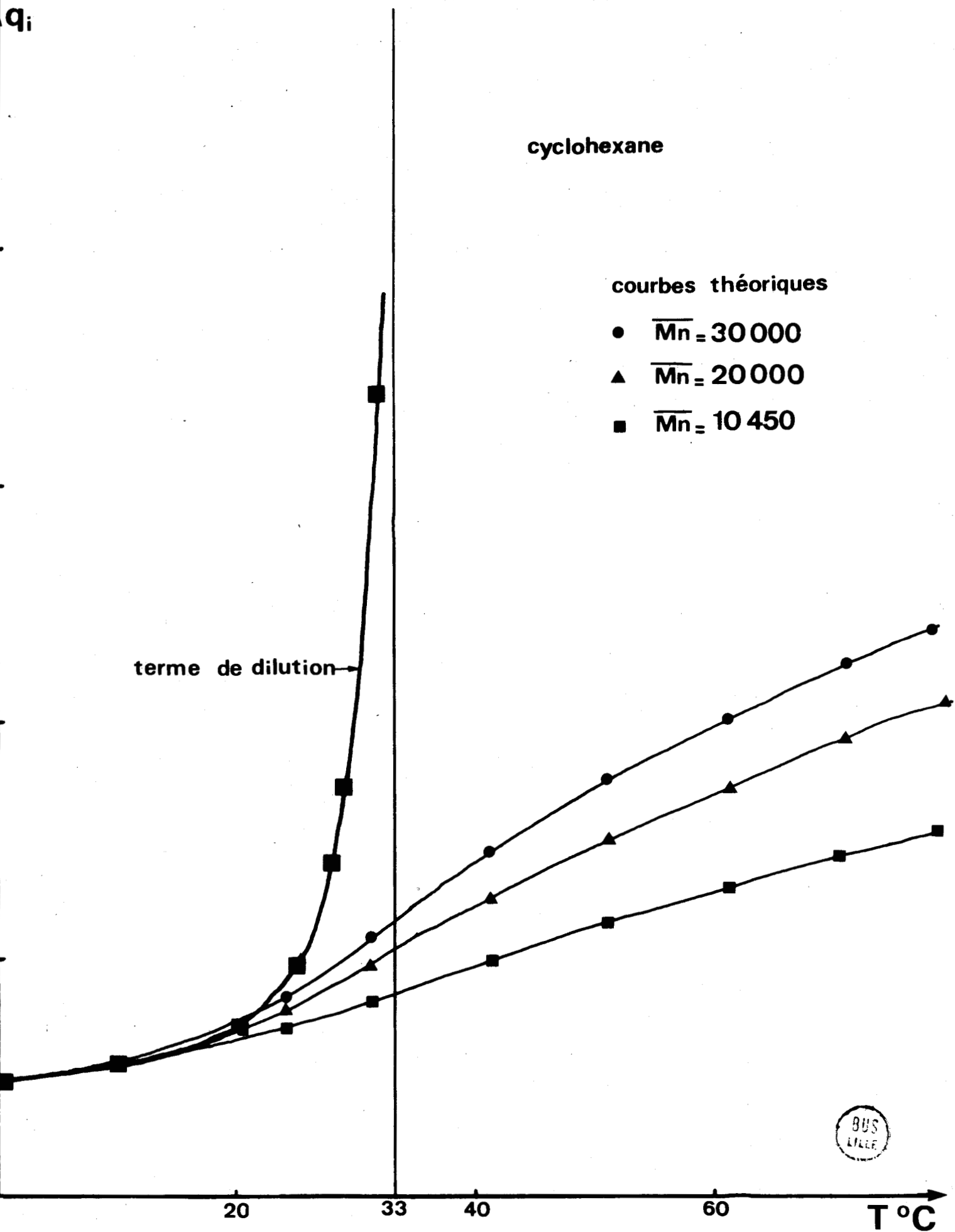


Figure III-10

valeurs de χ , calculées à partir des relations (6) et (9) et la composante de dilution, sont très voisines ainsi que l'exprime la figure (11) qui représente la variation de χ en fonction de T dans le cas du gel 3033 de masse moléculaire 10450. Les courbes relatives aux cinq autres réticulats sont semblables et l'écart maximum entre la composante de dilution et χ expérimental d'une part, χ_{SCHOLTE} et $\chi_{\text{expérimental}}$ d'autre part, n'excède pas 2.5 %, à la température T = 60°C. Entre 10 et 33°C, les trois courbes sont sensiblement confondues ce qui montre que la détermination du paramètre χ , à l'aide de l'équation de SCHOLTE ou de la composante de dilution de la relation (9), constitue une très bonne approximation.

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le méthylcyclohexane, nous avons également calculé le paramètre χ , à l'aide de la relation (9) et des modules expérimentaux figurant dans le tableau VI chap. IV. Ces résultats sont portés dans le tableau X ainsi que les composantes élastiques et de dilution. La figure (12) représente la variation de χ en fonction de la température dans le cas du gel 164 de masse moléculaire 39000, toutes les autres courbes étant semblables. Cette variation de χ est similaire à celle observée dans le cas du cyclohexane. La composante de dilution, très voisine de la valeur calculée à partir de la rel. (9), décrit rigoureusement la variation du paramètre d'interaction en fonction de la température entre 10 et 60°C, quelle que soit la masse moléculaire du réticulat. Ici, la faible porosité du réseau permet de négliger les termes élastiques avec une très bonne approximation.

valeurs de χ , calculées à partir des relations (6) et (9) et la composante de dilution, sont très voisines ainsi que l'exprime la figure (11) qui représente la variation de χ en fonction de T dans le cas du gel 3033 de masse moléculaire 10450. Les courbes relatives aux cinq autres réticulats sont semblables et l'écart maximum entre la composante de dilution et χ expérimental d'une part, χ_{SCHOLTE} et $\chi_{\text{expérimental}}$ d'autre part, n'excède pas 2.5 %, à la température T = 60°C. Entre 10 et 33°C, les trois courbes sont sensiblement confondues ce qui montre que la détermination du paramètre χ , à l'aide de l'équation de SCHOLTE ou de la composante de dilution de la relation (9), constitue une très bonne approximation.

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le méthylcyclohexane, nous avons également calculé le paramètre χ , à l'aide de la relation (9) et des modules expérimentaux figurant dans le tableau VI chap. IV. Ces résultats sont portés dans le tableau X ainsi que les composantes élastiques et de dilution. La figure (12) représente la variation de χ en fonction de la température dans le cas du gel 164 de masse moléculaire 39000, toutes les autres courbes étant semblables. Cette variation de χ est similaire à celle observée dans le cas du cyclohexane. La composante de dilution, très voisine de la valeur calculée à partir de la rel. (9), décrit rigoureusement la variation du paramètre d'interaction en fonction de la température entre 10 et 60°C, quelle que soit la masse moléculaire du réticulat. Ici, la faible porosité du réseau permet de négliger les termes élastiques avec une très bonne approximation.

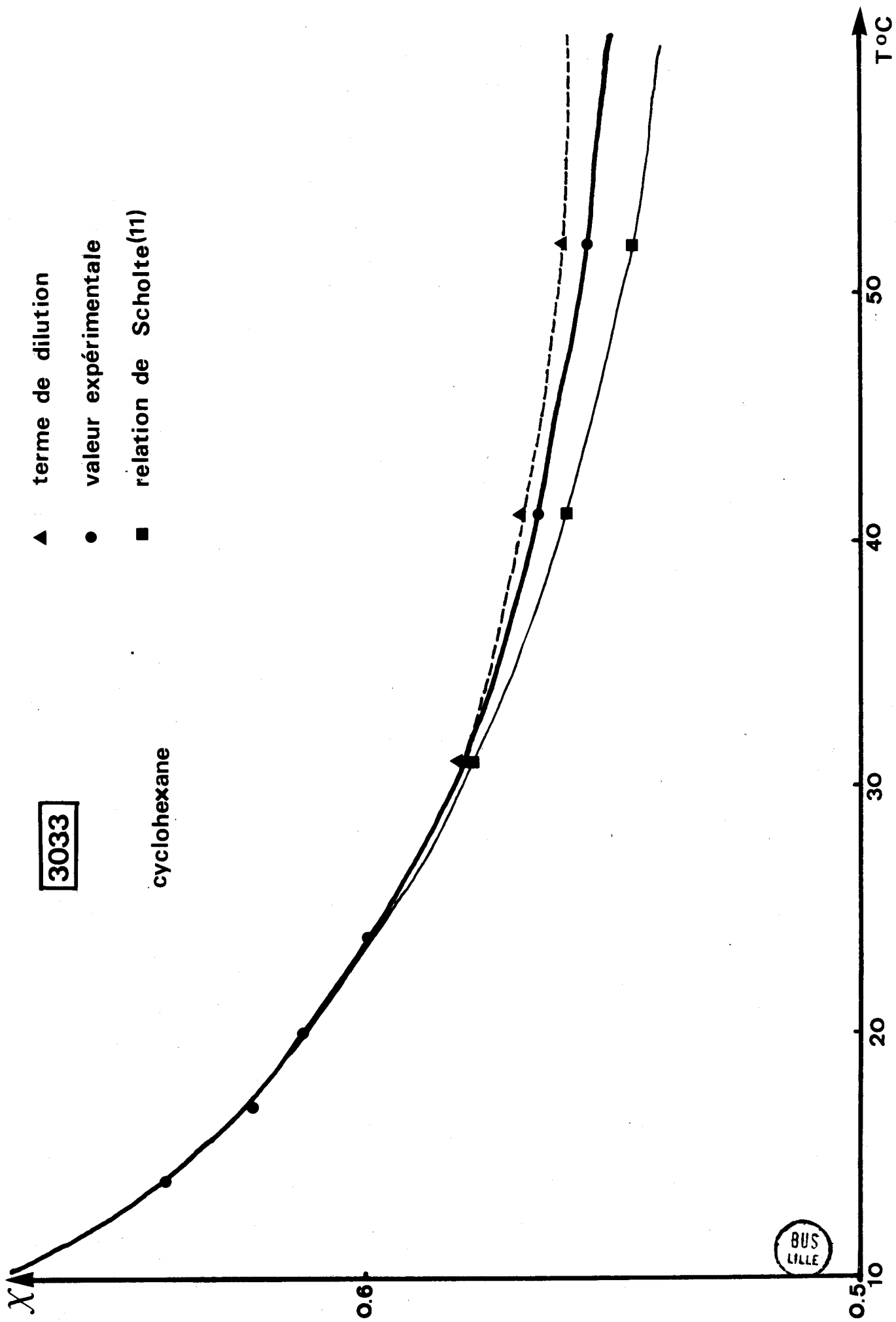


Figure III-11

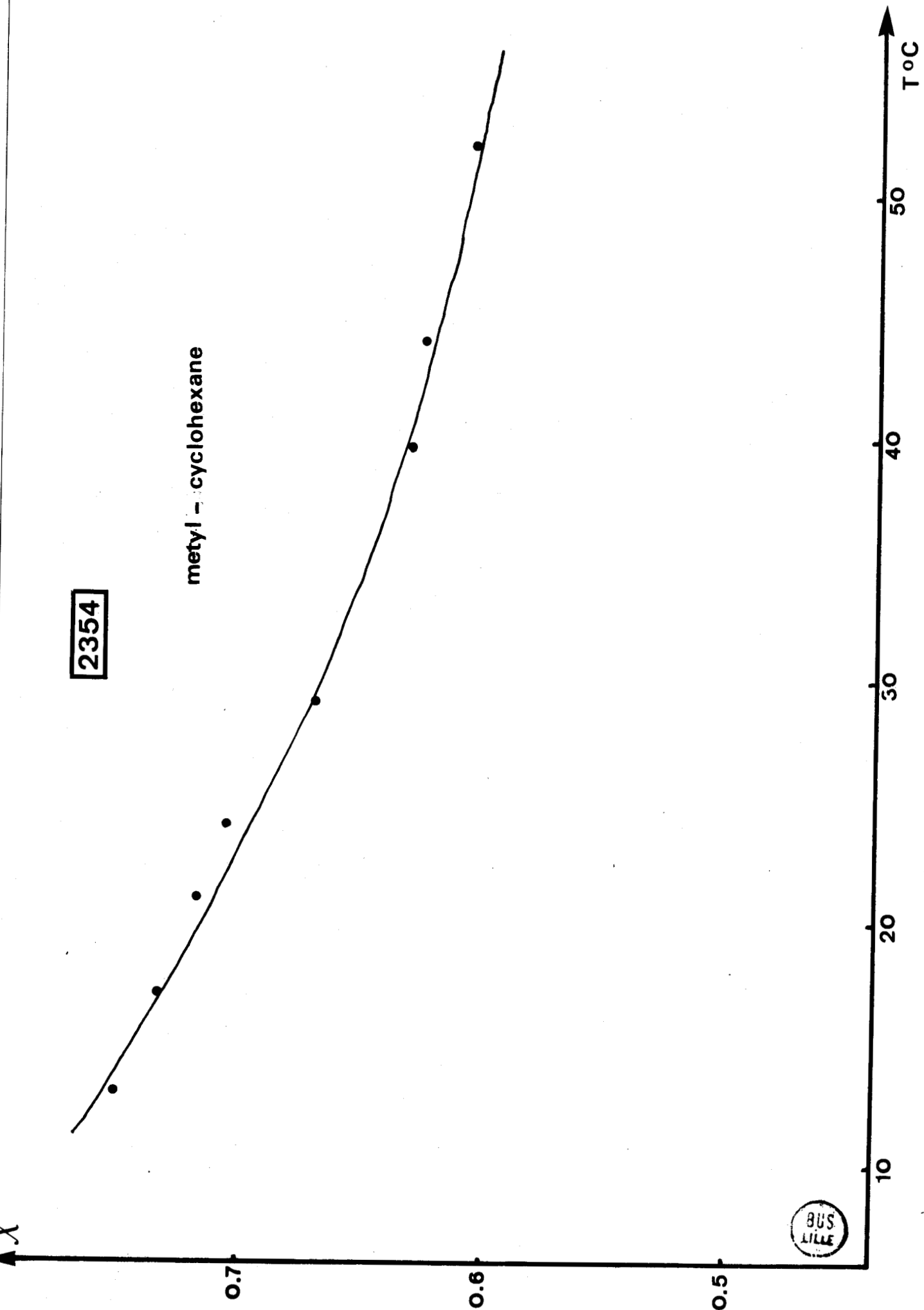


Figure III - 12

VARIATION DU PARAMETRE X POLYSTYRENE RETICULE - CYCLOHEXANE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

TABLEAU IX

N°		3033	343	543	853	743	2743
B		0.2884	0.2975	0.3433	0.3701	0.3823	0.4625
\overline{M}_n		10450	10660	13100	16450	19900	30000
$\overline{V}_1 = 107.41$ $RT = 2.3611 \times 10^{10}$ ergs $q_o^{-2/3} = 0.1264$ $T = 11^\circ C$	$H \times 10^4$	86.4237	94.0753	92.0279	84.3994	68.9546	68.1167
	$-I \times 10^4$	75.0676	81.4700	68.5890	60.3572	47.6751	40.0033
	$J \times 10^4$	6647.85	6554.92	6577.15	6471.96	6478.53	6397.46
	X	0.666	0.657	0.660	0.649	0.690	0.642
	χ_{SCH}	0.664	0.656	0.658	0.649	0.650	0.643
$\overline{V}_1 = 107.60$ $RT = 2.3861 \times 10^{10}$ $T = 14$ $q_o^{-2/3} = 0.1274$		93.9009	100.8371	48.5975	90.0114	74.4776	73.9659
		88.9468	93.7712	79.1249	68.9562	54.6792	45.4941
		6403.34	6368.60	6380.00	6304.01	6330.17	6240.61
		0.641	0.637	0.640	0.632	0.635	0.627
		0.641	0.638	0.639	0.637	0.635	0.628
$\overline{V}_1 = 107.81$ $RT = 2.4110 \times 10^{10}$ $T = 17$ $q_o^{-2/3} = 0.1263$		102.5016	112.3818	107.6773	106.0841	84.5791	81.9982
		103.2814	110.4013	91.6675	87.3820	67.4450	54.9098
		6222.33	6208.97	6208.97	6115.53	6115.53	6082.80
		0.622	0.621	0.622	0.613	0.613	0.611
		0.623	0.622	0.622	0.614	0.614	0.611
$\overline{V}_1 = 108.00$ $RT = 2.436 \times 10^{10}$ $T = 20$ $q_o^{-2/3} = 0.1266$		108.0610	116.7415	116.6198	115.0978	89.3380	89.9658
		113.6816	120.5498	106.0083	100.5284	75.9090	65.6234
		6130.73	6104.40	6072.31	6004.24	5995.22	5928.50
		0.612	0.610	0.608	0.609	0.601	0.595
		0.613	0.611	0.608	0.602	0.601	0.595



TABLEAU IX (suite)

N°	3033	343	543	853	743	2743
B	0.2884	0.2975	0.3433	0.3701	0.3823	0.4625
\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
$\overline{V}_1 = 108.17$ $RT = 2.4692 \times 10^{10}$ $T = 24$ $q_o^{-2/3} = 0.1243$	118.6368	132.5086	130.9082	129.8138	103.8549	103.3827
	129.4888	144.1212	124.9472	119.7146	95.3742	82.7528
	6019.65	5969.10	5947.02	5879.38	5837.32	5760.07
	0.600	0.596	0.595	0.589	0.584	0.578
	0.600	0.596	0.594	0.588	0.584	0.577
$\overline{V}_1 = 108.62$ $RT = 2.5274 \times 10^{10}$ $T = 31$ $q_o^{-2/3} = 0.1222$	145.1746	152.6556	159.9019	158.0116	128.3912	139.0032
	175.2839	178.1925	170.6197	164.9169	136.5614	133.2405
	5826.91	5814.75	5752.13	5685.51	5627.37	5441.64
	0.579	0.578	0.574	0.567	0.562	0.554
	0.578	0.577	0.571	0.565	0.560	0.552
$\overline{V}_1 = 109.24$ $RT = 2.6106 \times 10^{10}$ $T = 41$ $q_o^{-2/3} = 0.1172$	168.9972	184.8429	186.5807	193.3645	149.1008	167.5482
	214.5053	228.8215	210.3236	217.6215	173.5766	180.9718
	5699.99	5692.64	5635.76	5560.80	5501.66	5414.31
	0.565	0.565	0.561	0.553	0.548	0.540
	0.560	0.552	0.554	0.547	0.535	0.534
$\overline{V}_1 = 109.63$ $RT = 2.7020 \times 10^{10}$ $T = 52$ $q_o^{-2/3} = 0.1171$	187.0712	206.6251	212.0058	208.9703	186.3319	182.3645
	255.7963	277.4257	264.6241	253.3357	225.3382	219.1454
	5614.63	5601.31	5534.00	5454.22	5444.73	5347.72
	0.554	0.553	0.548	0.545	0.540	0.531
	0.545	0.544	0.538	0.534	0.529	0.520



VARIATION DU PARAMETRE X POLYSTYRENE RETICULE - METHYL CYCLOHEXANE
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

TABLEAU X

	N°	2354	2754	664	2954	164	364
	\bar{M}_n		7520	12500	21000	27000	39000
B		0.2919	0.3414	0.3937	0.4530	0.6334	0.7361
$\bar{V}_1 = 126.70$ $RT = 2.3600 \times 10^{10}$ $T = 10^5 \text{ J}$ $q_o^{-2/3} = 0.1327$	H				48.1048	36.0857	41.9030
	-I				21.3048	11.7772	12.6691
	X				0.784	0.764	0.722
$\bar{V}_1 = 126.97$ $RT = 2.3800 \times 10^{10}$ $T = 13$ $q_o^{-2/3} = 0.1311$		94.3748	77.5345	60.0308	50.6988	36.5911	41.0864
		67.9749	46.3872	31.0417	22.9342	12.0692	12.4620
		7478.20	7659.35	7681	7637.91	7516.25	7153.26
		0.750	0.769	0.771	0.766	0.754	0.718
$\bar{V}_1 = 127.99$ $RT = 2.4110 \times 10^{10}$ $T = 17$ $q_o^{-2/3} = 0.1311$		101.9932	84.2149	61.8434	52.4120	34.4713	41.3283
		75.4572	51.9832	32.6890	24.5337	12.7756	12.4143
		7304.17	7441.29	7516.25	7405.48	7304.41	7181.82
		0.733	0.747	0.754	0.743	0.732	0.721
$\bar{V}_1 = 127.59$ $RT = 2.444 \times 10^{10}$ $T = 21$ $q_o^{-2/3} = 0.1323$		109.4905	92.9429	65.1054	55.5994	39.8345	44.5030
		83.5719	60.4804	36.0961	27.4246	14.3736	14.5751
		7167.44	7181.82	7272.30	7153.26	7046.19	6820.32
		0.719	0.721	0.730	0.718	0.707	0.685
$\bar{V}_1 = 127.97$ $RT = 2.4692 \times 10^{10}$ $T = 24$ $q_o^{-2/3} = 0.1299$		117.2836	97.0059	66.7447	59.8725	42.6082	44.0424
		90.7502	64.1861	37.4352	29.8520	15.6127	14.6538
		7046.20	7046.19	7153.26	7046.20	6926.60	6716.29
		0.707	0.708	0.718	0.707	0.695	0.674



TABLEAU X (suite)

	N°	2354	2754	664	2954	164	364
	Mn	7520	12500	21000	27000	39000	51000
	B	0.2919	0.3414	0.3937	0.4530	0.6334	0.7361
$\bar{V}_1 = 128.38$ $RT = 2.5101 \times 10^{10}$ $q_o^{-2/3} = 0.1305$ $T = 29$		126.0915	107.28	75.8244	64.4133	47.6895	48.6799
		111.3539	716.5619	46.6919	35.0771	18.9809	17.4924
		6690.0	6752.71	6771.50	6707.42	6631.59	6478.53
		0.670	0.679	0.680	0.673	0.666	0.651
$\bar{V}_1 = 129.15$ $RT = 2.6020 \times 10^{10}$ $q_o^{-2/3} = 0.1288$ $T = 39.5$		155.1875	121.4843	92.8880	78.9076	60.1852	64.1705
		149.3563	99.0852	66.8181	51.4806	29.3858	29.2762
		6319.58	6340.92	6248.91	6195.91	6097.11	5941.65
		0.632	0.636	0.632	0.622	0.612	0.597
$\bar{V}_1 = 129.44$ $RT = 2.6358 \times 10^{10}$ $q_o^{-2/3} = 0.1299$ $T = 44$		174.032	139.6250	98.0492	87.7878	63.9611	72.2047
		168.1789	120.7482	73.7990	60.5309	34.3281	35.3728
		6269.09	6162.40	6154.31	6045.32	5903.27	5804.90
		0.627	0.618	0.618	0.607	0.593	0.584
$\bar{V}_1 = 129.88$ $RT = 2.7020 \times 10^{10}$ $q_o^{-2/3} = 0.1299$ $T = 52$		193.5206	159.2578	121.9114	106.4259	84.5669	94.5621
		205.1969	152.520	107.9165	85.9785	56.1624	56.9526
		6079.28	5974.79	5867.91	5795.28	5623.84	5570.40
		0.606	0.598	0.588	0.581	0.565	0.561



CHAPITRE IV

MESURE DU MODULE D'ELASTICITE.

A - MODULE D'ELASTICITE DE RETICULATS EN EQUILIBRE

DANS DIFFERENTS SOLVANTS DE GONFLEMENT

Depuis fort longtemps une intense activité de recherche aussi bien expérimentale que théorique, a eu pour champ d'investigation l'étude des relations existant entre la contrainte exercée sur un élastomère et l'élongation qui en résulte. Conformément à la théorie statistique de FLORY WALL et HERMANS (chap. I) l'application d'une contrainte unidirectionnelle σ_o induit une déformation Λ_x , en élongation ($\Lambda_x > 1$) ou en compression ($\Lambda_x < 1$), qui obéit à la relation :

$$(1) \quad \sigma_o = \frac{\rho RT q_o^{-2/3} q_i^{-1/3}}{\bar{M}_n} |\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}|$$

soit

$$\sigma_o = G_{th} |\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}|$$

où

σ_o représente la force par unité de surface à l'état déformé

ρ , la densité du polymère sec

q_o , le taux de gonflement du réticulat à l'état relaxé et isotrope

et q_i , le taux de gonflement à l'état non déformé, et isotrope

Cette relation repose sur le principe d'additivité de l'énergie libre de chaque chaîne du réseau et ne tient pas compte des interactions intermoléculaires entre chaînes voisines. Cependant la topologie d'un réseau, souvent fort complexe, favorise les enchevêtrements et noeuds physiques dont la présence enfreint les conditions imposées par la théorie statistique. Pour cette raison il est courant de décrire le comportement élastique des élastomères par une relation semi-empirique à deux paramètres, énoncée par MOONEY et RIVLIN (2 - 4).

$$(2) \quad \sigma_0 = C_1 (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}) + C_2 \Lambda_x^{-1} |\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}|$$

Dans cette expression C_1 et C_2 sont deux constantes dont l'origine moléculaire est encore très confuse et fait l'objet de nombreuses querelles d'école. La difficulté essentielle est liée à la présence des paramètres q_0 et \overline{Mn} , dans l'expression (1), qui ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté la valeur du module théorique et rendent très approximative toute comparaison entre les relations (1) et (2).

Beaucoup d'auteurs (53-55) associent le paramètre C_1 au module théorique G_{th} , alors que d'autres (56) suggèrent que $G_{th} = (C_1 + C_2) \Lambda_x \rightarrow 1$. Mais aucune justification théorique ne permet de trancher entre ces deux interprétations.

Cependant il est possible de déterminer le nombre de chaînes élastiques du réseau à partir de mesures de gonflement à l'équilibre, à condition de connaître la fonctionnalité moyenne du réticulat et d'admettre qu'une telle approche soit suffisamment significative. Dans ce cas, moyennant certaines hypothèses, il est possible de déterminer q_0 à partir des paramètres expérimentaux qui définissent le milieu réactionnel. Ainsi une comparaison entre la description phénoménologique de MOONEY-RIVLIN et la théorie statistique est possible, mais l'unanimité ne se fait pas autour de ce problème.

L'origine moléculaire du paramètre C_2 est encore très obscure, malgré toutes les tentatives d'interprétation faites à ce jour. Dès 1959, FLORY (57) et MULLINS (54) suggèrent que C_1 représente la contribution gaussienne du module l'élasticité et que C_2 est un terme de déviation. Plus récemment, MARK (58,59) a réuni un ensemble de résultats montrant que le terme C_2 doit son origine essentiellement à la topologie du réticulat. Ces observations tendent à démontrer que lorsqu'un échantillon a été réticulé en phase condensée (vulcanisation d'un caoutchouc par exemple) le comportement élastique d'un réticulat à l'état sec, fait apparaître un terme de déviation C_2 très important par rapport à C_1 , qui diminue lorsque le taux de gonflement du réseau augmente, pour devenir négligeable autour d'une valeur $q_1 \sim 3-4$.

Par contre, quand la réticulation a lieu en phase diluée ($q_c \gg 1$), C_2 est considérablement plus faible que dans le cas précédent, à taux de gonflement q_i égal. Dans ce cas, le rapport C_2/C_1 est presque toujours voisin de zéro lorsque $q_i > 3$. Il est à souligner que la présence du paramètre C_2 est souvent très significative d'un comportement non gaussien.

Depuis les travaux de MARK, les nombreuses observations qui ont suivi sont à l'origine de la diversité des interprétations.

D'après PRINS (1, 60) et AMELINO (53), C_2 serait lié à l'existence d'un ordre supramoléculaire dont l'influence augmente avec la fraction en volume de réticulat dans le solvant de gonflement.

Pour SCHWARZ (61), le terme de déviation C_2 est la conséquence d'un ordre à courte distance, à la suite d'un effet d'empactement et d'orientation de segments voisins, qui a pour effet de réduire l'entropie du système davantage que ne le prévoit la théorie gaussienne.

Au contraire MARK (58, 59), PRICE (62) et FLORY (57) suggèrent que la topologie du réseau induit un état de non équilibre par la présence d'enchevêtrements entre chaînes, qui favorisent les noeuds physiques et les interactions intermoléculaires. Ainsi lorsqu'un élastomère est vulcanisé en phase condensée, son comportement est presque toujours non gaussien et le rapport C_2/C_1 est important. Cette interprétation est également confirmée par FERRY (11) et MOCYGEMBA (63):

L'ensemble de ces remarques suggère, malgré la diversité des interprétations, qu'il est préférable de préparer un échantillon en phase diluée, afin de réduire au maximum le taux d'enchevêtrements créés par la réticulation. L'étude d'un réticulat à l'état gonflé offre en outre l'avantage de faire apparaître, lors de chaque mesure, un état d'équilibre plus rapide qu'à l'état sec (59). Dans ces conditions on peut assimiler le paramètre C_1 au module théorique G_{th} qui devient ainsi une grandeur mesurable.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le calcul du module théorique à partir des paramètres de la théorie statistique reste très approximatif car ni la masse \overline{M}_n , ni q_0 ne peuvent être déterminés avec précision. Lorsqu'il s'agit d'une polymérisation radicalaire, la détermination de q_0 se fait à l'aide du taux de conversion de la réaction de polymérisation (64). Cette

grandeur servira à déterminer le nombre de chaînes élastiques du réseau (rel. (1)) que l'on peut comparer soit au degré de pontage chimique, soit au taux de réticulation ou encore à la dose de radiation, qui sont des agents de réticulation usuels. Il est alors possible de définir l'influence des paramètres de dilution (q_c et q_i) et l'efficacité de la réticulation, sur la topologie du réticulat (nombre de chaînes élastiques, d'enchevêtrements et de chaînes pendantes).

Cependant une telle interprétation suppose que q_o soit un paramètre intrinsèque de la réticulation dont la valeur est indépendante de la nature du solvant de gonflement. Mais certains auteurs (59, 65, 66) font remarquer qu'une influence spécifique du solvant, n'agissant plus comme milieu neutre, perturbe la valeur de $\langle r_o^2 \rangle$ donc celle de

$$q_o = \left(\frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_D^2 \rangle} \right)^{3/2} \text{ particulièrement dans le cas de polymères très polaires}$$

(59).

Les réticulats préparés par copolymérisation anionique offrent l'avantage de connaître de façon précise la masse moléculaire \overline{Mn} entre nodules de réticulation ainsi que le paramètre de dilution q_c . Nous nous proposons, dans l'étude qui va suivre, d'éclaircir les points suivants :

D'une part, il était intéressant de vérifier si les gels anioniques préparés à haute dilution manifesteraient un comportement gaussien en solution et à l'état sec. D'autre part, nous avons également cherché à vérifier si le memory terme q_o est un paramètre spécifique des conditions de préparation du réticulat, indépendamment des paramètres de structure et de l'influence du solvant de gonflement.

A cette fin, nous avons préparé, dans des conditions expérimentales identiques et notamment au même degré de dilution (7.5 %), 18 gels de masses \overline{Mn} différentes, gonflés à l'équilibre dans sept solvants d'affinité thermodynamique variable (benzène, toluène, CCl_4 , dioxane, phtalate dibutyle, cyclohexane et methyl cyclohexane). Pour chaque gel nous avons mesuré les modules d'élongation et pour la plupart d'entre eux les modules de compression. Fréquemment nous avons reproduit les mêmes mesures sur divers échantillons de même masse moléculaire afin de nous assurer de la bonne reproductibilité des résultats. Toutes ces valeurs figurent dans le tableau I.

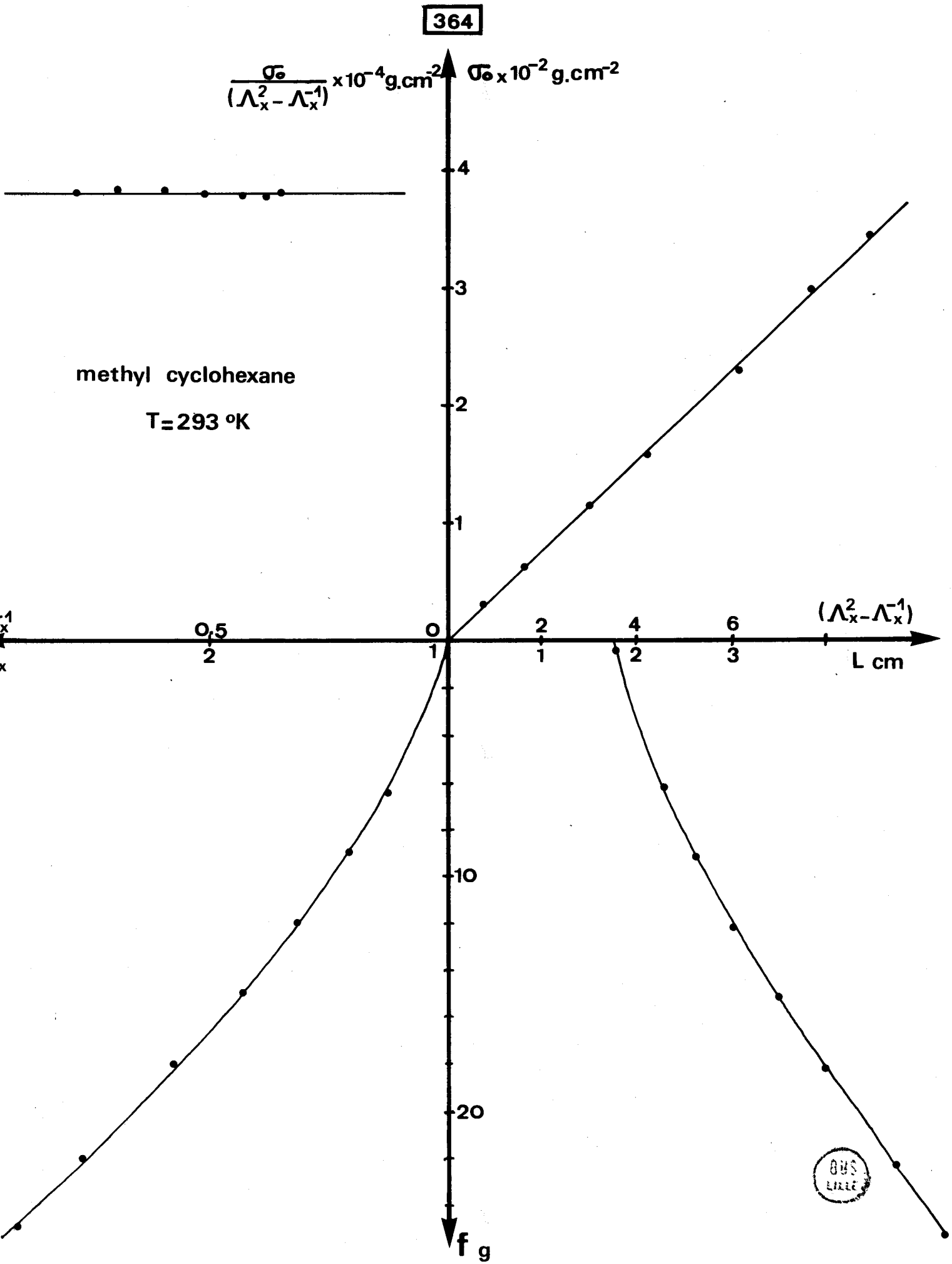


Figure IV-1



MESURES EN ELONGATION

Sur la figure (1) nous avons porté les courbes caractéristiques du gel 364, obtenues dans le methyl cyclohexane à $T = 20^{\circ}\text{C}$, en fonction des variables usuelles : f (force exercée sur l'échantillon, σ_0 (contrainte par unité de surface à l'état déformé), Λ_x (rapport de déformation L/L_i), $(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$, L (distance entre repères). La longueur initiale L_i nécessaire au calcul de Λ_x est obtenue par extrapolation de la courbe f en fonction de L (fig. 1), L étant la distance entre points de repères, de l'échantillon déformé. La précision de cette mesure est accrue si l'on tient compte de la force résiduelle exercée par le poids du réticulat dans le solvant, lorsqu'aucune charge ne s'exerce sur l'échantillon.

Conformément à la relation (1) nous avons porté sur la figure (1) la contrainte σ_0 en fonction de $(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$. Pour tous les échantillons et quel que soit le solvant utilisé, nous observons la même linéarité, avec une ordonnée à l'origine nulle. La pente de ces droites représente le module expérimental G_{ex} , dont les valeurs figurent dans le tableau I. Aucun comportement non gaussien n'a pu être décelé, même pour les échantillons 864 et 2354 de faible masse moléculaire.

Pour des réticulats de masse moléculaire élevée, en équilibre dans le cyclohexane et dans le methylcyclohexane, les rapports de déformation Λ_x peuvent devenir très importants ($\Lambda_x > 2$). Dans ce cas il a été nécessaire d'utiliser des échantillons en forme d'haltère, afin de préserver la linéarité du champ de force entre repères, lors des grandes déformations.

Ainsi nous pouvons signaler que le comportement gaussien de l'élasticité caoutchoutique se manifeste à des taux d'élongation supérieurs à $\Lambda_x = 2$. Ce caractère d'idéalité est sans doute lié à la haute dilution q_c existant au moment de la réticulation, qui permet d'obtenir une structure peu enchevêtrée des chaînes du réseau (58, 59).

Sur la figure (1) nous avons porté le rapport $\frac{\sigma_0}{\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}}$ en fonction de Λ_x^{-1} selon la représentation semi empirique de MOONEY-RIVLIN.



MODULES DANS DIFFERENTS SOLVANTS DE GONFLEMENT

T = 293°K

TABLEAU I

	N°	864	2354	3033	343	17102	2754	543	853	743	664	2954	13112	2743	164	15112	3043	364	553
	\overline{M}_n	6500	7520	10450	10660	11800	12500	13100	16450	19900	21000	27000	29300	30000	39000	40500	45600	51000	75000
	q_i	10.62	10.90	13.74	13.31	14.49	15.97	16.22	16.47	21.12	22.40	27.89	23.52	26.64	42.95	29.17	53.59	47.56	64.14
B E N Z E N E	G_{ex} élong.			122500	125000	111700		89300	74300	50100			33300	30900		17200			
	G_{ex} comp.	185000	177000	121000			106200	87200	69900	49670	50500	31900		30250	16100		6000	6500	
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	441000	422000	291700	296000	272300	260000	223500	182000	138000	145000	116000	95400	91300	41200	53000	22600	30000	
C Y C L O H E X A N E	q_i	3.69	3.73	3.71	3.78	3.76	4.04	3.87	4.08	4.11	4.20	4.42	4.30	4.35	4.58	4.40	4.51	4.72	4.84
	G_{ex} élong	290000	264000	194500	193000	171700	160100	154600	133500	107700	95000	72000	76300	77700	34000	45300	24500	27150	8700
	G_{ex} comp.							153000	130900	105000				76800			24000		
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	450000	409500	301000	300600	267000	255000	241000	210000	170000	151660	111000	124000	126000	56500	74000	40000	45760	14700

TABLEAU I (suite)

	N°	2354	864	2754	664	2954	164	364
	Mn	7500	6500	12500	21000	27000	39000	51000
METHYL CYCLOHEXANE	q_i	2.37	2.37	9.26	2.27	2.31	2.40	2.60
	$G_{ex}^{élong.}$	327000		210000	130000	96000	46700	41300
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	437000		275000	171000	127000	62500	56900
DIOXANE	q_i	9.00	9.00	13.84	19.70	23.54	36.34	49.20
	$G_{ex}^{élong.}$	207300	238000	122000	50230	35000	9200	
	$G_{ex}^{comp.}$	201000	237000	112000	51700	29450	13760	
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	425000	495000	288000	136000	91000	38000	
CCl ₄	q_i	9.455	9.43	13.53	19.66	22.69	36.51	42.29
	$G_{ex}^{élong.}$	200000		110000	46300	30900		
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	423000		262300	124970	87500		
DIBUTYLE PHTALATE	q_i	5.56	5.89	8.25	11.53	13.56	19.74	
	$G_{ex}^{élong.}$		268000	129000	66000	44100	19200	13380
	$G_{ex}^{comp.}$			132000	66000	46000	19200	14000
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$		484000	263000	149100	108000	51900	40000
TOLUENE	q_i	9.69		14.47	19.98	24.37	38.56	45.98
	$G_{ex}^{élong.}$	196000		96500	50000	29920		9432
	$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$	417000		241000	135700	86900		33800



G en dynes cm⁻²

Ici le comportement gaussien se manifeste par l'absence du terme C_2 qui est toujours voisin de zéro aux erreurs expérimentales près. Il apparaît ainsi que le terme C_1 représente bien le module théorique comme l'a suggéré FLORY (57), et que C_2 est un terme de non idéalité.

Les taux d'élongation à la rupture Λ_x^M dépendent de la masse moléculaire et de la fraction en volume du réticulat. Ainsi les réticulats en équilibre dans des solvants ayant une bonne affinité thermodynamique sont fragiles, leur maniement et particulièrement leur serrage entre les pinces peuvent être la source de points de rupture. Leur taux d'élongation maximum Λ_x^M assez faible ($1.2 < \Lambda_x < 1.4$) rend la détermination de C_2 imprécise, l'erreur pouvant être supérieure à 20 % dans les cas les plus défavorables. Au-delà d'une masse moléculaire de 50000, la fragilité des échantillons les rend inutilisables.

Les réticulats en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane sont notablement plus souples et permettent d'atteindre des taux d'élongation Λ_x^M très importants. Nous avons porté dans le tableau II, les valeurs de Λ_x^M ainsi que la contrainte au moment de la rupture σ_m , dans le cas de réticulats en équilibre dans le cyclohexane. Ces résultats représentent les valeurs moyennes des mesures effectuées sur plusieurs échantillons de même masse moléculaire.

N°	3053	343	17102	543	853	743	13112	2743	15112	3043	553
\bar{M}_n	10450	10660	11800	13100	16450	19900	29300	30000	40500	45600	75000
$(\bar{M}_n)^{1/2}$	102	103	108	114	128	141	171	173	201	213	274
Λ_x^M	1.21	1.30	1.21	1.21	1.45	1.42	1.53	1.64	1.90	2.15	> 2.5
σ_m g/cm ²	130	180	120	110	210	142	132	162	143	110	> 50

TABLEAU II

Sur la figure (2) nous avons porté les valeurs de Λ_x^M en fonction de $(\bar{M}_n)^{1/2}$. La théorie gaussienne impose que l'écart quadratique moyen d'une chaîne soit proportionnel au nombre de segments statistiques qui la compose, donc à la masse moléculaire entre points de réticulation. La linéarité observée sur la figure (2) suggère que "l'extensibilité" maximum des chaînes du réseau obéit à la même loi de variation : $\Lambda_x^{2M} = K \bar{M}_n$. Cette propriété singulière est sans doute le résultat conjugué de la faible dispersité en masse et du faible taux d'enchevêtrement, qui permet à toutes les chaînes du réseau d'être étirées de la même façon. Nous avons signalé ce résultat purement expérimental dans le simple but de le comparer à des résultats qui pourraient être obtenus sur des gels radicalaires. Cependant il est évident que le mécanisme de la rupture est beaucoup plus complexe et qu'il n'était pas dans nos intentions de tirer de ces résultats des conclusions moléculaires.

MESURE EN COMPRESSION

En compression, la théorie statistique exprimée par la relation (1) s'écrit :

$$f = \frac{A v_{el}^* RT v_p q_o^{-2/3} q_i^{2/3}}{Li} \left| \frac{L}{Li} - \left(\frac{Li}{L}\right)^2 \right|$$

soit :

$$fL^2 = A v_{el}^* RT v_p q_o^{-2/3} q_i^{2/3} \left| \frac{L^3}{Li^2} - Li \right| \quad (3)$$

où L et Li représentent la distance entre surfaces de contact de l'échantillon déformé et non déformé respectivement.

v_p désigne le volume spécifique du réticulat sec

f est la force exercée sur l'échantillon.

La figure (3) représente la variation de fL^2 en fonction de L^3 , pour l'échantillon 853 en équilibre dans le benzène (rel (3)). L'abscisse à l'origine représente la distance initiale Li qui est toujours sensiblement inférieure à celle mesurée sur l'échantillon. Cette anomalie, induisant la

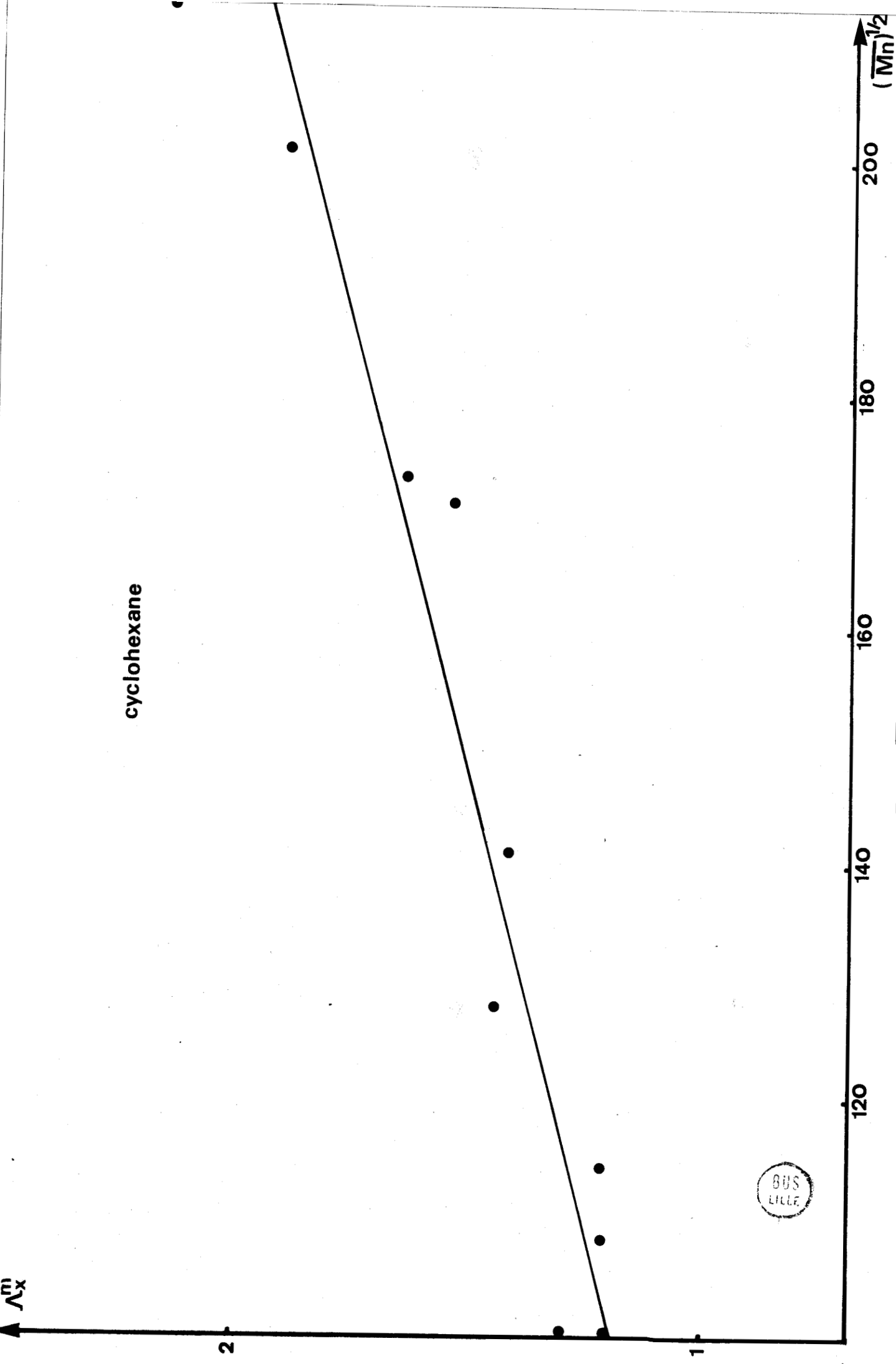


Figure IV-2

BUS
LILLE

853

compression dans le benzene

T = 292°K

Li = 1.20 cm

So = 2.545 cm²

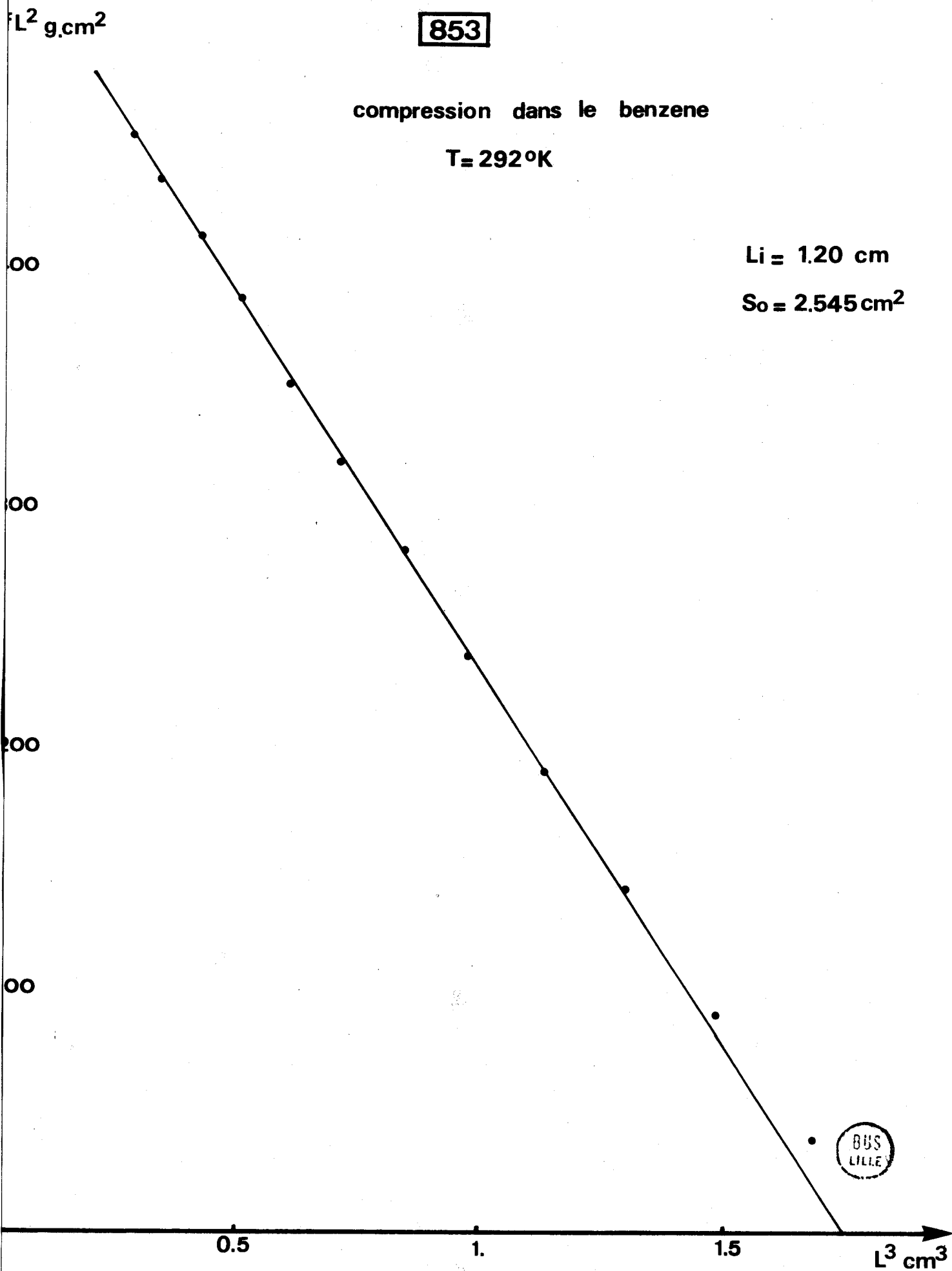


Figure IV-3

partie non linéaire de la courbe est imputable à un léger défaut de parallélisme des surfaces de contact.

La pente de cette droite : $a = \frac{A v_{el} RT v_p q_o^{-2/3} q_i^{2/3}}{Li}$ est reliée au module par la relation :

$$(4) \quad a = \frac{G_{ex} S_o}{Li}$$

où S_o représente la section initiale de l'échantillon.

Tous les réticulats font apparaître la même linéarité, la partie non linéaire étant plus ou moins prononcée suivant la rigidité de l'échantillon. Lorsque la déformation du cylindre est trop importante, la distorsion qui en résulte rend la mesure peu significative et les points représentatifs s'écartent à nouveau de la droite. Malgré une légère adhérence du gel sur les plans de contact, les mesures sont parfaitement réversibles et aucun phénomène d'hysteresis n'a pu être décelé. L'ensemble des résultats obtenus en compression figurent dans le tableau I. Les valeurs de G_{ex} calculées à partir de la relation (4) sont très proches de celles obtenues en élongation, le paramètre C_2 de MOONEY-RIVLIN étant voisin de zéro.

Sur la figure (4) nous avons porté les valeurs de $\frac{G_{ex}}{q_i^{-1/3}}$ en fonction de \overline{Mn}^{-1} , pour l'ensemble des réticulats en équilibre dans le cyclohexane, à la température de 20°C. Pour les autres solvants nous observons la même linéarité avec une ordonnée à l'origine nulle.

La relation (1) peut s'écrire :

$$(5) \quad \frac{G_{ex}}{q_i^{-1/3}} = A q_o^{-2/3} RT \left(\frac{\rho}{\overline{Mn}} - v_i^* \right)$$

où v_i^* représente le nombre de chaînes inélastiques (chaînes pendantes et enchevêtrements) par unité de volume du réticulat sec. Ainsi la pente de la droite de la figure (4) correspond à $A q_o^{-2/3} RT \rho$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $v_i^* A q_o^{-2/3} RT$. Il en résulte que $v_i^* = 0$. Le nombre de chaînes élastiques actives du réseau correspond bien à celui imposé par la concentration en catalyseur, lors de la polymérisation :

$$v_{el}^* = \frac{\rho}{\overline{Mn}}$$

D'autre part, lorsque la masse moléculaire n'est pas trop élevée (chap. II), le taux de chaînes extractibles est faible, si bien qu'il existe vraisemblablement une compensation entre le taux d'enchevêtrements ou noeuds physiques et le taux de chaînes pendantes du réticulat, les deux effets étant sans doute de faible amplitude. Au-delà d'une masse moléculaire $\bar{M}_n = 40000$, le taux de chaînes pendantes croît rapidement avec la masse moléculaire, par suite de la désactivation accidentelle des sites actifs lors de la polymérisation et de la réticulation. Dans ce cas, il n'y a plus de compensation entre les deux effets antagonistes, et le comportement de ces réticulats ne correspond plus à un réseau modèle.

D'autres auteurs (67-69) ont souligné la même dépendance linéaire du nombre de chaînes actives en fonction des paramètres de réticulation (concentration en agent réticulant ou dose d'irradiation). Les résultats les plus significatifs ont été obtenus par HASA et JANAČEK (56, 70) à partir du polyéthylène glycol et du polydiéthylène glycol méthacrylate, préparés en phase diluée, à différentes concentrations q_c^{-1} , puis gonflés en milieu aqueux à des taux q_1 variables. Ces auteurs font remarquer que le nombre de chaînes élastiques déterminé à partir du paramètre C_1 de MOONEY-RIVLIN varie linéairement en fonction de la densité chimique de réticulation. L'ordonnée à l'origine b , non nulle, est associée dans cette représentation, au nombre d'enchevêtrements ϵ du réseau, qui sont à l'origine d'un accroissement du nombre de chaînes élastiques sous forme de noeuds physiques. HASA et JANAČEK, ont mis en évidence une relation linéaire entre ϵ et q_c^{-1} , ϵ s'annulant à une concentration q_c^{-1} de l'ordre de 0.1, la pente de cette droite étant fonction de la nature du polymère. Cette observation corrobore nos résultats et souligne le faible taux d'enchevêtrements de nos réticulats à une valeur $q_c^{-1} = 0.075$.

Conformément à la relation (1), la pente de la droite de la figure (4), permet de déterminer le memory-terme

$$q_o^{-2/3} = \frac{\langle r_D^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = \left(\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} \right) q_c^{-2/3}$$

qui par la présence du paramètre q_c est une grandeur intrinsèque de la réticulation. C'est surtout le rapport $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$, introduit initialement par

TOBOLSKY (chap. I), qui a fait l'objet des nombreuses controverses de ces dernières années (1). Tout le problème consiste à déterminer l'influence de la réticulation sur l'écart quadratique moyen de la chaîne relaxée $\langle r_{OS}^2 \rangle$. Il est bien évident qu'une caractérisation précise du rapport $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$ est fortement compromise par l'extrême variété des conditions de réticulation, qui donnent naissance à des topologies très complexes. Beaucoup d'auteurs, par mesure de simplification adoptent la valeur :

$$\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = 1.$$

La polymérisation anionique apporte ici une aide précieuse, puisque le paramètre q_c est parfaitement connu et que q_o est une quantité mesurable. PRINS et ses collaborateurs (25) ont ainsi effectué des mesures de compression unilatérale, sur des gels anioniques qui, préparés dans les mêmes conditions expérimentales, ont conduit à un rapport :

$$\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = 0.5$$

Ce résultat souligne la nette influence de la réticulation sur l'écart quadratique moyen de la chaîne relaxée. Une valeur analogue a été proposée par BUECHE (69) dans le cas du PDMS préparé par voie radicalaire.

Dans le tableau III nous faisons figurer les valeurs de $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$ pour différents solvants de gonflement.

solvant	methyl cyclohexane	cyclohexane	dibutyle phtalate	CCl ₄	dioxane	benzène	toluène
$\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$	0.729	0.695	0.691	0.698	0.698	0.672	0.672

TABLEAU III

Ces valeurs sont sensiblement supérieures à celles obtenues par PRINS (25). Elles reflètent malgré tout une influence non négligeable de la réticulation, indépendante du solvant de gonflement. Il est fort possible que cette valeur, étroitement liée à la dilution au moment de la réticulation (q_c^{-1}) ne représente pas une grandeur intrinsèque du polymère, mais rend davantage compte de la topologie du milieu lors de la prise en masse du réticulat. Cette hypothèse nécessitant des investigations ultérieures, serait assez conforme aux prévisions de JAMES et GUTH (chap. I).

D'autre part, les résultats figurant dans le tableau III, font

apparaître que le rapport $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$

et aussi q_0 sont indépendants du solvant de gonflement, conformément à leur définition. Ainsi le "memory-terme" est bien un paramètre spécifique de la réticulation, le solvant de gonflement se comportant comme un milieu neutre contrairement au cas de mesures optiques (chap. V).

La valeur de $\langle r_0^2 \rangle$ peut être déterminée en solvant θ (D.D.L., viscosimétrie) si on admet que $\langle r_0^2 \rangle \equiv \langle r_\theta^2 \rangle$ (1). Les résultats obtenus par certains auteurs (59, 65, 66) montrent que $\langle r_\theta^2 \rangle$ dépend de la nature du solvant.

Cependant MARK (59) souligne que cette influence ne se manifeste que lorsque le polymère est très polaire comme c'est le cas du PDMS par exemple, alors que pour le polyéthylène, les caoutchoucs, aucune influence du solvant n'a pu être décelée.

Dans le cas du méthylcyclohexane on peut signaler une légère perturbation qui n'est peut-être pas fortuite. En effet, la faible affinité thermodynamique de ce solvant pour le polystyrène conduit à des réticulats de faible porosité ($q_1 \sim 2.4$) favorisant les interactions entre chaînes voisines. Mais malgré cette influence parasite le comportement de ces réticulats reste gaussien et aucun terme de déviation C_2 n'a pu être décelé.

B - MODULE D'ELASTICITE DE RETICULATS SECS

La théorie statistique (rel (1)) impose que le module normé $\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$ soit indépendant de v_3 , ce qui revient à négliger les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines. Cependant, de nombreuses observations montrent que de telles interactions, qui perturbent autant les mesures optiques (chap. V) que mécaniques (présence d'un terme C_2), se manifestent essentiellement lorsque v_3 ou $q_i^{-1} > 0.3$ (62, 58, 71). Il était donc intéressant, de contrôler si l'idéalité rencontrée en phase diluée se manifestait également en phase condensée, et dans le cas contraire d'évaluer l'intensité de ces interactions, sachant que le taux d'enchevêtrement initial est faible.

Nous avons groupé dans le tableau IV, la valeur du module expérimental G_{ex} obtenu à partir de deux séries de gels, la température étant comprise entre 120 et 160°C.

N°	343	543	853	743		543	853	743	2743	
\overline{M}_n	10660	13100	16450	19900		13100	16450	19900	30000	
S_o	0.2887	0.2639	0.2464	0.2586		0.2866	0.2195	0.2133	0.2851	cm ²
T_g	103	102	102	101		102	102	101	99	°C
T = 120°C	613000	480000	378000	300000	T = 120°C	486000	425000	324000	197000	Modules expérimentaux G_{ex} en dynes cm ⁻²
140°C	615000	472500	386000	288000	135°C	476000	408000	300000	154000	
160°C	470000	342500	254000	163000	150°C	466000	378000	299000	118000	

TABLEAU IV

Les mesures de thermoélasticité ont été effectuées comme suit :

Tous les échantillons d'une même série ont été simultanément conditionnés à la température de l'expérience pendant 48 heures, afin de réduire l'histoire thermique liée à leur séchage. et, de mesurer la longueur initiale entre repères. Ensuite nous avons fixé sur chaque échantillon la charge maximale pendant 72 heures au bout desquelles l'équilibre de relaxation est atteint. Le temps nécessaire à cet équilibre dépend de la masse moléculaire du réticulat ainsi que de la température de mesure. Comme ces mesures ont été effectuées à charge constante nous n'avons pu déterminer de courbe de relaxation en fonction de ces deux variables. A la suite de l'équilibre de relaxation, on libère progressivement la charge appliquée à chaque échantillon, les mesures se faisant à chaque palier de relaxation au bout de 48 heures.

Lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée sur l'échantillon nous mesurons à nouveau la longueur initiale entre repères afin de nous assurer de la parfaite réversibilité de la déformation. Aux températures de 120° et 135°C cette recouvrance des conditions initiales est très satisfaisante pour l'ensemble des échantillons, alors qu'aux températures de 150 et 160°, l'écart entre ces deux mesures augmente fortement avec la température et la masse moléculaire. Il semble que cette anomalie soit liée à un phénomène de dégradation thermique du réticulat dont le mécanisme est encore assez obscur, d'autant plus que la stabilité thermique du polystyrène est très bonne.

Dans les conditions expérimentales présentes, nous n'avons pu effectuer des mesures de thermoélasticité sur une plage de température suffisante, pour préciser de façon significative la contribution énergétique f_e/f en phase condensée. Nous ne retenons ici que les mesures effectuées à 120 et 135° dont le comportement élastique est parfaitement réversible.

La section initiale de l'échantillon relaxé, à la température de l'expérience, a été déterminée par mesure de la section à la température ambiante, corrigée de la dilatation thermique à l'aide des coefficients d'expansion volumique suivants :

$$\text{pour } T < T_g \quad \alpha_G = 2.1 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$$

$$T > T_g \quad \alpha_L = \left(5.5 + \frac{643}{M_n} \right) \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$$

La densité ρ , à la température de l'expérience a également été déterminée à l'aide de ces deux relations.

La figure (5) représente la variation du module expérimental G_{ex} en fonction de \overline{M}_n^{-1} , pour les deux séries d'échantillons dont les mesures ont été effectuées à la température de 120°C, ainsi que celles effectuées à 160°C pour la première série. Nous avons porté sur la même figure à titre de comparaison, les résultats obtenus pour des échantillons en équilibre dans le cyclohexane à la température de 293°K, et la même courbe extrapolée à la température de 393°K en supposant constante la valeur du "memory terme" q_0 .

A $T = 393^\circ\text{K}$ les résultats correspondant aux deux séries de gels sont parfaitement reproductibles, les points expérimentaux étant alignés autour de la droite dont la pente conduit à la valeur $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = 1.05$.

Le paramètre C_2 de MOONEY-RIVLIN est voisin de zéro, conformément aux observations de MARK (58, 71), ce qui montre que l'équilibre de relaxation a été atteint à chaque mesure. Enfin, l'ordonnée à l'origine, nulle, indique que le taux d'enchevêtrements reste inchangé lorsque $q_1 \rightarrow 1$.

La valeur anormalement élevée de $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{r_{OS}^2}$, obtenue en phase con-

densée peut avoir deux causes principales. L'une est liée à la variation de l'énergie intramoléculaire dont l'effet se porte essentiellement sur le terme conformationnel $\langle r_{OS}^2 \rangle$ qui dépend étroitement de la température (chap. I). Cette énergie d'activation thermique se caractérise à l'aide de la contribution énergétique de la force appliquée sur un échantillon

$$\frac{f_e}{f} = \frac{\partial \text{Log} \langle r_{OS}^2 \rangle}{\partial \text{Log} T}$$

Les valeurs expérimentales du rapport $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$ déterminées en phase diluée

(dans le cyclohexane $\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OD}^2 \rangle} = 0.70$) et à l'état sec ($\frac{\langle r_C^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = 1.05$) conduisent

à $\frac{f_e}{f} = -1.5$ dont la valeur ne correspond à aucun résultat publié à ce jour. Il semble ainsi peu probable qu'une telle cause puisse être retenue.

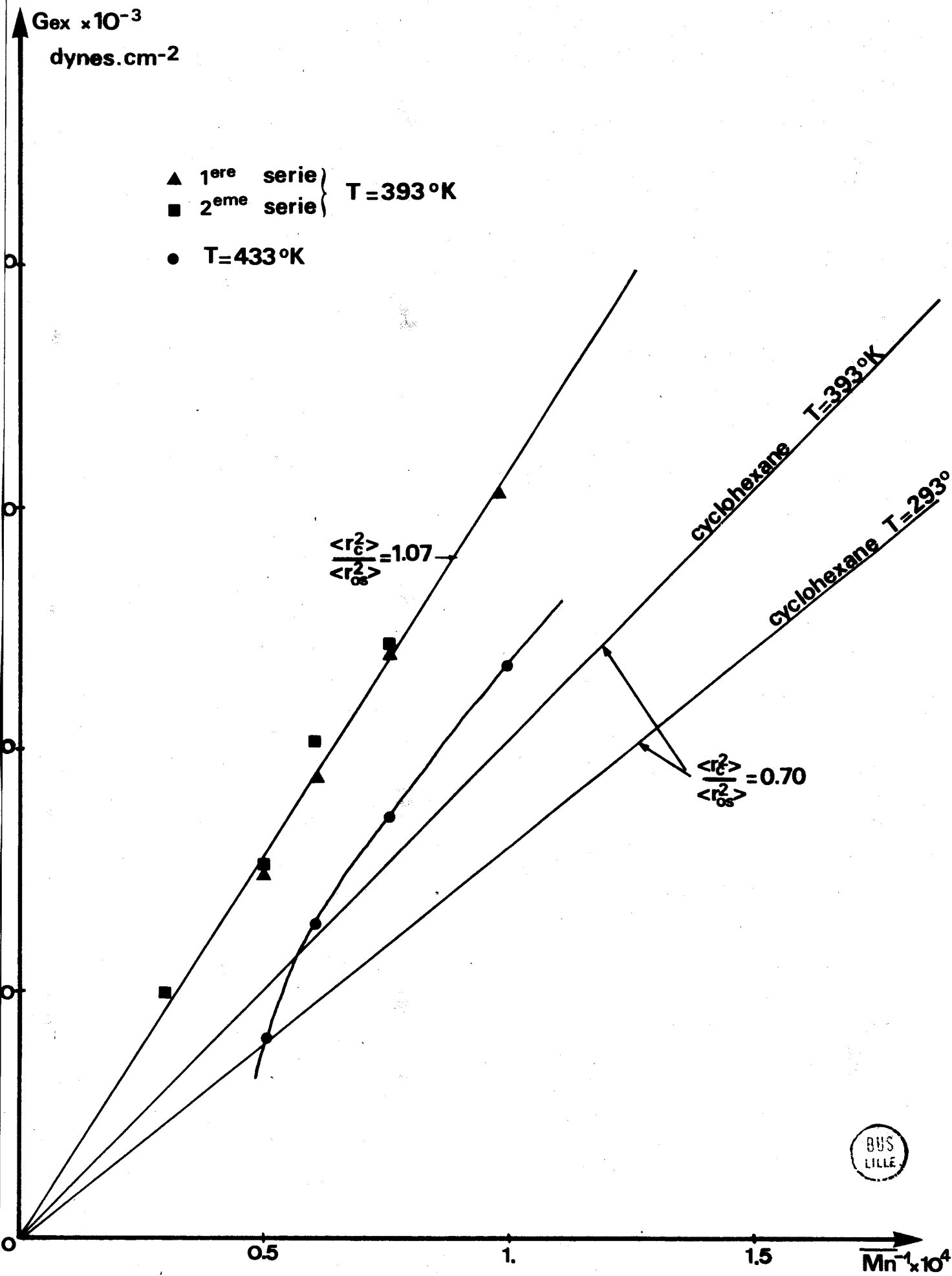


Figure IV-5

L'autre influence est liée à l'apparition d'interactions intermoléculaires entre chaînes voisines dues à l'empactement de segments adjacents, dont l'orientation simultanée, lors de la déformation du réticulat, diminue considérablement l'entropie du système. Cette interprétation, suggérée par un certain nombre d'auteurs (58, 71, 61, 72) est cependant liée à la présence d'un terme C_2 non négligeable, qui n'a pas été mis en évidence dans le cas de nos réticulats. En effet, pour ces auteurs le paramètre de structure C_1 est indépendant de la fraction en volume v_3 du réticulat, et il semble possible de supposer que la haute dilution au moment de la réticulation soit à l'origine de cette anomalie. Une étude plus précise à concentration variable permettrait de préciser davantage ce point de désaccord.

C - THERMOELASTICITE DU POLYSTYRENE RETICULE EN EQUILIBRE

DANS LE CYCLOHEXANE ET DANS LE METHYLCYCLOHEXANE

La théorie de l'élasticité caoutchoutique repose sur l'hypothèse que l'énergie libre du réseau est la somme des contributions individuelles de chaque chaîne élastique en ignorant les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines. Il est très probable, comme le souligne FLORY (73) que ces interactions existent et sont importantes, mais il faut que leur intensité demeure inchangée lors de la déformation du réticulat.

Dans le cas d'un réseau idéal, la contribution énergétique de la force, caractérisée par le rapport $f_e/f = T \frac{d \text{Log} \langle r_0^2 \rangle}{dT}$ (chap. I), doit être indépendante de Λ_x , de la fraction en volume du réticulat, de la nature du solvant de gonflement, de la température (chaînes isoénergétiques) et de la densité de réticulation.

Malheureusement, en raison de la difficulté et de la diversité des méthodes expérimentales mises en oeuvre, les résultats sont souvent contradictoires. Ainsi FOX et FLORY (74), par mesures viscosimétriques en solvants θ ,

ont trouvé la valeur $\frac{d \text{Log} \langle r_0^2 \rangle}{dT} = - 1.8 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ indépendante de la

nature du solvant, contrairement à BIANCHI (66) qui signale les valeurs $- 1.5$ et $- 1.9 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$, respectivement dans le cyclohexane et dans le toluène. DUŠEK (75) fait également observer que l'expression $\frac{d \text{Log} \langle r_0^2 \rangle}{dT}$ dépend d'une action spécifique du solvant, qui prend une valeur comprise entre 0.3 et $0.7 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ dans le cas de réticulats préparés par voie radicalaire, gonflés à l'équilibre dans le toluène, la décaline et l'acétate. Récemment OROFINO et CIFERRI (76) ont proposé, comme DUŠEK une valeur positive égale à $0.4 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$, indépendante du solvant. Cette large dispersité des résultats reflète bien l'imprécision des mesures expérimentales.

Les mesures de thermoélasticité ont été réalisées dans deux solvants de faible affinité thermodynamique, le cyclohexane et le méthylcyclohexane. La faible porosité de ces réticulats leur assure une bonne tenue mécanique qui autorise des essais répétés sur le même échantillon. D'autre part, la qualité thermodynamique du cyclohexane subit une brusque variation autour d'une température de 30°C , alors que celle du méthylcyclohexane reste constante jusqu'à 70°C environ. Il était intéressant de vérifier, si dans le cas de réticulats en équilibre dans le cyclohexane, une brusque variation de la qualité thermodynamique du solvant permettait de mettre en évidence une transition dans les propriétés physicochimiques de ces réseaux polymériques.

Dans les tableaux V et VI figurent l'ensemble des résultats obtenus à partir de six réticulats de masse moléculaire différente, en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, la température variant entre 10° et 52° . A chaque température, nous avons effectué un conditionnement thermique de trois jours, afin d'être assuré de l'équilibre de gonflement de chaque échantillon. Connaissant le taux de gonflement à une température donnée, nous avons déterminé celui correspondant à une température T, en suivant la variation des dimensions de l'échantillon (chap. III).

D'autre part, après la dernière série de mesures ($T = 52^\circ$), nous avons effectué un contrôle à température ambiante, afin de nous assurer que pendant les mesures antérieures, aucune amorce de rupture n'a pu se produire.

La figure (6) représente la variation du rapport $\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$ en

fonction de T, pour le réticulat 543 en équilibre dans le cyclohexane.

$G_{ex} \cdot q_i^{1/3} T^{-1}$
dynes.cm⁻². T⁻¹

543

cyclohexane

1500

1000

500

10

20

30

40

T °C

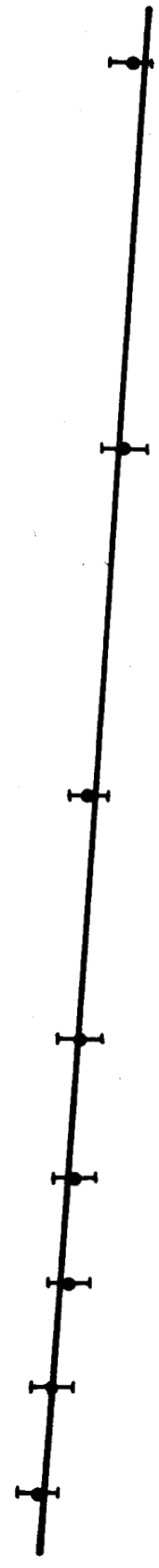


Figure IV-6

Tous les échantillons font apparaître la même décroissance sensiblement linéaire, pour les deux solvants de gonflement. Ce comportement souligne la dépendance thermique du "memory terme" q_0 ainsi que celle de l'écart quadratique moyen $\langle r_0^2 \rangle$, ($\langle r_D^2 \rangle$ varie faiblement en fonction de la température) ce qui indique également que la conformation des chaînes du réseau n'est pas iso-énergétique comme l'impose la théorie statistique.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, la contribution énergétique de la force exercée sur un échantillon, est reliée au module d'élasticité par la relation :

$$(6) \quad \frac{f_e}{f} = 1 - \frac{\partial \text{Log } G^*}{\partial \text{Log } T} - \frac{\beta T}{3} = \frac{\partial \text{Log } \langle r_0^2 \rangle}{\partial \text{Log } T}$$

où
$$G^* = \frac{G_{ex}}{v_3^{1/3}}$$

et
$$\beta = \left(\frac{\partial \text{Log } V}{\partial T} \right)_p = \text{coefficient d'expansion volumique.}$$

En rappelant que $q_0^{-2/3} = \frac{\langle r_D^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$, il est aisé de montrer que la relation (6) peut s'écrire :

$$(7) \quad \frac{f_e}{f} = \frac{2 \beta T}{3} - \frac{\partial \text{Log } (q_0^{-2/3})}{\partial \text{Log } T}$$

Cette relation offre l'avantage de pouvoir s'affranchir des paramètres de structure, ce qui a pour conséquence de "moyenner" l'ensemble des résultats obtenus sur chacun des réticulats.

MODULES EXPERIMENTAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES RETICULATS
EN EQUILIBRE DANS LE CYCLOHEXANE

TABLEAU V

T °K	ρ	N°	3033	343	543	853	743	2743
		\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
284	1.05683	q_i	2.79	2.91	2.88	3.03	3.02	3.15
		G_{ex}	210500	210000	180500	143400	114100	88000
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	987	998	856	692	543	430
287	1.05521	q_i	3.14	3.20	3.18	3.32	3.27	3.43
		G_{ex}	199000	202200	172600	138000	112800	85300
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	961	983	838	680	552	425
290	1.05359	q_i	3.49	3.52	3.52	3.75	3.75	3.84
		G_{ex}	189000	198600	164900	138500	106900	83000
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	943	978	821	697	544	425
293	1.052	q_i	3.71	3.78	3.87	4.08	4.11	4.35
		G_{ex}	186000	190000	159400	136000	101200	78100
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	934	960	812	704	526	414
297	1.04983	q_i	4.03	4.20	4.28	4.55	4.74	5.14
		G_{ex}	182000	186500	155700	132000	96900	71500
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	928	964	810	701	522	395



TABLEAU V (suite)

	T °K	ρ	N°	3033	343	543	853	743	2743
			\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
304	1.04605	q_i	4.79	4.85	5.19	5.62	6.07	6.91	
		G_{ex}	178500	177000	148000	122000	86600	65200	
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	946	942	805	682	497	390	
314	1.04067	q_i	5.52	5.57	6.00	6.70	7.40	8.80	
		G_{ex}	169900	178000	141000	117000	76500	56400	
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	938	965	784	674	457	357	
325	1.03528	q_i	6.18	6.30	7.00	7.50	8.25	10.34	
		G_{ex}	167300	174600	134900	112500	82700	51200	
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	912	958	767	654	496	331	
VERIFICATION	290.5	1.05301	q_i	3.51	3.55	3.52	3.73	3.80	3.95
			G_{ex}	193000	196200	162200	138000	101600	
			$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	952	968	808	695	523	



MODULES EXPERIMENTAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES RETICULATS
EN EQUILIBRE DANS LE METHYLCYCLOHEXANE

TABLEAU VI

T °K	ρ	N°	2354	2754	664	2954	164	364
		\overline{Mn}	7500	12500	21000	27000	39000	51000
283.5	1.0569	q_i				1.96	2.05	2.29
		G_{ex}				103300	52200	45000
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$				432	220	198
286	1.0559	q_i	2.12	2.03	2.02	2.04	2.10	2.32
		G_{ex}	309000	219000	142600	103300	51300	43400
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1289	918	596	434	217	190
290	1.0538	q_i	2.22	2.14	2.10	2.16	2.22	2.30
		G_{ex}	316000	215000	140400	99600	49100	44450
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1333	906	588	423	209	192
294	1.0516	q_i	2.31	2.30	2.24	2.32	2.40	2.60
		G_{ex}	327000	219000	137800	97600	47800	41300
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1370	929	579	418	207	184
VERIFICATION 297	1.0498	q_i	2.40	2.40	2.32	2.40	2.50	2.71
		G_{ex}	331000	214000	134200	96000	47200	38500
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1394	919	571	411	209	173



TABLEAU VI (suite)

T°K	ρ	N°	2354	2754	664	2954	164	364
		$\overline{\text{Mn}}$	7500	12500	21000	27000	39000	51000
302	1.0471	q _i	2.74	2.67	2.65	2.72	2.81	3.02
		G _{ex}	316000	210000	130000	92700	46000	37500
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1370	922	569	409	281	172
312.5	1.0423	q _i	3.29	3.25	3.33	3.55	3.80	4.30
		G _{ex}	313000	189000	121400	82300	40000	31900
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1403	860	557	386	196	159
317	1.0396	q _i	3.39	3.63	3.65	3.95	4.45	4.90
		G _{ex}	324000	186000	112800	79000	36300	30000
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1450	871	527	980	176	155
325	1.0353	q _i	3.85	4.18	4.60	4.95	6.10	6.60
		G _{ex}	313000	181600	106100	73000	31400	27200
		$\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$	1432	870	525	370	171	151

BUS
LILLE

Conformément à la relation (6) nous avons représenté sur la figure (7) la variation de $\text{Log } G^*$ en fonction de $\text{Log } T$, dont la pente de la droite conduit à la valeur f_e/f . Pour les six réticulats en équilibre soit dans le cyclohexane soit dans le méthylcyclohexane nous avons porté les valeurs de f_e/f respectivement dans les tableaux VII et VIII.

CYCLOHEXANE

N°	3033	343	543	853	743	2743
\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
f_e/f	0.43	0.19	0.69	0.70	1.85	2.02

TABLEAU VII

METHYLCYCLOHEXANE

N°	2354	2754	664	2954	164	364
\overline{Mn}	7520	12500	21000	27000	39000	51000
f_e/f	- 1.35	0.794	1.09	1.33	1.81	2.10

TABLEAU VIII

La théorie statistique gaussienne impose, que lorsque la masse moléculaire entre points de réticulation est suffisamment grande, la contribution énergétique de la force ne dépend pas des paramètres de structure du réseau et notamment de la densité de réticulation. Les observations effectuées

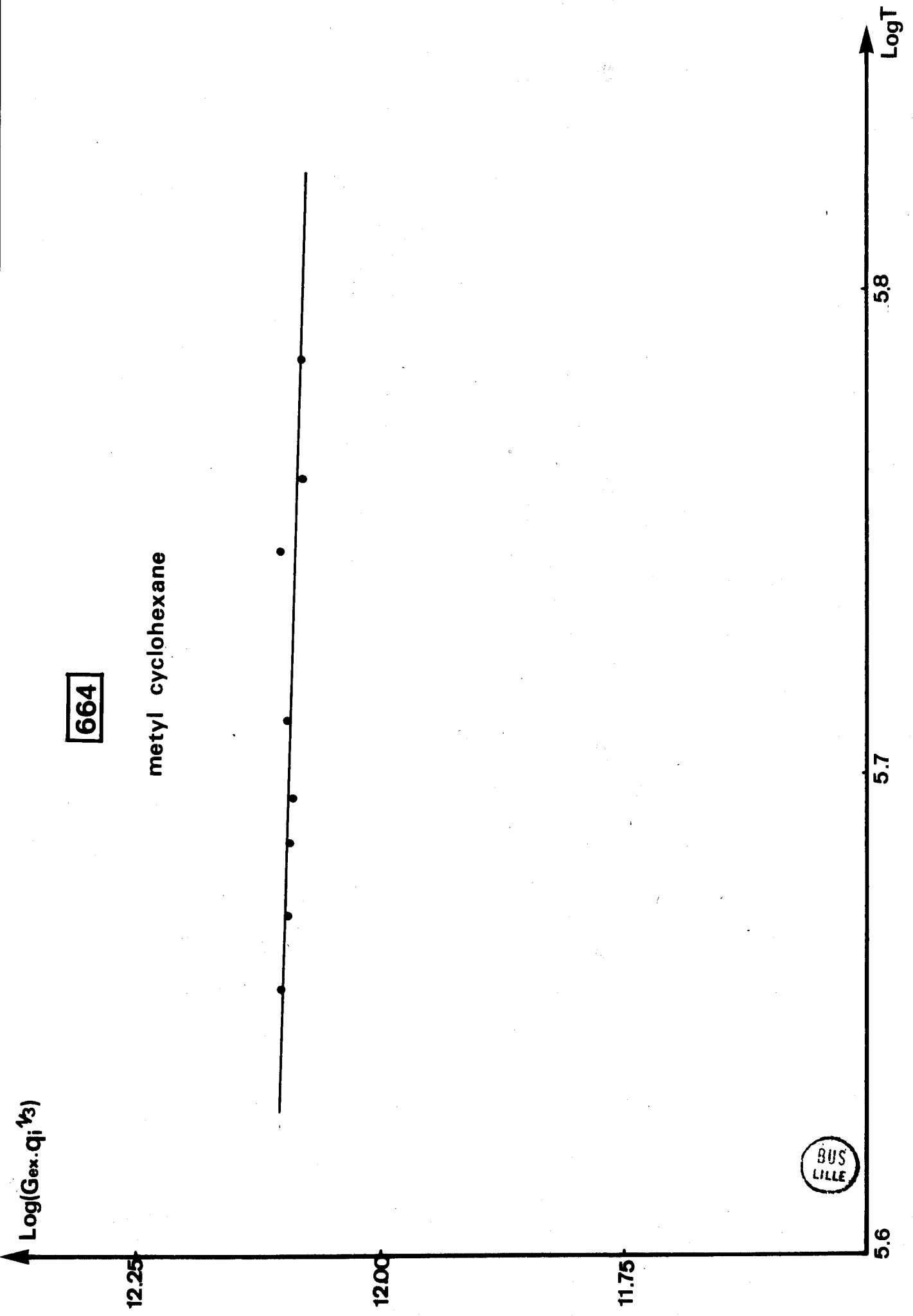


Figure IV-7

sur le P.D.M.S., le P.E. et le P.I.B. abondent en ce sens (73, 77, 29). Cependant OPSCHBOR et PRINS (78) ont mis en évidence dans le cas du copolymère éthylène propylène, une décroissance de f_e/f , lorsque la densité de réticulation croît.

D'autre part la théorie de PTICYN (79) attribue au P.S une valeur de f_e/f négative, dans le cas de la conformation isotactique, nulle pour le cas syndiotactique et également négative pour le P.S atactique, alors que les mesures effectuées par DUSEK (75) ainsi que celles de CIFERRI (80) conduisent à une parité positive.

Les résultats qui figurent dans les tableaux VII et VIII indiquent également une contribution positive de la composante énergétique de la force, en dehors du réticulat 2354 en équilibre dans le méthylcyclohexane. Cette parité implique que les positions gauches, du modèle à empêchement de rotation symétrique, sont énergétiquement plus favorables que la position trans. (une valeur positive de f_e/f correspond à une parité positive de ΔE).

Cependant les valeurs absolues mentionnées dans ces deux tableaux sont très supérieures à celles de DUSEK (75) et de CIFERRI (80). Elles dépendent de la masse moléculaire ainsi que du solvant de gonflement, contrairement au principe d'additivité des énergies libres, imposé par la théorie statistique. Cette influence peut correspondre aux diverses topologies dont la structure spécifique dépend de la masse moléculaire du réticulat, ainsi que de l'affinité du solvant qui détermine la porosité du réseau. Ainsi pour des échantillons de masse moléculaire élevée, il semble que la contribution énergétique de la force soit davantage liée à des interactions intermoléculaires et à la présence de chaînes pendantes, dont l'influence dépend de la porosité du réticulat ainsi que de sa masse moléculaire. Cette hypothèse corrobore les résultats obtenus en phase condensée, où tout se passe comme si les chaînes pendantes contribuaient à l'élasticité du réseau et où la valeur de q_0 est considérablement plus élevée que celle mesurée en phase diluée.

C'est pourquoi, afin d'écarter l'influence des paramètres de structure, il nous paru plus intéressant de déterminer le rapport f_e/f à l'aide de la relation (7). Pour chaque échantillon, et pour les deux solvants de gonflement, nous avons tracé le rapport $\frac{G_{ex}}{v_3^{1/3} \rho T}$ en fonction de Mn^{-1} dont la pente de la droite représentative permet de calculer le memory terme $q_0^{-2/3}$.

(figure 8). Les courbes obtenues pour l'ensemble des réticulats sont semblables, l'ordonnée à l'origine étant toujours nulle.

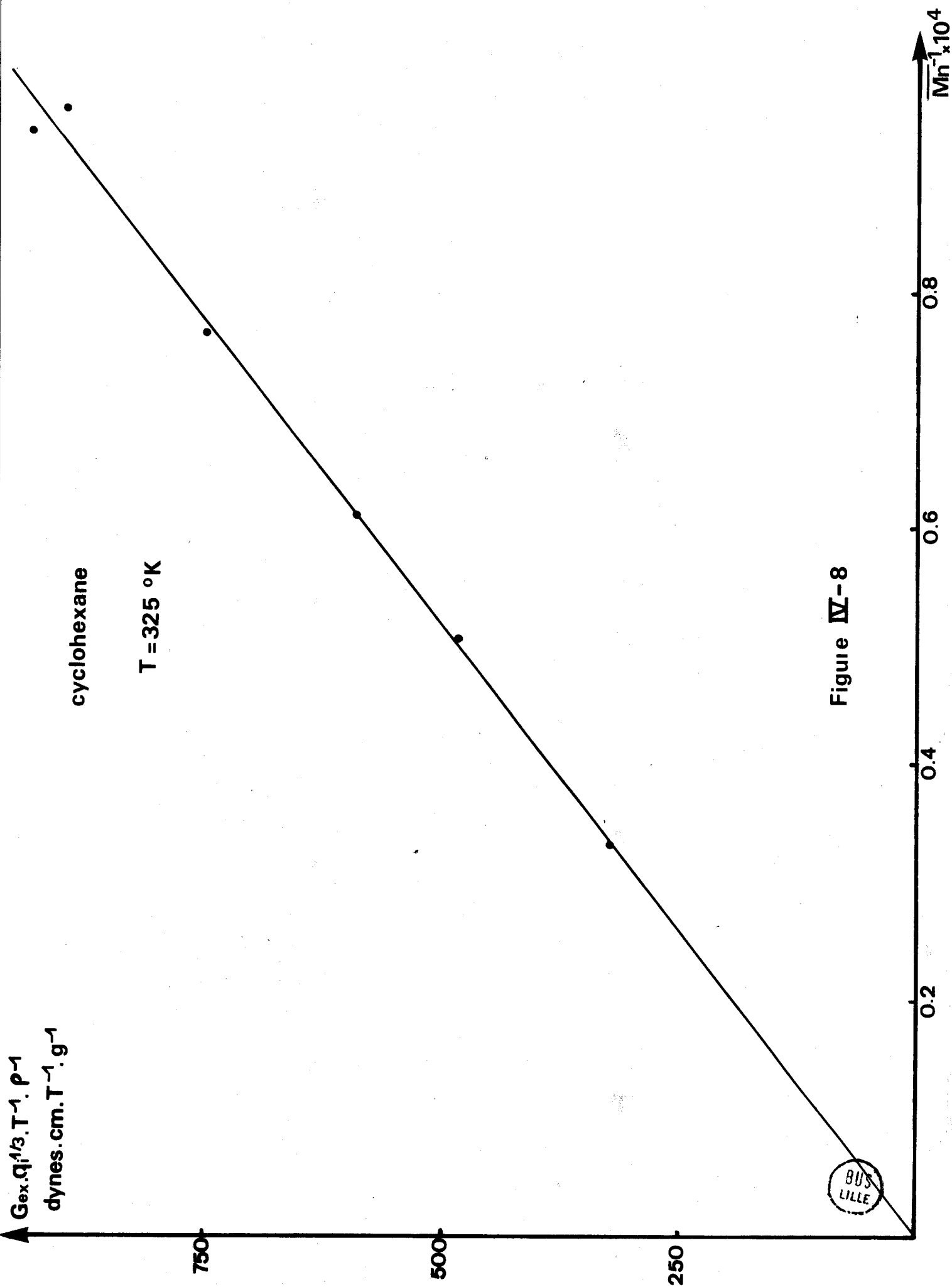
Nous avons groupé dans le tableau IX, les valeurs de $q_o^{-2/3}$ mesurées à chaque température, dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, les variations de $\text{Log}(q_o^{-2/3})$ en fonction de Log T étant portées sur les figures (9) et (10) respectivement.

	T°K	Log T	$q_o^{-2/3}$	$\text{Log } q_o^{-2/3}$	f_e/f		T°K	Log T	$q_o^{-2/3}$	$\text{Log } q_o^{-2/3}$	f_e/f
CYCLOHEXANE	984	5.6489	0.1264	-2.0683		METHYLCYCLOHEXANE	286	5.6561	0.1311	-2.0318	0.30
	287	5.6595	0.1274	-2.0604			290	5.6703	0.1311	-2.0318	
	290	5.6699	0.1263	-2.0690			294	5.6946	0.1323	-2.0227	
	293	5.6802	0.1266	-2.0667			297	5.6944	0.1299	-2.0410	
	297	5.6937	0.1243	-2.0850			302	5.7103	0.1305	-2.0364	
	304	5.7170	0.1222	-2.1021			312,5	5.7456	0.1288	-2.0495	
	314	5.7494	0.1172	-2.1439			317	5.7592	0.1299	-2.0410	
	325	5.7838	0.1171	-2.1447			325	5.7849	0.1299	-2.0410	

TABLEAU IX

Les courbes obtenues suggèrent les remarques suivantes :

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le méthylcyclohexane, la décroissance de $q_o^{-2/3}$ en fonction de la température est très faible et ne présente pas de discontinuité, comme l'indique la figure (9). Ceci montre que $\langle r_{OS}^2 \rangle$ croît avec la température et que les positions gauches sont énergétiquement plus favorables que l'isomérisation trans. La valeur de $f_e/f = 0.30$ calculée à partir de la relation (7) correspond sensiblement à celle proposée par CIFERRI (76) et DUSEK (75).



5.6
-1.5

5.7

5.8

Log T

methyl cyclohexane



-2.5

1
2/31

Figure IV-9

Sachant que :

$$\frac{f_e}{f} = \frac{+ 2 \Delta E}{RT} \left| 2 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right|^{-1} \quad (\text{chap. I})$$

on obtient une énergie ΔE voisine de 500 cal/mole, dont la valeur est comparable à celle obtenue par birefringence d'étirement (chap. V).

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le cyclohexane, la courbe représentant la variation de $\text{Log } q_0^{-2/3}$ en fonction de $\text{Log } T$ (fig. 10) montre une nette singularité au voisinage de $T = 30^\circ$. Il semble peu probable que ce point d'inflexion soit fortuit car la valeur du rapport f_e/f deviendrait trop élevée et ne correspondrait guère à celle qui a été observée précédemment. Il est possible que cette discontinuité soit en rapport avec celle que l'on mesure par la variation du taux de gonflement en fonction de la température, dont la zone d'inflexion recouvre celle que l'on observe sur la figure (10). Cette particularité souligne l'influence importante de la porosité du réticulat dans la détermination du rapport f_e/f et rend crédible les résultats obtenus dans le méthylcyclohexane où les variations du taux de gonflement en fonction de la température sont monotones et peu importantes.

-2. 56 57 58 Log T

cyclohexane

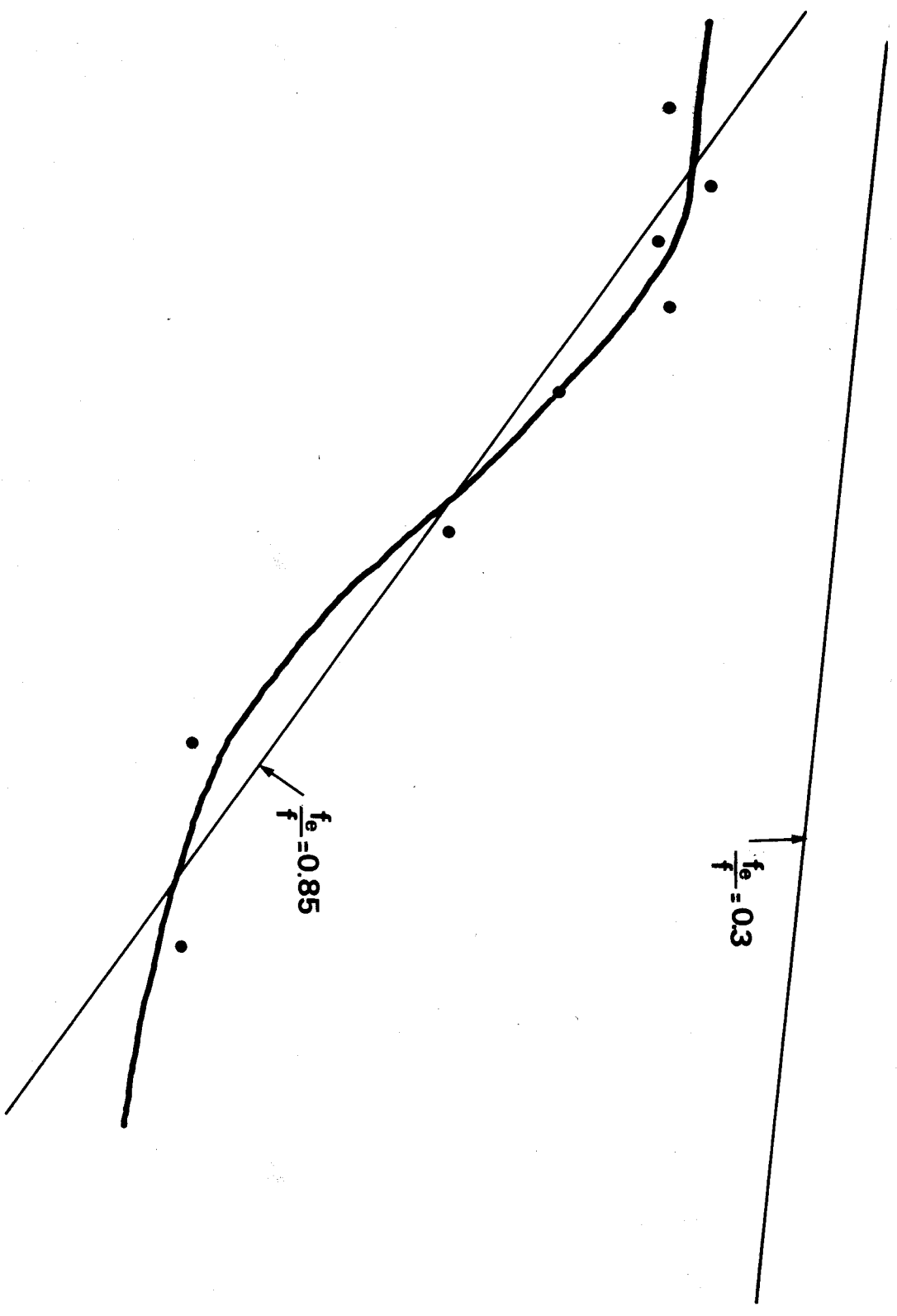


Figure IV-10

CHAPITRE V

PROPRIETES OPTIQUES

A - GENERALITES

La théorie statistique de la photoélasticité, énoncée par KUHN et GRÜN (26) repose essentiellement sur le principe d'additivité des anisotropies locales de chaque segment statistique, dont l'ensemble est optiquement équivalent à la chaîne macromoléculaire (chap. I). Le développement analytique formulé par ces auteurs conduit à définir le coefficient optique C :

$$(1) \quad C = \frac{\Delta n}{\sigma_0} = \frac{2 \pi}{45 kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

avec :

$$\Delta n = \frac{2 \pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} v_e (\alpha_1 - \alpha_2) (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

où $(\alpha_1 - \alpha_2)$ représente l'anisotropie optique du segment statistique et \bar{n} , est la valeur moyenne de l'indice de réfraction du réticulat gonflé.

En première approximation on peut admettre :

$$\bar{n} = n_1 v_1 + n_2 v_2$$

où n_1, v_1 et n_2, v_2 sont les indices de réfraction et fractions en volume du solvant (1) et du réticulat (2) respectivement.

La détermination du coefficient optique par biréfringence d'étirement, permet de calculer l'anisotropie optique $(\alpha_1 - \alpha_2)$ du segment statistique conformément à la relation (1). Il est alors aisé, connaissant l'anisotropie optique de l'unité monomère $(b_1 - b_2)_m$, d'évaluer le nombre r d'unités monomères optiquement équivalentes au segment statistique.

$$(2) \quad r = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{(b_1 - b_2)_m}$$

Nous avons ainsi une complète description de la statistique de la chaîne dans la région gaussienne, et la grandeur r ainsi définie, donne une indication fort utile sur la rigidité et la dimension statistique de la chaîne.

La relation (1) impose que le coefficient optique soit indépendant de la densité v_e^* de chaînes élastiques du réseau (en dehors d'une faible correction liée au calcul de \bar{n}) et de la nature du solvant de gonflement.

Cependant, de nombreux auteurs (55, 81-93) ont montré, par mesure de biréfringence d'étirement ou d'écoulement, que le solvant présent dans le réticulat n'agissait pas comme un milieu optiquement neutre, l'origine de cette perturbation étant encore assez imprécise et diversement interprétée. De nombreuses querelles d'école s'attachent à expliquer les résultats à l'aide de théories semi-empiriques, mais il est malgré tout contraire aux hypothèses de la théorie cinétique gaussienne que la nature optique du solvant puisse intervenir dans le calcul de l'élément statistique de la chaîne.

TRELOAR (81) et l'école russe de TSVETKOV (87-93) pensent ainsi que la proximité, au voisinage des chaînes du réticulat, de molécules de solvant optiquement actives, ne permet pas de définir une valeur intrinsèque de la polarisabilité de l'élément statistique. On a donc tout intérêt à effectuer les mesures en phase condensée ou à extrapoler les valeurs à concentration en polymère voisine de l'unité.

Cependant ISHIKAWA et NAGAI (82, 83) GENT (86) FURUDA WILKES et STEIN (55) objectent qu'en phase condensée les résultats ne sont pas significatifs, car les interactions entre segments polymériques créent un ordre à courte distance causé par un effet de volume exclu. Cet effet d'orientation est fonction du degré de ramification de la chaîne et de sa rigidité (82, 83).

Deux remarques permettent d'appuyer la thèse de NAGAI GENT et STEIN :

- La théorie statistique gaussienne impose que l'élément statistique ($\alpha_1 - \alpha_2$) déterminé à partir de la relation (1) soit indépendant de la masse moléculaire. Ceci est bien le cas lorsque les échantillons sont étudiés à l'état gonflé (55). Lorsque la réticulation a lieu en phase condensée, les réticulats ont

un comportement non gaussien, caractérisé par la présence d'un terme de MOONEY-RIVLIN (chap. IV) important et par une nette influence de la densité de réticulation sur la valeur de $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (85, 96-98).

- ISHIKAWA et NAGAI (82, 83) pour traduire le comportement optique non gaussien, ont introduit une relation semi-empirique comparable à celle de MOONEY-RIVLIN :

$$(3) \quad \frac{\Delta n}{v_3^{1/3} (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})} = B_1 + B_2 \Lambda_x^{-1}$$

Dans cette expression B_1 et B_2 représentent respectivement le comportement optique gaussien et la déviation par rapport à la théorie de KUHN et GRÜN.

D'une façon similaire à la description de MOONEY-RIVLIN, le paramètre B_2 est étroitement lié au taux de gonflement du réticulat, sa valeur devenant importante lorsque la réticulation a lieu en phase condensée :

$$\frac{C_1}{B_1} \sim \frac{C_2}{B_2} \quad (55, 99)$$

Ainsi, la présence d'un terme non gaussien C_2 peut conduire à des interprétations erronées, car la valeur de l'anisotropie optique ainsi calculée n'est pas une grandeur intrinsèque du polymère. L'étude d'un réticulat en phase diluée paraît être la méthode la moins douteuse.

CALCUL DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DE L'UNITE MONOMERE ET D'UNE MOLECULE ISOLEE

Le calcul de l'anisotropie optique, d'unités monomères ou de molécules isolées, selon un système d'axes optiques de référence, repose sur le principe d'additivité des anisotropies locales de chaque liaison covalente de la molécule (94). L'image optique d'une liaison covalente est décrite par un ellipsoïde de polarisabilité principale (le long de son grand axe) b_l et transverse b_m .

Ainsi pour une liaison définie par les coordonnées sphérique θ et azimutale ϕ , les composantes du tenseur de polarisabilité référées à un système d'axes orthonormés OXYZ, sont définies par les relations (2) (chapt. I B). Il est souvent commode de choisir les axes principaux du champ inducteur et ceux du tenseur de déformation de façon à annuler les composantes b_{xy} , b_{yz} et b_{xz} :

$$\begin{aligned} b_{xx} &= b_l \cos^2 \theta + b_m \sin^2 \theta \\ (4) \quad b_{yy} &= (b_l - b_m) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + b_m \\ b_{zz} &= (b_l - b_m) \sin^2 \theta \sin^2 \phi + b_m \end{aligned}$$

Les composantes b_{xx} , b_{yy} et b_{zz} de l'ensemble des liaisons formant l'unité monomère sont obtenues par une sommation sur chaque liaison covalente de la molécule :

$$\begin{aligned} b_{xx} &= \sum_i b_{xx}^i \\ (5) \quad b_{yy} &= \sum_i b_{yy}^i \\ b_{zz} &= \sum_i b_{zz}^i \end{aligned}$$

et l'anisotropie optique de l'unité monomère $(b_1 - b_2)_m$ ou de la molécule isolée de solvant $(b_1 - b_2)_o$, s'obtient à l'aide de la relation:

$$(6) \quad (b_1 - b_2)_{o \text{ ou } m} = b_{xx} - \frac{1}{2} (b_{yy} + b_{zz})$$

Dans le tableau I nous avons groupé les valeurs de b_l et b_m relatives aux liaisons chimiques les plus courantes. Ces résultats ont été obtenus par DENBIGH (94) par mesure d'indice de réfraction, de densité, de constante de Kerr et de dépolarisation par la lumière diffusée en phase gazeuse.

Ces valeurs sont généralement admises à l'heure actuelle et préférées à celles d'autres auteurs (95). Par ailleurs VOLKENSTEIN (34) donne une argumentation très complète de ce choix, par une analyse détaillée des résultats publiés par différents auteurs. Récemment SAUNDERS (98), par des mesures de biréfringence du polyéthylène à température variable, a pu montrer que la nomenclature de DENBIGH était la plus conforme aux résultats obtenus.

	C - C liaison simple	C = C liaison aromatique	C = C double liaison	C = O	C = H	C ≡ C
$b_l \times 10^{25} \text{ cm}^3$	18.8	22.5	28.6	19.9	7.9	35.4
$b_m \times 10^{25} \text{ cm}^3$	0.2	4.8	4.8	7.5	5.8	12.7

TABLEAU I

Dans le tableau II nous avons porté les valeurs des anisotropies optiques des différents solvants utilisés $(b_1 - b_2)_0$ et celle de l'unité monomère, qui ont été calculées à l'aide des relations (4) (5) et (6) et des résultats figurant dans le tableau I. (81, 55).

	CCl ₄	cyclo hexane	benzène	toluène	methyl cycloh.	dioxane	phtala dibut.	P.S rotation φ libre	P.S rotation φ bloquée
$(b_1 - b_2)_0, m$ $\times 10^{25}$	0	1	3.0	4.4	2.4		5.8	- 7.63	- 52.7

TABLEAU II

Dans ce calcul, l'axe principal b_{xx} , parallèle à l'axe local des segments de la chaîne, indique la direction d'alignement géométrique des molécules et non celle de leur axe optique (perpendiculaire au plan du noyau aromatique dans le cas du benzène par exemple).

La figure ci-dessous représente les axes principaux du toluène :

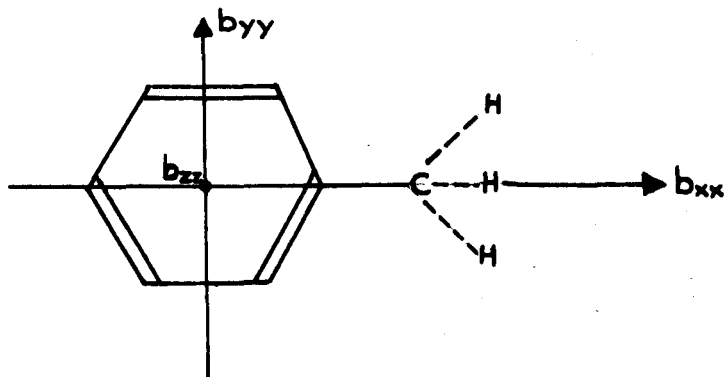


figure 1

Le cas du polystyrène est plus complexe et dépend d'une part de la stéréospécificité de conformation et d'autre part, de la position du groupement phényle par rapport à l'axe principal du squelette carboné. L'anisotropie optique du polystyrène réside essentiellement en celle de son groupement phényle situé en position latérale le long de la chaîne. Il est généralement admis (81, 100, 101), qu'à cause d'empêchements stériques importants, le plan de ce groupement latéral est sensiblement perpendiculaire à l'axe local de la chaîne b_{xx} (fig. 2).

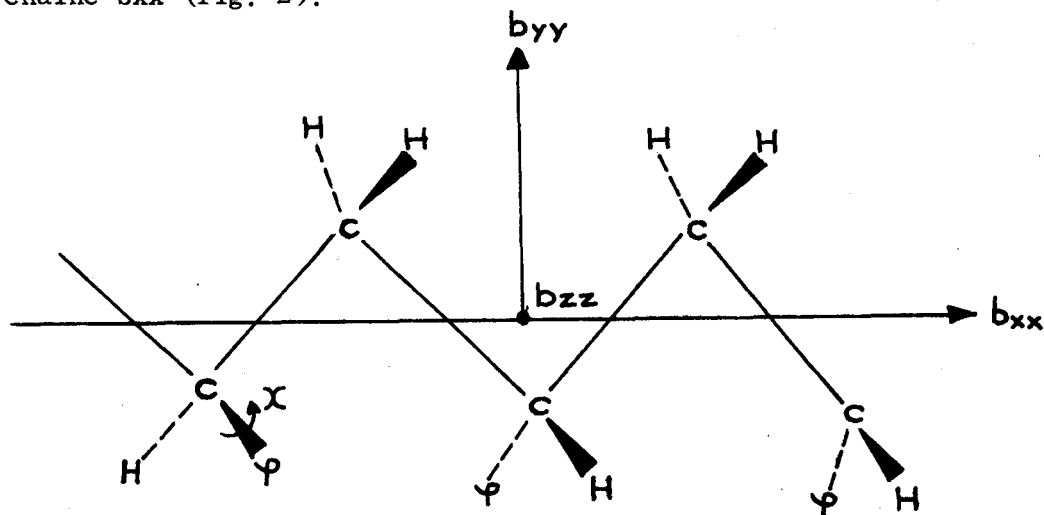


Figure 2

Selon ces auteurs, ce plan peut osciller symétriquement autour de sa position d'équilibre soit $\chi = \pm 20^\circ$. TRELOAR (81) a calculé l'anisotropie optique du motif monomère $-\text{CH}_2 - \underset{\psi}{\text{CH}} -$ en prenant comme cas extrêmes une libre rotation du noyau benzénique ($\chi = \pm 180^\circ$) et une position bloquée ($\chi = 0$). Ces valeurs figurent dans le tableau II.

B - INFLUENCE DU SOLVANT DE GONFLEMENT

Les mesures de birefringence d'étirement ont été effectuées dans sept solvants d'affinité thermodynamique et de propriété optique différentes. Le tétrachlorure de carbone est connu pour sa parfaite symétrie optique et géométrique. Le cyclohexane et le méthylcyclohexane ont une mauvaise affinité thermodynamique pour le P.S contrairement au cas du benzène, toluène, CCl_4 , dibutyle phtalate et du dioxane.

Conformément à la relation (1) le tracé de l'anisotropie optique Δn en fonction de $(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$ conduit à une droite d'ordonnée à l'origine nulle (fig. 1) comme l'impose la théorie statistique de KUHN et GRÜN.

La représentation en fonction des paramètres semi-empiriques de ISHIKAWA et NAGAI (82, 83) montre que la valeur B_2 est nulle dans tous les cas. Aucune déviation par rapport à la description gaussienne n'a pu être décelée, même dans le cas d'échantillons en équilibre dans le méthylcyclohexane, où la faible porosité de ces réticulats permet d'atteindre des taux d'élongation Λ_x très importants, et ainsi favoriser les interactions intermoléculaires (chap. IV). Il apparaît ainsi que l'absence du terme C_2 de MOONEY-RIVLIN entraîne également celle du paramètre B_2 , en accord avec les observations de ISHIKAWA et NAGAI (3, 4). Il est fort probable que ce comportement gaussien soit dû à la faible concentration en polymère au moment de la réticulation qui est à l'origine d'une similitude entre les propriétés mécaniques et optiques des échantillons.

Par contre, contrairement à la description de MOONEY-RIVLIN, où le terme C_1 est indépendant du solvant de gonflement (chap. IV), le paramètre B_1 est fortement perturbé par la présence de solvant au sein du réticulat (fig. 1 B). L'origine moléculaire de cette anomalie fera l'objet de la présente discussion.

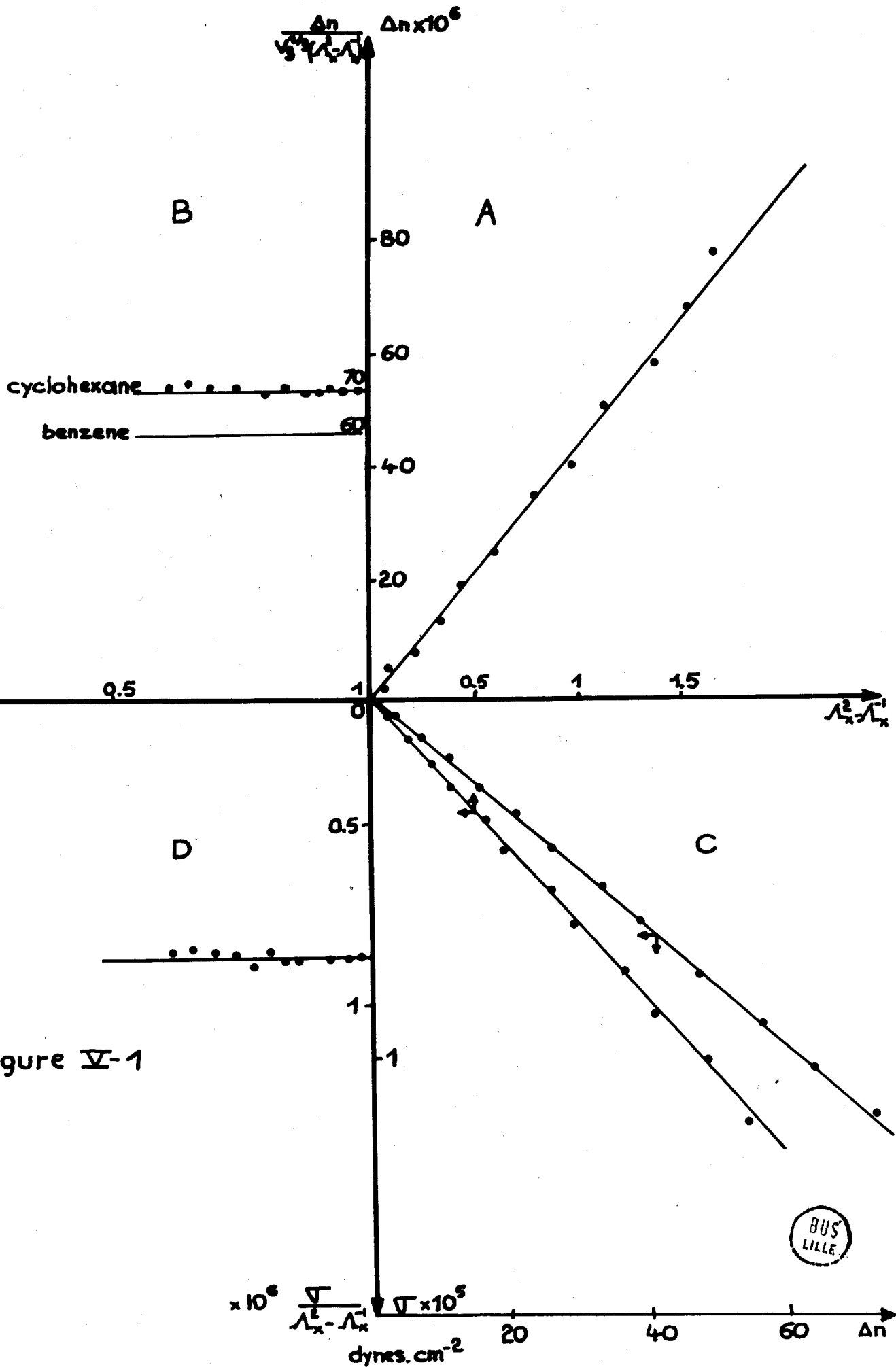


Figure V-1

ANISOTROPIE OPTIQUE DU P. S DANS DIFFERENTS SOLVANTS DE GONFLEMENT

T = 293 °K
TABLEAU III

	N°	864	2354	3033	343	17102	2754	543	853	743	664	2954	13112	2743	164	15112	3043	364	553
\bar{M}_n		6500	7520	10450	10660	11800	12500	13100	16450	19900	21000	27000	29300	30000	39000	40500	45600	51000	75000
q_i				13.74	13.31	14.49		16.22	16.47	21.12			23.52	26.64		29.17			
\bar{n}				1.5070	1.5072	1.5067		1.5061	1.5060	1.5050			1.5046	1.5041		1.5039			
$10^{-10} Cx$				4.63	4.50	4.67		4.66	4.85	4.77			4.76	5.01		4.57			
$10^{25} \Delta\alpha$				111	108	112		112	116	114			114	120		110			
q_i		3.69	4.04	3.71	3.78		4.04	3.87	4.08	4.11	4.20	4.42	4.30	4.35	4.58	4.40	4.51	4.72	4.84
\bar{n}		1.4690	1.4653	1.4687	1.4680		1.4653	1.4670	1.4649	1.4646	1.4638	1.4620	1.4629	1.4625	1.4607	1.4621	1.4612	1.4571	1.4589
$10^{-10} C$		4.36	5.30	5.32	5.43		5.30	5.40	5.25	5.22	5.43	5.45	5.27	5.25	4.82	4.70	4.83	4.71	3.40
$10^{25} \Delta\alpha$		107	131	131	134		131	133	130	129	134	135	130	130	120	116	120	117	84.33

$\Delta\alpha = (\alpha_1 - \alpha_2)$ en cm^3 C en dynes cm^{-1}

Indices de réfraction

P.S. : 1.5830

dioxane : 1.4165

benzène : 1.5011

CCl_4 : 1.4664

cyclohexane : 1.4266

dibuthyle phtalate : 1.4903

methylcyclohexane : 1.4253

toluène : 1.4961

$$\bar{n} = 1.5830 q_i^{-1} + (1 - q_i^{-1}) n \text{ solvant}$$



TABLEAU III (suite)

	N°	2354	864	2754	664	2954	164	364
	\overline{Mn}	7500	6500	12500	21000	27000	39000	51000
METHYL CYCLOHEXANE	q_i	2.37	2.37	2.26	2.27	2.31	2.40	2.50
	\overline{n}	1.4918	1.4918	1.4950	1.4950	1.4936	1.4909	1.4763
	- C	4.93		5.49	5.59	5.53	5.61	5.32
	$-\Delta\alpha$	119		133	135	134	136	130
DIOXANE	q_i	9.00	9.00	13.84	19.70	23.54	36.34	49.20
	\overline{n}	1.435	1.435	1.4285	1.4249	1.4235	1.4211	1.4199
	- C	3.42	3.63	3.30	3.77	3.65	3.51	
	$-\Delta\alpha$	86.31	86.30	83.6	95.80	92.08	89.4	
CCl ₄	q_i	9.45	9.43	13.53	19.66	22.69	36.51	42.89
	\overline{n}	1.4787	1.4788	1.4750	1.4723	1.4715	1.4696	1.4691
	- C	4.18		4.90	5.08	5.09		
	$-\Delta\alpha$	102.2		120	125	125		
DIBUTYLE PHTHALATE	q_i	5.69	5.89	8.25	11.53	13.56	19.74	
	\overline{n}	1.5063	1.5058	1.5012	1.4980	1.4968	1.4927	
	- C		3.61	3.96	3.92	3.82	3.38	3.10
	$-\Delta\alpha$		86.4	95.2	94.50	92.2	81.7	
TOLUENE	q_i	9.69		14.27	19.98	24.37	38.56	45.98
	\overline{n}	1.5051		1.5021	1.5004	1.4997	1.4983	1.4980
	- C	4.12		4.65	4.66	4.79		4.28
	$-\Delta\alpha$	98.7		111.7	112.1	115.2		103.2



Dans le tableau IV nous avons groupé les valeurs moyennes des anisotropies optiques ($\alpha_1 - \alpha_2$), pour l'ensemble des solvants de gonflement, $(n_s^2 - n_r^2)$ où n_s et n_r représentent respectivement les indices de réfraction du solvant et du polymère sec, ainsi que le taux de gonflement pour une masse moléculaire standard $\overline{Mn} = 20000$.

	DIOXANE	DIBUTYLE PHTALATE	BENZENE	TOLUENE	CCl ₄	CYCLO HEXANE	METHYL CYCLO HEXANE
$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ cm}^3$	- 89	- 93	- 112	- 112	- 123	- 131	- 135
$(b_1 - b_2) \times 10^{25} \text{ cm}^3$		5.8	3.0	4.4	0	1	2.4
n_s	1.4165	1.490	1.5011	1.4961	1.4664	1.4266	1.4253
n_r	1.583	1.583	1.583	1.583	1.583	1.583	1.583
$(n_s^2 - n_r^2)^2$	0.25	0.08	0.06	0.07	0.10	0.24	0.24
q_i pour $\overline{Mn} = 20000$	19.70	11.53	22.40	19.98	19.66	4.20	2.27
$v_3 \times 10^3$	50.8	86.7	44.6	50.05	50.9	238	440

TABLEAU IV

Comme nous l'avons déjà signalé, l'analyse de ces résultats fait apparaître une influence spécifique du solvant qui a été mise en évidence pour la première fois par GENT (85, 86) puis par NAGAI (82, 83).

Mais parallèlement TSVETKOV et ses collaborateurs (87-93), par des mesures de birefringence d'étirement et d'écoulement, ont été conduits à des conclusions très différentes. Pour ces auteurs, l'anisotropie optique peut se diviser en trois composantes :

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = (\alpha_1 - \alpha_2)_i + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} (1 - v_3) + (\alpha_1 - \alpha_2)_f (1 - k_1 v_3 + k_2 v_3^2 + \dots)$$

où $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ est l'anisotropie optique intrinsèque obtenue par extrapolation des résultats à concentration en polymère $v_3 = 1$ (état sec).

$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ représente la composante "microforme" liée aux interactions optiques entre chaînes voisines.

et :

$(\alpha_1 - \alpha_2)_f$ désigne la contribution "macroforme", qui est une correction introduite par l'utilisation de l'équation de LORENT-LORENTZ (chap. I B) au cas de particules non sphériques. Cet effet est d'autant plus apparent que la concentration en polymère dans le réticulat est faible.

Selon ces auteurs, le terme $(\alpha_1 - \alpha_2)$ dépend essentiellement de la concentration v_3 . Mais pour des réticulats fortement gonflés, il est peu probable qu'il existe une relation explicite précise entre les grandeurs v_3 et $(\alpha_1 - \alpha_2)$ qui figurent dans le tableau IV.

GENT et NAGAI soulignent le même désaccord par rapport à l'interprétation de TSVETKOV, d'autant plus fondé que l'anisotropie optique mesurée à l'état sec ($v_3 = 1$) est d'après ces auteurs notablement supérieure à celle obtenue en phase diluée, quel que soit le solvant utilisé. Cette observation correspond également aux résultats obtenus dans le cas du cyclohexane et du méthylcyclohexane où les valeurs de v_3 sont proches de l'unité.

D'autre part, conformément à la théorie de TSVETKOV, les anisotropes microforme $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ et macroforme $(\alpha_1 - \alpha_2)_f$ doivent être proportionnelles à $(n_r^2 - n_s^2)^2$. Les valeurs qui figurent dans le tableau IV n'indiquent pas une telle dépendance.

Ces deux raisons nous incitent à rejeter l'hypothèse de TSVETKOV.

Pour GENT (85, 86) et NAGAI (82, 83) deux cas peuvent se produire :

Si les molécules de solvant sont optiquement isotropes, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ est indépendant de la nature du solvant, lorsque la fraction en volume du réticulat est inférieure à 0.3. Au-dessus de cette valeur, apparaissent les interactions entre segments de chaînes voisines, dues à un effet d'empactement

et de volume exclu, qui sont d'autant plus intenses que la fraction en volume du réticulat augmente. Ceci expliquerait la valeur importante de $(\alpha_1 - \alpha_2)$ obtenue à l'état sec. Ainsi les propriétés intrinsèques du polymère sont celles obtenues en phase diluée.

Lorsque le solvant est optiquement anisotrope, l'anisotropie intrinsèque est masquée par celle des molécules libres dont l'orientation, induite par celle des chaînes du réseau, contribue à augmenter fortement la valeur de $(\alpha_1 - \alpha_2)$. C'est pourquoi, des molécules optiquement et géométriquement symétriques, tel que le tétrachlorure de carbone, permettent de déterminer l'anisotropie intrinsèque des polymères, dont la valeur est inférieure à celle obtenue pour d'autres solvants.

Le cas du polystyrène est cependant plus complexe, car l'anisotropie de cette molécule est essentiellement induite par celle de son groupement phenyl, situé en position latérale le long de la chaîne, permettant d'expliquer les valeurs négatives de la birefringence et de l'anisotropie optique $(\alpha_1 - \alpha_2)$. La présence de ce noyau benzénique augmente considérablement la section efficace de la chaîne dans son plan perpendiculaire et réduit ainsi l'orientation des molécules de solvant lors de la déformation du réticulat (23). Pour cette raison GENT et KUAN (103) n'ont pu mettre en évidence l'effet d'orientation des molécules de solvant, agissant sur l'anisotropie du polystyrène, par des mesures effectuées à une température supérieure à celle de la transition vitreuse de ce polymère ($\sim 125^\circ\text{C}$).

Les résultats portés dans le tableau IV montrent qu'en dehors du cas du cyclohexane et du méthylcyclohexane, la valeur de l'anisotropie optique mesurée dans le CCl_4 est la plus élevée. On peut penser que cette valeur correspond à l'anisotropie optique intrinsèque du polymère pour les raisons qui ont déjà été évoquées. De plus la faible fraction en volume du réticulat dans le solvant permet de rendre négligeables les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines.

Pour expliquer les valeurs moins élevées observées dans les autres solvants, on peut raisonnablement penser que malgré la présence des groupements latéraux de la chaîne, une orientation spécifique due à la dissymétrie de la molécule induit une contribution positive de l'anisotropie dans la direction de l'axe local de la chaîne. Ainsi plus la molécule est géométriquement

dissymétrique plus son effet s'oppose à celui du noyau phenyl et la valeur de $(b_1 - b_2)_0$ permet, qualitativement, de rendre compte des résultats enregistrés.

Les valeurs élevées de $(\alpha_1 - \alpha_2)$, obtenues dans le cas de réticulats en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, doivent leur origine au faible taux de gonflement qui favorise les interactions entre chaînes voisines. Cette hypothèse expliquerait la valeur élevée obtenue par TSVETKOV (102) dans le cas du polystyrène en phase condensée ($-170 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$), par extrapolation des résultats, à concentration en polymère voisine de l'unité.

L'anisotropie optique mesurée à partir du CCl_4 correspond à la valeur intrinsèque du polystyrène soit :

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = - 125 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

Ce résultat est en bon accord avec celui proposé par FLORY (101) qui a établi une valeur théorique de l'anisotropie optique sur les bases d'une analyse conformationnelle détaillée : $(\alpha_1 - \alpha_2) = - 140 \pm 20 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$.

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Conformément à la relation (1) la théorie statistique de KUHN et GRÜN impose que le produit CT , ainsi que l'anisotropie optique $(\alpha_1 - \alpha_2)$ du segment statistique soient indépendants de la température (en dehors d'une faible correction sur \bar{n}). Il est évident qu'une telle description s'écarte de la réalité physique, par le fait qu'elle ignore les interactions intramoléculaires entre segments voisins d'une même chaîne. De nombreuses observations ont mis en évidence l'influence de la température sur la conformation statistique d'une chaîne réelle. Aussi est-il plus réaliste de faire intervenir le modèle développé par VOLKENSTEIN (34), introduisant par une fonction potentielle $U(\psi)$ les empêchements de rotation de chaque segment rigide autour du cône de valence (chap. I).

S'appuyant sur cette analyse conformationnelle, SAUNDERS (96-98) a modifié la théorie statistique de KUHN et GRÜN, en remplaçant le segment statistique par les segments successifs de la chaîne réelle qui sont définis par leur nombre N_m , leur longueur l_m et leur degré de liberté $(\theta, U(\varphi))$. Par ailleurs nous supposons que la distance r_m entre les extrémités de la chaîne est faible tel que : $r_m \ll N_m l_m = R_m$

Soient $\delta \gamma_m$ et $\delta \Gamma_m$ les anisotropies de la chaîne réelle correspondant aux dimensions r_m et R_m respectivement. Sur la base de ces définitions SAUNDERS introduit les relations suivantes :

$$(7) \quad \langle r_m^2 \rangle = K_1^2 N_m l_m^2$$

$$(8) \quad \langle R_m \rangle = K_2 N_m l_m$$

$$(9) \quad \delta \gamma_m = \frac{3}{5} K_3 \frac{r_m^2}{N_m l_m^2} (\beta_e - \beta_m)$$

$$(10) \quad \delta \Gamma_m = K_4 N_m (\beta_e - \beta_m)$$

Les relations (7) et (9) décrivent le comportement d'une chaîne gaussienne et les expressions (8) et (10) celui de la chaîne en complète extension.

$(\beta_e - \beta_m)$ représente la différence entre les polarisabilités principale et transverse, par rapport aux axes principaux d'un segment d'une chaîne réelle. Cette grandeur est indépendante de la température.

K_1, K_2, K_3, K_4 sont des paramètres caractéristiques d'une chaîne réelle qui dépendent de l'angle θ et de la fonction potentielle $U(\varphi, T)$. Lorsque $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = 1$, on retrouve les équations de la théorie statistique de KUHN et GRÜN. Cette limite est atteinte lorsque l'activation thermique kT est suffisamment élevée devant l'énergie potentielle $U(\varphi, T)$.

Conformément à la description de SAUNDERS, l'anisotropie optique induite par birefringence d'étirement s'écrit :

$$(11) \quad \Delta n = \frac{(\bar{n}^{-2} + 2)^2}{\bar{n}} \frac{2\pi \nu_e}{45} K_3 K_1^2 \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r_o^2 \rangle} (\beta_e - \beta_m) (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

d'où l'expression du coefficient optique C :

$$(12) \quad C = \frac{(\bar{n}^{-2} + 2)^2}{\bar{n}} \frac{2\pi}{45 kT} K_3 K_1^2 (\beta_e - \beta_m)$$

dont le produit CT dépend de la température par la présence des paramètres K_3 et K_1 .

En comparant les relations (1) et (12) on peut écrire :

$$K_3 K_1^2 (\beta_e - \beta_m) = \alpha_1 - \alpha_2$$

$$(13) \text{ soit } \text{Log } K_3 K_1^2 + \text{Log } (\beta_e - \beta_m) = \text{Log } (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Dans cette expression tous les paramètres peuvent être déterminés expérimentalement par mesure de la variation de l'anisotropie optique $(\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de la température. Cette étude permet d'avoir des informations sur la conformation d'une chaîne réelle ainsi que sur l'anisotropie optique de l'unité monomère qui la compose.

Cependant le calcul de K_3 et K_1 ne peut s'appliquer qu'au cas de structures simples et en particulier les investigations théoriques concernant le polyéthylène ont été fructueuses. KUBO (104) et SACK (105) ont

déterminé les paramètres K_1 K_2 K_3 K_4 sur la base d'un modèle paraffinique idéal dont les angles de valence du squelette carboné correspondent à la structure tétraédrique du diamant.

Cette simplification permet à SACK (28) de définir les paramètres suivants :

$$(14) \quad \left[\begin{array}{l} K_1 = \left| \frac{2(2\varepsilon + 1)}{3} \right|^{1/2} \\ K_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \\ K_3 = \frac{3}{8} \frac{8\varepsilon^2 + 8\varepsilon - 1}{(2\varepsilon + 1)^2} \\ K_4 = \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

Expressions dans lesquelles $\varepsilon = e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$, ΔU désignant la différence d'énergie entre les positions gauches et la position trans, et RT l'énergie d'activation thermique.

Ces relations peuvent cependant s'appliquer au cas de motifs monomères de la forme $\left\langle \text{CH}_2 - \text{CHR} \right\rangle$ comme le fait remarquer VOLKENSTEIN (34) ainsi l'étude conformationnelle du polystyrène atactique s'apparente à celle du polyéthylène. -

Les mesures de birefringence d'étirement en fonction de la température ont été effectuées à l'aide de réticulats en équilibre dans le cyclohexane et le méthylcyclohexane. Dans ces deux solvants, la faible porosité des gels autorise des essais répétés sur le même échantillon sans risque de le détériorer. A cet effet nous avons utilisé six échantillons de masses moléculaires différentes, la température variant entre 10° et 52°C environ. L'ensemble des résultats figure dans les tableaux V et VI.

ANISOTROPIE OPTIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU P.S EN

EQUILIBRE DANS LE CYCLOHEXANE

TABLEAU V

T°K	n P.S	n cyclo hex.	N°	3033	343	543	853	743	2743
			\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900	30000
284	1.584	1.427	q_i	2.79	2.91	2.88	3.03	3.02	3.15
			\overline{n}	1.4833	1.4810	1.4815	1.4788	1.4790	1.4768
			$C \times 10^{10}$	6.05	6.22	6.08	5.93	6.04	6.15
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	132.3	136.2	133	130.1	132.4	135
287	1.584	1.426	q_i	3.14	3.20	3.18	3.32	3.27	3.43
			\overline{n}	1.4763	1.4754	1.4757	1.4736	1.4743	1.4720
			$C \times 10^{10}$	5.70	5.93	5.84	5.93	5.73	5.92
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	126.6	131.8	129.7	131.9	127.5	131.9
290	1.583	1.425	q_i	3.49	3.52	3.52	3.75	3.75	3.84
			\overline{n}	1.4702	1.4699	1.4699	1.4671	1.4671	1.4661
			$C \times 10^{10}$	5.60	5.87	5.75	5.78	5.70	5.64
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	126.2	132.3	129.6	130.0	128.8	127.5
293	1.583	1.424	q_i	3.71	3.78	3.87	4.08	4.11	4.35
			\overline{n}	1.4668	1.4660	1.4651	1.4630	1.4627	1.4605
			$C \times 10^{10}$	5.48	5.63	5.67	5.50	5.50	5.35
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	125.1	128.6	129.7	126.0	126.0	123.0



TABLEAU V (suite)

T°K	n P.S	n cyclo hex.	N°	3033	343	543	853	743	2743
				\overline{Mn}	10450	10660	13100	16450	19900
297	1.583	1.423	q_i	4.03	4.20	4.28	4.55	4.74	5.14
			\bar{n}	1.4627	1.4611	1.4604	1.4582	1.4567	1.4541
			$C \times 10^{10}$	5.36	5.47	5.51	5.40	5.28	5.25
			$-(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	124.5	127.1	128.2	125.7	123.2	122.6
304	1.582	1.421	q_i	4.79	4.85	5.19	5.62	6.07	6.91
			\bar{n}	1.4546	1.4542	1.4520	1.4496	1.4475	1.4443
			$C \times 10^{10}$	5.01	5.13	5.17	5.00	5.08	4.75
			$-(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	119.7	122.7	123.8	120	122	114.4
314	1.581	1.418	q_i	5.52	5.57	6.00	6.70	7.40	8.80
			\bar{n}	1.4475	1.4473	1.4452	1.4423	1.4400	1.4365
			$C \times 10^{10}$	4.75	4.90	4.92	4.67	4.59	4.23
			$-(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	117.8	121.6	122.2	116.3	114.5	106.2
325	1.580	1.413	q_i	6.18	6.30	7.00	7.50	8.25	10.34
			\bar{n}	1.4400	1.4395	1.4368	1.4353	1.4332	1.4291
			$C \times 10^{10}$	4.40	4.42	4.46	4.46	4.42	4.31
			$-(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	113.6	114.2	115.4	115.6	114.7	112.2

C en dynes⁻¹ cm⁺²

($\alpha_1 - \alpha_2$) en cm⁺³

$$\bar{n} = n_{ps} q_i^{-1} + n_s (1 - q_i^{-1})$$



ANISOTROPIE OPTIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU P.S
EN EQUILIBRE DANS LE METHYLCYCLOHEXANE

TABLEAU VI

T °K	n P.S	n methyl cyclo hex.	N°	2354	2754	664	2954	164	364
			\bar{n}	7520	12500	21000	27000	39000	51000
286	1.584	1.425	q_i	2.12	2.03	2.02	2.04	2.10	2.32
			\bar{n}	1.5000	1.4998	1.4997	1.4999	1.4987	1.4935
			$C \times 10^{10}$	5.26	5.81	5.74	6.02	6.10	6.20
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	123.2	136.6	135.6	142.8	143.2	146.4
290	1.583	1.424	q_i	2.22	2.14	2.10	2.16	2.22	2.30
			\bar{n}	1.4956	1.4983	1.4997	1.4976	1.4956	1.4931
			$C \times 10^{10}$	4.97	5.36	5.65	5.78	5.77	5.76
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	118.8	128.8	134.5	138.2	137.8	137.8
294	1.583	1.421	q_i	2.31	2.30	2.24	2.32	2.40	2.60
			\bar{n}	1.4911	1.4912	1.4933	1.4909	1.4885	1.4833
			$C \times 10^{10}$	4.93	5.43	5.59	5.65	5.61	5.32
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	119.9	132.1	135.7	137.7	136.6	130.2
297	1.583	1.420	q_i	2.40	2.40	2.32	2.40	2.50	2.71
			\bar{n}	1.4879	1.4879	1.4903	1.4879	1.4852	1.4801
			$C \times 10^{10}$	4.65	5.29	5.40	5.56	5.30	5.18
			$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	113.3	130.4	132.3	136.7	130.8	128.4



TABLEAU VI (suite)

T°K	n _{P.S}	n methyl cyclo hex.	N°	2354	2754	664	2954	164	364
			\bar{n}	7520	12500	21000	27000	39000	51000
302	1.582	1.418	q _i	2.74	2.67	2.65	2.72	2.81	3.02
			\bar{n}	1.4778	1.4794	1.4799	1.4783	1.4764	1.4723
			C x 10 ¹⁰	4.67	4.93	5.27	5.41	5.15	
			$-(\alpha_1 - \alpha_2)$ x 10 ²⁵	117.7	127.4	132.0	136.5	130.0	
312.5	1.581	1.415	q _i	3.29	3.25	3.33	3.55	3.80	4.30
			\bar{n}	1.4654	1.4660	1.4648	1.4617	1.4587	1.4536
			C x 10 ¹⁰	4.42	4.79	4.65	5.02	4.56	4.34
			$-(\alpha_1 - \alpha_2)$ x 10 ²⁵	116.5	126.0	122.60	131.9	120.8	115.3
317	1.581	1.414	q _i	3.39	3.63	3.65	3.95	4.44	4.90
			\bar{n}	1.4632	1.4600	1.4580	1.4562	1.4515	1.4481
			C x 10 ¹⁰	4.31	4.53	4.64	4.82	3.93	4.40
			$-(\alpha_1 - \alpha_2)$ x 10 ²⁵	115.3	121.9	124.6	130.2	118.9	118.9
325	1.580	1.410	q _i	3.85	4.18	4.60	4.95	6.10	6.60
			\bar{n}	1.4541	1.4507	1.4469	1.4443	1.4378	1.4357
			C x 10 ¹⁰	4.13	4.40	4.48	4.54	3.47	3.52
			$-(\alpha_1 - \alpha_2)$ x 10 ²⁵	114	121.4	124.6	126.2	96.9	98.4

C en dynes⁻¹ cm⁺²

($\alpha_1 - \alpha_2$) en cm⁺³

$$\bar{n} = n_{ps} q_i^{-1} + n_s (1 - q_i^{-1})$$



Sur la figure (3) nous avons porté le produit CT en fonction de la température T, pour les échantillons 343 et 2354 en équilibre dans le cyclohexane et le méthylcyclohexane respectivement. Les courbes obtenues avec les autres réticulats traduisent le même comportement. Elles indiquent une nette décroissance de l'anisotropie optique en fonction de la température, l'effet étant plus prononcé au début de la courbe. Cette variation traduit bien que l'anisotropie optique de l'élément statistique, déterminé par la théorie statistique de KUHN et GRÜN, est une fonction de la température. Par contre, elle est indépendante de la masse moléculaire comme l'indique la figure (4), ce qui traduit un comportement gaussien dans la plage de température explorée.

	343	3033	543	853	743	2743	N°
CYCLOHEXANE	10660	10450	13200	16450	19900	30000	\overline{M}_n
	0.325	0.3062	0.2937	0.325	0.3688	0.6687	a
	700	670	650	700	800	1350	$\Delta U(\Psi)$
	42.52	43.91	47.40	41.90	35.8	12.73	$-(\beta_e - \beta_m)$
TABLEAU VII							
	2354	2754	668	2954	164	364	N°
METHYLCYCLOHEXANE	7500	12500	21000	27000	39000	51000	\overline{M}_n
	0.1469	0.225	0.231	0.2625	0.51	0.60	a
	300	500	550	550	1040	1250	$\Delta U(\Psi)$
	72.55	60.64	60.41	56.40	23.81	17.30	$-(\beta_e - \beta_m)$

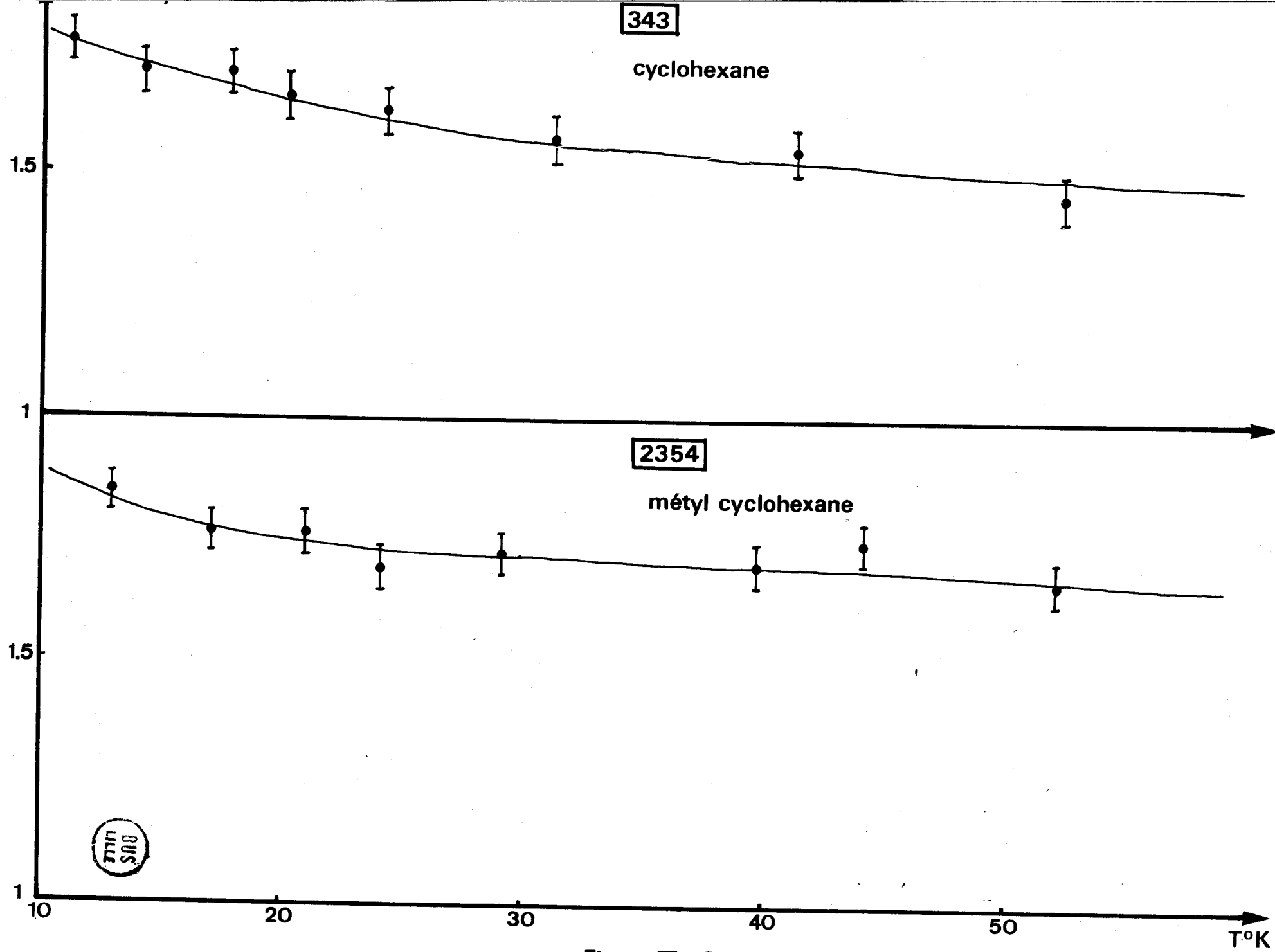
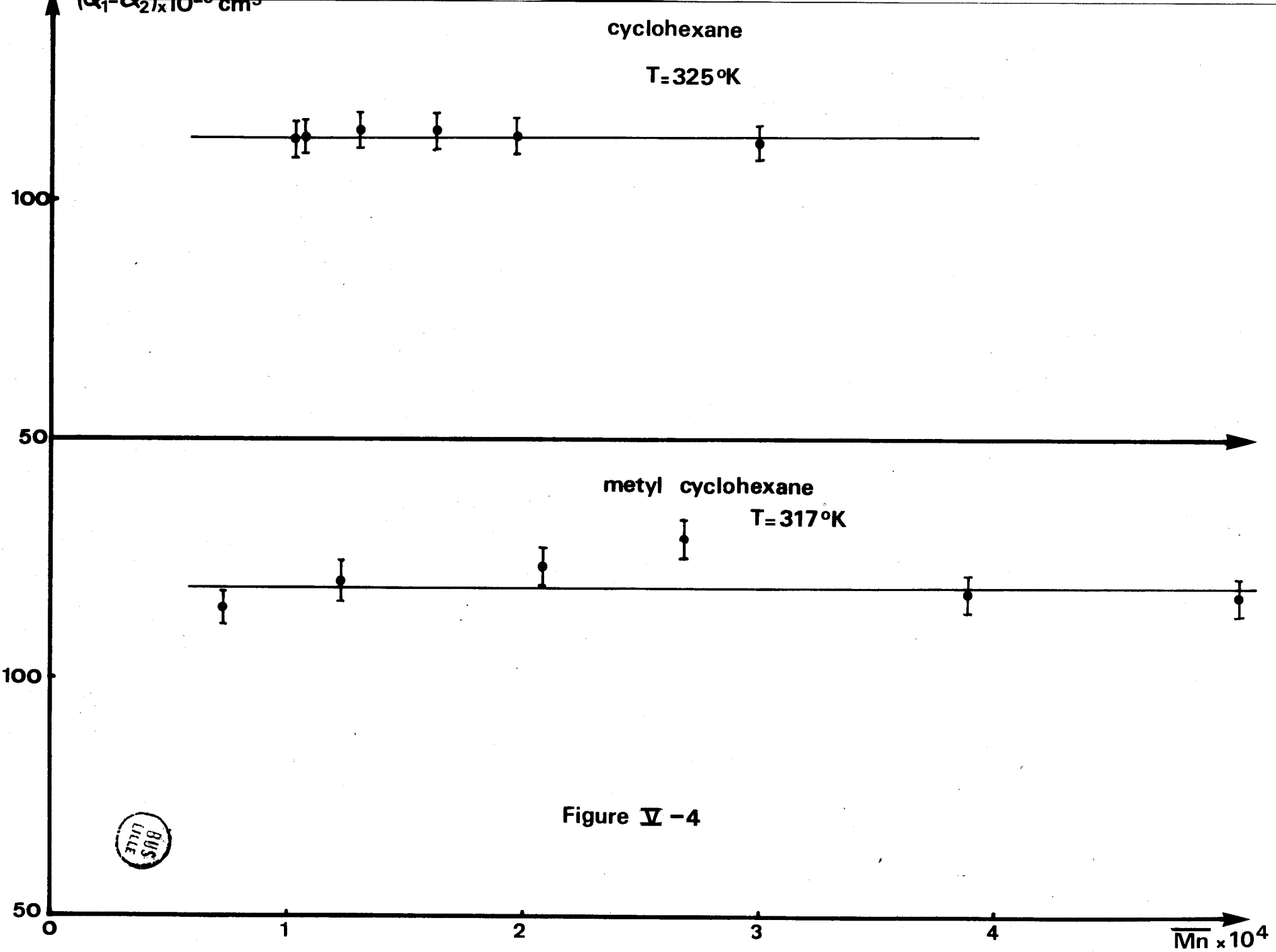


Figure V - 3



Le modèle à empêchement de rotation symétrique, appliqué à la théorie de SAUNDERS, a permis à SACK (105) de déterminer les coefficients K_1 et K_3 qui figurent dans la relation (13). Celle-ci est une fonction linéaire de T^{-1} , d'ordonnée à l'origine : $\text{Log } (\beta e - \beta m)$ et dont la pente est liée à la variation de la fonction :

$$\text{Log } K_3 K_1^2 = \text{Log } \left| \frac{8 \epsilon^2 + 8 \epsilon - 1}{8 \epsilon + 4} \right|$$

dans l'intervalle de température choisi.

avec $\epsilon = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$

Dans la zone de température explorée, nous avons calculé cette fonction pour différentes valeurs de ΔU . Le rapport défini par la relation :

$$(15) \quad a = \frac{\Delta(\text{Log } K_3 K_1^2)}{\Delta(T^{-1})}$$

est égal à la pente de la droite représentant la variation de $\text{Log } (\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de T^{-1} .

Pour l'ensemble des réticulats en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, nous avons porté la valeur de $\text{Log } (\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de T^{-1} , comme l'indique la figure (5). Tous les échantillons présentent la même linéarité dans l'intervalle de température considéré.

Nous avons porté dans le tableau VII, les valeurs de la pente "a" associée à la fonction potentielle $\Delta U(\psi)$ par la relation (15) (fig. 6), ainsi que celles de l'anisotropie optique $(\beta e - \beta m)$ de l'unité monomère.

Ces résultats montrent que $(\beta e - \beta m)$ est sensiblement constant pour les réticulats de masse moléculaire comprise entre 10 000 et 20 000. Dans le cas d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane, cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée par TRELOAR (81) lorsqu'il admet que l'oscillation du noyau phényl est nulle (pour $\chi = 0$, $(\beta e - \beta m) = -53 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$).

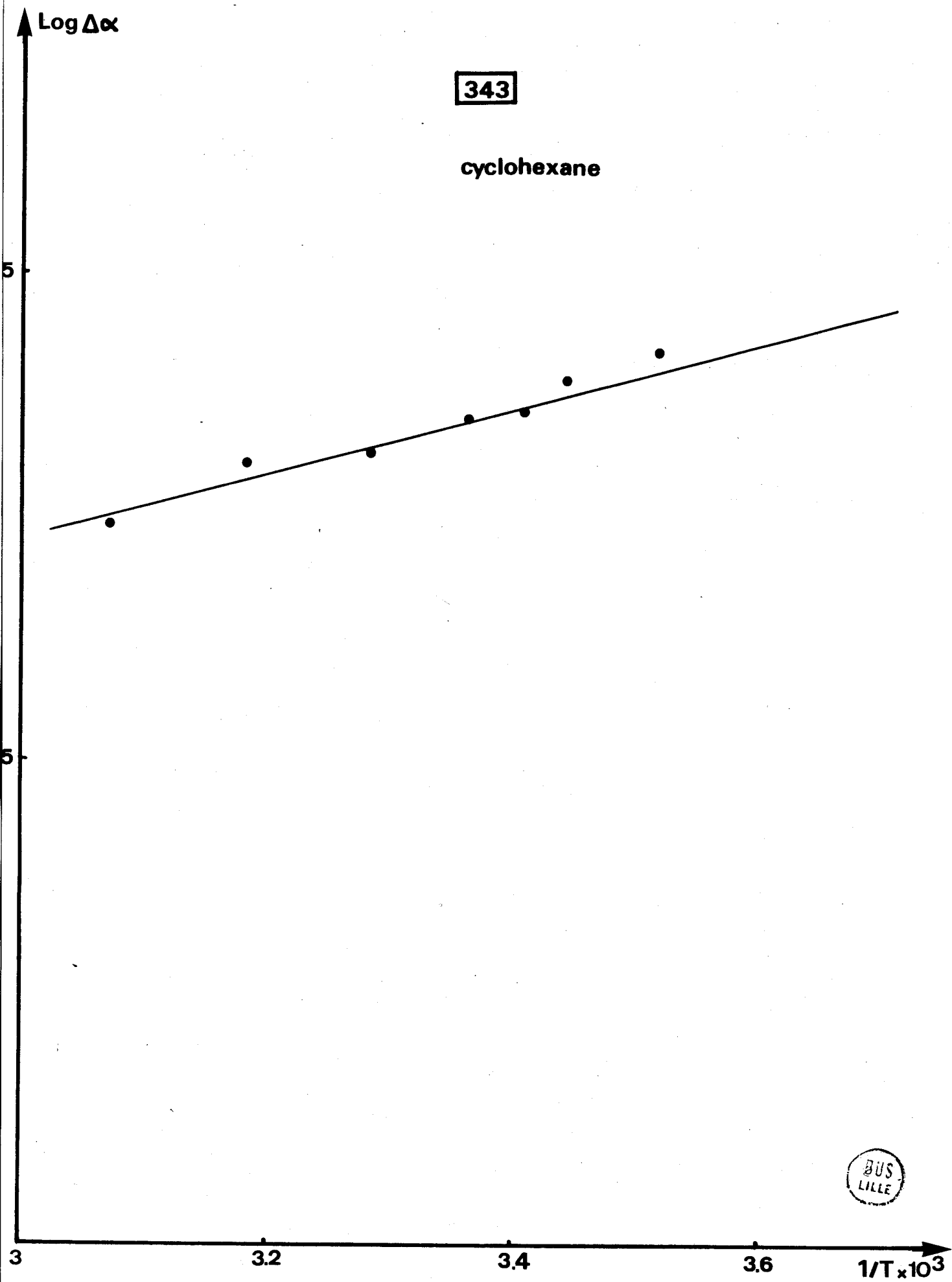


Figure V -5

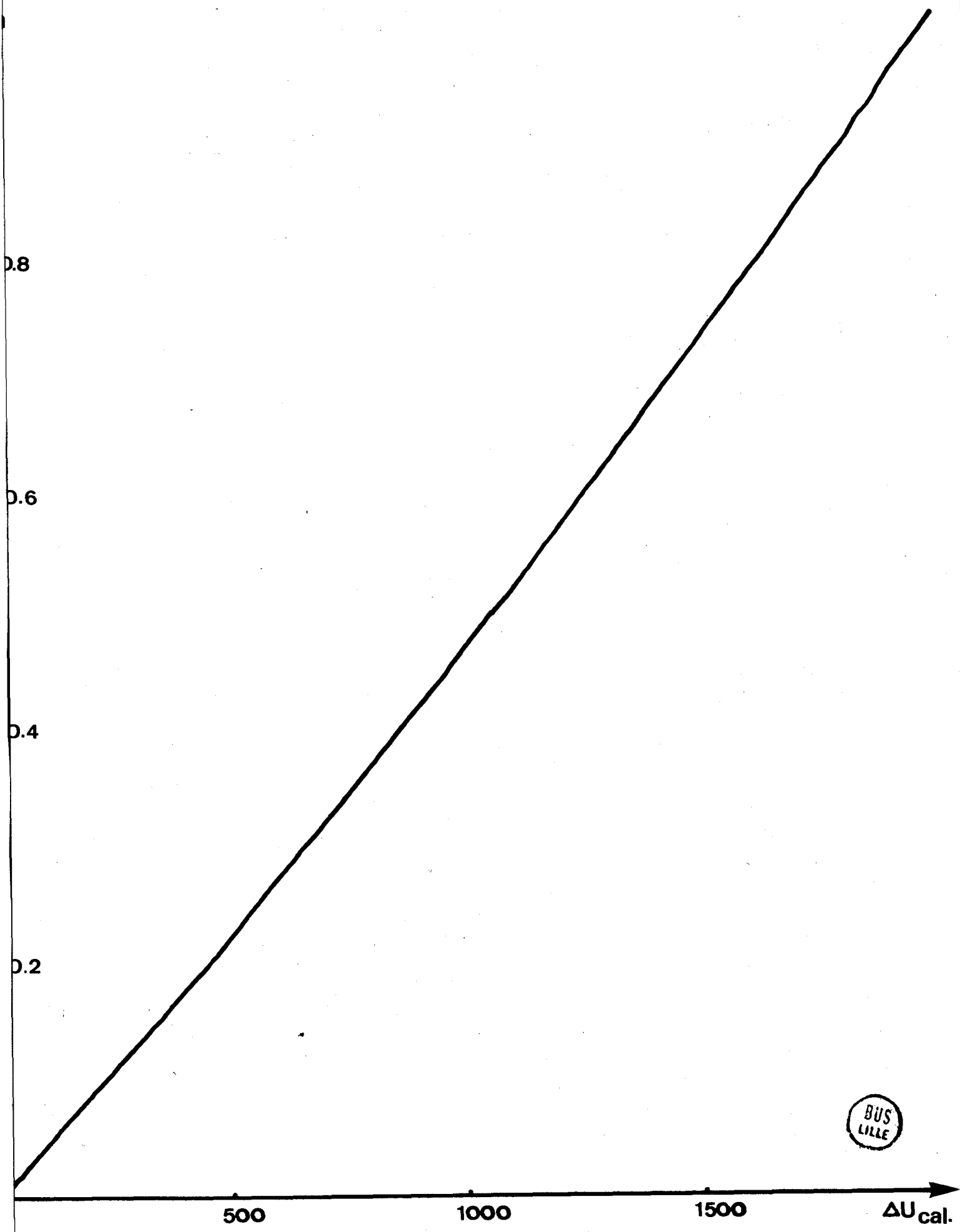


Figure V -6

Cette faible différence peut alors être attribuée à une légère oscillation conformément aux hypothèses de FLORY (100, 101). Dans le cas d'échantillons en équilibre dans le méthylcyclohexane, ces valeurs sont un peu plus élevées, mais satisfaisantes, compte tenu des erreurs d'extrapolation importantes ($\pm 15\%$). Cependant pour des réticulats de masse moléculaire supérieure à 20 000, nous avons observé une nette décroissance de l'anisotropie intrinsèque, alors que la théorie statistique impose que cette grandeur soit indépendante de la masse moléculaire \bar{M}_n . Cette anomalie peut avoir comme origine l'importante variation de taux de gonflement, en fonction de la température, qui cause une forte variation de porosité et par conséquent modifie l'intensité des interactions intermoléculaires. Les résultats les plus significatifs sont obtenus lorsque la porosité du réticulat reste sensiblement constante dans l'intervalle de température choisi. Dans le cas du gel 2354 en équilibre dans le méthylcyclohexane, la valeur élevée de $(\beta_e - \beta_m)$ peut être reliée à un comportement optique non gaussien ainsi que nous l'avons déjà mentionné.

Sur la figure (7) nous avons porté les valeurs de $\Delta U(\psi)$ en fonction de \bar{M}_n , pour l'ensemble des échantillons étudiés. Ces résultats, compte tenu des erreurs expérimentales ($\pm 10\%$) sont assez conformes aux résultats connus, utilisant un tel modèle (zone hachurée). Ils correspondent également à la valeur obtenue par mesure de thermoélasticité du P.S en équilibre dans le méthylcyclohexane. Il est intéressant de noter que deux méthodes expérimentales aussi différentes que la thermoélasticité et la birefringence d'étiement conduisent sensiblement au même résultat. Pour les réticulats de masse moléculaire plus importante ainsi que pour l'échantillon 2354 nous sommes en présence des mêmes anomalies que précédemment.

L'ensemble de ces résultats est donc assez satisfaisant, compte tenu de la faible plage expérimentale utilisée, et montre que l'utilisation du modèle de KUBO et SACK au cas du P.S atactique est parfaitement raisonnable.

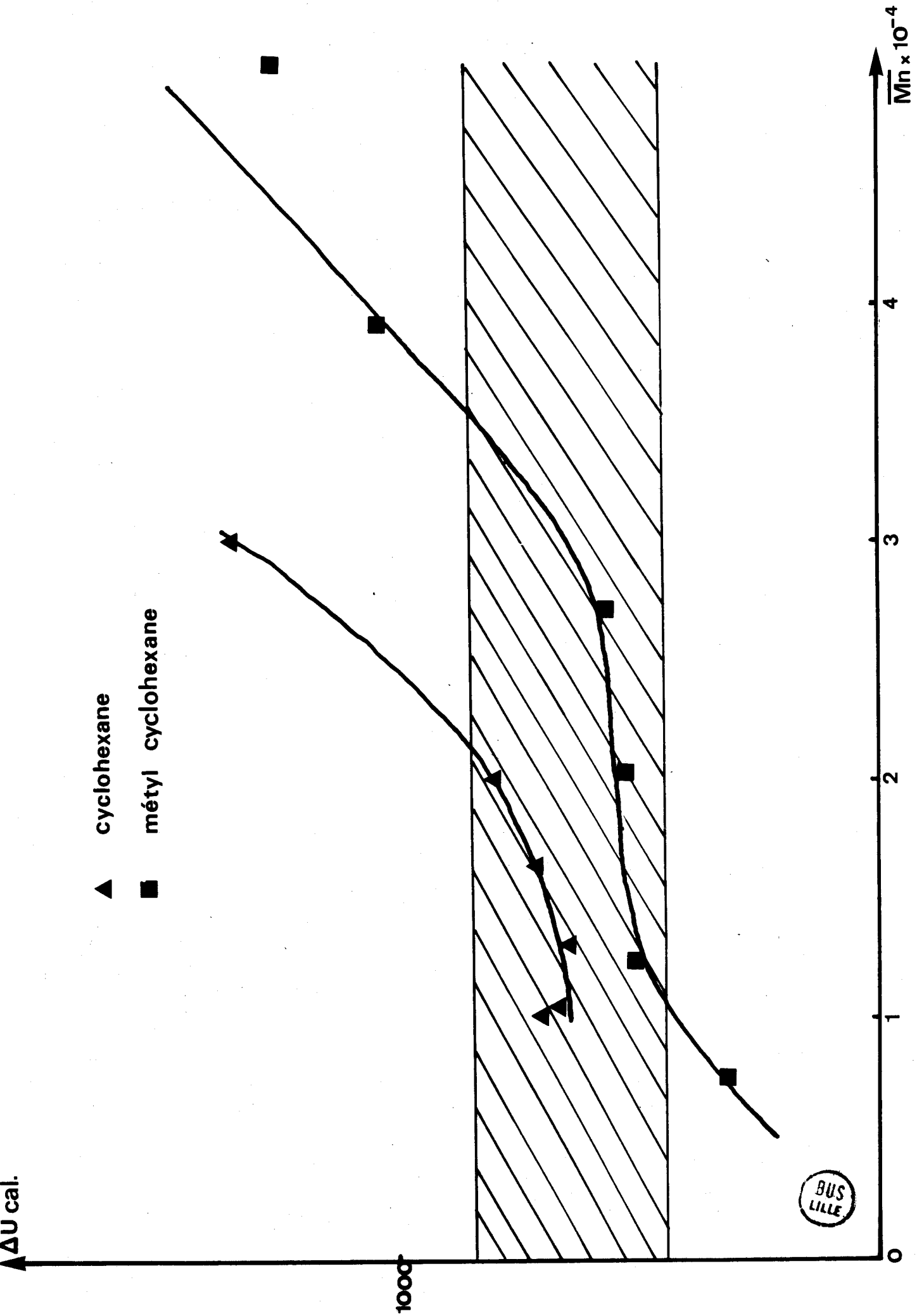


Figure V-7

BUS LILLE

CHAPITRE V

ETUDE DE LA TEMPERATURE

DE TRANSITION VITREUSE

La transition vitreuse d'un élastomère ou liquide surfondu est un paramètre fondamental pour l'étude du comportement rhéologique d'un polymère. Ce phénomène se manifeste lorsque la vitesse de réarrangement des configurations moléculaires est du même ordre de grandeur que celle qui caractérise la variation des sollicitations extérieures. Lorsqu'elles se réduisent à une variation monotone de la température on peut définir une température de transition vitreuse T_g à laquelle les coefficients de température, du volume et de l'enthalpie subissent une variation brusque souvent assimilée à une transition du deuxième ordre. Mais il apparaît qu'une description phénoménologique de T_g fait nécessairement intervenir une échelle de temps (vitesse de chauffe par exemple) qui peut être du même ordre de grandeur que celle qui caractérise la variation de structure. Ainsi la température de transition vitreuse ne peut être indépendante de l'échelle des temps de sollicitation et ceci explique la difficulté de définir T_g d'une manière univoque, même en précisant l'échelle des temps.

La température de transition vitreuse peut varier dans de larges limites lorsqu'on modifie l'environnement des chaînes macromoléculaires. C'est ainsi que l'addition de plastifiants de bas poids moléculaire abaisse d'autant plus T_g que leur concentration est plus grande (106). On obtient un effet analogue en créant le long de la chaîne principale des ramifications d'encombrement croissant (plastification intramoléculaire) (107). La variation de T_g avec la masse moléculaire relève de ce même concept si l'on admet que l'effet des bouts de chaînes est comparable à celui de molécules étrangères (108-110). Par contre la réticulation a un effet contraire, car T_g augmente avec le degré de réticulation (111). Il en est de même lorsqu'on introduit des liaisons intermoléculaires (112).

L'interprétation des variations de T_g est liée à la variation de la mobilité des segments moléculaires de la chaîne, provoquée par des changements d'interaction énergétique et d'empêchement stérique des segments avec leur voisinage. Ainsi le concept de volume libre a-t-il été largement utilisé pour interpréter quantitativement les variations de T_g , à partir des paramètres qui contrôlent la variation thermique du volume des constituants et de

celui de leur mélange. Dans la plupart des cas, un calcul de première approximation néglige les interactions énergétiques, suppose les volumes des constituants additifs et les variations du volume spécifique proportionnelles à celles du volume libre. D'autre part on admet très souvent qu'à T_g, mesuré par une méthode conventionnelle, le volume libre (ou fraction de volume libre) est indépendant de la composition. Si la variation de T_g avec la masse moléculaire peut être définie sans ambiguïté pour les chaînes linéaires, la situation semble plus confuse dans le cas de réticulats d'origine radicalaire. Comme nous l'avons signalé, la topologie d'un tel milieu est très complexe et ne permet guère de dégager les paramètres de structure qui définissent la variation de T_g. Aussi la synthèse anionique d'échantillons faiblement dispersés, la facilité de mesurer les masses moléculaires du polymère parent par prélèvement avant réticulation et la possibilité d'obtenir des structures très variées, rendent particulièrement intéressante une étude de la structure de ces réticulats modèles par mesure de T_g. Nous allons interpréter nos résultats à la lueur de deux théories récentes, l'une formulée par CHOMPF (113) utilisant le principe d'additivité des volumes libres, et l'autre statistique (GIBBS et DI MARZIO (114)) s'appuyant sur le calcul de l'entropie de configuration de polymères, à partir du modèle du réseau de FLORY.

A - MODELE DE CHOMPF

Cette théorie s'appuie sur le concept du volume libre introduit par DOOLITTLE (115) pour représenter la variation thermique de la viscosité de la n paraffine.

$$\text{Log } \eta = a + \frac{b}{f} \quad \text{où}$$

a = paramètre
b = facteur d'enchevêtrement, constant et voisin de l'unité
f = fraction en volume libre

Cette expression a été justifiée théoriquement par BUCHE (116), COHEN et TURNBULL (117) sur la base d'une théorie statistique faisant intervenir la probabilité de voisinage d'un site vacant (trou) comme facteur déterminant des changements de configuration moléculaire contribuant à l'écoulement.

En première approximation nous supposons que $V_e = 0$ (mélange indifférent idéal) qui traduit l'invariance des interactions énergétiques sur le volume du mélange.

Soit 1, l'indice indexé au composé de Tg le plus bas et 2 celui du polymère.

La loi d'additivité des volumes libres relative aux deux phases s'écrira :

1) Pour $T > T_{g\infty 2}$

$$Tg = \frac{\alpha_{f1} Tg_1 \phi_1 + \alpha_{f2} Tg_2 \phi_2}{\alpha_{f1} \phi_1 + \alpha_{f2} \phi_2} \quad (1)$$

2) Pour $T < T_{g\infty 2}$ nous supposons que la fraction de volume libre de la phase 2 est nulle, dans la zone de température envisagée :

$$Tg = \frac{\alpha_{f1} Tg_1 \phi_1 + fg_2 \phi_2}{\alpha_{f1} \phi_1} \quad (2)$$

Dans cette relation Tg est indépendant de $T_{g\infty 2}$ et de α_{f2}

On notera également que la fonction Tg (ϕ_1) possède une discontinuité pour $T = T_{g\infty 2}$ qui n'est pas liée à la théorie du volume libre mais résulte du fait qu'à l'état vitreux le volume spécifique ne peut être inférieur à celui du même matériau à l'état cristallin.

CAS DES SYSTEMES TERNAIRES

Soit un réticulat formé de chaînes pendantes et de points de réticulation. Nous pouvons imaginer qu'un tel réseau est composé de trois phases distinctes indicées comme suit :

- 1 pour les bouts de chaîne qui ont un effet plastifiant pour le réseau
- 2 pour les segments intermédiaires
- 3 pour la phase réticulée.

Chacune des phases contribue indépendamment soit à augmenter, soit à diminuer le volume libre présent dans le réseau.

La loi d'additivité des volumes libres s'écrit alors :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} f = f_1 \psi_1 + f_2 \psi_2 + f_3 \psi_3 \\ \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 = 1 \\ f_i = fg_i + \alpha f_i (T - Tg_i) \quad i = 1, 2, 3 \\ f = fg + \alpha f (T - Tg) \end{array} \right.$$

$$\text{Pour } T > Tg_{\infty 3} : \quad Tg = \frac{\sum_{i=1}^3 \alpha f_i \psi_i Tg_i}{\sum_{i=1}^3 \alpha f_i \psi_i}$$

Pour $T < Tg_{\infty 3}$: Dans la plupart des cas Tg_3 est très supérieur à Tg , car la mobilité des segments de la phase 3 est réduite. Ainsi pour des réseaux faiblement réticulés $Tg \ll Tg_{\infty 3} < Tg_3$

Puisque $f_3 = 0$ on peut écrire :

$$f = f_1 \psi_1 + f_2 \psi_2 \quad (4)$$

d'où la relation :

$$Tg = \frac{\alpha f_1 \psi_1 Tg_1 + \alpha f_2 \psi_2 Tg_2 + f g_3 \psi_3}{\alpha f_1 \psi_1 + \alpha f_2 \psi_2} \quad (5)$$

qui est indépendante de αf_3 et Tg_3 , inaccessibles à l'expérience.

L'hypothèse : $f_g = f_{g_1} = f_{g_2} = f_{g_3}$ ainsi que l'utilisation des relations (3) (4) et (5) conduit à la variation de T_g en fonction des paramètres ψ_1 et ψ_3 :

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial \psi_1}\right)_{\psi_3} = \frac{-\alpha f_1 \alpha f_2}{(\alpha f_1 \psi_1 + \alpha f_2 \psi_2)^2} |T_{g_2} - T_{g_1} - \psi_3 (T_{g_{\infty 2}} - T_{g_{\infty 1}})| \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial \psi_3}\right)_{\psi_1} = \frac{\alpha f_1 \alpha f_2}{(\alpha f_1 \psi_1 + \alpha f_2 \psi_2)^2} \left| \frac{f_g}{\alpha f_1} - \psi_1 (T_{g_2} - T_{g_{\infty 1}}) \right| \quad (7)$$

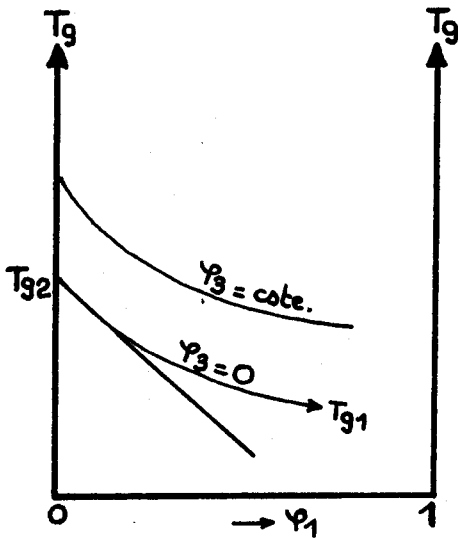


Figure 2

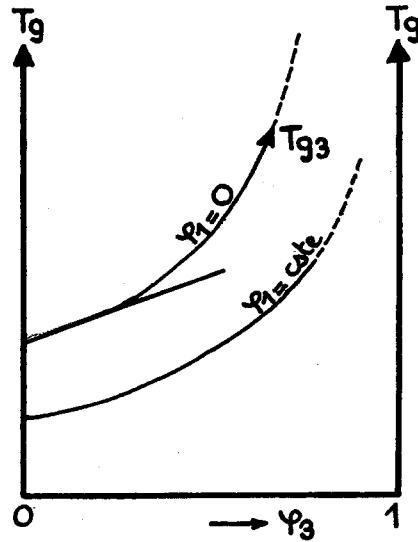


Figure 3

Nous avons représenté sur les figures 2 et 3, conformément aux relations (6) et (7), les variations de T_g en fonction des variables ψ_1 et ψ_2 , respectivement à ψ_3 et ψ_1 constant. Sur la figure 1 nous avons également porté la variation de T_g de polymères linéaires ($\psi_3 = 0$) et sur la figure 2, celle de réticulats modèles ($\psi_1 = 0$).

Contrairement aux relations semi-empiriques proposées par FLORY (108) et BUECHE (118), la théorie de CHOMPPF permet d'établir une loi de variation non linéaire, de T_g en fonction des paramètres Ψ_1 et Ψ_3 , conformément aux observations faites par de nombreux auteurs (113).

POLYMERES LINEAIRES

Il y a vingt ans FOX et FLORY (108) ont observé que pour une série homologue de polystyrène linéaire fractionné, la température de transition vitreuse variait linéairement avec l'inverse de la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère, c'est-à-dire avec la concentration en bouts de chaînes de l'échantillon. Ils ont proposé la relation empirique suivante :

$$T_g = T_{g_\infty} - \frac{K_L}{\overline{M}_n} \quad (8)$$

dans laquelle T_{g_∞} est la température de transition vitreuse du polymère de masse moléculaire infinie et K_L est une constante intrinsèque du polymère (fig. 4).

L'équation de FOX et FLORY est cependant une approximation qui se limite aux masses moléculaires élevées, pour lesquelles la fraction en bouts de chaîne est faible ($\Psi_1 \approx 0$) (109).

Plus tard, BUECHE (116, 118) énonçait une première interprétation moléculaire du coefficient K_L , s'appuyant sur le concept du volume libre. Quand la masse moléculaire \overline{M}_n décroît, la concentration en bouts de chaîne augmente ainsi que le volume libre total. En supposant que la fraction en volume libre est constante pour des échantillons de différentes masses \overline{M}_n à $T = T_g$, et que chaque groupe terminal y contribue par son excès de volume libre θ_L (fig. 4), le volume libre total disponible, par unité de volume s'écrit :

$$\frac{2 \theta_L \rho NA}{\overline{M}_n}$$

où NA et ρ représentent respectivement le nombre d'Avogadro et la densité de l'échantillon.

L'excès de volume libre introduit par les bouts de chaîne pour un échantillon de masse moléculaire finie, doit être compensé par la perte de volume libre lorsque la température passe de Tg_{∞} à Tg :

$$\frac{2 \rho \theta_L NA}{\bar{M}_n} = \Delta\alpha(Tg_{\infty} - Tg)$$

où $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$

$$(9) \quad \text{soit } Tg = Tg_{\infty} - \frac{2 \rho \theta_L Na}{\bar{M}_n \Delta\alpha} \quad \text{où } K_L = \frac{2 \theta_L \rho NA}{\Delta\alpha}$$

Cette description ne permet cependant pas de prévoir la non linéarité de Tg en fonction de \bar{M}_n^{-1} , aux faibles masses moléculaires.

Afin de rendre comparable la théorie phénoménologique de CHOMPF et la relation empirique (8) il est nécessaire de faire apparaître dans l'expression (6), la masse moléculaire \bar{M}_n qui est reliée à ψ_1 par la relation :

$$(10) \quad \psi_1 = \frac{\text{volume effectif des bouts de chaîne}}{\text{volume total de la chaîne}} = \frac{2 \xi_1}{\bar{M}_n P NA}$$

où ξ_1 représente le volume effectif d'un bout de chaîne (fig. 5).

Nous savons d'autre part que la relation (8) n'est valable que lorsque \bar{M}_n est suffisamment élevé ($\bar{M}_n > 2000$), ce qui impose de déterminer la valeur asymptotique de la relation (6), pour $\psi_1 \rightarrow 0$.

$$(11) \quad \left(\frac{\partial Tg}{\partial \bar{M}_n^{-1}} \right)_{\substack{\psi_3=0 \\ \psi_1 \rightarrow 0}} = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \psi_1} \right) \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \bar{M}_n^{-1}} \right) = - \frac{\alpha f_1}{\alpha f_2} (Tg_2 - Tg_1) 2\rho NA \xi_1 = - K_L$$

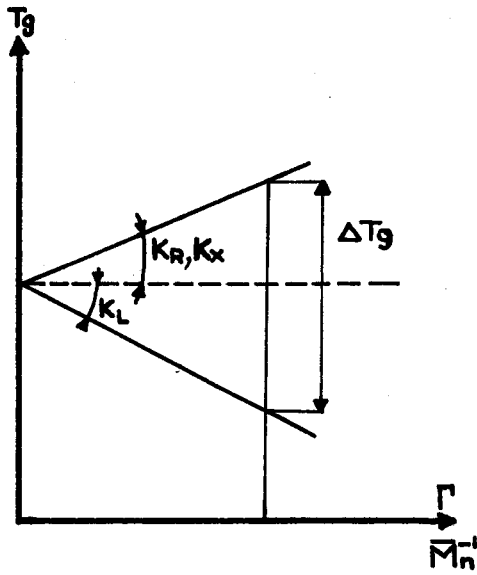


Figure 4

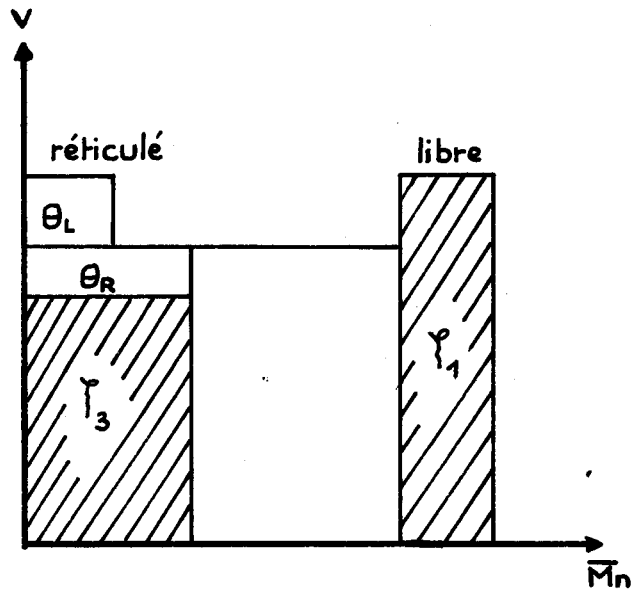


Figure 5

Cette expression permet de calculer la pente théorique, K_L , au voisinage de $\bar{M}_n^{-1} \rightarrow 0$, et la comparaison à la valeur expérimentale de K_L (rel. (8)) donnera une indication sur l'importance relative des phases ψ_1 et ψ_3 , pour une masse moléculaire \bar{M}_n donnée.

POLYMERE RETICULE

A l'exception des réticulats "anioniques", la masse moléculaire \bar{M}_n entre points de jonction n'est pas un paramètre accessible à l'expérience, de plus, n'a pas de signification physique précise. C'est pourquoi, FOX et LOSHAEK (110) proposèrent en 1955 la relation empirique suivante, pour des polymères réticulés obtenus par voie radicalaire (fig. 4).

$$(12) \quad T_g = T_{g\infty} + \frac{K \times \Gamma}{NA}$$

où $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse d'un réticulat de masse moléculaire infinie et Γ représente la densité en points de réticulation.

Au contraire, la polymérisation anionique permet de définir la masse \overline{Mn} sans ambiguïté et la loi de variation de Tg en fonction de \overline{Mn} s'écrit :

$$(13) \quad Tg = Tg_{\infty} + \frac{K_R}{\overline{Mn}}$$

Dans ce cas l'interprétation semi-empirique proposée par BUECHE peut s'étendre aisément au cas des réticulats:

$$(14) \quad Tg = Tg_{\infty} + \frac{2 \rho \theta_R NA}{\overline{Mn} \Delta\alpha} \quad \text{où} \quad K_R = \frac{2 \theta_R NA \rho}{\Delta\alpha}$$

θ_R représentant la perte de volume libre de chaque groupe terminal par rapport à une chaîne de masse moléculaire infinie (fig .5)

Comme dans le cas des polymères linéaires, le domaine de validité des expressions (12) et (13) se situe au voisinage de \overline{Mn}^{-1} ou Γ suffisamment faible.

Conformément à la description de CHOMPPF, il est alors aisé de déterminer l'expression théorique de K_R à partir des paramètres moléculaires de la phase réticulée φ_3 . Pour un réticulat modèle de masse moléculaire \overline{Mn} définie et dont les défauts du réseau sont peu importants, en particulier lorsque $\varphi_1 = 0$ (le réticulat ne comportant pas de chaînes pendantes), la fraction en volume φ_3 s'écrit :

$$(15) \quad \varphi_3 = \frac{\xi_3}{\overline{Mn} / \rho NA} = \frac{\text{volume effectif d'une extrémité réticulée}}{\text{volume total de la chaîne}}$$

où ξ_3 représente le volume effectif d'une extrémité réticulée (fig. 4).

Ainsi au voisinage de $\varphi_3 \rightarrow 0$ ou $\overline{Mn}^{-1} \rightarrow 0$, la relation (7) devient :

$$(16) \quad \left(\frac{\partial Tg}{\partial \overline{Mn}^{-1}} \right)_{\substack{\varphi_1=0 \\ \varphi_3 \rightarrow 0}} = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \varphi_3} \right) \left(\frac{\partial \varphi_3}{\partial \overline{Mn}^{-1}} \right) = \frac{fg}{\alpha f_2} \quad 2 \rho NA \xi_3 = K_R$$

B - RESULTATS ET DISCUSSION

APPAREILLAGE

Les mesures de température de transition vitreuse ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle de PERKIN-ELMER modèle DSC-2. La cellule de mesure comporte deux porte-échantillons dont l'une sert de référence thermique (en or ou en platine) et dont l'autre reçoit l'échantillon finement pulvérisé.

L'appareil enregistre lors d'une transition de 1er ou 2ème ordre, la contribution énergétique, nécessaire au maintien des deux cellules de mesure à la même température. Cette différence d'énergie est équivalente à l'énergie thermique absorbée ou dissipée, lors d'une transition, par le matériau considéré.

L'énergie différentielle nécessaire à maintenir les cellules à la même température, est lue directement sur l'enregistreur en millicalories/seconde, et est à tout instant équivalente à la vitesse d'absorption ou d'évolution de l'échantillon.

Les vitesses de chauffe ou de refroidissement des deux cellules porte-échantillons peuvent être programmées par paliers, entre 0.32°/min. et 360°/min. Dans la pratique nous nous sommes limités à des vitesses situées entre 1.25°/min et 80°/min, la vitesse la plus faible nous étant imposée par la perte en résolution de l'appareil et la vitesse la plus élevée par le manque de précision dans la détermination de la température de transition vitreuse.

DETERMINATION DE T_g

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la détermination de T_g dépend essentiellement de l'échelle de temps choisie, et n'échappe pas au caractère essentiellement cinétique de la grandeur mesurée. Notre méthode de détermination répond au souci de garantir le maximum de précision et de reproductibilité des mesures.

A une vitesse de chauffe donnée, la température de transition vitreuse a été définie par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec la ligne de base, comme l'indique la figure (6)

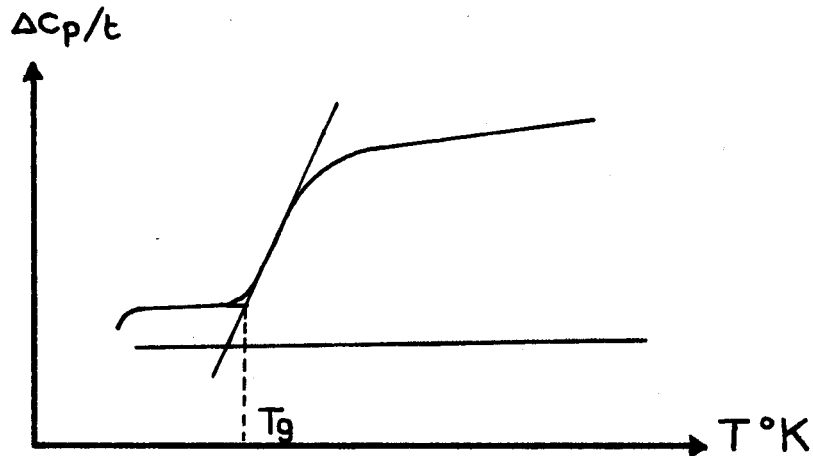


Figure 6

Avant d'encapsuler le polystyrène finement pulvérisé, nous avons pris soin de sécher le produit sous vide, à une température de 150°C, afin de débarrasser le réticulat de toute trace de solvant qui peut avoir un effet plastifiant très prononcé. Afin de supprimer l'histoire thermique ou plutôt de rendre comparables les mesures entre les différents échantillons, chacun d'eux a été maintenu à 430°K pendant dix minutes puis refroidi à 40°/min.

L'étalonnage en température a été effectué à l'aide de l'indium et de l'étain dont les températures de fusion sont respectivement 429,78°K et 505,06°K.

TRANSITION VITREUSE DE POLYMERES LINEAIRES ET RETICULES

Pour chaque échantillon, nous avons déterminé la température de transition vitreuse aux vitesses de chauffe suivantes : 80 - 40 - 20 - 10 - 5 - 2.5 et 1.25°/min. Nous avons porté leur valeur dans les tableaux I et II, respectivement pour des polymères linéaires et réticulés (3 DVB par site actif) de masse \overline{Mn} variable.

\overline{Mn}	N°	\overline{Mn}^{-1} x 10 ⁴	Vitesses de chauffe en degrés/minute							Tg °C
			80	40	20	10	5	2.5	1.25	
7500	PS 35	1.33	86.28	83.98	82.76	80.26	79.4	78.6	77.9	77.7
10450	3033	0.957	93.68	90.48	88.66	86.56	84.80	84.20	83.20	83
13200	543	0.685	92.56	90.08	87.76	86.66	85.6	85.3		84.9
19100	PS G'	0.523	98.78	96.96	95.76	94.76	93.6	92.9	91.7	90
19900	743	0.502	99.78	97.48	96.26	95.16	93.8	93.1	92.82	92
30000	2743	0.33	103.78	100.48	98.56	97.66	96.6	95.9	95.1	93.5
45600	3045	0.22	102.78	100.28	99.06	98.16	96.6	95.7	95.0	94.5
75000	553	0.13	103.58	101.78	100.16	98.96	97.6	96.1	95.7	95.3
1100000	11B	0.009	105.78	103.48	102.26	101.36	100.1	99.1	98	97.4

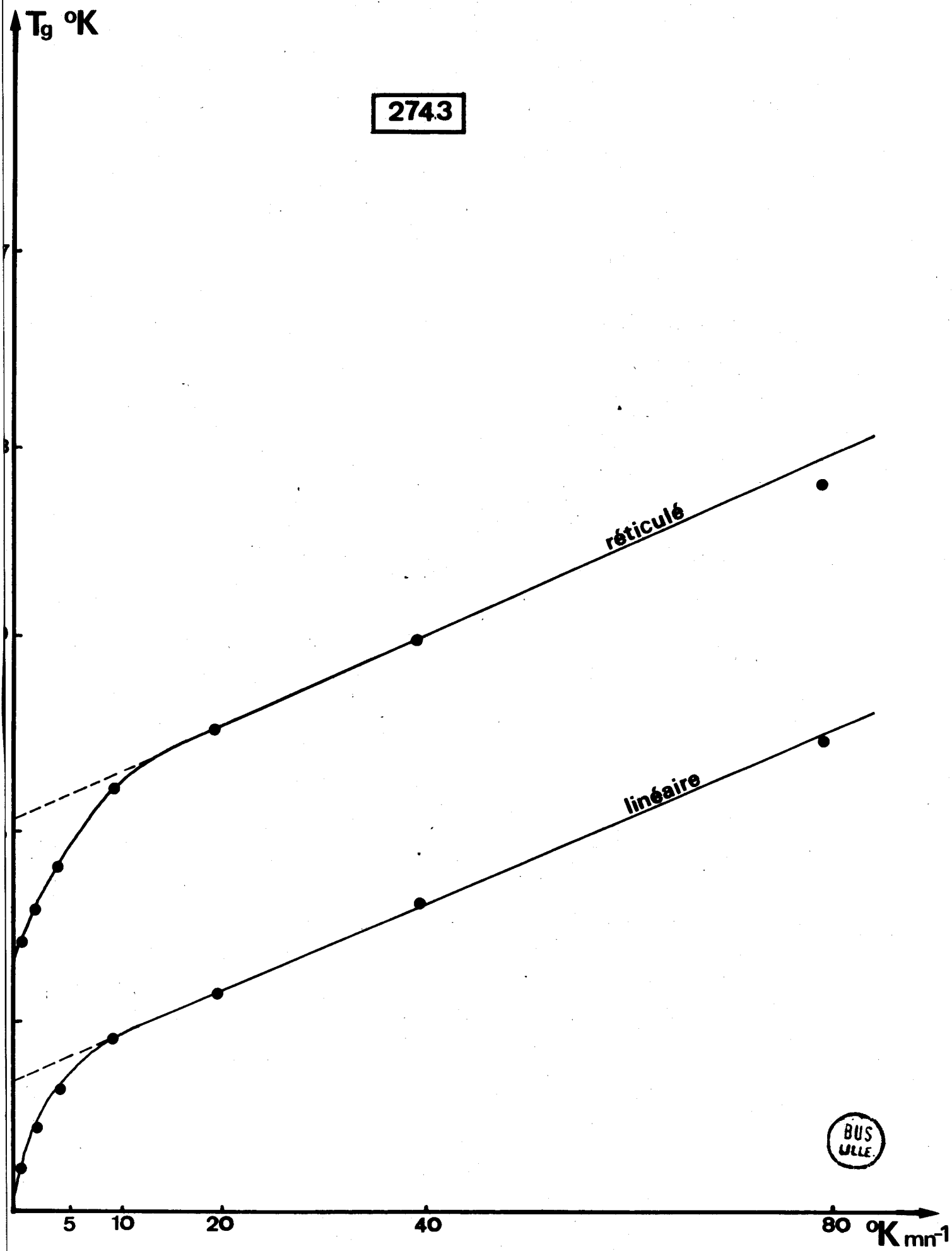
TABLEAU I

Vitesses de chauffe en degrés/minute										
\overline{M}_n	N°	$\overline{M}_n^{-1} \times 10^4$	80	40	20	10	5	2.5	1.25	Tg°C
10450	3033	0.957	112.48	109.68	108.96	106.86	105.40	104.10		103
10660	343	0.937	114.58	110.08	107.86	106.46	104.40	103.4		102.5
13200	543	0.685	109.78	108.48	107.26	105.36	103.60	102.60		101.7
19900	743	0.502	112.08	107.58	105.56	103.96	102.30	101.6	101.21	100.7
30000	2743	0.333	109.06	106.28	104.06	103.06	101.05	100.3	99.2	99
45000	3045	0.22	108.78	105.68	104.16	101.46	100.2	99.4	98.82	98.6
75000	553	0.13	107.28	104.98	103.26	101.36	100.10	99.4		97.7

TABLEAU II.

La figure (7) représente la variation de la température de transition vitreuse aux différentes vitesses de chauffe citées, pour des polymères linéaires et réticulés de même masse moléculaire $\overline{M}_n = 30000$. Pour tous les échantillons nous avons obtenu des courbes semblables, caractéristiques d'une variation non linéaire de Tg en fonction de la vitesse de chauffe.

Dans le seul but d'augmenter la reproductibilité des mesures, la valeur expérimentale de Tg a été obtenue, par extrapolation à vitesse de chauffe nulle, bien que cette extrapolation n'ait pas de signification physique. Pour tous les échantillons, l'erreur expérimentale est inférieure à $\pm 0.5^\circ\text{C}$.



2743

réticulé

linéaire

BUS
VILLE

Figure VI -7

Sur la figure (8) nous avons porté les valeurs de T_g en fonction de $\overline{M_n}^{-1}$ aux vitesses de chauffe 80 - 20 - 5°/min. ainsi que la valeur de T_g extrapolée à vitesse nulle. Conformément à la relation (8) cette variation est linéaire et la pente K_L ainsi définie ne dépend pas des conditions expérimentales, quoique la dispersité des points soit sensiblement réduite aux faibles vitesses de chauffe.

Polymère linéaire

La représentation de la variation de T_g en fonction de $\overline{M_n}^{-1}$ pour des polymères linéaires, conduit à une pente $K_L = 1.5 \times 10^5$. Cette valeur correspond sensiblement à celle obtenue par d'autres auteurs (tableau III) malgré la dispersité importante de leurs résultats.

	FOX et FLORY (3) 1950	UEBERREITTER et KANIG (4) 1953	FOX et FLORY (14) 1954	FOX et LOSHAEK (5) 1955	PIERSON (15) 1969	BLANCHARD HESSE MALHOTRA (16) 1974	RUDIN et BURGIN (17) 1975
$K_L \times 10^{-5}$	1.0	0.70	1.0	1.2	1.05	2.1	1.3
	méthodes viscosimétriques					DSC	DTA

TABLEAU III

Trois raisons essentielles peuvent expliquer ces écarts importants :

D'une part, la dispersité en masse des échantillons utilisés peut varier dans de larges proportions selon leur mode de préparation ou de fractionnement. Or, il est important de souligner que l'influence plastifiante des bouts de chaîne apparaît de façon plus sensible pour les fractions de faible masse. Un calcul élémentaire montre en effet que lorsque la masse moléculaire est réduite de moitié, la fraction en volume des extrémités de chaîne (ψ_1) a quadruplé. Pour obtenir des résultats significatifs il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons aussi faiblement polydispersés que possible.

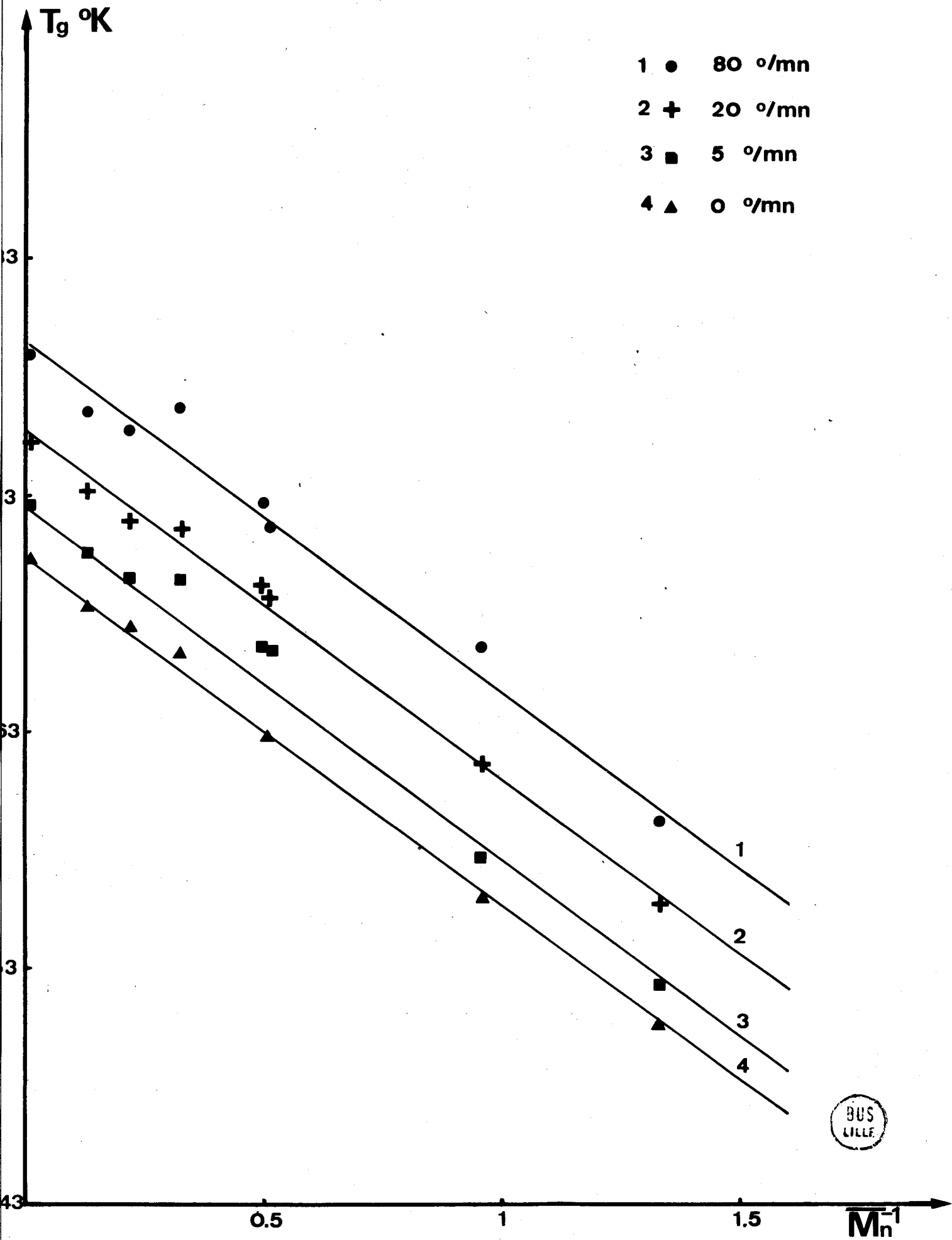


Figure VI-8

La polymérisation anionique semble donc être très appropriée à ce genre d'étude. A cet effet, BLANCHARD (121) signale un écart de 10°C entre un échantillon de polydispersité 3.2 et un échantillon préparé par voie anionique, à masse moléculaire $\overline{Mn} = 1.35 \times 10^5$ égale.

D'autre part, la relation (8) ne constitue qu'une approximation au voisinage des grandes masses moléculaires, et la détermination de K_L dépend du mode d'exploitation des résultats liée à la plage de masses moléculaires considérée.

En troisième lieu, la méthode expérimentale mise en oeuvre peut jouer un rôle non négligeable comme l'indiquent les résultats portés dans le tableau III.

En identifiant les valeurs expérimentales et théoriques de K_L (rel. (8) et (11)) il est possible de déterminer la valeur de φ_1 et de connaître le nombre de motifs monomères équivalents attribués à une extrémité libre de la chaîne.

Pour ceci nous avons calculé α_1 à partir de la relation empirique de FOX et LOSHAEK (110) :

$$\alpha_1 = \alpha_{1_1} - \alpha_0 = \left(5.5 + \frac{643}{Mn} \right) \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4}$$

où Mn correspond à la masse moléculaire des différents oligomères formant la phase φ_1 .

La valeur empirique de α_{1_1} retenue ici semble plus cohérente que celle proposée par UEBERREITTER et KANIG (109), qui conduirait à une valeur erronée de α_0 (120).

Les températures de transition vitreuse relatives à des oligomères de différentes masses moléculaires ont été mesurées par UEBERREITTER et KANIG (109) et PIERSON (120) (fig. 9).

Nous avons groupé dans le tableau IV la valeur des paramètres intervenant dans le calcul de K_L pour différentes valeurs de $\frac{\rho NA \xi_1}{Mo}$ représentant le nombre d'unités monomères attribuées à une extrémité libre de la chaîne. (Mo désigne la masse moléculaire de l'unité monomère).

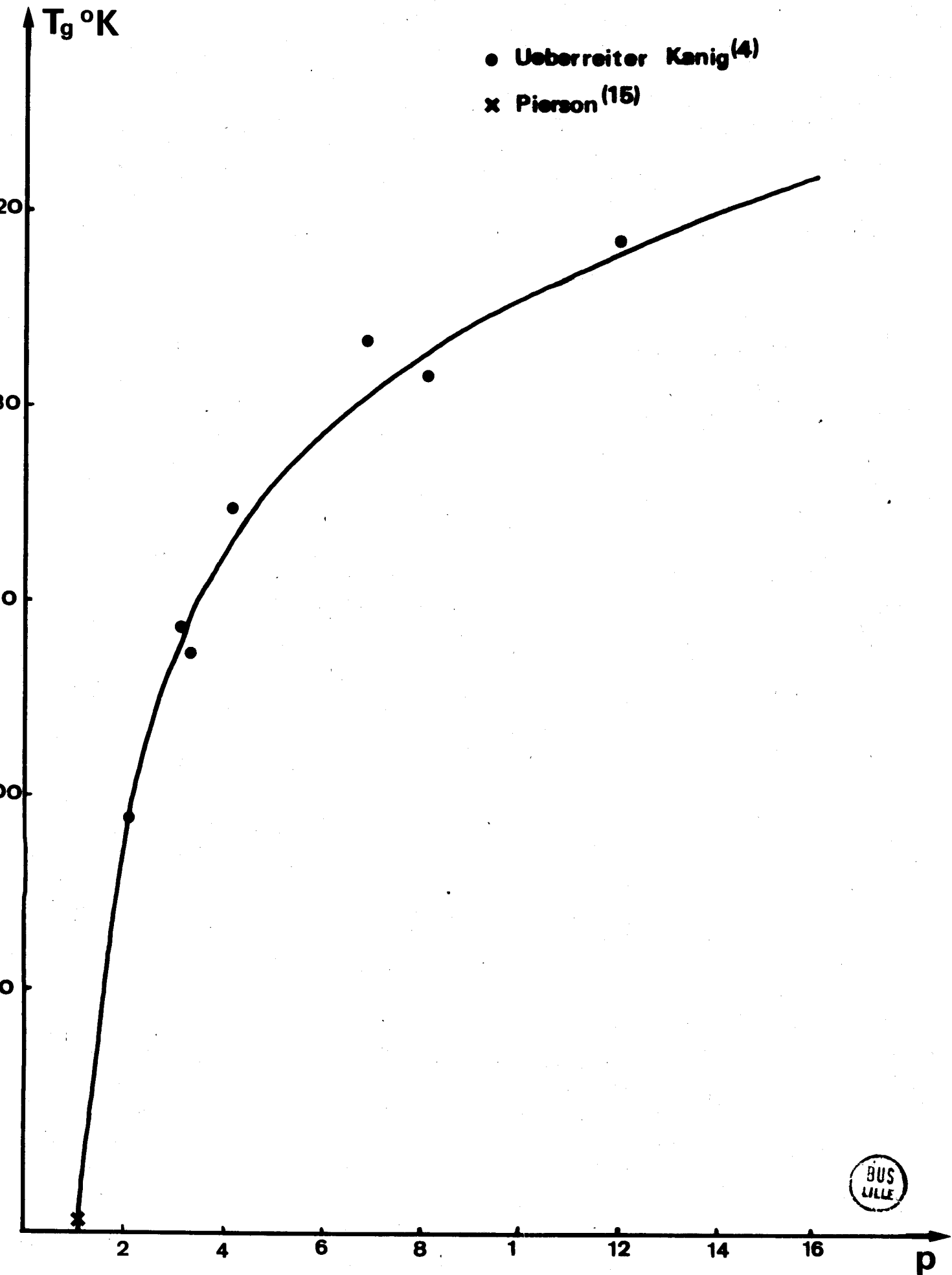


Figure VI-9



$\frac{\rho \text{ Na } \xi_1}{\text{Mo}}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Tg_1 \text{ } ^\circ\text{C}$	- 158	- 78	- 41	- 25	- 10	3	12	20	26.5	32
$Tg_2 \text{ } ^\circ\text{C}$	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5	97°5
$\alpha f_1 \times 10^4$	10.08	7.05	5.96	5.44	5.14	4.93	4.71	4.67	4.59	4.52
$\alpha f_2 \times 10^4$	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
$K_L \times 10^{-5}$	1.37	1.32	1.32	1.42	1.47	1.49	1.525	1.544	1.564	1.579

TABLEAU IV

Le meilleur accord avec la valeur expérimentale de K_L est obtenu lorsque la phase ψ_1 est composée de six unités monomères par extrémité libre:

$$\rho \text{ NA } \xi_1 = 6 \text{ Mo}$$

dont la valeur est deux fois plus importante que celle obtenue par CHOMPPF (113). Cette différence est essentiellement liée à la valeur expérimentale de K_L utilisée par cet auteur et à l'interprétation physique des paramètres caractéristiques de la phase ψ_1 . Nous pouvons cependant souligner qu'il ne faut pas attribuer à ce résultat de signification physique particulière, car son interprétation repose sur l'utilisation de paramètres de la phase ψ_1 dont la signification peut être assez controversée. Contrairement aux affirmations de CHOMPPF (113) rien ne prouve que la phase ψ_1 ait un caractère statistique précis. Cette théorie offre l'avantage de comparer entre eux des réticulats de structure bien définie, à la lueur de paramètres moléculaires.

La relation semi-empirique proposée par BUECHE (rel. 9) permet de calculer l'excès de volume libre θ_L par extrémité de la chaîne :

$$\rho \text{ NA } \theta_L = 0.3 \text{ Mo}$$

Cette valeur est considérablement plus faible que celle correspondant au volume effectif occupé par une extrémité de la chaîne. Ce résultat souligne l'influence particulièrement importante de la présence du volume libre sur la variation de la température de transition vitreuse d'un polymère, notamment par la présence de toute trace de solvant résiduel dans l'échantillon, qui peut avoir une action plastifiante très prononcée.

Polymères réticulés

Nous avons groupé dans le tableau suivant, l'ensemble des résultats obtenus à partir de gels de fonctionnalité $f = 3$, $f = 5-7$ et $f = 10-12$.

Les gels de fonctionnalité trois ont été préparés par une méthode de désactivation des extrémités anioniques mise au point par HERZ*.

D'autre part, il a été montré (124) que la fonctionnalité du réseau dépend de la concentration de DVB par extrémité active de polystyrène au moment de la réticulation. Pour les réticulats comportant 3 molécules de DVB par site actif, nous avons montré (chap. III) par méthode physico-chimique, que la fonctionnalité moyenne variait entre 5 - 7. Pour les autres réticulats ayant 10 molécules de DVB par site actif, la fonctionnalité a été déduite par comparaison à des polymères en étoiles comportant le même nombre de DVB par extrémité active. La détermination de la masse moléculaire du polystyrène parent et de celle du polymère en étoile permet d'en calculer la fonctionnalité moyenne. Nous admettons cependant que cette valeur est légèrement supérieure à celle, présumée, d'un réticulat préparé dans des conditions analogues, comme c'est le cas de gels comportant 3 DVB par extrémité active.

Nous avons porté sur la figure (10) les valeurs de T_g en fonction de \bar{M}_n^{-1} pour les polymères linéaires et les trois groupes de réticulat. Nous obtenons un faisceau de droites, passant toutes par $T_{g_\infty} \approx 97^\circ 5$, pour des masses moléculaires infinies. La convergence de ces droites indique que les paramètres de structure deviennent négligeables lorsque la masse \bar{M}_n est élevée, de telle sorte qu'un réticulat de masse moléculaire infinie aura le même comportement qu'une chaîne linéaire de même masse.

* Nous remercions Monsieur J. HERZ, Maître de Recherche au C.R.M. de STRASBOURG, d'avoir bien voulu nous fournir ces échantillons.

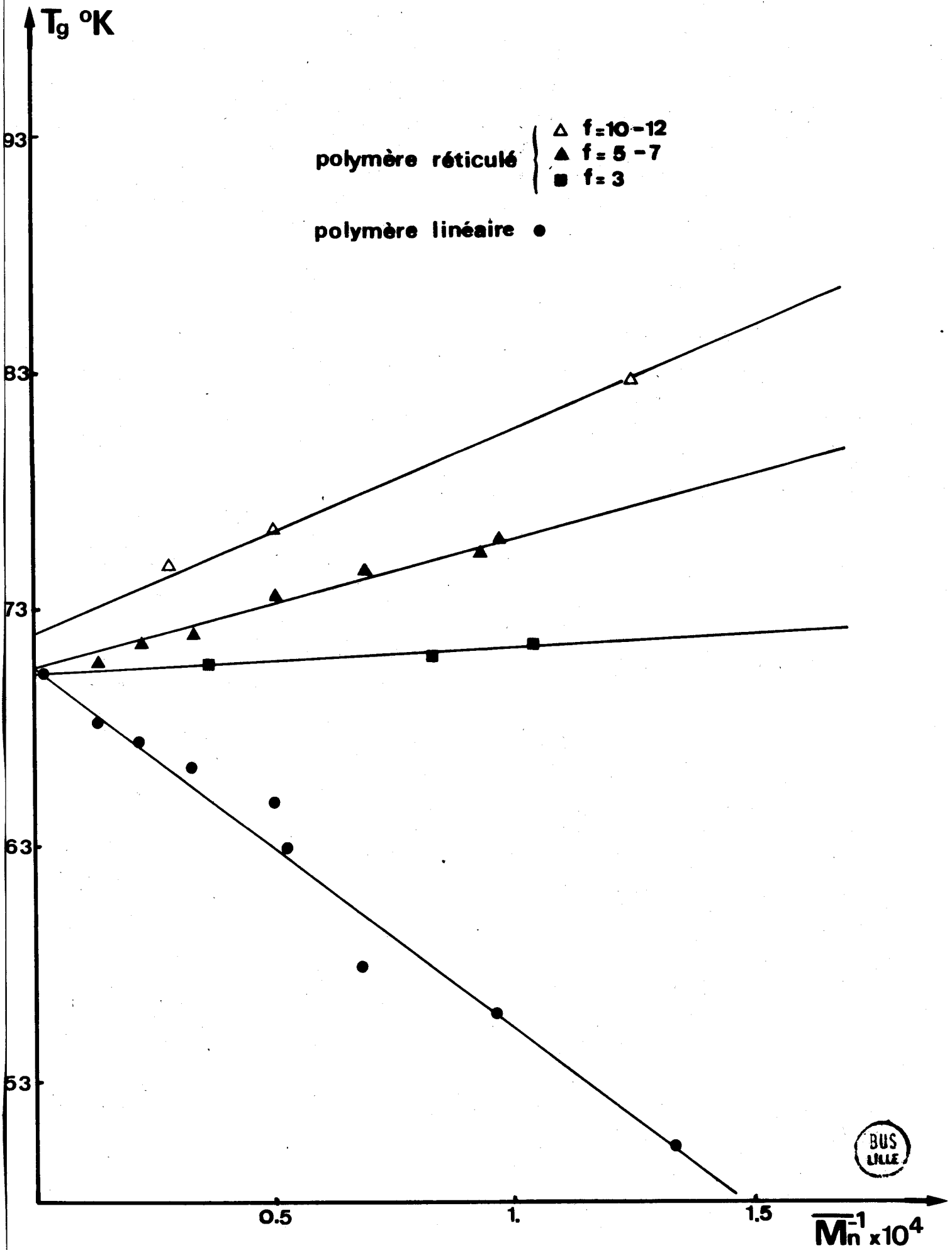


Figure VI-10

	\overline{M}_n	$\overline{M}_n^{-1} \times 10^4$	Tg °C	$K_R \times 10^5$	$\frac{\rho NA \xi_3}{M_0}$
f = 3	9600	1.04	98.5	0.13	1
	12100	0.83	98		
	27550	0.36	97.7		
3 DVB f ~ 5-7	10450	0.957	103	0.55	4
	19100		101.7		
	19900	0.502	100.7		
	30000	0.33	99		
	45000	0.22	98.4		
	75000	0.13	97.7		
10 DVB f ~ 10-12	8000	1.25	109.5	0.78	6
	20000	0.5	103.5		
	36000	0.28	102		

TABLEAU V

Conformément à la relation (13), la pente de chacune des droites représentatives de la figure (10) permet de définir la pente K_R dont les valeurs figurent dans le tableau V. Comme l'exige la théorie du volume libre, cette pente est positive dans chacun des cas, mais sa valeur dépend étroitement de la fonctionnalité moyenne du réticulat. Cette dépendance n'apparaît pas explicitement dans la théorie du volume libre, autant dans la description de BUECHE que dans celle de CHOMPPF.

L'expression (16), correspondant à la théorie de CHOMPPF, fournit le volume ξ_3 occupé par la phase ψ_3 . Nous avons porté dans le tableau V, le rapport $\frac{\rho NA \xi_3}{M_0}$ qui est égal au nombre d'unités monomères de la

phase "bloquée" φ_3 , et dont la valeur dépend également de la fonctionnalité du réseau. Cette dépendance suggère que l'orientation des motifs monomères au voisinage des nodules de réticulation est imposée par l'encombrement entre les chaînes issues d'un même nodule.

Cette zone d'interaction est faible, voire négligeable, pour un gel de fonctionnalité 3, dont le nodule de réticulation est très petit (123), alors qu'elle devient rapidement croissante lorsque la taille du nodule augmente. Ce résultat conduit à penser, qu'entre les conditions cinétiques de réticulation, la fonctionnalité des réticulats peut également dépendre de la surface spécifique disponible à la surface de chaque nodule de réticulation.

Ainsi la température de transition vitreuse doit être une fonction explicite, non seulement des paramètres intrinsèques des phases φ_i du polymère, mais également des interactions intermoléculaires entre chaînes, dont l'intensité dépend étroitement de la topologie du réseau. Il est certain que l'appréciation quantitative de cet effet est assez utopique, mais il est possible que dans le cas de gels anioniques préparés à faible concentration, ces interactions soient localisées essentiellement au voisinage des nodules de réticulation.

Nous avons groupé dans la tableau VI, les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs, qui ont été exprimés d'après la relation empirique (12).

Soit Γf , le nombre de points de réticulation de fonctionnalité f , par unité de volume :

$$Tg = Tg_{\infty} + \frac{Kx \Gamma f}{NA}$$

$$\text{avec } Kx = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \Gamma f / NA} \right)_{\substack{\varphi_1=0 \\ \varphi_3 \rightarrow 0}} = \frac{2(f-2)}{\rho \alpha f_2} \rho NA \xi_3$$

$$\text{et } \xi_3 = f \xi_1$$

$$\text{d'où : } Kx = \frac{K_R (f-2)}{\rho} \quad (17)$$

NOS RESULTATS	NIELSEN (128) 1969	UEBERREITTER et KANIG (127) 1950	FOX et LOSHAEK (110) 1955	
f = 3 f = 5-7 f = 10-12	f = 4	f = 4	f = 4	f
0.13 0.55 0.78	0.35	0.16	0.35	$K_R \times 10^{-5}$
	0.65	0.30	0.65	$K_x \times 10^{-5}$

TABLEAU VI

La relation (17) permet ainsi de comparer entre elles les expressions (12) et (13) connaissant la fonctionnalité f des points de jonction. CHOMPFF (113) suppose que pour des gels obtenus par voie radicalaire $f = 4$.

Il semble intéressant de signaler que pour des réticulats de structure aussi différente que ne le sont les gels anioniques et les gels radicalaires, l'ensemble des résultats semble être parfaitement cohérent. Dans le cas de réseaux polymériques la dispersité en masse joue un rôle moins important que dans le cas des chaînes linéaires. La figure (11) montre que l'abscisse à l'origine correspond bien à une fonctionnalité $f = 2$ comme l'impose la théorie du volume libre.

TRANSITION VITREUSE DE POLYMERES EN ETOILE

Afin d'étudier l'influence simultanée d'extrémités libres de chaînes et des points de réticulation, nous avons également mesuré la température de transition vitreuse de polymères en étoile qui ont été préparés au centre de recherches sur les macromolécules de Strasbourg (125-127).

Il est intéressant de connaître la variation de la température de transition vitreuse ΔT_g , liée à une réticulation totale ou partielle de chaînes de masse \bar{M}_n connue.

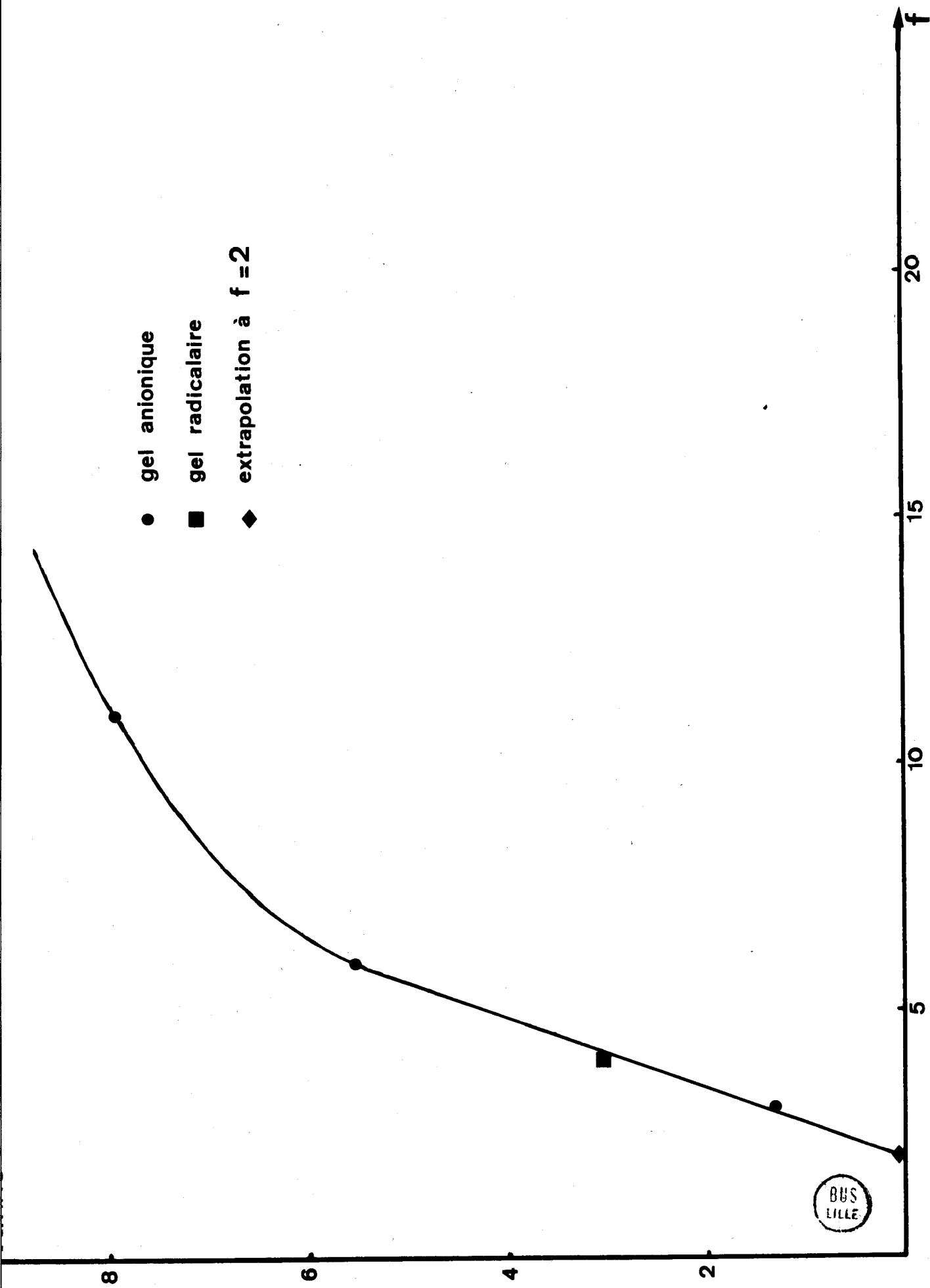


Figure VI - 11

Lorsque la réticulation de séquences linéaires provoque un faible accroissement $\Delta\psi_1$ et $\Delta\psi_3$ des phases libres et réticulées on peut écrire :

$$dTg = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \psi_1} \right)_{\psi_3} d\psi_1 + \left(\frac{\partial Tg}{\partial \psi_3} \right)_{\psi_1} d\psi_3$$

soit (18)

$$\Delta Tg = \left(\frac{\partial Tg}{\partial \bar{Mn}^{-1}} \right) \left(-\frac{\partial \bar{Mn}^{-1}}{\partial \psi_1} \right) \Delta\psi_1 + \left(\frac{\partial Tg}{\partial \bar{Mn}^{-1}} \right) \left(\frac{\partial \bar{Mn}^{-1}}{\partial \psi_3} \right) \Delta\psi_3$$

Comme Tg est une fonction linéaire de \bar{Mn}^{-1} , dans la zone de masse explorée :

$$\Delta\psi_1 = -\frac{2\rho NA \xi_1}{\bar{Mn}} \quad \text{le signe - correspond à une diminution de } \psi_1 \text{ due à la réticulation}$$

$$\Delta\psi_3 = \frac{2\rho NA \xi_3}{\bar{Mn}}$$

D'où $\Delta Tg = (K_L + K_R) \bar{Mn}^{-1}$ lorsque toutes les extrémités libres de la phase ψ_1 ont été réticulées (fig. 4).

Lorsque la moitié des extrémités libres, présentes avant la réticulation est réticulée (fig. 12), comme c'est le cas des polymères en étoile, la relation précédente peut s'écrire :

$$(19) \quad \Delta Tg = \frac{1}{2} (+K_L + K_R) \bar{Mn}^{-1}$$

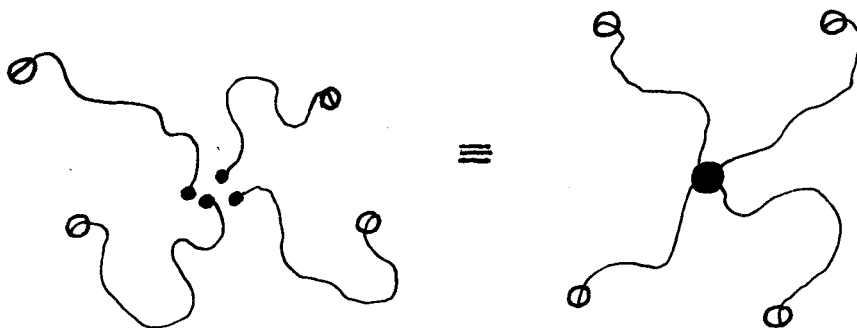


Figure 12

Nous avons porté dans le tableau VII l'ensemble des résultats obtenus pour des polymères en étoile de fonctionnalité 3, 4, 6-7, 10-12, ainsi que les valeurs expérimentales et calculées (rel. 19) du produit $\Delta T_g \bar{M}_n$. Nous avons également porté sur la fig. (13) les valeurs expérimentales de T_g en fonction de \bar{M}_n^{-1} .

	$\bar{M}_n/\text{branche}$	\bar{M}_n^{-1} $\times 10^5$	$T_g^\circ\text{C}$	$K_{\text{mes.}}$ $\times 10^{-5}$	$\times 10^{-5}$ $+ K_L$	$\times 10^{-5}$ K_R	$\times 10^{-5}$ $\Delta T_g \bar{M}_n$ mes.	$\times 10^{-5}$ $1/2(+K_L+K_R)$
f = 3	10880	9.19	93.5					
	23200	4.31	95.5					
	50450	1.98	96.3	-0.41	1.50	0.13	1.09	+ 0.82
	80000	1.25	96.7					
	319000	0.31	97.1					
f = 4	16670	6.	96.2					
	61900	1.61	96.9					
	134300	0.74	97.1	-0.27	1.50	0.30	1.23	0.90
	200000	0.5	97.5					
	480000	0.2	97.6					
f =6-7	35200	2.34	98.15					
	52270	1.91	97.7					
	100000	1.00	97.9	+ 0.1	1.50	0.55	1.60	1.05
	518200	0.19	98.7					
f=10-12	56360	1.77	98.2					
	54540	1.55	98.1	0.26	1.50	0.78	1.76	1.14
	172700	0.58	97.8					



TABLEAU VII

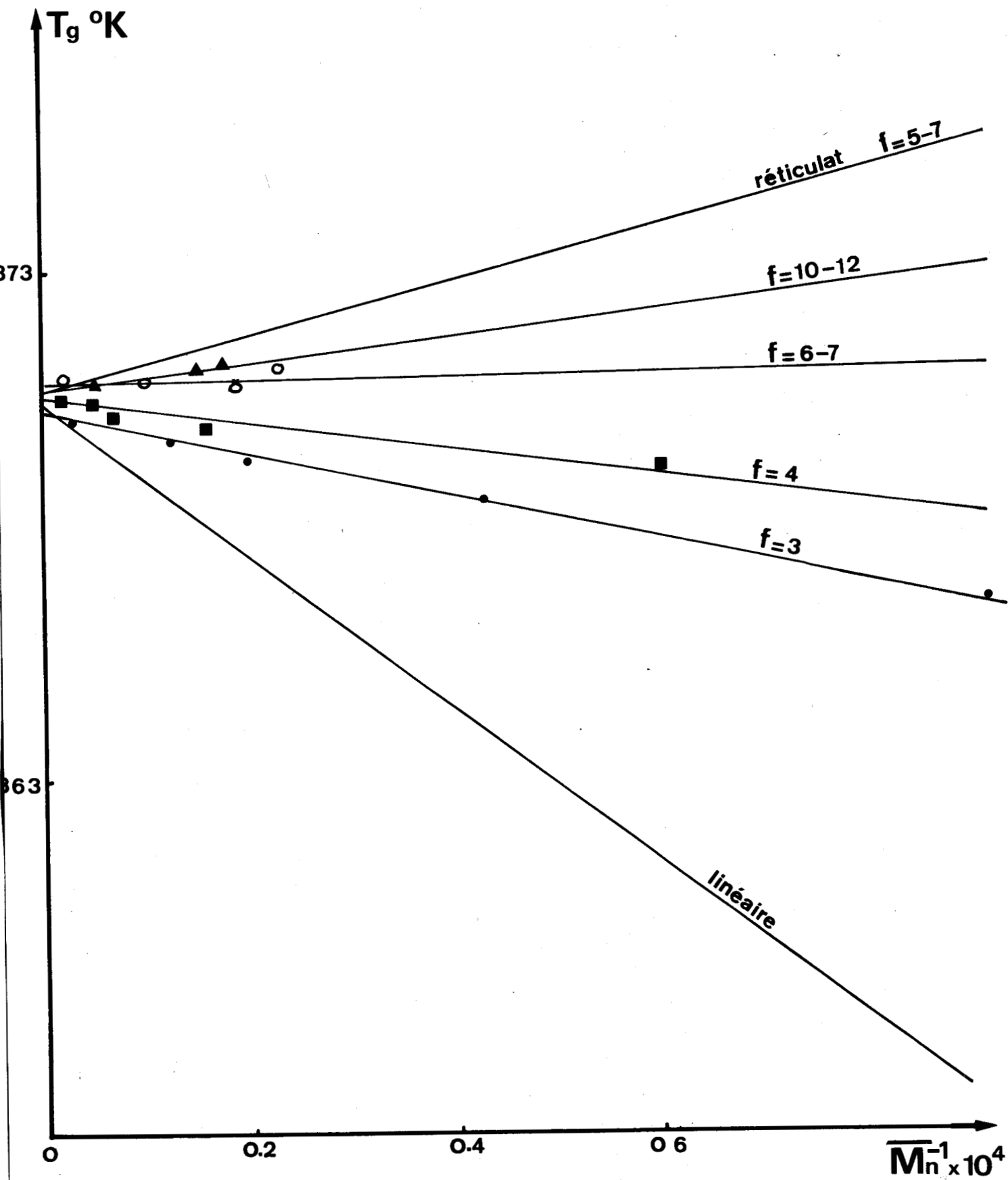


Figure VI -13



Pour les échantillons de fonctionnalité $f = 3$ et $f = 4$, l'accord est encore satisfaisant, alors que pour les polymères en étoile de fonctionnalité plus élevée l'écart enregistré est très important. Dans tous les cas, les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. Cette divergence ne peut s'expliquer que par des facteurs d'architecture liés à la fonctionnalité. Il semble, d'après ces résultats, que les interactions entre segments sont plus prononcées pour les polymères en étoile que pour les réticulats de même masse moléculaire. Le fait qu'une extrémité de la chaîne soit libre a pour conséquence d'accroître le champ d'influence du nodule de réticulation, d'autant plus que la fonctionnalité est plus élevée et que la masse moléculaire par branche est faible.

GELS CONTAMINES

Afin d'étudier l'influence des chaînes libres sur la température de transition vitreuse d'un réticulat nous avons contaminé un échantillon de masse moléculaire $\bar{M}_n = 10450$, à des taux croissants de chaînes linéaires de polystyrène de masse moléculaire constante et faiblement polydisperse : $\bar{M}_n = 7500$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$

Il est bien connu (41) que lorsqu'un réticulat est mis en contact avec une solution de polymère linéaire, ce dernier peut pénétrer dans le réseau par diffusion, si la porosité des mailles est suffisante. On peut ainsi définir un coefficient de pontage statique K_S du polymère linéaire, par le rapport des concentrations en volume du polymère qui a diffusé dans les pores du réticulat V_2'' , et dans celle de la solution surnageante V_2' , l'équilibre thermodynamique étant réalisé :

$$K_S = \frac{V_2''}{V_2'} \quad 0 < K_S < 1$$

Une étude détaillée ayant déjà été réalisée dans les conditions expérimentales envisagées, nous avons choisi les masses moléculaires de manière à obtenir un coefficient de pontage K_S voisin de 0.5.

Afin de contaminer les réticulats à des taux variables de chaînes libres, nous avons mis en présence d'une solution benzénique de polystyrène, à des concentrations initiales $C/1$, $C/2$, $C/5$ et $C/11$ (la concentration de la

solution mère étant : $C = 4.2 \times 10^{-2}$ g/cc), des échantillons déjà gonflés à l'équilibre dans le benzène. La connaissance du taux de gonflement et du poids initial des échantillons permet de déterminer le poids du réticulat ainsi que sa concentration réelle dans la solution benzénique.

La présence des chaînes libres de la solution surnageante modifie le potentiel chimique du solvant et provoque un dégonflement du réticulat, l'équilibre thermodynamique étant atteint au bout de trois semaines environ. Nous avons alors déterminé le nouveau taux de gonflement à l'équilibre dont la valeur permet de déduire le poids de chaînes linéaires ayant pénétré dans le réseau.

Il est alors aisé de déterminer la variation ΔTg résultant de la contamination d'un réseau de masse \overline{Mn} connue par des chaînes linéaires de masse moléculaire $\overline{M'n}$:

$$(19) \quad \Delta Tg \approx \frac{\Delta Tg_o \overline{Mn}}{\overline{M'n}} P$$

où ΔTg_o représente l'écart de température de transition vitreuse, entre un réticulat et une chaîne linéaire de même masse moléculaire Mn , et P est le taux de chaînes libres dans le réticulat.

La concentration de la solution surnageante à l'équilibre de gonflement est obtenue d'une part, par mesure de la variation de taux de gonflement des échantillons, d'autre part à l'aide d'un photoréfractomètre BRICE PHOENIX. Cette valeur conduit au coefficient de partage K_S .

Nous avons porté dans le tableau IX l'ensemble des résultats expérimentaux.

Nous pouvons remarquer l'excellent accord existant entre les valeurs expérimentales de ΔTg et les valeurs théoriques calculées à partir de la relation (19). De même le coefficient de partage K_S très voisin de celui obtenu par HILD (41) dans les mêmes conditions expérimentales montre que l'équilibre thermodynamique était atteint.

Gel 3033 contaminé par du PS 35				
3033 $\overline{M}_n = 10450$				
PS 35 $\overline{M}'_n = 7500$				
	1/1	1/2	1/5	1/11
Poids de gel gonflé en g.	3.98	4.63	4.15	3.59
Poids de gel sec en g.	0.3522	0.4097	0.3672	0.3177
Concentration initiale x 10 ² g/cc	4.20	2.16	0.703	0.377
Poids de gel gonflé à l'équilibre en g.	0.3705	4.412	4.055	3.552
Poids du réticulat réseau + chaînes linéaires en g.	0.409	0.443	0.379	0.327
Poids des chaînes linéaires en g.	0.0568	0.0333	0.0118	0.0093
Taux de chaînes libres	13.89	7.52	3.11	2.8
ΔT_g expérimental	4.5	2	1	0.5
ΔT_g calculé (19)	4	2.1	0.9	0.8
Taux de gonflement en poids	9.058	9.95	10.70	10.86
$V''_2 \times 10^2$ g/cc	1.485	0.729	0.28	0.25
$V'_2 \times 10^2$ g/cc	3.0	1.5	0.6	0.5
$K_S = V''_2/V'_2$	0.495	0.486	0.47	0.5
K_S théorique (41)	0.5	0.5	0.5	0.5

TABLEAU IX

Le bon accord existant entre les valeurs calculées et théoriques de ΔT_g indique que la loi d'additivité des volumes libres est vérifiée dans le cas de réseaux contaminés. Ce résultat montre également que la présence des nodules de DVB du réticulat ne perturbe guère la valeur de T_g . D'autre part, la proportionnalité entre le taux de contamination du réseau et la variation de T_g qui

en résulte, indique que les défauts (chaînes pendantes) présentes avant la contamination du réticulat sont négligeables. En effet lorsque la masse moléculaire du réseau est faible, comme dans le cas présent, l'intervalle ΔTg_0 est important, et la valeur de Tg est très sensible à la présence de chaînes pendantes qui ont un rôle plastifiant non négligeable. Dans ce cas l'analyse enthalpique différentielle constitue un excellent test d'idéalité du réseau polymérique.

C - STATISTIQUE CONFORMATIONNELLE
DE LA TRANSITION VITREUSE

La théorie statistique de la transition vitreuse, développée par GIBBS et DI MARZIO (129-133) repose sur le modèle du réseau de FLORY appliqué au cas des solutions macromoléculaires. GIBBS et DI MARZIO extrapolent cette description au cas de polymères en phase condensée, dans laquelle la variable fraction en molécules de solvant du réseau est remplacée par celle de fraction en trous (ou vacances). Chaque trou nécessite pour être créé une énergie indépendante de leur nombre, sa fraction en volume présente dans le réseau étant proportionnelle à la température.

Soit un réseau de N sites comprenant n_1 trous et $n_2 x$ segments issus de n_2 chaînes macromoléculaires. Les fractions, en volume libre et en polymère, sont définies par les relations :

$$v_1 = \frac{n_1}{N} \qquad v_2 = \frac{n_2 x}{N}$$

Supposons que chaque chaîne soit positionnée dans le réseau par son premier segment, de façon à ce que tous les deuxièmes segments aient quatre positions vacantes autour du premier. Les $n_2(x-2)$ segments qui restent, sont répartis d'après le modèle tétraédrique des angles de valence du carbone à l'état cristallin. D'après ce modèle la position énergétiquement la plus favorable est celle d'un zig zag planaire (conformation trans) conformément

à la description d'une chaîne paraffinique à l'état cristallin. Les deux autres positions en coudes nécessitent un supplément d'énergie ϵ par rapport à la position la plus stable, qui mesure la rigidité intrinsèque de la chaîne.

L'énergie de chaque état du système est fixée par deux paramètres :

. le nombre n_1 de trous dont l'énergie nécessaire à leur création est proportionnelle à n_1 , étant donné la faible probabilité de juxtaposition de deux trous ($v_1 = 0.025$).

. la fraction en coudes f , liée au nombre de positions défavorables entre segments voisins, dont la valeur dépend essentiellement de la température. Lorsque celle-ci est suffisamment élevée, l'énergie d'activation thermique devient très importante en comparaison de ϵ , et f tend vers $2/3$, valeur correspondant à une répartition statistique entre les trois positions du modèle tétraédrique du carbone.

L'énergie totale du système ainsi défini s'écrit :

$$E(n_1, f) = Kn_1 + f(x-2)\epsilon n_2$$

où K est une constante qui dépend de la température.

Le calcul du nombre total de conformations résultant de la distribution de $n_2 x$ segments dans un réseau de N cases se décompose comme suit :

P_1 exprime le nombre de complexions résultant de la répartition de $fn_2(x-2)$ coudes et $(1-f)n_2(x-2)$ zig zag planaires parmi $n_2(x-2)$ segments :

$$P_1 = \frac{|n_2(x-2)|!}{|fn_2(x-2)|! |(1-f)n_2(x-2)|!}$$

P_2 représente le gain d'entropie dû à la présence de deux positions isoénergétiques pour les $fn_2(x-2)$ coudes :

$$P_2 = 2^{fn_2(x-2)}$$

P_3 dénombre le gain d'entropie lié au positionnement des n_2 premiers segments dans N cases :

$$P_3 = \frac{N!}{n_2! (N-n_2)!}$$

P_4 exprime le gain d'entropie résultant de la répartition des n_2 deuxièmes segments dans les $4 n_2$ sites vacants, contigus aux n_2 premiers segments.

$$P_4 = 4^{n_2}$$

P_5 définit la perte d'entropie liée au double dénombrement de chaque segment de la chaîne ; l'ordre d'enchaînement des séquences d'une chaîne ne modifie en rien l'état du système :

$$P_5 = \frac{1}{2^{n_2}}$$

et p_6 est une correction qui tient compte de l'effet du volume exclu interdisant à deux segments d'occuper la même case :

$$P_6 = \frac{(N - n_2)!}{(N - n_2 x)! N^{n_2(x-1)}}$$

Dans ce modèle les $n_2(x-2)$ derniers segments sont répartis au hasard dans les sites vacants du réseau, avec la seule restriction du volume exclu et de la présence de $n_2(x-2)$ coudes. Cette description qui, s'apparentant à un modèle monomérique, est basée sur le fait que la fraction en volume libre à une température voisine de T_g , est très faible, de sorte qu'un enchaînement des séquences d'une chaîne ne modifie guère l'entropie du système.

A chaque configuration $P_i = P_1 P_2 P_3 P_4 P_5 P_6$ du système, d'énergie E_i la fonction de partition s'écrit :

$$G = - RT \text{Log} \sum_i P_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

grandeur qui permet de calculer l'ensemble des fonctions thermodynamiques liées à la configuration du système.

Les conditions d'équilibre thermodynamique imposent que l'énergie libre G soit minimum, donc E_i maximum :

$$(1) \quad G = - RT \text{ Log } \left(P e^{-\frac{E(n_1, f)}{RT}} \right) = - RT \text{ Log } P + E(n_1, f)$$

avec $\frac{\partial G}{\partial f} = 0$ et $\frac{\partial G}{\partial n_1} = 0$

L'application de la première conditions conduit à définir la variation de f en fonction de la température, l'énergie ϵ étant fixe :

$$(2) \quad f = 2 \left| \frac{e^{-\epsilon/RT}}{1 + 2 e^{-\epsilon/RT}} \right| \quad \text{qui est une fonction décroissante de la température de limite } 2/3 \text{ lorsque } T \text{ tend vers l'infini.}$$

En introduisant cette relation dans l'équation (1) et sachant que $P = \prod P_i$, le résultat final décrit la variation de Tg en fonction du nombre de mers x d'une chaîne macromoléculaire (segment carbone - carbone de la chaîne principale).

La température de transition vitreuse correspond ici à un nombre de complexion $P = 1$, soit $\text{Log } P = 0$. Dans cet état tous les segments de la chaîne sont figés dans une position unique, soit :

$$(3) \quad \frac{1}{x-2} \left| \frac{v_1}{xv_2} \text{ Log } v_1 - \text{Log } 2 x + x-1 \right| = \frac{2 e^{-\frac{\epsilon}{RTg}}}{1+2e^{-\frac{\epsilon}{RTg}}} \frac{\frac{\epsilon}{RTg}}{\text{Log}(1 + 2 e^{-\frac{\epsilon}{RTg}})}$$

A l'aide de cette relation, GIBBS (129) a pu décrire avec une bonne approximation, la variation de Tg en fonction de \overline{Mn}^{-1} , en utilisant les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du PS linéaire (108). En adoptant la valeur $v_1 = 0.025$, il trouve que pour $x = 2000$, $\epsilon = 1.52 \times 10^{-21}$ cal/segment et $f = 0.359$; ce résultat suggère que la rigidité de la chaîne de polystyrène n'est pas très importante.

A l'aide de la relation (3) et des valeurs expérimentales de Tg (tableau I), nous avons recalculé la valeur de ϵ pour les différents échantillons de polystyrène linéaire. Ces valeurs figurent dans le tableau X :

\overline{Mn}	Tg °K	x	$\epsilon \times 10^{21}$ en cal/segm.
7500	350.7	144.23	1.584
10450	356.0	200.96	1.576
19100	363.0	367.3	1.565
19900	365.0	382.69	1.571
30000	366.5	576.92	1.559
45600	367.5	865.38	1.550
75000	368.5	1442.3	1.540
1100000	370.4	21153.8	1.531

TABLEAU X

Les valeurs ainsi calculées, légèrement supérieures à celles de GIBBS (1), s'expliquent surtout par la différence des résultats expérimentaux. Cependant ϵ n'est pas constant comme l'impose la théorie et croît sensiblement avec la fraction en bouts de chaîne c'est-à-dire avec (\overline{Mn}^{-1}) . Cette constatation suggère à SPARK (135) d'écrire ϵ en tenant compte de l'effet de bout de chaîne ϵ_2 :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{2 \epsilon_2}{x}$$

La valeur ϵ_2 n'a pas de signification physique précise pour le moment, c'est pourquoi nous adoptons une valeur moyenne $\epsilon = 1.555 \times 10^{-21}$ cal/segm. constante, dans la suite de notre calcul.

Sur la figure (14) nous avons porté la variation de Tg en fonction de x^{-1} conformément à la relation (3) en adoptant diverses valeurs de v_1 et de ϵ . Toutes ces courbes sont semblables, le meilleur accord avec les valeurs expérimentales étant obtenu pour le couple $v_1 = 0.022$ et $\epsilon = 1.555 \times 10^{-21}$ cal./segm. La tangente à l'origine : $(\frac{\partial Tg}{\partial x^{-1}})_{x \rightarrow 0} = 3. \times 10^5$ est sensiblement plus élevée que la valeur expérimentale, mais l'accord devient raisonnable lorsque la masse moléculaire est plus faible ($\bar{M}_n \sim 20000$). Ainsi la théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO illustre relativement bien le comportement de chaînes linéaires de PS, de masse moléculaire variable.

Le cas des réticulats semble être sensiblement plus complexe. Comme nous l'avons signalé, le coefficient K_R dépend étroitement des interactions intermoléculaires entre segments voisins des chaînes du réseau, et particulièrement de celles qui se manifestent autour des nodules de réticulation. Ce paramètre fait défaut dans la description statistique, ou plus exactement n'intervient que par l'énergie de création des vacances : Kn_1 qui est une constante indépendante de la nature et de la structure du polymère.

En 1964 DI MARZIO (132) a énoncé une théorie statistique basée sur le modèle du réseau de FLORY, faisant intervenir l'influence de la réticulation dans le bilan entropique du modèle moléculaire. Ce calcul tient compte de la perte d'entropie liée au maintien des extrémités de chaque chaîne du réseau, à une distance égale à l'écart quadratique moyen de la chaîne, chaque extrémité étant libre de se mouvoir autour de cette position moyenne (statistique de JAMES et GUTH). Cette description néglige malgré tout les paramètres de structure du réseau et son application au modèle envisagé n'est guère satisfaisante. De plus elle fait appel à un paramètre semi empirique dont l'origine moléculaire est assez imprécise.

Nous avons modifié la théorie de GIBBS et DI MARZIO, en supposant que parmi les $fn_2(x-2)$ coudes présents, "a" coudes supplémentaires sont répartis au voisinage des nodules de réticulation. Leur présence, comme nous l'avons déjà mentionné, est imposée par un effet d'encombrement entre chaînes voisines, dont le champ d'influence dépend de la fonctionnalité et de la taille du nodule (fig.15).

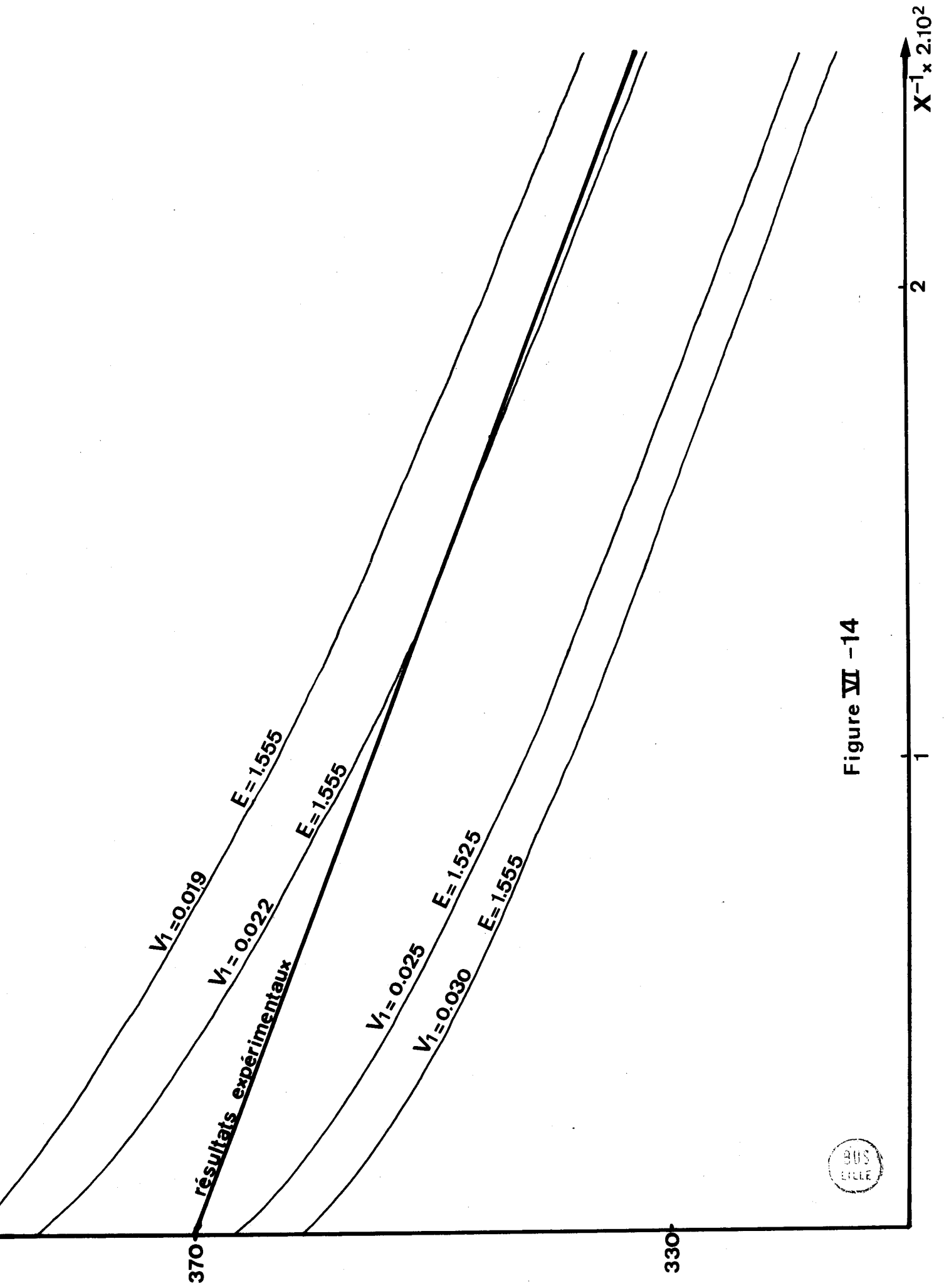


Figure VI -14

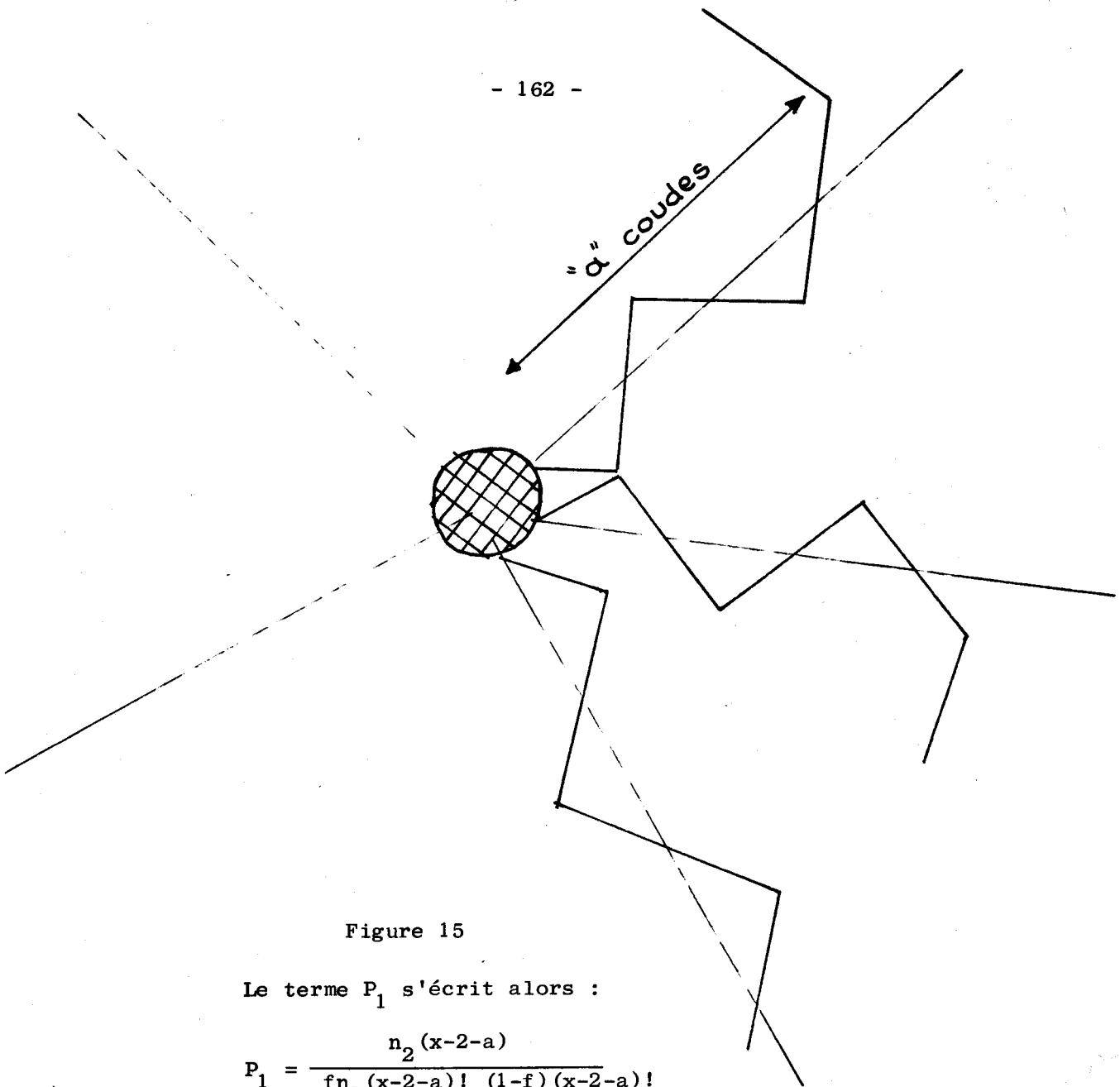


Figure 15

Le terme P_1 s'écrit alors :

$$P_1 = \frac{n_2 (x-2-a)}{fn_2 (x-2-a)! (1-f) (x-2-a)!}$$

et la relation (3) devient :

$$(4) \quad \frac{1}{x-2-a} \left| \frac{v_1}{xv_2} \log v_1 - \log 2x + x - 1 \right| = \frac{2 e^{-\frac{\epsilon}{RTg}}}{1 + 2 e^{-\epsilon/Rtg}} \frac{\epsilon}{RTg} + \log(1 + 2 e^{-\frac{\epsilon}{RTg}})$$

Nous avons porté sur la figure (16) la variation de Tg en fonction de x^{-1} , pour différentes valeurs de "a", d'après l'expression (4). Cette figure fait apparaître clairement une influence très prononcée de l'effet d'encombrement autour des nodules de réticulation. Cette correction est très sensible puisque l'ensemble des résultats expérimentaux se situent approximativement entre les valeurs $a = 4$ et $a = 6$.

Ces résultats montrent malgré tout, que dans la théorie du volume libre ainsi que dans la théorie statistique, l'effet d'interaction intermoléculaire causé par la réticulation, peut expliquer de façon satisfaisante l'ensemble des propriétés thermomécaniques.

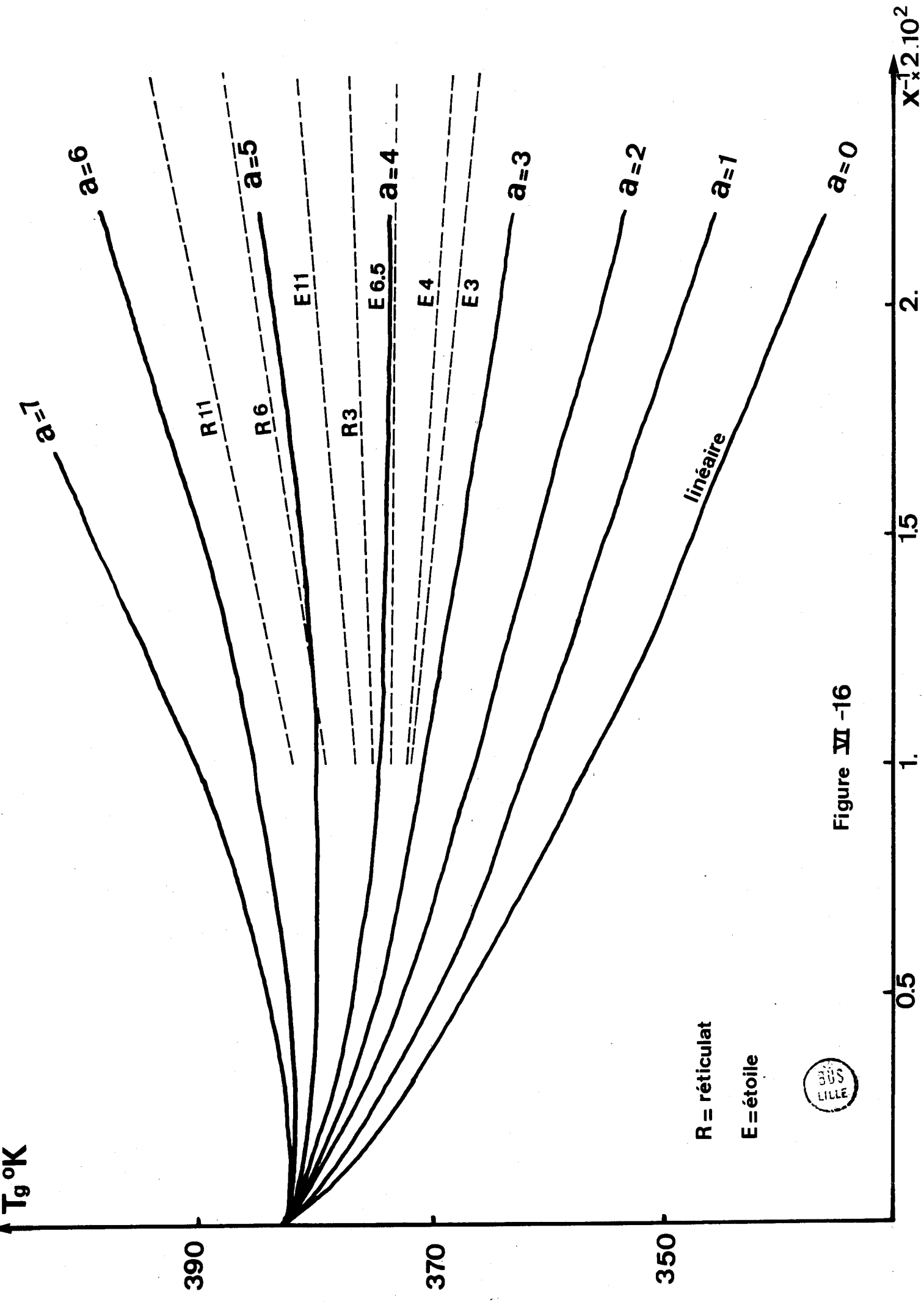


Figure VI -16

R = réticulat
E = étoile



Ce travail avait pour but la caractérisation et l'étude de propriétés physico-chimiques de réseaux polymériques modèles de P.S., préparés par voie anionique en solution très diluée. Nous dressons ici un bilan des principaux résultats obtenus et des interprétations qu'ils suscitent.

Notre premier objectif a été de caractériser les paramètres structuraux qui entrent dans la description de la théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique. Tout d'abord, nous avons défini, par mesure du module d'élasticité en compression et en élongation dans différents solvants de gonflement, le nombre de chaînes élastiques actives du réseau, ainsi que la valeur du "memory terme" q_0 , indépendamment de toute hypothèse simplificatrice. Nous avons constaté que le nombre de chaînes élastiques correspond bien à celui qui est imposé par la concentration en catalyseur, lors de la réaction de polymérisation. Au-delà d'une certaine masse moléculaire, les défauts confèrent à ces réticulats un caractère de non idéalité. D'autre part, nous avons constaté que la valeur du "memory terme" est indépendante de la densité de réticulation, ainsi que de l'action spécifique du solvant de gonflement. Conformément à sa définition, il représente bien un paramètre intrinsèque de la réticulation. Cependant, lorsque la concentration en segments polymériques est trop importante dans le solvant de gonflement, apparaissent des interactions intermoléculaires d'origine énergétique ou entropique, qui peuvent augmenter la valeur de q_0 de façon significative. Cette perturbation peut être provoquée, par l'apparition d'enchevêtrements ou noeuds physiques, ou bien par une orientation simultanée de segments polymériques entre chaînes voisines, lors de la déformation du réticulat. Les mesures en phase condensée rendent bien compte de cette anomalie, sans que l'on soit en mesure d'en proposer une interprétation précise. Il paraît cependant certain que la concentration en polymère q_c , au moment de la réticulation soit un paramètre déterminant dans la description de ces réticulats, particulièrement en phase concentrée, où prennent naissance toutes les interactions entre chaînes voisines. Une étude ultérieure permettant de faire varier les conditions de réticulation (q_c) devrait apporter des éclaircissements supplémentaires.

Afin de caractériser la fonctionnalité de ces réticulats, nous nous sommes tout d'abord attachés à définir la valeur du paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS. Pour cela, nous avons fait appel à deux méthodes différentes, afin de vérifier la cohérence de nos réticulats. En premier lieu, nous avons utilisé une méthode directe consistant à modifier l'activité du solvant de la solution surnageante, dans le cas de réticulats de grande porosité. Dans le cas contraire, nous avons supposé que la concentration en segments polymériques est uniformément répartie dans le solvant de gonflement, ce qui nous a permis d'identifier les paramètres d'interaction χ du polymère linéaire et celui du polymère réticulé. Ces deux méthodes conduisent à une même valeur de χ , qui justifie largement l'hypothèse simplificatrice mise en oeuvre. Nous constatons ainsi, que dans le cas de réticulats en équilibre dans le benzène et dans le toluène, l'influence des paramètres de structure ne perturbe pratiquement pas la valeur de χ . Celle-ci est sensiblement indépendante de la masse moléculaire du réticulat et de sa fraction en volume dans le solvant de gonflement. Les inhomogénéités locales de segments autour des nodules de réticulation, et éventuellement, la présence du noyau de DVB, ne modifient pas cette valeur.

La détermination du paramètre χ permet alors de caractériser la valeur de la fonctionnalité du réticulat. Celle-ci est une fonction décroissante de la masse moléculaire prenant une valeur limite de trois. Il sera intéressant de vérifier ultérieurement, si cette loi de variation a un caractère fortuit, lié à la concentration "qc" ou, si elle est la conséquence de la concentration en sites actifs présents, lors de la prise en masse du milieu réactionnel. Ici également, une étude en fonction du paramètre "qc" devrait éclaircir cette question. La fonctionnalité d'un réticulat est cependant un paramètre essentiellement macroscopique qui contient implicitement toutes les variables complexes qui définissent la topologie du réseau. A ce titre, elle rend également compte des conditions de réticulation.

Après avoir défini l'ensemble des paramètres structuraux du réticulat, nous nous sommes attachés à étudier leur comportement à l'aide d'un certain nombre de mesures physiques. Tout d'abord, par mesure de biréfringence d'étirement dans sept solvants de gonflement, d'affinité thermodynamique très différente, nous avons défini l'anisotropie optique du segment

statistique. Nous constatons que cette anisotropie, quoique indépendante de la masse moléculaire du réticulat, est très sensible à la présence du solvant de gonflement. La valeur intrinsèque obtenue en présence du tétrachlorure de carbone est tout à fait conforme aux calculs effectués par FLORY. Il semble qu'une orientation des molécules de solvant, fonction de leur dissymétrie optique et géométrique, puisse expliquer les différentes valeurs expérimentales enregistrées. Il est fort probable, que lorsque la fraction en volume du réticulat est voisine de l'unité, il soit nécessaire de tenir compte des interactions entre chaînes voisines, d'origine intermoléculaire, qui justifierait une étude de birefringence en phase condensée.

Nous nous sommes également intéressés, à définir la variation des paramètres de structure, en fonction de la température, en présence et en l'absence de solvant de gonflement. Pour des réticulats en équilibre dans le cyclohexane, nous avons étudié l'origine du point d'inflexion de la variation du taux de gonflement en fonction de la température. Celle-ci est imputable uniquement à la présence des termes élastiques, dont l'effet est fonction de la masse moléculaire du réticulat. L'intersection entre les courbes expérimentales et la courbe décrivant la variation du terme de dilution peut être reliée à la fonctionnalité du réticulat, en dehors de toute hypothèse simplificatrice. Les mesures de thermoélasticité effectuées sur des réticulats en phase diluée, ont permis de définir la contribution énergétique de la force exercée sur l'échantillon, dans le cas du méthylcyclohexane. Cette valeur correspond sensiblement à celle qui a été mesurée sur d'autres polymères, dont la description statistique s'apparente à un modèle à empêchement de rotation symétrique. Les résultats, ainsi obtenus, montrent que les positions gauches sont énergétiquement plus favorables que la position trans. Les mesures optiques et thermoélastiques conduisent à des conclusions similaires.

Pour compléter la description de ces réticulats, nous avons également effectué des mesures de température de transition vitreuse sur des polymères en étoile, ainsi que sur des gels de fonctionnalité connue. Ces résultats ont été interprétés à la lueur de deux théories récentes, l'une, s'appuyant sur le concept du volume libre, l'autre, statistique, utilisant le modèle du réseau de FLORY. Ces deux descriptions font apparaître que la température de transition vitreuse dépend étroitement de la fonctionnalité

des polymères, ou plus précisément, des interactions entre segments voisins du réseau polymérique. Celles-ci sont essentiellement localisées autour des nodules de réticulation, ce qui a pour effet, d'imposer l'orientation des segments autour de ces nodules.

En conclusion, il apparaît que cet ensemble de résultats est cohérent, par rapport à la description statistique de FLORY. Ces gels ont permis de définir avec précision, les paramètres structuraux de cette théorie, et de mettre en valeur, un ensemble de propriétés physicochimiques qui ont été développées à titre exploratoire. Cette étude est loin d'être exhaustive et mérite un développement ultérieur, particulièrement dans le domaine de la viscoélasticité et celui des propriétés physiques à l'état vitreux.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - K. DUSEK, W. PRINS, *Adv. Polym. Sci.*, 6, 1, (1969).
- 2 - M. MOONEY, *J. Appl. Phys.*, 11, 582, (1940).
- 3 - R.S. RIVLIN, *J. Appl. Phys.*, 18, 444, (1948).
- 4 - R.S. RIVLIN, D.W. SAUNDERS, *Phil. Trans.*, A 243, 251, (1951).
- 5 - M.C.A. DONKERSLOOT, J.H. GOUDA, J.J. VAN AARTSEN, W. PRINS, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 86, 321, (1967).
- 6 - M. ILAVSKY, W. PRINS, *Macromolecules*, 3, 415, (1970).
- 7 - P. REMPP, *C.R. Acad. Sci.*, 259, 2434, (1964).
- 8 - D.J. WORSFOLD, J.G. ZILLIOX, P. REMPP, *Canadian J. Chem.*, 47, 3379, (1969).
- 9 - P. WEISS, G. HILD, J. HERZ, P. REMPP, *Makromol. Chem.*, 135, 249, (1970).
- 10 - J. KOPECEK, J. JOKL, D. LIM, *J. Polym. Sci.*, PtC 16, 3877, (1968).
- 11 - J.D. FERRY, *Viscoelastic properties of Polymers*. New York : Wiley 1961.
- 12 - A.J. CHOMPPFF, *Linear viscoelasticity of entanglement networks*. Thesis, T.H. Delft 1965.
- 13 - J. HERZ, *Communication Personnelle*.
- 14 - F.T. WALL, *J. Chem. Phys.*, 11, 527, (1943).
- 15 - P.J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 18, 108, (1950).
- 16 - J.J. HERMANS, *Trans. Farad. Soc.*, 43, 591, (1947).
- 17 - F.T. WALL, P.J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 19, 1435, (1951).
- 18 - J.J. HERMANS, *J. Polym. Sci.*, 59, 191, (1962).
- 19 - H.M. JAMES, *J. Chem. Phys.*, 15, 651, (1947).
- 20 - H.M. JAMES, E. GUTH, *J. Chem. Phys.*, 15, 669, (1947).
- 21 - H.M. JAMES, E. GUTH, *J. Chem. Phys.*, 21, 1039, (1953).
- 22 - E. GUTH, *J. Polym. Sci.*, PtC-12, 89, (1966).
- 23 - H.M. JAMES, E. GUTH, *J. Chem. Phys.*, 11, 455, (1943).
- 24 - A.V. TOBOLSKY, D.W. CARLSON, N. INDICTOR, *J. Polym. Sci.*, 54, 175, (1961).
- 25 - D. FROELICH, D. CRAWFORD, T. ROZEK, W. PRINS, *Macromolecules*, 5, 100, (1972).
- 26 - W. KUHN, F. GRÜN, *Kolloid Z.*, 101, 248, (1942).
- 27 - G. ALLEN, U. BIANCHI, C. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2493, (1963).
- 28 - G. ALLEN, M.J. KIRKHAM, J. PADGET, C. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1278, (1971).
- 29 - P.J. FLORY, C.A.J. HOEVE, A. CIFERRI, *J. Polym. Sci.*, 34, 337, (1959).
- 30 - M. SHEN, J. BLATZ, *J. Appl. Phys.*, 39, 4937, (1968).

- 31 - M. SHEN, *Macromolecules*, 2, 358, (1969).
- 32 - A. CIFERRI, C.A.J. HOEVE, P.J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1015, (1961).
- 33 - M. SHEN, D.A. MC QUARRIE, J.L. JACKSON, *J. Appl. Phys.*, 38, 791, (1967).
- 34 - M.V. VOLKENSTEIN, *Configurational statistics of polymeric chains*.
New York : Interscience 1963.
- 35 - A. HAERINGER, Thèse 3ème cycle STRASBOURG.
- 36 - J. BASHAW, K.J. SMITH, *J. Polym. Sci.*, P^tA-2,6, 1041, (1968).
- 37 - P. WEISS, J. HERZ, P. REMPP; *Makromol. Chem.*, 141, 145, (1971).
- 38 - E.J. Van de KRAATS, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 87, 1137, (1968).
- 39 - T.K. KWEI, *J. Polym. Sci.*, 1, 2977, (1963).
- 40 - K. DUSEK, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 32, 1554, (1967).
- 41 - G. HILD, D. FROELICH, P. REMPP, H. BENOIT, *Makromol. Chem.*, 151, 59, (1972).
- 42 - A. DONDOS, H. BENOIT, *Makromol. Chem.*, 118, 165, (1968).
- 43 - M. HERT, Thèse, Université de STRASBOURG 1974.
- 44 - A.M. RIJKE, G.L. TAYLOR, *J. Polym. Sci.*, P^tA-1,5, 1433, (1967).
- 45 - K. DUSEK, *J. Polym. Sci.*, P^tC 39, 83, (1972).
- 46 - P.J. FLORY, J. TATARA, *J. Polym. Sci.*, 13, 683, (1975).
- 47 - R. KOENINGSWELD, L.A. KLEINTJENS, A.R. SHULTZ, *J. Polym. Sci.*, P^tA-2,8, 1261, (1970).
- 48 - N. KUWAHARA, M. NAKATA, M. KAKETO, *Polymer.*, 14, 415, (1973).
- 49 - TH. G. SCHOLTE, *J. Polym. Sci.*, A-2,8, 841, (1970).
- 50 - TH. G. SCHOLTE, *J. Polym. Sci.*, A-2,9, 1553, (1971).
- 51 - TH. G. SCHOLTE, *Europ. Polym. J.*, 6, 1063, (1970).
- 52 - P.J. FLORY, W.R. KRIGBAUM, *J. Chem. Phys.*, 18, 1086, (1950).
- 53 - F. de CANDIA, L. AMELINO, *J. Polym. Sci.*, A-2,10, 715, (1972).
- 54 - L. MULLINS, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 1, (1959).
- 55 - M. FUKUDA, G.L. WILKES, R.S. STEIN, A-2,9, 1417, (1971).
- 56 - J. JANACEK, J. HASA, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, 31, 2186, (1966).
- 57 - A. CIFERRI, P.J. FLORY, *J. Appl. Phys.*, 30, 1498, (1959).
- 58 - J.E. MARK, *J. Polym. Sci.*, P^tC,31, 97, (1970).
- 59 - C.U. YU, J.E. MARK, *Macromolecules*, 7, 229, (1974).
- 60 - A. BLOCKLAND, W. PRINS, *J. Polym. Sci.*, A-2,7, 1595, (1969).
- 61 - J. SCHWARZ, *Kolloid Z. u Z. Polym.*, 251, 215, (1973).
- 62 - F. de CANDIA, L. AMELINO, C. PRICE, *J. Polym. Sci.*, A-2,10, 975, (1972).

- 63 - G. KRAUS, G.A. MOCZYGEMBA, J. Polym. Sci., A-2, 277, (1964).
- 64 - K. DUSEK, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 32, 1182, (1967).
- 65 - A.M. RIJKE, G.L. TAYLOR, J. Polym. Sci., A-1,5, 1433, (1967).
- 66 - U. BIANCHI, E. PATRONE, E. PEDEMONTE, J. Phys. Chem., 70, 3057, (1966).
- 67 - A.N. GENT, V.V. VICKROY, J. Polym. Sci., P^tA-2,5, 47, (1967).
- 68 - P.J. FLORY, N. RABJOHN, M.C. SHAFFER, J. Polym. Sci., 4, 225, (1949).
- 69 - A.M. BUECHE, J. Polym. Sci., 19, 297, (1956).
- 70 - J. HASA, M. ILAVSKY, J. JANACEK, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 32, 4156, (1967).
- 71 - R.M. JOHNSON, J.E. MARK, Macromolecules, 5, 411, (1972).
- 72 - C. PRICE, G. ALLEN, F. de CANDIA, M.C. KIRKHAM, A. SUBRAMANIAM, Polymer, 11, 486, (1970).
- 73 - A. CIFERRI, C.A.J. HOEVE, P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 83, 1015, (1961).
- 74 - T.G. FOX, P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 73, 1915, (1951).
- 75 - K. DUSEK, Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 2264, (1967).
- 76 - T.A. OROFINO, A. CIFERRI, J. Phys. Chem., 68, 3136, (1964).
- 77 - J.E. MARK, P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 86, 138, (1964).
- 78 - A. OPSCHOOR, W. PRINS, J. Polym. Sci., C 16, 1095, (1967).
- 79 - O.B. PTICYN, Vysokom. Soed., 4, 1445, (1962).
- 80 - A. CIFERRI, J. Polym. Sci., P^tA-2, 3089, (1964).
- 81 - R.J. MORGAN, L.R.J. TRELOAR, J. Polym. Sci., A-2,10, 51, (1972).
- 82 - T. ISHIKAWA, K. NAGAI, J. Polym. Sci., A-2,7, 1123, (1969).
- 83 - T. ISHIKAWA, K. NAGAI, Polym. J. (JAPAN), 1, 116, (1970).
- 84 - A. Ye. GRISHENKO, Vysoko mol. Soyed., A-15, N° 4, 836, (1973).
- 85 - A.N. GENT, Jr V.V. VICKROY, J. Polym. Sci., A-2,5, 47, (1967).
- 86 - A.N. GENT, Macromolecules, 2, 262, (1961).
- 87 - V.N. TSVETKOV, Vysokomol. Soedin, 5, 740, (1963).
- 88 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, E.P. VOROBYEVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, 198, 204, (1963).
- 89 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, L.E. DE-MEELLO, E.N. ROSTOVSKI, Vysokomol. Soedin., 6, 384, (1964).
- 90 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, P.A. SLAVETSKAIA, *ibid.*, 6, 856, (1964).
- 91 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, O.P. KOZMINA, V.N. SYUTKIN, *ibid.*, 7, 609, (1965).
- 92 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, *ibid.*, 7, 817, (1965).
- 93 - V.N. TSVETKOV, A.E. GRISHCHENKO, J. Polym. Sci., Part C, 16, 3195, (1968).
- 94 - K.G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc., 36, 936, (1940).
- 95 - C.W. BUNN, R.P. DAUBENY, Trans. Faraday Soc., 50, 1173, (1954)

- 96 - D.W. SAUNDERS, *ibid.*, 52, 1425, (1956).
- 97 - D.W. SAUNDERS, *ibid.*, 53, 860, (1957).
- 98 - D.W. SAUNDERS, D.R. LIGHTFOOT, D.A. PARSON, *J. Polym. Sci.*, A-26, 1183, (1968).
- 99 - C.S.M. ONG, R.S. STEIN, *J. Polym. Sci.*, 12, 1599, (1974).
- 100 - Y. ABE, A.E. TONELLI, P.J. FLORY, *Macromol.* 3, 294, (1970).
- 101 - P.J. FLORY, R.L. JERNIGAN, A.E. TONELLI, *J. chem. Phys.*, 48, 3822, (1968).
- 102 - A.E. GRISHCHENKO, M.G. VITOYSKAYA, V.N. TSVETKOV, E.P. VOROB'eva, N.N. SAPRYKINA, L.I. MEZENTSEVA, *Vysokomol. Soedin.*, 9, 1280, (1967).
- 103 - A.N. GENT, T.H. KUAN, *J. Polym. Sci.*, P^tA-2, 9, 927, (1971).
- 104 - R. KUBO, *J. Phys. Soc. JAPAN*, 4, 319, (1949).
- 105 - R.A. SACK, *J. Chem. Phys.*, 50, 1261, (1954).
- 106 - E. JENKEL, R. HEUSCH, *Kolloid Z*, 130, 89, (1953).
- 107 - S.S. ROGERS, L. MANDELKERN, *J. Phys. Chem.*, 61, 985, (1957).
- 108 - T.G. FOX, P.J. FLORY, *J. Appl. Phys.*, 21, 581, (1950).
- 109 - K. UEBERREITTER, G. KANIG, *J. Colloid Sci.*, 7, 569, (1952).
- 110 - T.G. FOX, S. LOSHAEK, *J. Polym. Sci.*, 40, 371, (1955).
- 111 - S. LOSHAEK, *J. Polym. Sci.*, 15, 391, (1955).
- 112 - G.M. MARTIN, S.S. ROGERS, L. MANDELKERN, *J. Polym. Sci.*, 20, 579, (1956).
- 113 - A.J. CHOMPFF, S. NEWMAN, *Polymer networks* Plenum Press N.Y., 1971.
- 114 - J.H. GIBBS, E.A. DI MARZIO, *J. Chem. Phys.*, 28, 373, (1958).
- 115 - A.K. DOOLITTLE, *J. Appl. Phys.*, 22, 1471, (1951).
- 116 - F. BUECHE, *J. Chem. Phys.*, 24, 418, (1956).
- 117 - M.H. COHEN, D. TURNBULL, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164, (1959).
- 118 - F.N. KELLEY, F. BUECHE, *J. Poly. Sci.*, 50, 549, (1961).
- 119 - T.G. FOX, P.J. FLORY, *J. Polym. Sci.*, 14, 315, (1954).
- 120 - J.F. PIERSON, *Thèse Université de STRASBOURG* 1968.
- 121 - L.P. BLANCHARD, J. HESSE, S.L. MALHOTRA, *Can. J. Chem.*, 52, 3170, (1974).
- 122 - A. RUDIN, D. BURGIN, *Polymer*, 16, 291, (1975).
- 123 - J. HERZ, *Communication personnelle*.
- 124 - P. WEISS, J. HERZ, P. REMPP, *Makromol. Chem.*, 141, 145, (1971).
- 125 - J. HERZ, M. HERT, C. STRAZIELLE, *Makromol. Chem.*, 160, 213, (1972).
- 126 - M. HERT, J. HERZ, C. STRAZIELLE, *C.R. Acad. Sci.*, C 276, 394, (1973).
- 127 - J.G. ZILLIOX, *Mackromol. Chem.*, 156, 121, (1972).
- 128 - L.E. NIELSEN, *J. Macrom. Sci.*, C 3, 69, (1969).
- 129 - J.H. GIBBS, *J. Chem. Phys.*, 25, 185, (1956).
- 130 - J.H. GIBBS, E.A. DI MARZIO, *J. Chem. Phys.*, 28, 373, (1958).

- 131 - E.A. DI MARZIO, J.H. GIBBS, J. Polym. Sci., A 1, 1417, (1963).
132 - E.A. DI MARZIO, J. Rés. Nat. Bur. Stds, 68A, 611, (1964).
133 - E.A. DI MARZIO, J.H. GIBBS, J. Polym. Sci., 40, 121, (1959).
134 - P.J. FLORY, Proc. Roy. Soc. Ser. A-234, 60, (1956).
135 - K. ONDER, R.H. PETERS, L.C. SPARK, Polymer, 13, 133, (1972).

