

0376
1977
7

N° d'ordre : 625

50376
1977
7

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Michel CHOQUET

CARACTERISATION DE GELS RADICALAIRES DE POLYSTYRENE ET ETUDE COMPARATIVE AVEC DES RETICULATS MODELES



Soutenu le 24 Mars 1977, devant la Commission d'Examen

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

G L O S S A I R E

- E : module d'Young du réticulat sec
 E', G' : module de conservation
 E'', G'' : module de perte
 f : fonctionnalité des points de réticulation
 G : module de Gauss du réticulat gonflé
 G^* : module complexe (donné par des mesures dynamiques)
 $\overline{M_c}$: masse moléculaire moyenne d'un gel radicalaire lorsque l'on suppose $q_0 = q_c$
 $\overline{M_c}'$: masse moléculaire moyenne corrigée d'un gel radicalaire
 $\overline{M_n}$: masse moléculaire moyenne d'un réticulat modèle
 $Q_v = v_2^{-1}$: taux de gonflement en volume d'un réticulat gonflé
 Q_{va} : taux de gonflement expérimental (apparent) d'un gel radicalaire
 Q_{vr} : taux de gonflement réel d'un réticulat radicalaire ne comportant que des chaînes élastiques actives
 q_0 : "memory terme" : 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
 q_c^{-1} : degré de dilution du réticulat au moment de la réticulation
 $q_c'^{-1}$: degré de dilution d'un réticulat radicalaire au moment de la réticulation en ne considérant que les chaînes élastiques actives
 $\langle r_c^2 \rangle$: écart quadratique moyen de la chaîne après réticulation
 $\langle r_D^2 \rangle$: écart quadratique moyen des chaînes du réticulat isotrope à l'état sec
 $\langle r_{OD}^2 \rangle$: écart quadratique moyen des chaînes du réticulat isotrope à l'état de référence gonflé
 $\langle r_{OS}^2 \rangle$: écart quadratique moyen des chaînes du réticulat isotrope à l'état de référence sec
 T_g : température de transition vitreuse
 $tg\delta$: facteur de dissipation
 \overline{V}_1 : volume molaire du solvant
 $v_2 = Q_v^{-1}$: fraction en volume de polymère dans le réticulat gonflé
 Z : fraction en volume de polymère représentant les mailles élastiques effectives du gel gonflé

LETTRES GRECQUES :

- Δ_{ac} : anisotropie optique du segment statistique d'une chaîne gaussienne
- Λ_x : rapport de déformation selon l'axe de la contrainte
- ν_e : nombre de chaînes élastiques du réticulat par unité de volume de polymère sec
- $\bar{\rho}$: densité du réticulat sec
- τ : temps de relaxation
- χ : paramètre d'interaction polymère réticulé-solvant

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 FERRET,
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. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert.	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

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

M. CARREZ Christian	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. FORELICH 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. JOURNEL 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
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. MALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE où Monsieur le Professeur D. FROELICH a bien voulu m'accueillir . Je lui présente mes sincères remerciements et lui exprime mes sentiments dévoués et respectueux .

Monsieur C. LOUCHEUX Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse , qu'il veuille bien accepter mes plus respectueux remerciements .

Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur L. MONNERIE , Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de l'Université Pierre et Marie CURIE , qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de faire partie de ce jury .

C'est tout particulièrement que je remercie Monsieur F. RIETSCH , Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , pour les nombreuses discussions et suggestions qui m'ont permis de mener à bien ce travail .

Je tiens à remercier Monsieur B. ESCAIG , Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE pour avoir bien voulu faire partie de ce jury et qui a accepté d'examiner ce mémoire .

C'est enfin un plaisir d'associer dans une même pensée amicale , tout le personnel de Physique et de Chimie macromoléculaire , en particulier Madame G. THOMAS , qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce mémoire .

P L A N

INTRODUCTION

I - RAPPELS THEORIQUES

A - Copolymérisation du styrène et du divinylbenzène

- 1) Copolymérisation
- 2) Polydispersité des mailles
- 3) Densité de réticulation
- 4) Fonctionnalité
- 5) Réticulats radicalaires et anioniques

B - Elasticité d'un réseau gaussien

C - Biréfringence d'étirement

D - Viscoélasticité d'un réticulat

- 1) Mesures dynamiques
- 2) Principe de superposition temps-température
- 3) Calcul du spectre de relaxation

II - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES GELS RADICALAIRES

A - Synthèse de réticulats radicalaires

- 1) Choix des conditions opératoires .
 - concentration
 - diluant
 - température
 - agent réticulant
- 2) Mode expérimental

B - Caractérisation des réticulats gonflés

- 1) Détermination de q_0 pour les gels radicalaires
- 2) Détermination des taux de gonflement
- 3) Mesures du module d'élasticité à l'état gonflé

C - Caractérisation des réticulats secs

- 1) Appareillage et principe de mesure
- 2) Mesures expérimentales
- 3) Courbes maîtresses
 - détermination des fonctions $G'(\omega)$ et $G''(\omega) = f(T)$
 - $\log a_T$: principe de superposition temps-température
 - coefficient C_1^0 et C_2^0
- 4) Mesure des températures de transition vitreuse
- 5) Conclusions

III - ETUDE COMPARATIVE ENTRE RETICULATS RADICALAIRES ET RETICULATS ANIONIQUES .

A - Comparaison des taux de gonflement

- 1) Comportement des réticulats modèles et radicalaires
- 2) Validité de la caractérisation des gels radicalaires
- 3) Taux de gonflement des gels radicalaires dans le benzène

B - Comparaison des anisotropies optiques

C - Etude des réticulats secs

- 1) Modules à l'équilibre des réticulats gonflés et des réticulats secs
 - a) réticulats modèles
 - b) réticulats radicalaires
- 2) Comparaison des températures de transition vitreuse
- 3) Spectre de relaxation

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'étude physico-chimique de réseaux polymériques a fait l'objet de très nombreuses investigations tant théoriques qu'expérimentales. Dans une étude récente, DUSEK et PRINS résument toutes les controverses en examinant 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 . La théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique repose sur le principe d'additivité de l'énergie libre de chaque chaîne élastique active. Cette hypothèse exclut toute interaction entre chaînes polymériques voisines, ainsi que la présence de défauts de structure tels que les chaînes pendantes ou enchevêtrements. Cependant on s'aperçoit très vite que la topologie d'un tel réticulat 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. C'est pourquoi de nombreuses théories phénoménologiques ont été élaborées afin de mieux décrire le comportement élastique des réticulats, surtout en phase condensée où l'intensité de ces interactions intermoléculaires est particulièrement importante.

Il est bien connu que les réticulats polymérisés par voie radicalaire comportent des chaînes élastiques dans lesquelles l'ordre d'enchaînement des différents monomères résulte d'une probabilité statistique, les paramètres étant la concentration en monomères et leurs rapports de réactivité. Il en résulte une distribution des séquences linéaires entre points de réticulation, extrêmement large. Cette méthode de préparation conduit alors à des réseaux mal définis, qui en plus des défauts tels que les chaînes pendantes ou enchevêtrements, comportent selon certains auteurs, des inhomogénéités de structure. La caractérisation physico-chimique d'un réseau gaussien se fait à partir de quatre paramètres de structure qui sont :

- le nombre de chaînes élastiques actives
- le paramètre d'interaction solvant-polymère réticulé, lorsque l'échantillon est en équilibre de gonflement dans un solvant

- la fonctionnalité des noeuds de réticulation
 - le memory terme qui représente le taux de gonflement du réticulat à l'état de référence relaxé .
- Ce paramètre est relié à l'état de dilution des chaînes polymériques au moment de la réticulation .

Or il est bien connu que pour caractériser l'ensemble de ces paramètres , le nombre de tests expérimentaux est insuffisant ce qui nécessite l'apport d'hypothèses simplificatrices qui rendent cette description très approximative . En particulier , le nombre de chaînes élastiques n'est pas connu avec précision , car il dépend des hypothèses adoptées et des tests expérimentaux mis en oeuvre . D'autre part étant donné la topologie très complexe de tels réticulats , il est nécessaire d'effectuer la caractérisation des paramètres de structure en phase diluée , de façon à minimiser les interactions entre chaînes voisines . Cette procédure évite une influence trop marquée des noeuds physiques ainsi que des chaînes pendantes dont l'influence en phase condensée peut être très voisine à celle des enchevêtrements .

Récemment , REMPP⁽¹⁾ et ses collaborateurs ont mis au point une technique de copolymérisation anionique permettant de synthétiser des réseaux de structure mieux définie . Cette méthode consiste à préparer des chaînes de **polystyrène** , initiées par un promoteur organo-métallique bifonctionnel (naphtalène sodium ou tétramère disodique de l' α -méthylstyrène) , et dotées à leurs deux extrémités de sites organo-sodiques réactifs . L'addition d'un monomère difonctionnel , tel que le divinylbenzène (D.V.B.) , permet d'obtenir un réticulat tridimensionnel, constitué de chaînes linéaires toutes semblables , liées entre elles par des nodules de D.V.B. fortement réticulés . L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la distribution des masses moléculaires des chaînes élastiques entre noeuds de réticulation est sensiblement monodisperse ($\overline{M}_w / \overline{M}_n =$ environ 1.1). De plus celle-ci est contrôlable et peut être déterminée expérimentalement par prélèvement avant réticulation . Il apparaît ainsi que la connaissance de cette grandeur facilite notablement la caractérisation des quatre paramètres de structure . Celle-ci est rendue possible à l'aide des trois tests expérimentaux qui sont : mesures de module d'élasticité et de taux de gonflement ,

mesure de dégonflement par modification de l'activité du solvant de la solution surnageante ⁽²⁾. Aussi cette structure particulière des réticulats modèles favorise-t-elle la compréhension des phénomènes physiques à un niveau moléculaire.

Etant donné la cohérence de l'ensemble de ces résultats, il nous a paru intéressant de réaliser une étude comparative entre les réseaux anioniques et radicalaires. Dans un premier temps nous avons cherché à caractériser les paramètres de structure des gels radicalaires et notamment le nombre de chaînes élastiques actives du réseau dont la valeur sert d'élément de comparaison entre les deux types de réticulats. Dans un second volet nous avons développé un ensemble de tests physiques pour vérifier la validité du modèle que nous avons adopté. En particulier il nous a paru intéressant de définir le spectre de relaxation en phase condensée, afin de mettre en évidence l'influence simultanée de la polydispersité et de la haute concentration en enchevêtrements de ces réticulats.

Dans ce mémoire, nous présenterons d'abord un bref rappel des théories qui servent à l'interprétation des résultats.

La description des techniques expérimentales et la présentation des résultats expérimentaux fera l'objet du deuxième chapitre. Ces tests consistent en des mesures de taux de gonflement et de biréfringence d'étirement d'échantillons en équilibre de gonflement dans le benzène et dans le cyclohexane. Ensuite nous mesurerons le spectre de relaxation et la température de transition vitreuse de réticulats en phase condensée dans le but de faire apparaître l'influence des interactions intermoléculaires des chaînes du réseau.

Dans un dernier temps nous comparerons les résultats obtenus à l'aide des gels radicalaires, à ceux des réticulats modèles, à l'état gonflé et en phase condensée.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

A - COPOLYMERISATION RADICALEIRE DU STYRENE ET DU DIVINYLBENZENE

L'objet de ce travail est l'étude du comportement de réticulats de polystyrène préparés en phase diluée (30 et 50 %) par copolymérisation radicalaire du styrène (STY) et du divinylbenzène (D.V.B.) initiée par le peroxyde de benzoyle (Bz_2O_2). Pour la bonne compréhension des modèles qui vont être proposés, et quoique ce mode de polymérisation soit parfaitement maîtrisé, nous avons dégagé les aspects les plus significatifs suivants :

1) Copolymérisation .

Comme toute réaction de polymérisation radicalaire vinylique, la copolymérisation du mélange de monomères débute par l'apparition de radicaux produits par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle, qui, par additions successives sur des doubles liaisons vinyliques, initie des macroradicaux⁽³⁾. C'est la phase de propagation. Cette dernière est perturbée par des réactions de terminaisons et de transferts.

A la température de la réaction (80°C au maximum), les transferts se font uniquement sur le monomère, les transferts sur le polymère se produisant à des températures supérieures à 100°C. De plus les terminaisons se font par recombinaisons comme dans le cas de l'homopolymérisation du styrène.

L'obtention d'un réseau tridimensionnel est alors due uniquement à la présence dans la solution mère du monomère divinylque : le divinylbenzène.

2) Polydispersité des mailles .

La copolymérisation des deux monomères STY et D.V.B. est régie par une loi statistique⁽⁴⁾. Dans un tel processus, les unités STY et D.V.B. n'ont aucun ordre défini le long d'une chaîne, les fractions en monomères $\frac{STY}{STY+D.V.B.}$ et $\frac{D.V.B.}{STY+D.V.B.}$ pouvant être différentes d'une chaîne à l'autre. C'est le

résultat des lois de probabilité qui détermine la succession des motifs en fonction des concentrations et des rapports de réactivité de chacun des deux monomères . Il se crée ainsi des chaînes de polystyrène qui , par l'intermédiaire du D.V.B. sont porteuses de doubles liaisons . Ces dernières réagissent aussi comme une simple liaison vinylique , et créent des noeuds de réticulation donnant naissance à un réseau tridimensionnel . Comme l'incorporation du D.V.B. dans les chaînes de polystyrène se fait de façon aléatoire , la distribution des séquences entre points de réticulation sera POLYDISPERSE .

Le caractère aléatoire de l'addition du D.V.B. n'est pas la seule cause de la polydispersité des gels radicalaires . Il faut aussi considérer les réactions de terminaisons . En effet , la combinaison de deux radicaux crée une séquence de longueur moyenne double de celles obtenues précédemment , tout en donnant naissance à un nouveau pont intercaténaire . La vitesse de ces réactions diminue avec le taux d'avancement de la réaction car la diffusion des radicaux est ralentie par la prise en masse du milieu . La polydispersité des mailles des réseaux obtenus par synthèse radicalaire du styrène et du divinylbenzène dépendra ainsi du taux de conversion de la réaction .

3) Densité de réticulation .

La densité de réticulation à l'intérieur du réticulat serait uniforme si les rapports de réactivité de chacune des liaisons vinyliques des différents monomères étaient les mêmes. Nous aurions alors une répartition aléatoire et uniforme des noeuds de réticulation au sein du réticulat . Or , il n'en est rien .

Les travaux effectués jusqu'à ce jour montrent que les rapports de réactivité des liaisons vinyliques du styrène et des isomères para et méta du divinylbenzène sont différents. L'une des liaisons de ces isomères est plus réactive que l'autre (5.6.7.) , la réactivité de cette dernière pouvant être comparée à celle du styrène . Il s'ensuit donc que les motifs D.V.B. seront plus vite intégrés dans le système polymérique que le styrène , et que leur concentration dans la solution

mère décroîtra avec le taux d'avancement de la copolymérisation.

En début de réaction, il se formera préférentiellement des petites mailles, c'est à dire des zones où la densité de réticulation sera plus élevée, puis au fur et à mesure que la polymérisation se propage, des mailles de plus en plus grandes apparaîtront alors que la concentration du D.V.B. dans la solution mère diminuera. Ce processus contribue donc fortement à augmenter la polydispersité des mailles liée à une densité de réticulation non uniforme au sein du réseau (8.9.).

4) Fonctionnalité .

La fonctionnalité est un paramètre de structure qui, comme la densité de réticulation, caractérise un réseau tridimensionnel. Elle représente le nombre moyen de chaînes élastiques issues d'un même noeud de réticulation dont la valeur est supérieure ou égale à trois.

Si les deux liaisons vinyliques du D.V.B. réagissaient et donnaient naissance à quatre chaînes élastiques, f serait égal à 4. C'est la valeur moyenne généralement admise pour des réticulats de polystyrène obtenus par copolymérisation radicalaire du styrène et du divinylbenzène ⁽¹⁰⁾. Or le D.V.B. ne donne pas toujours naissance à quatre séquences élastiques : l'une des chaînes peut comporter une extrémité libre (chaîne pendante), et la fonctionnalité diminue alors d'une unité. Cela explique pourquoi nous pouvons trouver des valeurs moyennes de f comprises entre 3 et 4.

Nous pouvons aussi penser que cette fonctionnalité peut être supérieure à 4. En effet, si nous considérons une zone de forte densité de réticulation constituée de petites mailles de porosité extrêmement faible par rapport à celle de l'ensemble du réseau, elle peut être décrite comme un nodule de fonctionnalité élevée, lorsque beaucoup de chaînes élastiques en sont issues. Nous aurons l'occasion de constater ultérieurement que la valeur moyenne de f , calculée à partir de modules et de taux de gonflement dans un solvant, dépend des conditions de copolymérisation (concentration en monomère et en agent réticulant).

5) Réticulats radicalaires et anioniques .

Une grande polydispersité des mailles et une fonctionnalité différente d'un point de réticulation à l'autre sont les deux aspects essentiels de la structure des gels obtenus par synthèse radicalaire . Il ne faut cependant pas oublier d'y ajouter un taux de chaînes pendantes élevé , ainsi qu'un grand nombre d'enchevêtrements . Nous ne tenons pas compte des chaînes libres qui sont extraites par lavages successifs .

Cette structure complexe contraste fortement avec la topologie régulière des réticulats obtenus par synthèse anionique . Dans ce cas la porosité des mailles est uniformément répartie au sein du réticulat , et la fonctionnalité est sensiblement constante d'un point de réticulation à l'autre . De plus, du fait de la faible concentration des monomères lors de la synthèse (7,5 %) les enchevêtrements ou noeuds physiques sont peu nombreux . Enfin , le taux de chaînes pendantes de ces réseaux est très faible lorsqu'ils sont caractérisés par une masse moléculaire inférieure à 40000 .

Nous avons donc pensé que de telles divergences structurales devaient nécessairement engendrer des différences de comportement , aussi bien à l'état gonflé qu'à l'état sec.

B - ELASTICITE D'UN RESEAU GAUSSIEN .

L'application des lois élémentaires de la thermodynamique montre qu'un échantillon soumis à une force 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 élastique 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 , 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 .

DUSEK et PRINS⁽¹¹⁾ ont résumé les controverses à propos des théories moléculaires sur l'élasticité, de FLORY-WALL-HERMANS^(12.13.14.15.16) d'une part et JAMES-GUTH^(17.18.19.20.21) d'autre part . Le désaccord porte essentiellement sur l'expression de la variation d'énergie libre de déformation .

$$\Delta F = - T \Delta S = \frac{A v_e^* K T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B v_e^* K T \text{Log} (\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z) \quad (I)$$

où

- v_e^* : nombre de chaînes élastiques
- $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$: sont les rapports de déformation projetés sur trois axes de référence
- K : constante de Boltzmann
- T : température de Kelvin
- A = 1 : selon FLORY-WALL-HERMANS ,
- A = $\frac{1}{2}$: selon JAMES-GUTH
- B = $\frac{2}{f}$: selon FLORY-WALL-HERMANS , f désignant la fonctionnalité des noeuds de réticulation
- B = 0 : selon JAMES-GUTH

Les rapports de déformation $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ sont définis par rapport à un état de référence où les chaînes n'exercent aucune force sur les noeuds de réticulation .

Lorsqu'un réticulat est mis en présence d'un solvant, il gonfle jusqu'à ce qu'un équilibre entre les forces élastiques, dues à la variation de volume , et les forces osmotiques , qui tendent à faire pénétrer le solvant dans le gel , soit atteint. La variation d'enthalpie libre du système lors de ce gonflement s'écrit :

$$\frac{\Delta G}{KT} = \frac{\Delta F_{el}}{KT} - \frac{T \cdot \Delta S_{cr}}{KT} + \frac{\Delta G_{dil}}{KT}$$

dans laquelle ΔF_{el} , ΔS_{cr} et ΔG_{dil} représentent respectivement les termes élastiques , entropique de réticulation et de dilution .

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

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

$$\frac{\Delta G_{dil}}{KT} = N_1 \text{Log} (1-V_{2i}) + \chi N_1 V_{2i}$$

Dans ces expressions, $\langle r^2 \rangle$ 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. V_{2i} représente la fraction en volume du réticulat gonflé et isotrope, N_1 étant le nombre de molécule de solvant présent dans le réticulat et χ le paramètre d'interaction polymère-solvant 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 :

$$\frac{\Delta \mu}{KT} = \text{Log} a_1 = A v_e \frac{\bar{V}_1}{V_1} q_0^{-2/3} V_{2i}^{1/3} - B v_e \frac{\bar{V}_1}{V_1} V_{2i} + \text{Log} (1-V_{2i}) + V_{2i} + \chi V_{2i}^2 \quad (\text{II})$$

\bar{V}_1 est le volume molaire du solvant

v_e le nombre de chaînes élastiques par unité de volume de polymère sec.

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

$$\Delta \mu = \text{Log} a_1 = 0.$$

q_0 désigne le "memory term" 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.

$$q_0^{-2/3} = \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} \cdot q_c^{-2/3} \quad (\text{III})$$

r_c^2 désigne l'écart quadratique moyen de la chaîne après réticulation .

Lorsqu'un échantillon est soumis à une déformation uniaxiale Λ_x il en résulte une variation d'entropie qui induit un nouvel équilibre thermodynamique caractérisé par un taux de gonflement V_2^{-1} :

$$A v_e \bar{V}_1 q_0^{-2/3} \Lambda_x V_{2i}^{-1/3} - B v_e \bar{V}_1 V_2 + \text{Log} (1-V_2) + V_2 + \chi V_{2i}^2 = 0 \quad (\text{IV})$$

A partir de cette relation , on peut ainsi calculer la contrainte σ représentant la force de rétraction par unité de surface à l'état déformé :

$$\sigma = A v_e RT V_{2i}^{1/3} q_0^{-2/3} \left(\Lambda_x^2 - \frac{V_{2i}}{V_2} \Lambda_x^{-1} \right) \quad (\text{V})$$

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

Ainsi la description d'un réticulat nécessite de connaître les quatre paramètres suivants :

- le nombre de chaînes élastiques v_e
- le memory term q_0
- le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS
- la fonctionnalité moyenne des nodules de réticulation .

Dans le seul but de rendre comparable nos résultats avec ceux d'autres auteurs , nous utiliserons la théorie de FLORY caractérisée par les paramètres $A = 1$ et $B = 2/f$.

C - BIREFRINGENCE D'ETIREMENT .

Les polymères amorphes dont la structure est essentiellement désordonnée ont des propriétés physiques généralement isotropes . Par contre , s'ils sont déformés ils deviennent anisotropes et présentent un phénomène de double réfraction au passage d'une lumière polarisante . Cela signifie qu'ils font apparaître dans plusieurs directions des polarisabilités ou indices différents .

L'indice de réfraction d'un matériau est lié à sa polarisabilité et par conséquent à la création d'un dipôle 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

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

Grâce à cette relation , et en se basant sur la théorie statistique , KUHN et GRUN⁽²²⁾ ont déterminé la valeur de la biréfringence Δn pour un réseau gaussien soumis à une contrainte unidirectionnelle :

$$\Delta n = A q_0^{-2/3} \cdot v_2^{1/3} \cdot v_e \cdot \frac{2\pi}{45} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \Delta\alpha_c (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}) \quad (\text{VI})$$

avec $\Delta\alpha_c$ l'anisotropie du segment statistique
 n_0 l'indice de réfraction moyen du réticulat .

Cette théorie repose essentiellement sur le principe d'additivité des anisotropies locales de chaque segment statistique dont l'ensemble est optiquement équivalent à la chaîne macromoléculaire .

Nous définissons alors le coefficient optique C :

$$C = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45KT} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \Delta\alpha_c \quad (\text{VII})$$

Ce coefficient est indépendant de la masse moléculaire des chaînes du réseau , de la nature du solvant et du taux de gonflement du réticulat . C'est donc une grandeur intrinsèque du polymère étudié .

Connaissant l'anisotropie optique de l'unité monomère , le calcul de $\Delta\alpha_c$ à partir de la valeur du coefficient optique C , permet de déterminer le nombre d'unités monomères qui composent le segment statistique d'une chaîne . Cette grandeur donne une indication de la rigidité de la chaîne et de la validité de la description gaussienne .

D - VISCOELASTICITE D'UN RETICULAT .

La théorie classique de l'élasticité traite des matériaux purement élastiques , régis par la loi de HOOK pour laquelle les contraintes sont proportionnelles aux déformations , pour de faibles taux d'élongation , indépendamment de la cinétique de déformation .

Comme nous l'avons mentionné dans le premier paragraphe , les polymères réticulés obéissent à une loi de variation gaussienne , les contraintes étant proportionnelles à $\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}$ pour de faibles élongations . Lorsque la fraction en volume du réticulat dans le solvant de gonflement est faible , cette relation de proportionnalité est indépendante des conditions expérimentales car les temps de relaxation des chaînes du réseau sont indiscernables . Par contre , lorsqu'on impose un échantillon sec ou peu gonflé ($Q_V < 3$) , une force ou une déformation constante , la déformation ou la force qui en résulte dépendent étroitement des conditions expérimentales mises en oeuvre (temps d'application et température) .

Lorsqu'un réseau polymérique est soumis à un train de forces sinusoïdales , une fraction de l'énergie apportée est stockée puis restituée à chaque cycle , tandis que la fraction complémentaire est dissipée sous forme de chaleur . Pour de telles propriétés viscoélastiques , les variations sinusoïdales de la force et de la déformation sont déphasées d'un angle δ compris entre celui d'un solide parfaitement élastique ($\delta = 0$) et d'un liquide Newtonien ($\delta = 90$) . Si de plus , la déformation est infinitésimale , le comportement est dit viscoélastique linéaire et dans une expérience donnée, le rapport force-élongation est fonction uniquement du temps ⁽²³⁾ et de la température .

Les tests de fluage ou de relaxation rendent fidèlement compte de la nature viscoélastique des réticulats mais il est souvent plus opportun de compléter ces informations par des mesures dynamiques en fonction de la fréquence d'application du train de forces et de la température , afin d'élargir l'échelle des temps et de permettre de couvrir tout le spectre de relaxation des chaînes polymériques .

1) Mesures dynamiques .

Lorsque nous appliquons à un échantillon , une élongation sinusoïdale d'amplitude ϵ_0 et de fréquence ω , pour un comportement viscoélastique linéaire , la contrainte résultante σ varie sinusoïdalement et présente un déphasage angulaire δ avec la déformation

Soit en notation complexe :

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t}$$

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

Le module complexe G^* est alors défini comme le rapport de la contrainte et de la déformation .

$$G^* = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\epsilon_0 e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta}$$

Ce module complexe peut être caractérisé par une composante réelle et une composante imaginaire tel que :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

avec $G' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$

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

Le module de conservation G' est en phase avec la déformation et correspond à la composante élastique . Le module de perte G'' est en quadrature de phase avec la déformation et représente la composante visqueuse . Leur rapport rend compte de l'énergie perdue lors d'un cycle .

$\frac{G''}{G'}$ = $t_g \delta$ est appelé facteur de dissipation .

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

2) Influence de la température : principe de superposition temps-température .

Lorsqu'on porte les courbes expérimentales représentant le module en fonction de la fréquence , il est bien connu (23) qu'elles peuvent être superposées par un déplacement parallèle à l'axe des abscisses . Cela découle du principe de superposition temps-température . Nous supposons alors que la température a pour seul effet de multiplier l'ensemble des temps de relaxation par un facteur a_T . Ainsi , pour une même fréquence ω et pour deux températures T_1 et T_2 différentes , nous pouvons écrire l'égalité suivante entre les modules .

$$G(\omega, T_1) = G(a_T \cdot \omega, T_2)$$

Pour obtenir une bonne cohérence des résultats il est cependant nécessaire de tenir compte de la variation de la densité ρ du réticulat en fonction de la température , liée au facteur d'expansion volumique du polymère . Il faut donc effectuer une correction des modules et l'équation ci-dessus devient:

$$\frac{G(\omega, T_1)}{\rho(T_1) \cdot T_1} = \frac{G(a_T \cdot \omega, T_2)}{\rho(T_2) \cdot T_2}$$

où a_T représente le décalage entre les modules aux deux températures T_1 et T_2
 $\rho(T_1)$ et $\rho(T_2)$ sont les densités respectives aux températures T_1 et T_2 .

Les courbes expérimentales peuvent être superposées en choisissant une température de référence T_0 , supérieure d'une cinquantaine de degrés à celle de la température de transition vitreuse T_g . On obtient alors une courbe unique appelée courbe maîtresse, qui donne la valeur du module en fonction de la fréquence à la température T_0 .

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

WILLIAM, LANDEL et FERRY⁽²⁴⁾ ont donné une expression analytique semi-empirique de a_T , connue sous le nom d'équation W.L.F. qui est de la forme :

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

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

La détermination expérimentale de a_T permet donc d'accéder aux valeurs des coefficients C_1^0 et C_2^0 .

Elle permet aussi de calculer formellement une énergie d'activation de la relaxation des chaînes à une température T :

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

Si T est la température de transition vitreuse, T_g , l'énergie calculée est alors une énergie d'activation apparente correspondant à la transition vitreuse.

3) Calcul du spectre de relaxation .

Expérimentalement nous mesurons G^* le module complexe et $t_g \delta$ qui nous permettent d'accéder aux valeurs du module de

conservation G' et du module de perte G'' .

$$G^* = G' + iG''$$

$$\text{avec } E = \left(G'^2 + G''^2 \right)^{1/2}$$

Si l'on adopte le modèle rhéologique de Maxwell représentant un ressort monté en série avec un amortisseur , E est le module du ressort tandis que l'amortisseur est caractérisé par une viscosité η . Le temps de relaxation τ est défini comme le rapport η/E .

Or un seul temps de relaxation ne suffit pas à décrire le comportement des polymères en fonction du temps , car les mouvements des chaînes sont très variés . On généralise alors ce modèle en plaçant en parallèle une infinité de ces éléments caractérisés par un temps de relaxation τ_i afin d'obtenir un spectre continu de temps de relaxation .

Les solides viscoélastiques tels que les polymères sont caractérisés par un module à l'équilibre G_e obtenu pour un temps t correspondant à un temps de relaxation infini . Nous avons alors

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

L'enveloppe de ces temps de relaxation représente le spectre de relaxation défini par la fonction $H(\tau)$ d $\text{Log } \tau$ qui donne la concentration d'élément de Maxwell dont la relaxation est comprise entre $\text{Log } \tau$ et $\text{Log } \tau + d \text{Log } \tau$.

De la même façon nous pouvons définir les modules de perte et de conservation à partir de la fonction $H(\tau)$

$$G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \text{Log } \tau$$

$$G' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H \cdot \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \text{Log } \tau + G_e$$

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

Cependant de nombreuses méthodes approchées (25.27) permettent de calculer $H(\tau)$. Parmi elles, citons celle proposée par WILLIAMS et FERRY (23.27) qui calculent le spectre de relaxation à partir du module de conservation. Deux expressions sont alors proposées suivant la valeur de la pente m de la courbe

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

. si $m < 1$

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

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

. si $1 < m < 2$

$$H(\tau) = A' G' \left(2 - \frac{d \log G'}{d \log \omega} \right) \Bigg|_{\omega = \frac{1}{\tau}}$$

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

La méthode de calcul consiste, dans un premier temps de supposer $A = A' = 1$. Nous pouvons alors calculer $H(\tau)$. La courbe $\log H(\tau) = f(\log \tau)$ nous permet de calculer la pente m que nous portons dans les expressions de A ou A' . Nous recalculons alors $H(\tau)$ à l'aide des valeurs de A et A' .

C H A P I T R E I I

S Y N T H E S E E T C A R A C T E R I S A T I O N D E S

G E L S R A D I C A L A I R E S

A - SYNTHÈSE DE RÉTICULATS RADICALAIRES .

La copolymérisation radicalaire du styrène et du divinylbenzène ne soulève aucune difficulté expérimentale . STAUDINGER⁽²⁸⁾ a montré qu'il suffisait d'une très faible quantité de D.V.B. (entre 0,002 % et 0,01 %) pour obtenir un composé insoluble dans les bons solvants du polystyrène . Notre problème est davantage lié à l'obtention de gels ayant de bonnes propriétés mécaniques à l'état gonflé , afin de permettre une manipulation correcte des échantillons lors des mesures de biréfringence d'étirement , et ceci pour des réticulats de porosité très diverse .

1) Choix des conditions opératoires .

Les propriétés mécaniques des gels radicalaires dépendent de l'avancement de la réaction , et , si le taux de conversion est trop faible , le réticulat ne se prête à aucune manipulation et se rompt sous l'action de son propre poids . Si au contraire le taux de conversion est trop important , la contraction en volume qui résulte de toute polymérisation est telle que des déchirures apparaissent au sein de l'échantillon, ce qui le rend impropre aux tests mécaniques .

Ces propriétés mécaniques sont également fonction de la dilution en monomères au moment de la polymérisation . Si celle-ci est trop grande , et même pour des taux de conversion élevés , nous obtiendrons des gels comportant une trop faible densité de réticulation et les échantillons se rompent sous l'influence de leur propre poids .

Après avoir effectué quelques essais , nous avons choisi les conditions opératoires de telle sorte que la durée de la copolymérisation n'excède pas une quinzaine d'heures et corresponde à un taux de conversion en poids de l'ordre de 85 % . Les autres paramètres sont fixés de manière à obtenir des

échantillons de gonflement variable et de propriétés mécaniques suffisantes .

a) Concentration .

La concentration en volume de styrène dans la solution mère est fixée à 30 % à une température de 20°C .

$$c = \frac{\text{Volume styrène}}{\text{Vol. styrène} + \text{Vol. diluant}} = 0,3$$

Initialement , nous avons cherché à opérer à des concentrations plus faibles pour nous approcher des conditions de synthèse des gels anioniques (7,5 %) mais cela n'a pas été possible pour les raisons citées ci-dessus .

b) Diluant .

Nous avons utilisé comme diluant le benzène qui dissout très bien non seulement les monomères mais aussi l'initiateur , condition indispensable à l'obtention d'un réticulat homogène . D'autre part , les réseaux de polystyrène gonflent très bien dans ce solvant , ce qui permet de circonscrire l'effet de synérèse . Ce phénomène consiste en une séparation de phase entre le gel gonflé et le solvant . On le rencontre en général lors de la synthèse d'un polymère réticulé lorsque l'affinité de celui-ci pour le diluant utilisé est faible . Ce dernier se retrouve alors en excès et il est exclu du réticulat (qui ne gonfle que faiblement) .

c) Température .

La température de la copolymérisation doit alors être de 80°C pour une concentration en poids d'initiateur de 0,7 % . Cette concentration est définie par rapport au poids de styrène présent dans la solution mère .

Lors de toutes nos synthèses nous avons gardé le rapport $\frac{\text{Poids d'initiateur}}{\text{Poids de styrène}}$ constant et égal à 0,007

Si nous choisissons une concentration en styrène de 50 % , les conditions opératoires restent les mêmes , mais la température est alors de 60°C .

d) Agent_réticulant .

Nous avons synthétisé une série de gels radicalaires de taux de gonflementen volume Q_v entre 6 et 30 . Cette plage de valeurs a été choisie de façon à couvrir celles obtenues par voie anionique et à faciliter la comparaison entre ces deux types de réticulats . Dans ces conditions la concentration en agent réticulant $\frac{\text{Vol. D.V.B.}}{\text{Vol. STY}}$ varie entre 2 et 6 % , tout en maintenant constants les autres paramètres de la copolymérisation . Il est raisonnable de penser que c'est le seul moyen d'obtenir des réseaux ayant des structures voisines (polydispersité des mailles , taux de chaînes pendantes et d'enchevêtrements) . Le tableau I résume les conditions de synthèse des différents gels radicalaires .

gel	$\frac{\text{STY}}{\text{STY} + \text{Bz}}$	$\frac{\text{D.V.B.}}{\text{STY}}$	initiateur styrène	T°C	Temps de copo- lymérisation
945	0,3	0,06	0,01	70°C	≈ 15 h
1645	0,3	0,05	0,01	70°C	≈ 15 h
2345	0,3	0,04	0,01	70°C	≈ 15 h
265	0,3	0,0425	0,007	80°C	≈ 15 h
2855	0,3	0,05	0,007	80°C	≈ 15 h
465	0,3	0,03	0,007	80°C	≈ 15 h
1555	0,3	0,05	0,007	80°C	≈ 15 h
3055	0,3	0,035	0,007	80°C	≈ 15 h
665	0,3	0,02	0,007	80°C	≈ 40 h
2511	0,3	0,04	0,007	80°C	≈ 15 h
112	0,3	0,03	0,007	80°C	≈ 20 h
312	0,3	0,055	0,007	80°C	≈ 15 h
812	0,5	0,035	0,007	60°C	≈ 15 h
1012	0,5	0,03	0,007	60°C	≈ 15 h
512	0,5	0,025	0,007	60°C	≈ 15 h

TABLEAU I

Les propriétés des réseaux obtenus dépendent aussi en plus des conditions de dégazages .

2) Mode expérimental .

Avant toute polymérisation radicalaire , il faut d'abord purifier les réactifs , et ensuite procéder à une série de dégazages successifs .

Le benzène utilisé comme diluant est un produit commercial employé sans purification supplémentaire (pureté minimale 99,5 %) . Le styrène et le divinylbenzène sont préalablement distillés sous pression réduite . Le divinylbenzène est en fait un mélange composé de 50 % d'isomères para et méta du divinylbenzène et de 50 % d'éthylvinylbenzène . Ce dernier ne peut être éliminé par distillation et lors de la réaction de copolymérisation, se comporte comme le styrène . Le peroxyde de benzoyle choisi comme initiateur est reprécipité à froid à partir d'une solution chloroformique saturée .

La copolymérisation est ensuite effectuée dans un réacteur cylindrique d'une contenance d'un litre , surmonté d'un couvercle muni d'un robinet et d'un rodage sphérique permettant le raccord à une ligne à vide . Le tout est assemblé fermement par un collier métallique , qui assure aussi bien le vide que des pressions de quelques atmosphères . Son emploi supprime le scellement au chalumeau et permet une réutilisation ultérieure .

Dans ce réacteur , nous disposons un moule parallépipédique composé de huit plaquettes rectangulaires en verre (135 mm x 42 mm x 4 mm) espacées régulièrement pour l'obtention d'éprouvettes identiques en vue des mesures de modules et de biréfringence d'étirement à l'état gonflé .

Lorsque nous avons ajouté les réactifs et placé le moule dans le réacteur , nous procédons à une série de trois dégazages , c'est à dire une suite de réchauffements et de congélations avec tirage sous vide pour éliminer les gaz en solution . Comme la copolymérisation se fait sous atmosphère inerte , nous introduisons l'azote en dernier lieu .

Enfin pour obtenir un gel homogène , il faut que le conditionnement thermique du réacteur soit rapide et régulier , avec une vive agitation du milieu réactionnel pour éviter l'établissement d'un gradient en température . Cette étape est

réalisée à l'aide d'un bain-marie , juste avant de déposer l'ensemble dans une étuve réglée .

Lorsque la copolymérisation est terminée , nous effectuons le démoulage des plaquettes . Pour procéder aux études physiques prévues , les gels sont débarrassés des chaînes libres par lavages successifs dans un grand excès de benzène . Ensuite, une partie des échantillons est portée à l'équilibre de gonflement dans le benzène . L'autre partie est mise en présence de solutions de plus en plus concentrée de cyclohexane jusqu'à équilibre complet dans ce solvant .

B - CARACTERISATION DES RETICULATS GONFLES .

Comme nous l'avons signalé , quatre paramètres sont nécessaires pour caractériser le comportement d'un réticulat gaussien .

- v_e : nombre de chaînes élastiques par unité de volume
- q_0 : "memory terme"
- χ : coefficient d'interaction polymère réticulé-solvant de FLORY-HUGGINS
- f : fonctionnalité moyenne des noeuds de réticulation du réseau .

Leur mesure suppose l'existence de quatre équations liées à quatre tests indépendants . Dans le cas de gels anioniques , RIETSCH⁽²⁾ a montré que trois expériences étaient suffisantes car ce mode de polymérisation permet de définir sans ambiguïté la masse moléculaire entre nodules de réticulation ainsi que l'état de dilution lors de la prise en masse du milieu réactionnel (gélification) .

Il apparaît que pour ces gels , en équilibre de gonflement dans le benzène , le paramètre d'interaction χ est sensiblement indépendant de leur structure , notamment de la densité de réticulation et de la fraction en volume du réticulat dans le solvant de gonflement . Ce résultat nous autorise à admettre que pour des gels radicalaires le paramètre χ garde la même valeur et ne dépend guère de la porosité de l'échantillon . Ainsi nous avons à caractériser trois paramètres à l'aide de deux tests à savoir :

- mesure du taux de gonflement
- mesure du module d'élasticité .

Les essais d'interprétation qui ont vu le jour jusqu'à présent peuvent être classés en deux catégories⁽²⁹⁾ .

- La caractérisation du module d'élasticité permet de définir le produit $v_e \cdot q_0^{-2/3}$ (éq. V) . En supposant que q_0 soit directement relié au paramètre de dilution q_c ($q_0 = q_c$) , il est alors aisé de calculer v_e ⁽³⁰⁾ .

- La deuxième méthode consiste à extraire v_e de l'équation de gonflement en supposant connue la valeur de q_0 ($q_0 = q_c$)

et la fonctionnalité f ($f = 4$) (10.31).

Si les deux méthodes sont équivalentes, deux réticulats comportant le même nombre de chaînes élastiques (ou module), doivent présenter le même taux de gonflement.

La parfaite caractérisation des gels anioniques permet de donner un support à l'une ou l'autre des méthodes. L'objet de ce présent chapitre sera de confronter les résultats obtenus pour ces deux types de réticulats et ainsi de dégager la méthode de caractérisation la plus conforme à la structure des gels radicalaires.

1) Détermination de q_0 pour les gels radicalaires .

q_0 est relié au facteur de déformation isotrope $\langle \alpha^2 \rangle_0$ qui exprime le rapport entre l'écart quadratique moyen de la chaîne du réticulat sec à sa valeur à l'état de référence (32).

$$q_0^{-2/3} = \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} \quad q_c^{-2/3} = \langle \alpha^2 \rangle_0 \quad (\text{III})$$

En conséquence, $\langle \alpha^2 \rangle_0$ dépend de la concentration du diluant lors de la réticulation. Dans l'hypothèse où l'on suppose que la réticulation ne perturbe pas la dimension des chaînes à l'état relaxé, le facteur de déformation isotrope peut être approximé par la dilution instantanée du réseau (10).

$$\langle \alpha^2 \rangle_0 = q_c^{-2/3}$$

où q_c^{-1} est la fraction en volume du polymère au moment de la réticulation. C'est alors une fraction du taux de conversion de la réaction $\alpha_T = \alpha(1 - S)$, où S est la fraction soluble de polymère extractible qui agit comme un diluant

et α le taux de conversion total en poids .

Nous pouvons alors écrire :

$$q_c^{-1} = \frac{m_{ST} \alpha_T}{d_2} / \left(\frac{m_{ST} \alpha_T}{d_2} + \frac{m_{ST} (1-\alpha_T)}{d_m} + \frac{m_{Bz}}{d_{Bz}} \right)$$

où - m_{ST} et m_{Bz} sont les masses respectives du monomère (styrène) et du diluant (benzène).

- d_2 , d_m et d_{Bz} sont, à la température de la copolymérisation les densités respectives du réticulat, des monomères et du benzène, d_m tenant compte de la fraction soluble du polymère.

Nous avons négligé de prendre en considération la concentration en divinylbenzène qui est relativement faible devant les quantités de benzène et de styrène .

Ainsi, nous pouvons déterminer une valeur expérimentale approchée de q_0 , moyennant l'égalité $q_0 = q_c$, soit

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

De nombreux auteurs utilisent par ailleurs cette

approximation pour calculer la densité de réticulation des réseaux tridimensionnels (10.30.33).

2) Détermination des taux de gonflement V_2^{-1} .

Le taux de gonflement en poids Q_p 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_v se déduit de Q_p à partir de la relation :

$$Q_v = 1 + (Q_p - 1) \frac{\bar{V}_S}{\bar{V}_G}$$

où \bar{V}_S et \bar{V}_G sont respectivement les volumes spécifiques du solvant et du réticulat. Le taux de gonflement en volume est l'inverse de la fraction en volume de polymère dans le réticulat gonflé .

$$Q_V = V_2^{-1}$$

La détermination du taux de gonflement en poids Q_p a été décrite de façon détaillée par WEISS⁽³⁴⁾. Notons 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. Ces mesures sont effectuées sur plusieurs morceaux d'un même gel prélevés à différents endroits du réacteur. Le faible écart entre les valeurs trouvées nous permet de confirmer l'homogénéité du gel.

3) Mesures du module d'élasticité à l'état gonflé.

Nous avons vu que la déformation d'un échantillon conduit à une perte d'entropie qui se manifeste par un nouvel équilibre thermodynamique et par une variation du taux de gonflement. Ce déplacement d'équilibre correspond à une diffusion très lente du solvant à travers le réticulat.

A l'état initial $V_2(t) = V_{2i}$ et la force de rétraction (éq. v) devient :

$$f_0 = \frac{v_e^* KT}{L_i} \cdot \frac{1}{q_0 \cdot V_{2i}} \cdot \left(\Lambda_x - \Lambda_x^{-2} \right)^{2/3}$$

à l'équilibre $V_2(t) = V_2$ d'où la nouvelle force de rétraction :

$$f_\infty = \frac{v_e^* KT}{L_i} \cdot \frac{1}{q_0 \cdot V_{2i}} \cdot \left(\Lambda_x - \frac{V_{2i}}{V_2} \Lambda_x^{-2} \right)^{2/3}$$

RIEFSCH⁽²⁾ a montré que les mesures dans les conditions initiales ($f_0, \Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}$) et à l'équilibre ($f_\infty, \Lambda_x^2 - \frac{V_{2i}}{V_2} \Lambda_x^{-1}$) conduisaient à des valeurs identiques du module. Nous avons ainsi effectué nos mesures dans des conditions proches des

conditions initiales où $V_2 = V_{21}$. Moyennant cette simplification, la contrainte par unité de surface à l'état déformé s'écrit :

$$\sigma = v_e RT \cdot V_2^{1/3} \cdot q_0^{-2/3} \cdot (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

et le module G qui caractérise le produit $v_e \cdot q_0^{-2/3}$

$$G = v_e RT \cdot V_2^{1/3} \cdot q_0^{-2/3} \quad (X)$$

Il est évident que la mesure du module G et du taux de gonflement $Q_V (= V_2^{-1})$ ne nous permet pas de calculer l'un ou l'autre des paramètres q_0 ou v_e , ni la valeur de la fonctionnalité f (eq. IV) si l'on ne postule pas $q_0 = \sigma_c$.

Les mesures des modules d'élongation ont été effectuées 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 couplé à un pont de mesure permet de mesurer la force après étalonnage préalable, avec une précision de 0,5 gp. Les épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un microscope d'une précision de $\pm 0,5 / 100$ mm et les autres dimensions à l'aide d'un pied à coulisse. 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.

A chaque élongation imposée à l'échantillon nous mesurons la force appliquée, qui conduit à la courbe $\sigma = f(\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$ dont la pente est égale au module élastique (Fig. I).

$$G = \frac{\sigma}{\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1}}$$

$\sigma \cdot 10^{-4}$ dynes.cm⁻²

- 312 -

$G = 554000$ dynes.cm⁻²

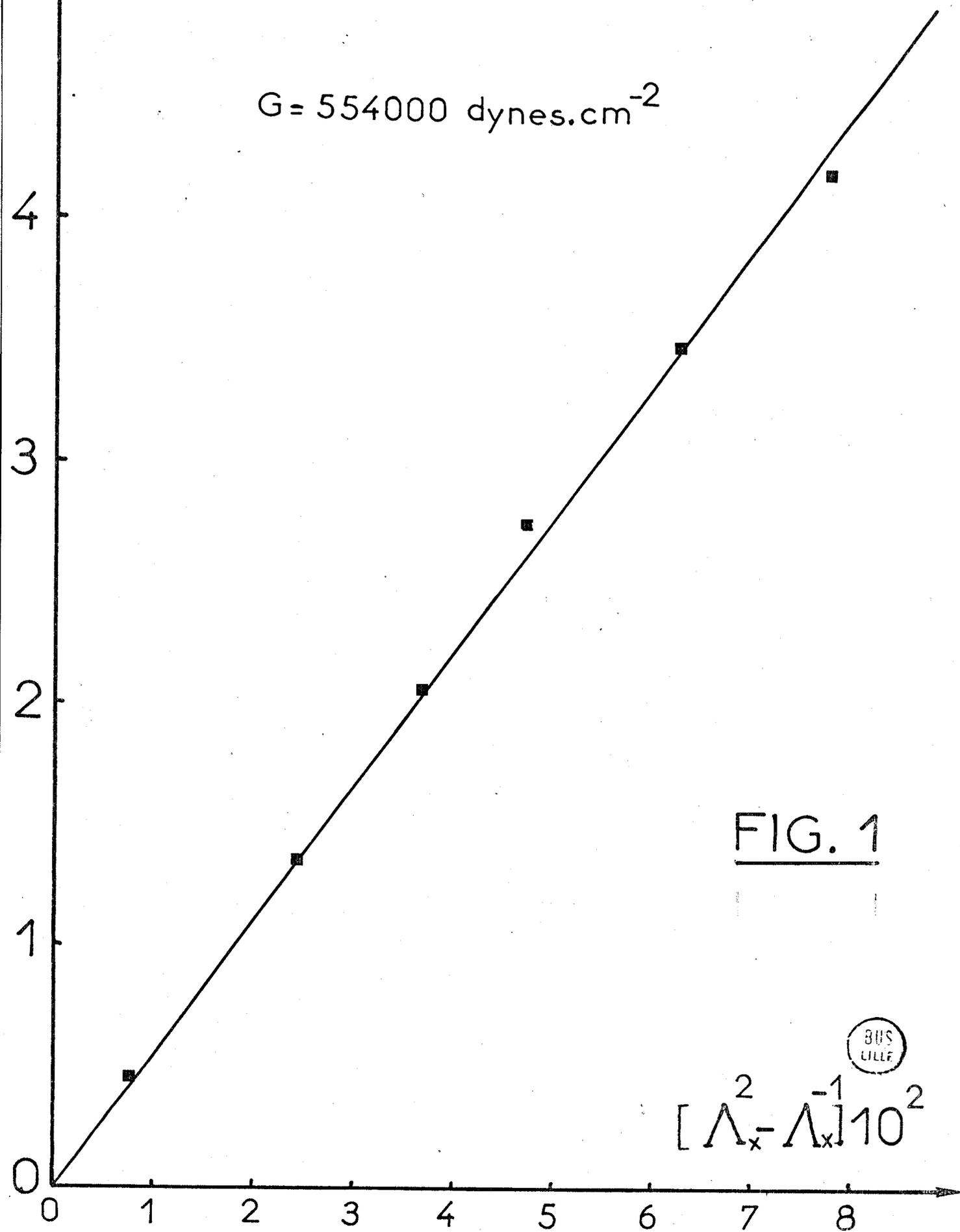


FIG. 1



$[\Lambda_x - \Lambda_x^{-1}] \cdot 10^2$

Nous avons effectué toutes ces mesures à la fois dans le benzène et dans le cyclohexane . Nous sommes donc à même de calculer un nombre de chaînes élastiques par unité de volume de polymère sec pour chacun des réticulats radicalaires , dans les deux solvants . Ce nombre de chaînes élastiques v_e est lié à la masse moyenne \overline{M}_c par la relation :

$$\overline{M}_c = \rho / v_e$$

où ρ est la masse volumique du polystyrène à l'état sec . Ces différentes valeurs sont groupées dans le tableau II .

gels	Q_v		$G \cdot 10^{-3} \text{ dynes.cm}^{-3}$		$v_e \cdot 10^5$		\overline{M}_c	
	Bz.	Cycl.	Bz.	Cycl.	Bz.	Cycl.	Bz.	Cycl.
945	6,26	2,14	764	857	17,31	13,76	6080	7750
1645	8	2,27	603	684	15,59	11,78	6750	8930
2345	9,78	2,46	338	490	9,35	8,67	11260	12130
265	10,77	2,97	291	416,6	8,47	8,01	12425	13130
2855	11,64	2,98	185	246,5	6,35	5,45	16550	19280
465	14	3,34	153,5	211,5	5,09	4,49	20680	23450
1555	18,45	3,92	84,8	142,8	3,37	3,38	31200	31100
3055	21,54	3,85	52,8	104,3	2,25	2,29	46650	45950
665	26	5,38	26,9	50	1,16	1,34	90250	78650
2511	12,3	3,38	259	330	7,6	6,09	13850	17260
112	22	4,32	38,1	75,2	1,39	1,60	75680	65750
312	8,5	3,09	554	689	12,96	11,1	8120	9480
812	12,7	3,29	278	449	5,73	5,72	18350	18400
1012	19,4	3,91	118	182	3,03	2,70	34700	38900
512	29,7	4,94	29,1	86,5	0,82	1,29	128750	81400

TABLEAU II .

Pour un même échantillon , nous constatons que les différences entre le nombre de chaînes élastiques dans les deux solvants est de l'ordre de la précision des mesures ($\pm 7 \%$) , nous pouvons donc considérer que le nombre de chaînes élastiques

est indépendant du solvant , ce qui est conforme à la théorie.

4) Caractérisation .

En reportant les valeurs de v_e et q_0 dans l'équation (IV) nous voyons que la mesure du taux de gonflement à l'équilibre conduit à une relation biunivoque entre les paramètres χ et B qui ne peuvent être définis séparément que par une mesure supplémentaire ou par une hypothèse simplificatrice .

$$v_e \overline{V}_1 q_0^{-2/3} V_2^{1/3} - B v_e \overline{V}_1 V_2 + \text{Log} (1-V_2) + V_2 + \chi V_2^2 = 0 \quad (\text{IV})$$

Il est possible de calculer χ à partir de la fraction en volume V_2 du polymère gonflé , lorsque les réseaux de polystyrène sont gonflés à l'équilibre dans le cyclohexane . En effet , ce solvant ayant une faible affinité thermodynamique pour le polystyrène , 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 polystyrène dans le solvant est fortement atténué , 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 .

Dans le cyclohexane , la variation du paramètre d'interaction χ du polystyrène linéaire , en fonction de la fraction en volume V_2 du polystyrène et de la température a été établie par de nombreux auteurs et elle est connue avec une assez grande précision . Nous allons utiliser les résultats de SHOLTE⁽³⁵⁾ dont le domaine de concentration correspond le mieux à celui rencontré dans nos échantillons .

$$\chi (V_2 , T) = 0,2975 + \frac{62}{T} + 0,306 V_2 + 0,300 V_2^2$$

Connaissant ainsi χ pour les différents réticulats

gonflés à l'équilibre dans le cyclohexane , nous pouvons déduire de l'équation de gonflement (éq. IV) la valeur de la fonctionnalité f . Comme chacun des deux solvants (benzène et cyclohexane) fait apparaître le même nombre de chaînes élastiques , il n'y a aucune raison de penser que les fonctionnalités soient différentes , ce qui permet de déterminer le paramètre d'interaction χ polystyrène benzène . Nous avons ainsi caractérisé entièrement les réseaux radicalaires par l'ensemble des valeurs qui sont groupées dans le tableau III .

gel	$q_0^{2/3}$	$v_e \cdot 10^5$		χ SHOLTE T = 290°K	f	χ f = 4 T = 290°K	
		Bz	Cycl			Bz	Cycl
945	2,99	17,31	13,76	0,719	—	0,499	0,742
1645	3,15	15,59	11,78	0,704	—	0,461	0,721
2345	3,15	9,35	8,67	0,685	47	0,459	0,695
265	3,21	8,47	8,01	0,648	3,87	0,452	0,647
2855	3,69	6,35	5,45	0,647	5,21	0,465	0,649
465	3,41	5,09	4,49	0,629	2,98	0,460	0,626
1555	3,62	3,37	3,38	0,613	1,86	0,458	0,602
3055	3,72	2,25	2,29	0,612	1,71	0,478	0,606
665	3,55	1,16	1,34	0,585	0,78	0,515	0,569
2511	3,05	7,6	6,09	0,628	2,6	0,448	0,622
112	3,14	1,39	1,60	0,598	1,36	0,490	0,591
312	2,74	12,96	11,1	0,642	2,75	0,465	0,633
812	2,12	5,73	5,72	0,632	1,91	0,429	0,621
1012	2,34	3,03	2,7	0,609	1,47	0,427	0,599
512	2,17	0,82	1,29	0,585	0,91	0,463	0,572

TABLEAU III .

Nous pouvons remarquer que pour les gels 945 , 1645 et 2345 l'équation de gonflement donne des valeurs de B trop faibles ou négatives qui conduisent à des valeurs aberrantes de f . Dans ce cas , pour calculer χ dans le benzène nous avons utilisé une fonctionnalité $f = 4$.

D'autre part, la moitié des valeurs de f qui figurent dans ce tableau sont inférieures à 2, ce qui n'a aucun sens physique, et correspond à une sous-estimation de f ayant pour origine une mauvaise définition de v_e obtenue par mesure de module et de taux de gonflement.

La valeur moyenne du paramètre d'interaction ($\chi = 0,465$) est très voisine de celle mesurée par ailleurs ($\chi = 0,472$)², ce qui montre que ce paramètre ne dépend guère de la structure du réticulat dans le cas d'échantillons gonflés dans de bons solvants.

Enfin, le bon accord entre les valeurs de χ calculées à partir de l'équation de SHOLTE (colonne 5) et celles obtenues à partir de l'équation de gonflement (ég. IV) en adoptant la valeur $f = 4$, montre bien l'influence négligeable des paramètres de structure et le bien fondé de l'hypothèse de départ.

5) Biréfringence d'étirement.

Les mesures de biréfringence sont effectuées simultanément avec celles du module, en utilisant un montage (Fig.2) mis au point par PRINS et son équipe⁽³⁶⁾. Un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$ polarisé rectilignement à 45° de l'axe de la contrainte. 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 de l'échantillon. Pour chaque elongation 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 :

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

La valeur de β déterminée avec une précision de $\pm 15\%$ permet de définir le coefficient optique C avec une erreur de $\pm 7\%$.

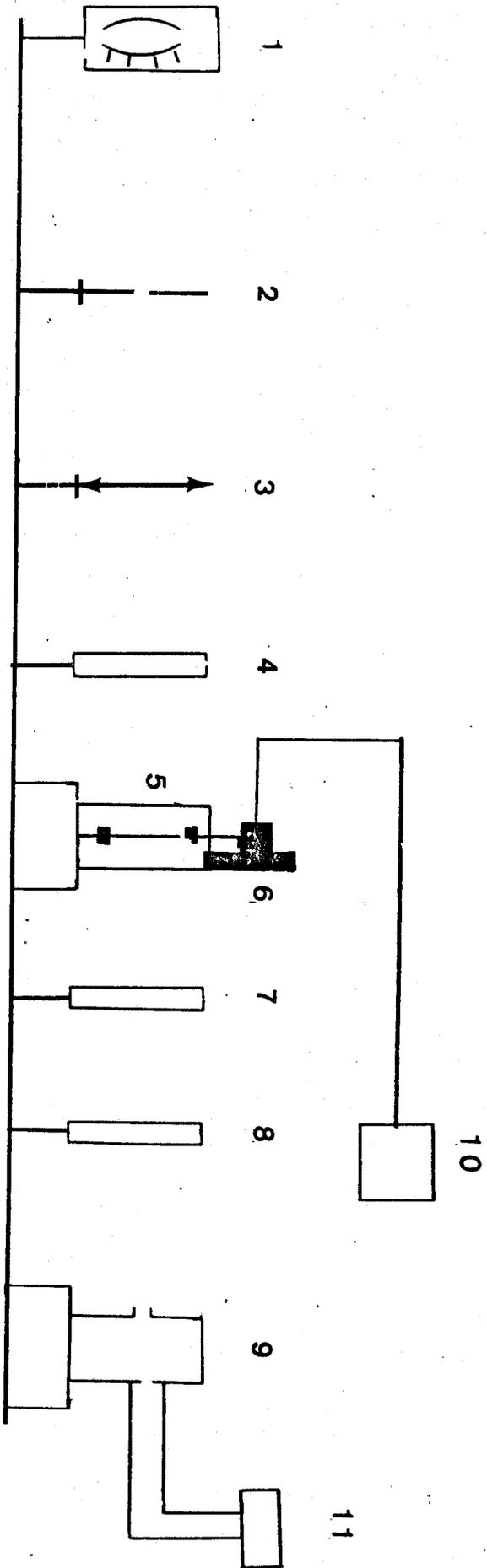


FIG. 2

- 1- lampe à vapeur de mercure
- 2- diaphragme
- 3- lentille
- 4- polariseur
- 5- cellule porte échantillon
- 6- capteur
- 7- lame quart d'onde
- 8- analyseur
- 9- photomultiplicateur
- 10- pont de mesure
- 11- galvanomètre

$$C = \frac{\Delta n}{c_0} = \frac{2\pi}{45KT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \Delta \alpha c \quad (\text{VII})$$

- . $\Delta \alpha c$ représente l'anisotropie optique du segment statistique.
- . \bar{n} est la valeur moyenne de l'indice de réfraction du réticulat gonflé. En première approximation, on peut admettre :

$$\bar{n} = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

avec n_1 , V_1 et n_2 , V_2 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 (Fig.3) permet de calculer l'anisotropie optique $\Delta \alpha c$ du segment statistique conformément à la relation VII. Ces mesures ont été effectuées simultanément dans le benzène et dans le cyclohexane. Les résultats sont portés dans le tableau IV.

gel	Benzène		Cyclohexane		\bar{M}_c
	$-C \cdot 10^{10}$ dyne cm^{-2}	$-\Delta \alpha c \cdot 10^{25}$ cm^3	$-C \cdot 10^{10}$ dyne cm^{-2}	$-\Delta \alpha c \cdot 10^{25}$ cm^3	
945	3,27	78	5,15	124	5080
1645	3,75	90	5,04	122	6750
2345	3,85	92	—	—	11260
265	3,70	88	5,11	125	12420
2855	3,70	88	4,73	117	16550
465	4,19	100	4,89	120	20635
1555	4,20	101	4,15	102	24700
3055	4,36	104	4,15	101	46650
665	4,40	106	3,62	90	90250
2511	4,07	97	5,17	127	13850
112	4,10	98	4,15	102	75400
312	3,83	91	5,05	124	8120
812	4,57	109	5,40	132	8350
1012	4,59	110	5,22	129	34700
512	4,91	113	4,80	119	128750

TABLEAU IV .

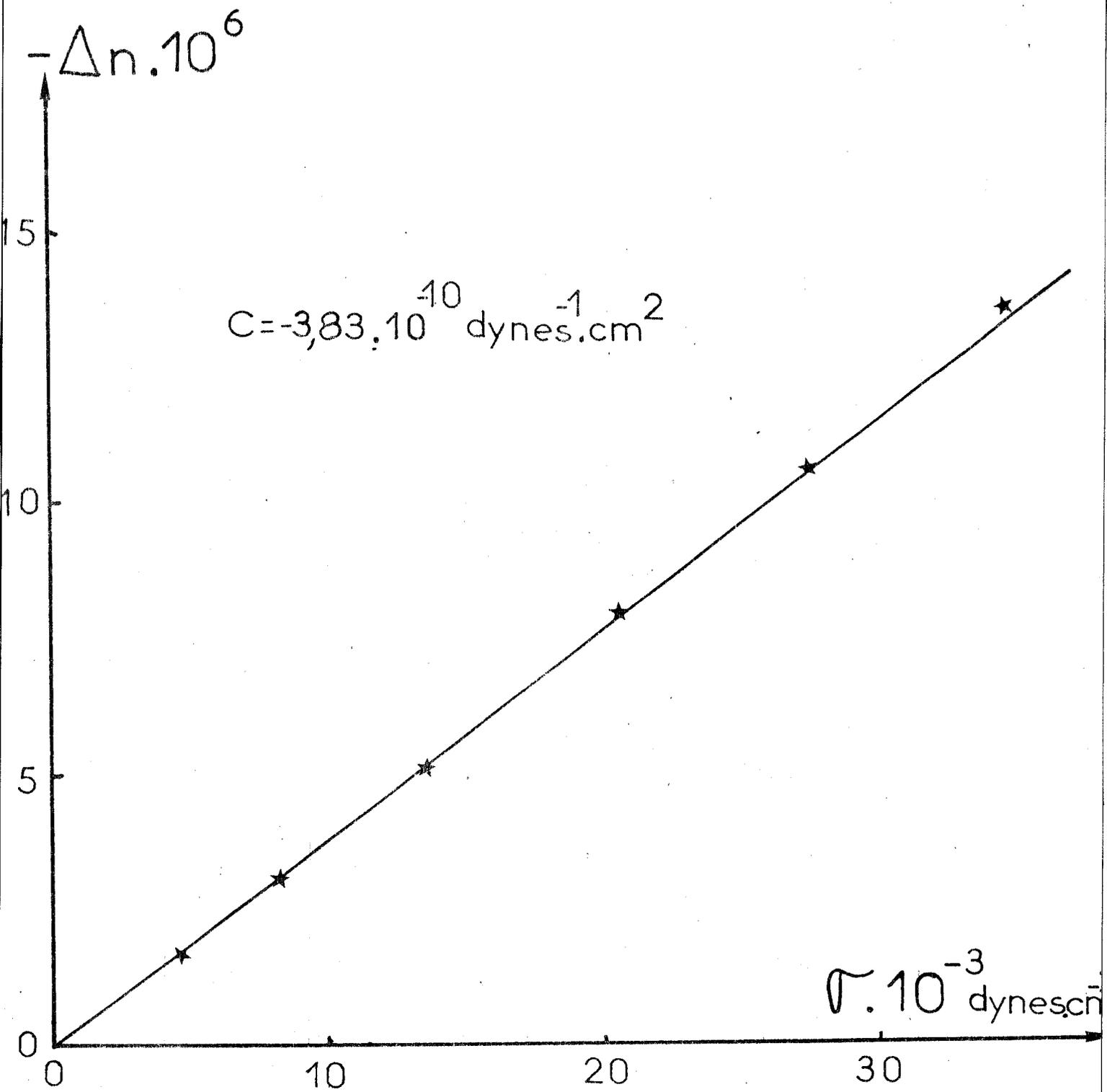


FIG. 3



Nous observons que, contrairement à la théorie statistique, l'anisotropie optique dépend de la masse moléculaire et du solvant de gonflement. Cette dernière influence a été observée et commentée de nombreuses fois; nous y reviendrons ultérieurement en comparant ces valeurs à celles obtenues à l'aide de gels anioniques.

Ainsi les réseaux radicalaires sont entièrement caractérisés à l'état gonflé par leur quatre paramètres de structure, et seules les valeurs de la fonctionnalité f , obtenues par le calcul, ne nous donne pas entière satisfaction. D'autre part nous avons aussi constaté quelques anomalies dans le comportement optique de ces réticulats. Ces deux points feront l'objet d'une attention particulière lors de l'étude comparative avec les réseaux modèles gonflés dans les mêmes solvants. Il nous reste à compléter et à confronter ces résultats par une étude du comportement de ces réticulats en phase condensée qui favorise les interactions intermoléculaires entre chaînes polymériques. Nous nous sommes limités à des mesures de modules et de températures de transition vitreuse.

C - CARACTERISATION DES RETICULATS SECS .

Les modules de ces réticulats sont mesurés par une méthode dynamique qui permet d'en étudier les variations suivant la fréquence et la température . Nous avons vu que lorsqu'un échantillon de polymère réticulé était soumis à un train de déformation sinusoïdal d'amplitude ϵ_0 et de fréquence ω , la contrainte résultante présente un déphasage angulaire δ dû à une dissipation d'énergie sous forme de chaleur . Cette réponse à la déformation est aussi sinusoïdale si nous nous plaçons dans les conditions de viscoélasticité linéaire (petites déformations) . Nous pouvons accéder aux valeurs du module complexe G^* , du déphasage δ et calculer le module de perte G'' ainsi que le module de conservation G' . La détermination de ces grandeurs conduit d'une part aux courbes maîtresses qui représentent , en fonction du temps , le comportement d'un réticulat soumis à une déformation constante , à température donnée , et d'autre part aux spectres de relaxation .

Cet ensemble de données permet donc de caractériser le comportement des réticulats à l'état sec .

1) Appareillage et principe de mesure .

Les mesures de modules sont effectuées à l'aide d'un Rhéovibron D.D.V-II-B dont les divers éléments sont schématisés sur la figure 4 . Nous imposons une vibration sinusoïdale de fréquence ω à une extrémité de l'éprouvette grâce à un générateur de vibrations sinusoïdales couplé à un capteur de déplacement qui en mesure l'amplitude ϵ_0 . A l'autre extrémité , un capteur de force placé sur un plateau mobile enregistre la contrainte sinusoïdale résultante . Un système de décodage est couplé au banc de mesure et donne directement en $t_c \delta$ le déphasage angulaire entre contrainte et déformation dû à la nature viscoélastique du réticulat . Par déplacement du plateau mobile nous imposons une déformation légèrement supérieure à ϵ_0 de

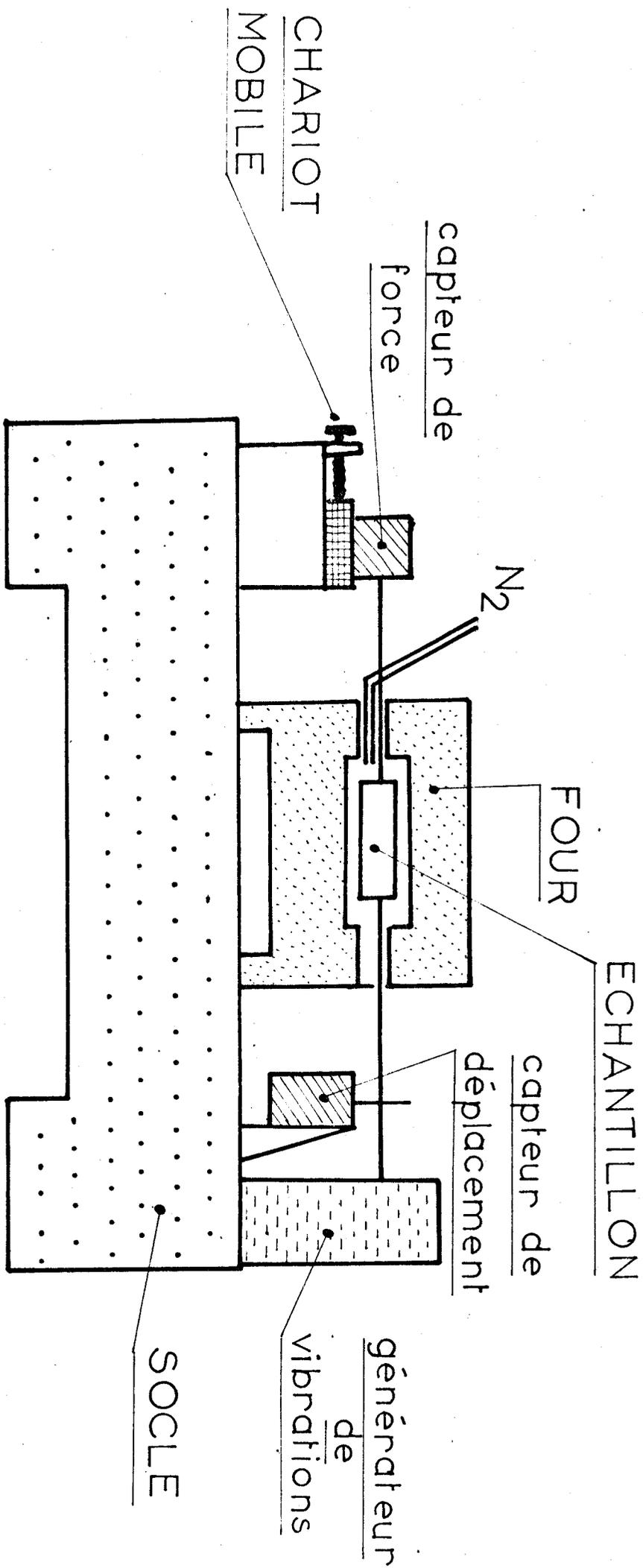


FIG. 4

façon à maintenir l'échantillon constamment en élongation . Pour que les trois valeurs expérimentales (ϵ_0 , t_g et force dynamique) ainsi obtenues soient cohérentes , il faut procéder avant toute manipulation au calibrage des unités de mesures .

Les échantillons sont thermostatés dans un four relié à un rhéostat qui permet d'en faire varier la température jusqu'à 250°C . Celle-ci est lue à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan branché sur un voltmètre enregistreur . Grâce au rhéostat , nous obtenons , lors de chaque mesure , une stabilité thermique voisine de 0,1°C . Afin d'assurer un serrage efficace des échantillons entre pinces , le four est porté au-delà de la température de transition vitreuse du polymère réticulé . Une circulation d'azote permet en outre de prévenir toute dégradation oxydative de nos réticulats . Enfin ; le rhéovibron est équipé d'un générateur de basse fréquence qui donne des vibrations sinusoïdales de fréquences comprises entre 0,01 et 1 Hz . Le générateur de haute fréquence permet de sélectionner des vibrations de 3,5 Hz , 11 Hz , 35 et 110 Hz . Pour cette étude , nous avons choisi de faire varier la température entre 90 et 200°C , pour chacune des six fréquences suivantes : 0,035 Hz ; 0,11 Hz ; 0,35 Hz ; 3,5 Hz ; 11 Hz ; 35 Hz . De telles conditions expérimentales ont permis d'observer la relaxation complète des réseaux radicalaires et d'atteindre le plateau élastique .

2) Mesures expérimentales .

La relation entre la contrainte et la déformation conduit au module complexe G^* .

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

où - ΔL est l'amplitude de la vibration donnée par la relation :

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

5.10^{-3} est une constante de calibrage de l'appareil, A et N les sensibilités utilisées .

Cette amplitude est maintenue constante et égale à $1,58.10^{-3}$ cm durant toutes les expériences .

- ΔF représente la contrainte donnée par la relation :

$$\Delta F = 10^7 \times \frac{N}{D} \text{ dynes .}$$

10^7 est aussi une constante de calibrage et D la valeur enregistrée de la force dynamique , lors de la mesure .

- S et L sont respectivement la section et la longueur de l'échantillon entre pinces .

Nous pouvons alors calculer le module complexe G^* à partir des constantes de l'appareil .

$$G^* = \frac{2.10^9}{A.D} \frac{L}{S}$$

Cependant , pour tenir compte des effets de la matière enserrée entre les pinces , il faut faire intervenir une constante d'erreur K . Pour déterminer celle-ci , nous plaçons un échantillon entre les pinces de telle façon que leur distance soit nulle ($L = 0$) . La valeur de la force dynamique ainsi enregistrée est égale à la constante K

$$\text{d'où} \quad G^* = \frac{2.10^9}{A.D-K} \times \frac{L}{S}$$

La mesure du module complexe consiste donc à déterminer la valeur de D pour chaque fréquence et à chaque température . Parallèlement l'appareil enregistre le déphasage δ entre la contrainte et la déformation , permettant de déduire le module de conservation G' et le module de perte G'' :

$$G' = G^* \cdot \sin \delta$$

$$G'' = G^* \cdot \cos \delta$$

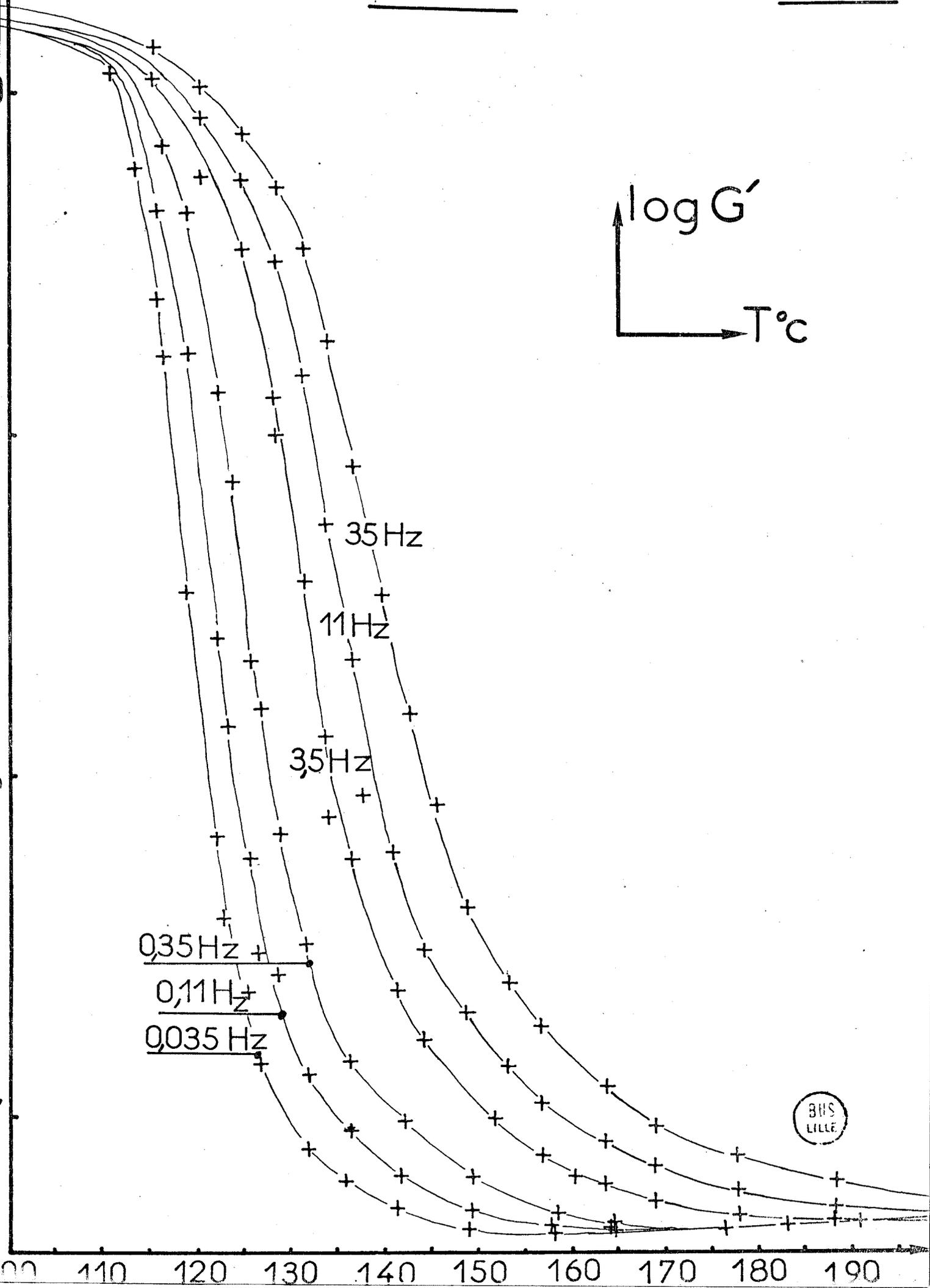
Remarque : Nous voulons mesurer des modules qui dans la zone de la transition vitreuse varient de 10^{10} à 10^6 dynes.cm⁻². Or les possibilités de l'appareil sont limitées à des valeurs de D comprises entre K et 10^4 . Ces limites dépendent des dimensions des échantillons. Nous avons donc effectué les mesures sur deux sortes d'éprouvettes : l'une, de faible section pour atteindre les hauts modules, et l'autre de section dix fois plus importante (0,2 - 0,3 cm²) pour faire apparaître les faibles modules avec une bonne précision. La longueur des échantillons étant de l'ordre de 0,5 cm.

3) Courbes maîtresses.

L'obtention des courbes maîtresses nécessite plusieurs étapes qui sont décrites par FERRY⁽²³⁾. La première consiste à déterminer le module complexe G^* et le facteur de dissipation $t_g \delta$, liés aux modules de conservation G' et au module de perte G'' , en fonction de la température à différentes fréquences. Les courbes représentatives des figures (5 à 13) sont obtenues à l'aide de l'échantillon 2511 de masse moléculaire $\overline{M}_c = 13850$. Tous les autres réticulats donnent des résultats semblables.

a) Détermination des fonctions $G'(\omega)$ et $G''(\omega) = f(T)$.

Comme G^* et G' sont en phase, les courbes représentant leur variation en fonction de la température ont la même allure (Fig.5). Nous observons une plage de modules élevés pour des températures inférieures à celle de la transition vitreuse, suivie d'une chute brutale lors de cette transition. La température à laquelle s'effectue cette décroissance est d'autant plus élevée que la fréquence est grande. Ceci est en plein accord avec le principe d'équivalence temps-température. Enfin, au-delà de cette zone de transition, les modules tendent vers une limite appelée plateau élastique, qui peut être caractérisé par un module d'Young. Cet état d'équilibre est atteint pour chacun des six réseaux radicalaires choisis pour cette étude.



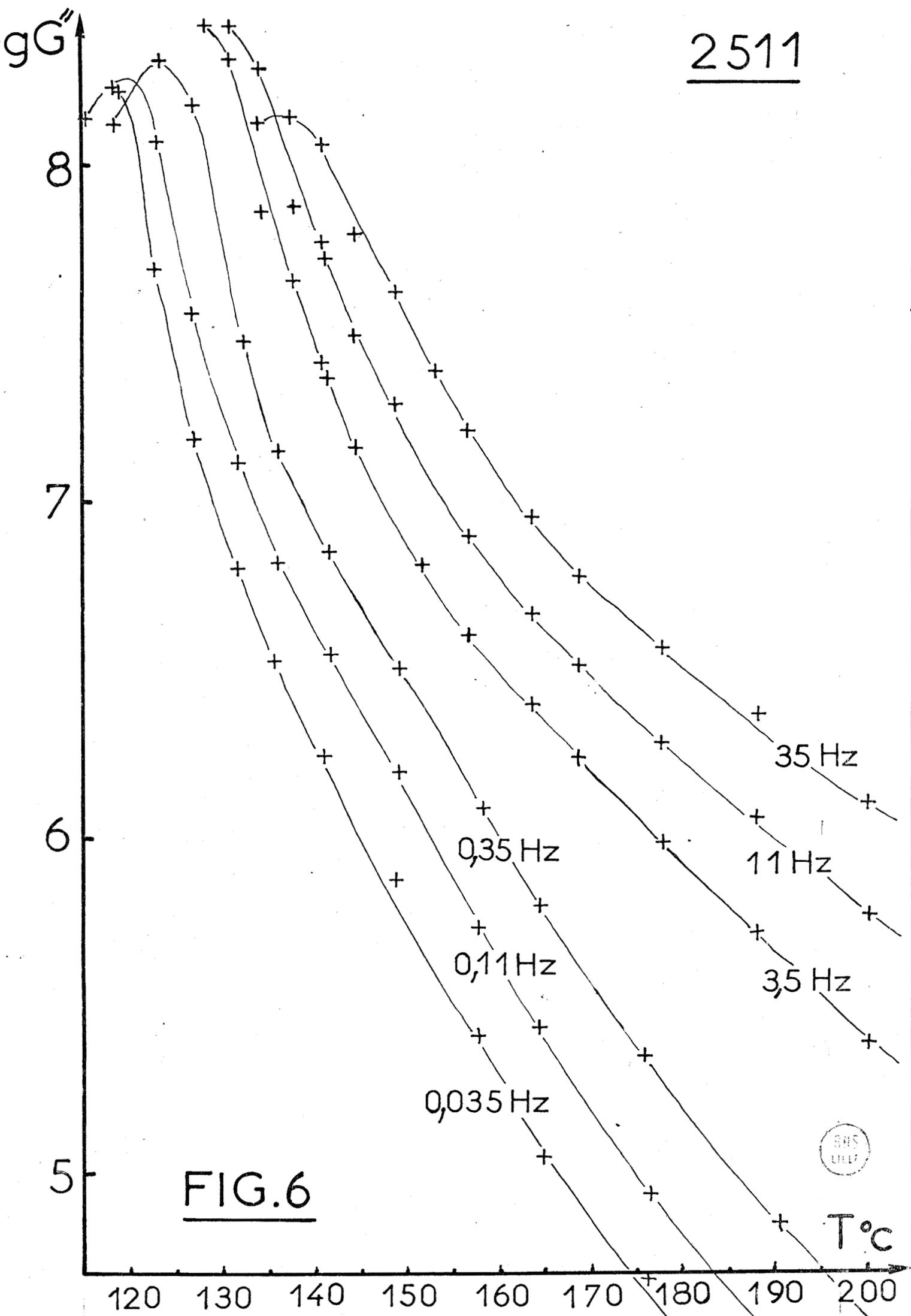
Les allures des courbes représentant G'' (Fig.6) et $t_g \delta$ (Fig.7) sont les mêmes : la zone de décroissance de $t_g \delta$ et G'' en fonction de la température est plus lente que celle qui caractérise le flanc de montée lors de la transition vitreuse . Conformément à la théorie du volume libre , la position du maximum croît avec la fréquence des sollicitations extérieures . D'autre part , aux faibles températures nous n'avons pas représenté les valeurs de G'' qui sont trop entâchées d'erreurs (G'' très grand et $t_g \delta$ très petit)

b) $\log a_T$: principe de superposition temps-température.

Nous avons vu dans le chapitre I que $\log a_T$ représente la translation permettant de superposer une courbe

$\log \frac{G(\omega, T_1)}{\rho_1 \cdot T_1} = f(\log \omega)$ déterminée à la température T_1 , à celle obtenue à la température de référence T_0 . Pour calculer a_T , il faut donc tracer toutes les courbes $\log G'(\omega, T) = f(T)$ et $\log G''(\omega, T) = f(T)$ qui conduisent , pour chaque température T et à chaque fréquence ω , à la valeur de $G'(\omega, T)$ et $G''(\omega, T)$ (figures 5 et 6) . Nous portons ensuite $\log \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G'(\omega, T)$ et $\log \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G''(\omega, T)$ en fonction de $\log \omega$ à différentes températures, la température de référence T_0 étant de 150°C (figures 8 et 9) . Nous obtenons ainsi des familles d'isothermes qui permettent de calculer $\Delta \log a_T$, par translation horizontale , suivant l'axe des fréquences , de deux isothermes voisines . Si nous considérons deux mêmes isothermes des familles de courbes G' et G'' , à chaque ΔT séparant deux isothermes voisines , correspondent deux $\Delta \log a_T$ qui doivent être égaux aux erreurs d'expériences près . Nous utiliserons dans la suite du calcul la moyenne arithmétique de ces deux valeurs . A partir de la courbe de référence T_0 , pour laquelle $\log a_T$ est nul , nous additionnons les différents $\Delta \log a_T$ consécutifs , de façon à caractériser chaque température par une valeur expérimentale de $\log a_T$ (Tableau V) .

2511



2511

$t_g \delta$

- 35 Hz
- * 11 Hz
- ▲ 3,5 Hz
- 0,35 Hz
- ★ 0,11 Hz
- * 0,035 Hz

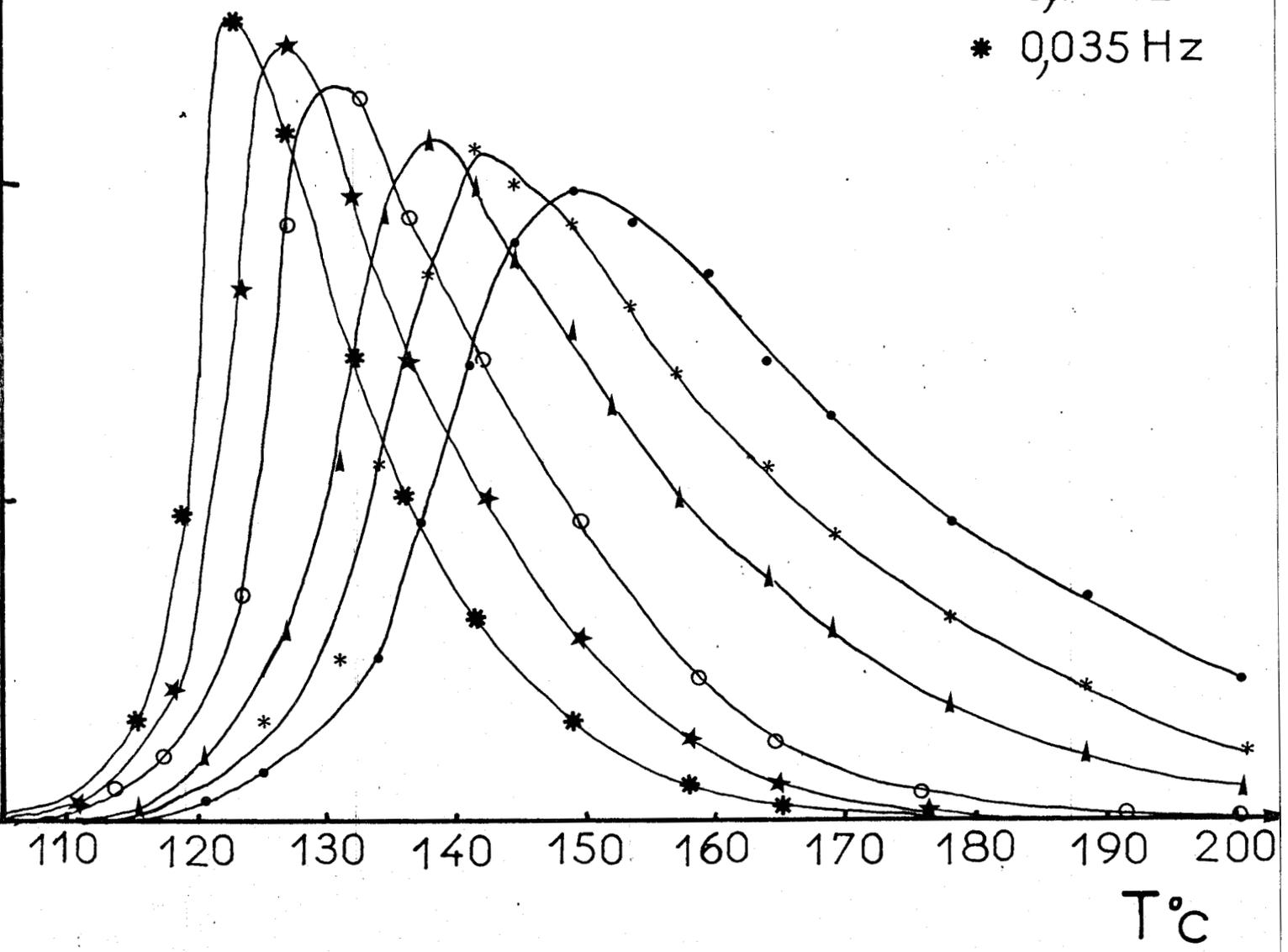
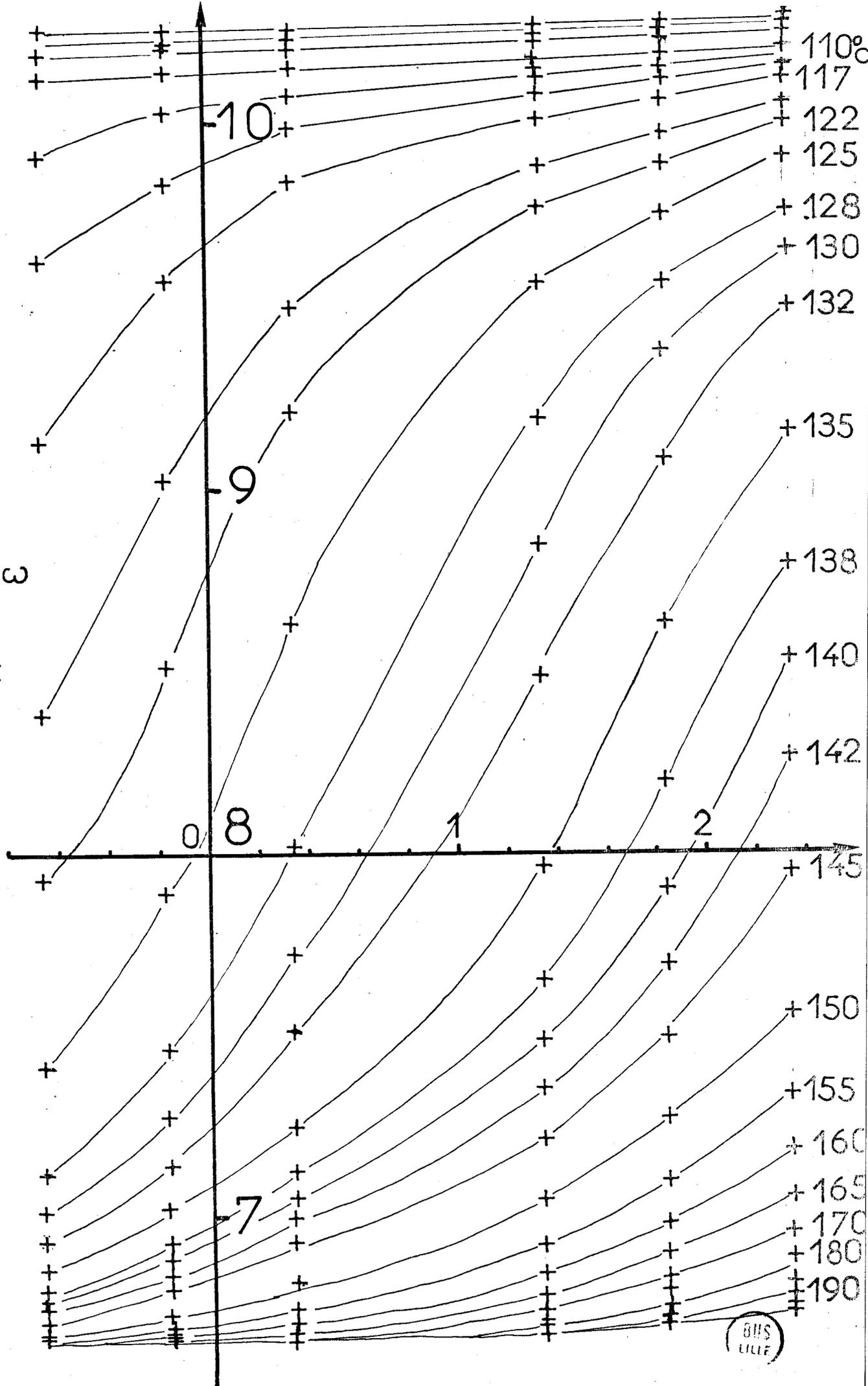


FIG. 7

511

$\frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G'$
 $\log \omega$
 $T = 150^\circ\text{C}$



BUS
LILIF

FIG. 8

2511

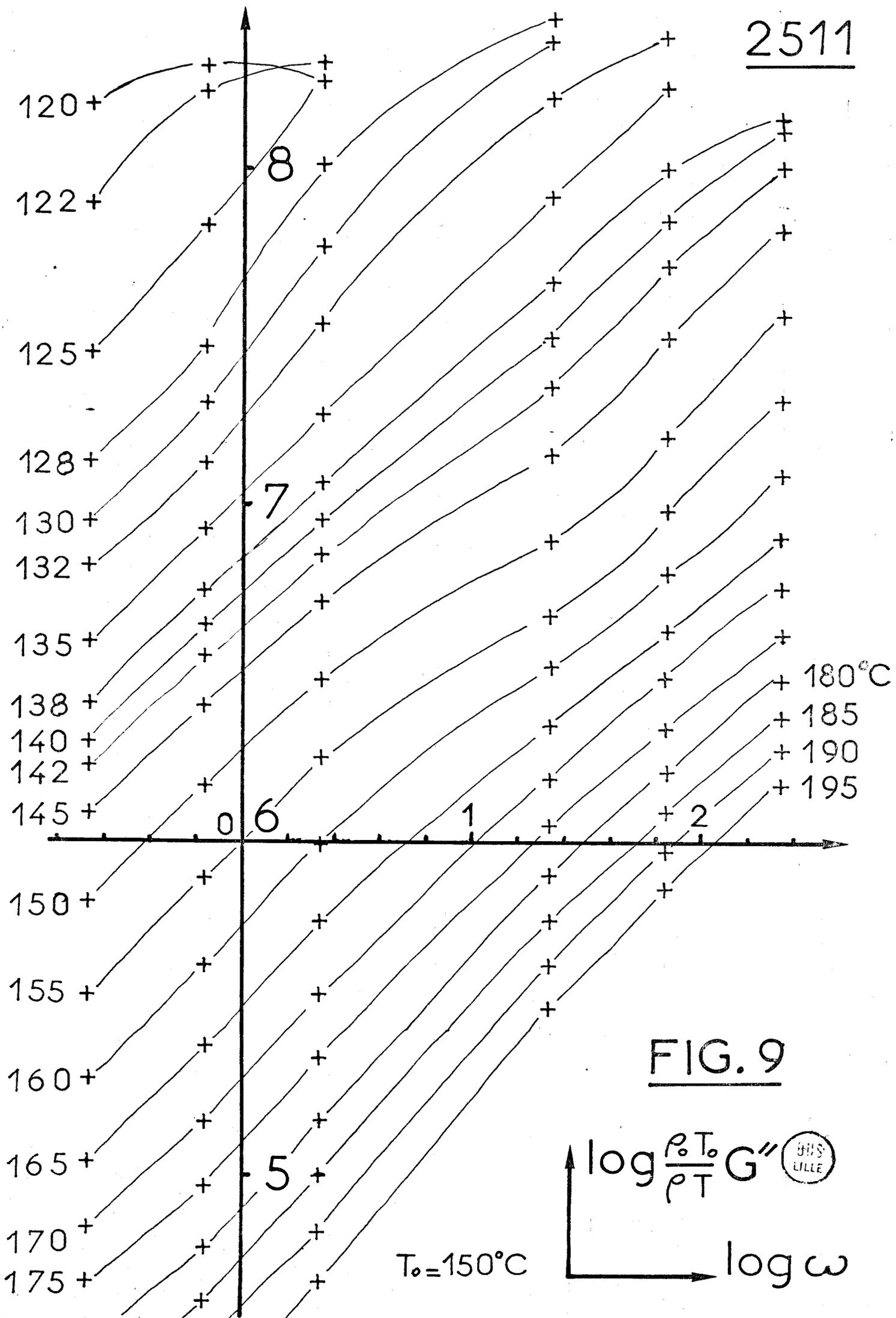


FIG. 9

$T^{\circ}C$	$(T-T_0)^{\circ}C$	$\Delta \log a_T$ (G')	$\Delta \log a_T$ (G'')	$\overline{\Delta \log a_T}$	$\log a_T$	$\frac{T - T_0}{\log a_T}$	$\log a_T$ calculé
100	- 50	-	-	-	-	-	8,71
105	- 45	-	-	-	-	-	6,98
110	- 40	-	-	-	-	-	5,6
113	- 37	0,73	-	0,73	5,44	- 6,80	4,89
115	- 35	0,56	-	0,56	4,71	- 7,43	4,46
117	- 33	0,58	-	0,58	4,15	- 7,95	4,06
120	- 30	0,40	0,41	0,40	3,57	- 8,40	3,51
122	- 28	0,46	0,48	0,47	3,17	- 8,83	3,17
125	- 25	0,46	0,38	0,42	2,70	- 9,26	2,70
128	- 22	0,28	0,26	0,27	2,28	- 9,65	2,28
130	- 20	0,27	0,30	0,29	2,01	- 9,95	2,01
132	- 18	0,36	0,37	0,36	1,72	-10,46	1,76
135	- 15	0,29	0,34	0,32	1,36	-11,03	1,41
138	- 12	0,20	0,20	0,20	1,04	-11,53	1,08
140	- 10	0,20	0,20	0,20	0,84	-11,9	0,88
142	- 8	0,25	0,26	0,25	0,64	-12,5	0,69
145	- 5	0,39	0,38	0,39	0,39	-12,82	0,41
150	0	0	0	0	0	-	0
155	5	-0,35	-0,36	-0,35	-0,35	-14,28	-0,37
160	10	-0,32	-0,35	-0,34	-0,69	-14,5	-0,71
165	15	-0,30	-0,35	-0,32	-1,01	-14,85	-1,01
170	20	-0,33	-0,29	-0,31	-1,32	-15,15	-1,29
180	30	-0,36	-0,52	-0,52	-1,84	-16,3	-1,77
190	40	-	-0,43	-0,43	-2,27	-17,62	-2,18
200	50	-	-	-	-	-	-2,53

TABLEAU V . Réticulat 2511



c) Coefficients C_1^0 et C_2^0 .

En supposant que $\log a_T$ obéisse à l'équation W.L.F. :

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

Nous pouvons calculer C_1^0 et C_2^0 en traçant la fonction

$$\frac{T - T_0}{\log a_T} = f (T - T_0)$$

soit

$$\frac{T - T_0}{\log a_T} = - \frac{C_2^0}{C_1^0} - \frac{(T - T_0)}{C_1^0} \quad (\text{Tableaux V et figure 10}).$$

C'est l'équation d'une droite dont la pente est égale à $-\frac{1}{C_1^0}$ et d'ordonnée à l'origine $-\frac{C_2^0}{C_1^0}$. Il suffit alors de recalculer pour chaque température $\log a_T$ en utilisant les valeurs C_1^0 et C_2^0 déterminées précédemment (Tableau V et figure 11) .

Les résultats portés dans le tableau V montrent que, dans les zones où les isothermes des figures 8 et 9 sont bien différenciés (entre les deux plateaux), les deux séries de valeurs de $\Delta \log a_T$ sont en très bon accord . Nous obtenons aussi un excellent accord entre les valeurs calculées et expérimentales des fonctions $\log a_T$. Cependant , des différences sont apparentes aux basses températures où $\overline{\Delta \log a_T}$ ne peut être déterminé avec précision .

À l'aide de ces résultats , nous pouvons construire les différentes courbes maîtresses par translation de chaque isotherme de la valeur de $\log a_T$ correspondante , ce qui revient à multiplier ou à diviser la fréquence ω par le facteur a_T (figures 12 et 13).

Nous avons étudié neuf réticulats de polystyrène dont trois ont été synthétisés par copolymérisation séquencée anionique

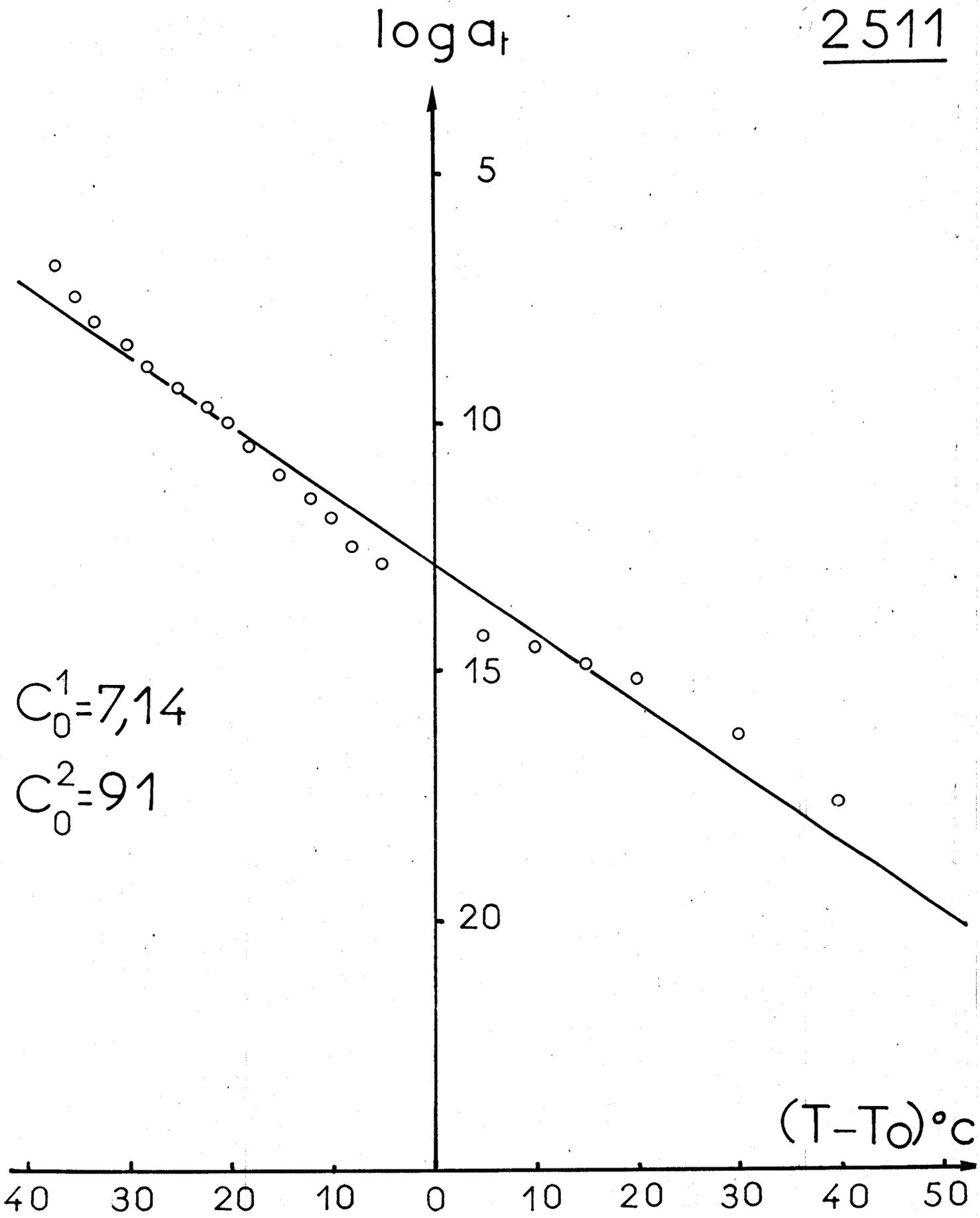


FIG. 10

2511

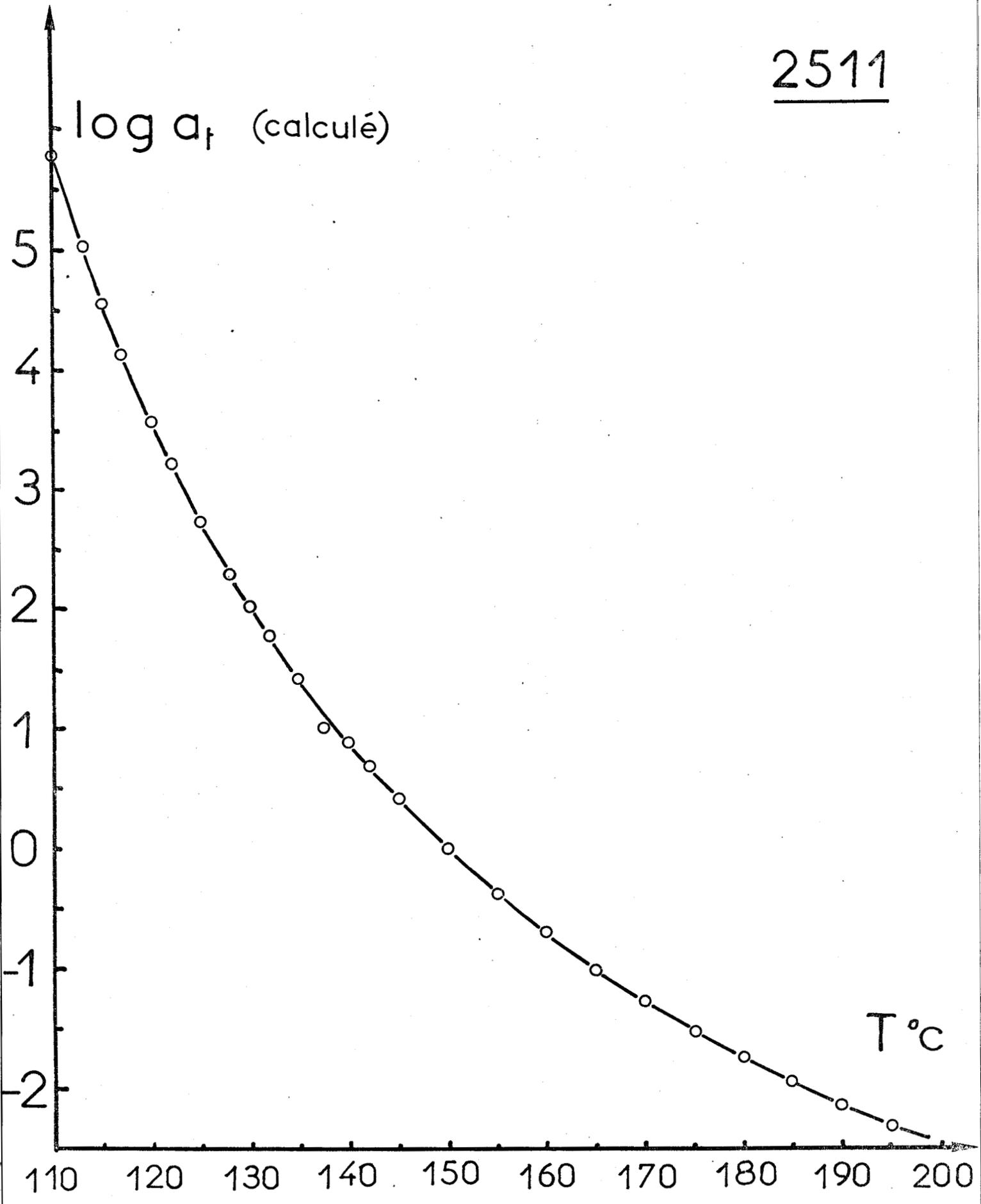


FIG. 11

2511

(G' réduit à 150°C)

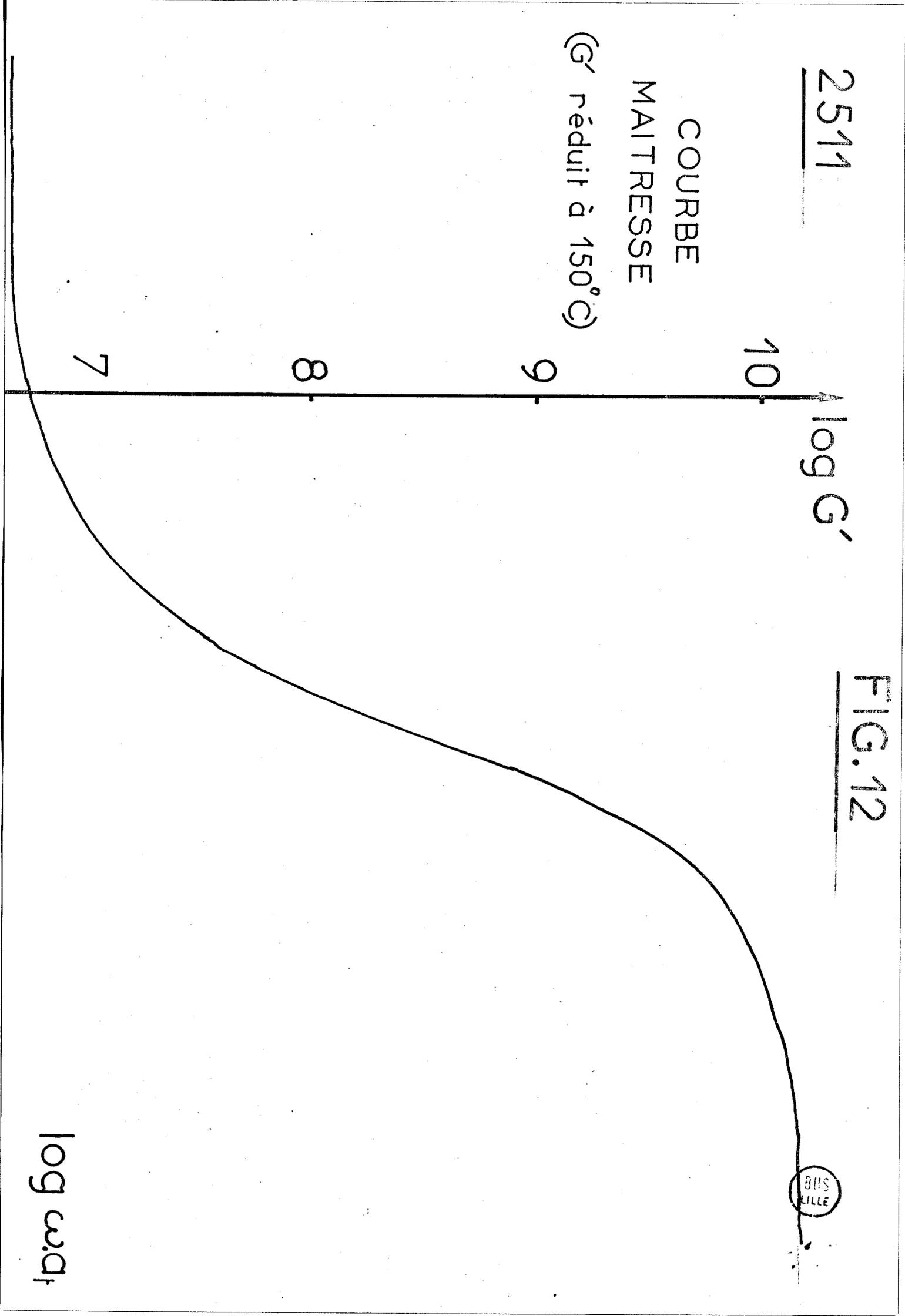
COURBE
MAITRESSE

log G'

FIG. 12

BILS
LILLE

log $\omega \cdot a_T$



2511

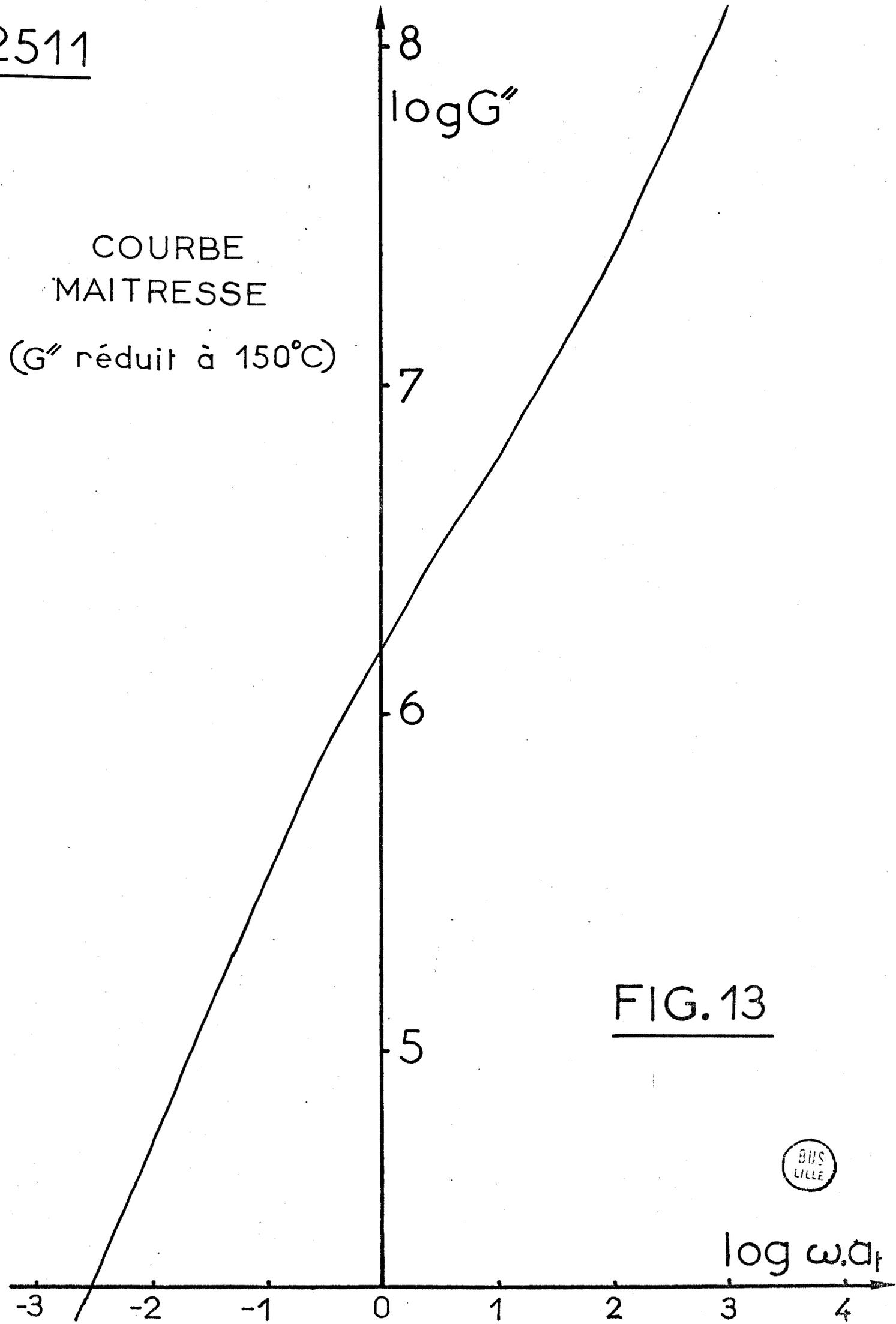


FIG. 13



du styrène et du divinylbenzène . Ce sont les gels dont les masses moléculaires sont $\overline{Mn} = 10000$, 20000 et 30000 . Pour chacun de ces réticulats nous avons calculé les coefficients C_1^0 et C_2^0 . Dans le but de les comparer à ceux obtenus par d'autres auteurs , nous réduisons C_1^0 et C_2^0 en C_1^g et C_2^g qui sont les paramètres de l'équation W.L.F. lorsque la température de référence T_0 est celle de la transition vitreuse de chacun de ces réseaux . Les nouveaux coefficients C_1^g et C_2^g s'écrivent ⁽²³⁾ :

$$C_1^g = C_1^0 \cdot C_2^0 / C_2^0 + T_g - T_0$$

$$C_1^g = C_2^0 + T_g - T_0$$

Ces relations nous ont conduit à la détermination expérimentale de la transition vitreuse de chacun des échantillons .

4) Mesures des températures de transition vitreuse .

La mesure des températures de transition vitreuse est communément réalisée par analyse enthalpique différentielle . Cette méthode permet de mettre en évidence la brusque variation de chaleur spécifique lors de cette transition de second ordre . Nous avons utilisé un appareil Perkin-Elmer , modèle D.S.C.II , qui comporte deux cellules de mesure dont l'une contient l'échantillon et l'autre sert de référence . Lors de cette transition, il faut fournir à l'une des deux cellules une énergie supplémentaire pour qu'elles soient à la même température . Nous avons porté sur la figure 14 quelques thermogrammes , réalisés à différentes vitesses de chauffe , où nous avons portés les variations de chaleurs spécifiques par unité de temps en fonction de la température . Comme la transition vitreuse est un phénomène essentiellement cinétique , relié à la mobilité des

détermination de
T_g expérimental

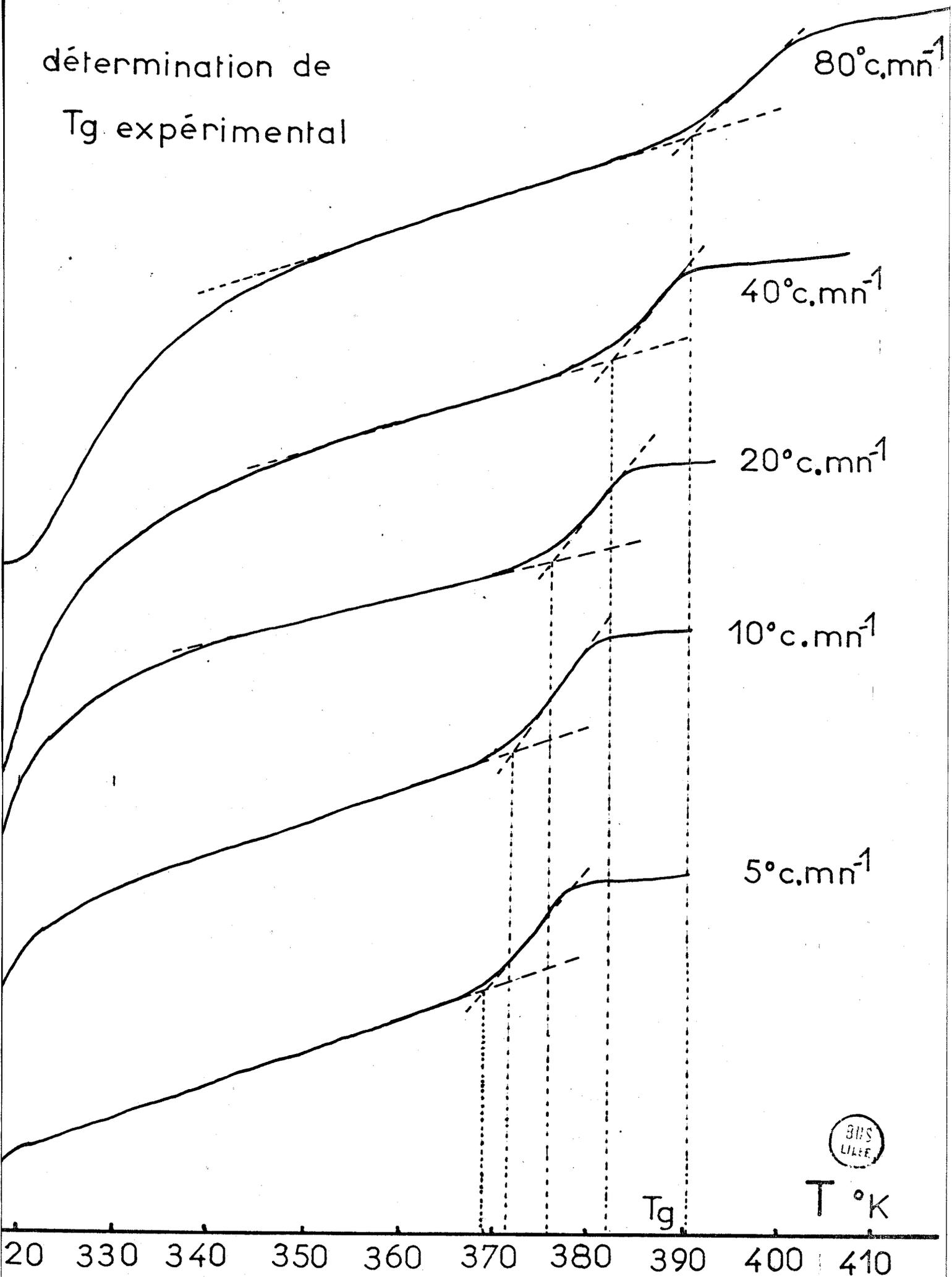


FIG. 14

chaînes , elle est fonction de la programmation thermique imposée à l'échantillon , ainsi que l'indiquent les thermogrammes de la figure 14 .

Dans le seul but de permettre la comparaison des gels radicalaires et anioniques , nous choisissons une méthode expérimentale de détermination de T_g très largement évoquée par ailleurs (2.37) . Ce protocole de mesure nous a conduit à caractériser la température de transition vitreuse à différentes vitesses de chauffe ($10, 20, 40^\circ\text{C mn}^{-1}$) et d'extrapoler ces valeurs à vitesse nulle . La valeur ainsi obtenue n'a pas de sens physique propre mais elle permet une meilleure reproductibilité des mesures .

Le tableau VI rassemble toutes les valeurs expérimentales de T_g dans le cas des réseaux synthétisés par voie radicalaire ainsi que les valeurs extrapolées linéairement à vitesse de chauffe nulle . Conformément à la théorie du volume libre nous pouvons remarquer que T_g dépend de la densité de réticulation . La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par voie anionique sera évoquée dans le prochain chapitre .

gel	5°C.mn^{-1}	10°C.mn^{-1}	20°C.mn^{-1}	40°C.mn^{-1}	80°C.mn^{-1}	T_g extrapolé	$\overline{M_c}$
945	108,3	110,8	112,1	114,3	119	109,6	6080
1645	109,5	110,1	111,6	114,1	118,5	108,8	6750
2345	109,1	109,6	110,8	113,8	116,6	108,1	11260
265	107,3	108,2	109,4	111,2	114,3	107,3	12420
2855	104,8	105,9	107	109,6	113,1	104,6	16550
455	106	107,2	109,2	112,3	115,5	105,7	20680
1555	-	109	111	113,9	117,9	107,5	24700
3055	103,4	104,6	106,3	109,5	112,8	102,9	46650
655	105,2	106,1	107,4	110,4	113,7	104,9	90250
2511	108	109,2	110,5	113,6	117,7	107,5	13850
112	106,8	109,1	110,5	113,3	117,2	107,5	75400
812	105,4	107,2	108,8	112,8	116,2	105	8350
312	108,9	110,1	111,9	115,4	118,8	108,5	8120
1012	106,1	107,5	110	113,3	117,3	106	34700
512	103,7	105,2	107,2	110,1	113,9	103,5	128750

TABLEAU VI

La mesure des températures de transition vitreuse et le calcul des coefficients C_1^O et C_2^O , permettent de caractériser l'énergie d'activation thermique apparente ΔH_a conformément à la relation IX. Les résultats de tous ces paramètres fondamentaux sont groupés dans le tableau VII.

gel	C_1^O	C_2^O	C_1^g	C_2^g	ΔH_a Kcal	T_g °K
2511	7,14	91,0	13,3	49	180	381
112	7,50	101	13,1	58	149	380
312	6,9	84,6	13,4	43,6	153	382
812	8,42	101	15,2	56	177	378
1012	8,49	110	14,15	66	140	379
512	6,96	94,3	12,55	52,3	154	375,5
343	8,41	116	13,9	70,5	128	377,5
743	8,25	112	14,4	64	144	375
2743	7,7	109	13,9	60,5	147	374,5

TABLEAU VII

5) Conclusions.

Les coefficients C_1^g et C_2^g sont des grandeurs intrinsèques des réticulats de polystyrène. Nous observons une bonne corrélation entre les valeurs C_1^g dont la moyenne de 13,8 est en très bon accord avec celles calculées pour le polystyrène linéaire par PLAZEK⁽³⁸⁾ ($C_1^g = 13,3$) et par PIERSON⁽³⁹⁾ ($C_1^g = 13,7$). Pour le second paramètre ces auteurs trouvent respectivement 47,5 et 50 qui sont sensiblement plus faibles que celles portées dans le tableau VII. La dispersité des résultats est probablement liée à la précision de mesure de T_g dont l'incertitude est environ de 1°C, et aux erreurs expérimentales dues à la détermination des coefficients C_1^O et C_2^O .

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les valeurs moyennes de C_1^g et C_2^g calculées pour chaque type de réticulat.

	C_1^g	C_2^g	Mode de polymérisation
2511,112,312	14	50,2	radicalaire (C = 30 %)
812,1012,512	14	58,1	radicalaire (C = 50 %)
343,743,2743	14,1	65	anionique (C = 7,5 %)
BRAULT (40) (1912)	16,47	54	anionique (C = 7,5 %)

Nous avons aussi porté dans le tableau VII les valeurs calculées de l'énergie d'activation apparente de la transition vitreuse de chacun des réseaux, en prenant les moyennes suivantes : $T_g = 378^\circ\text{K}$; $C_1^g = 13,9$; $C_2^g = 58$.

Ces valeurs sont comparables à celle prévue par le calcul, pour un polymère linéaire de masse moléculaire infinie ($\Delta H_a = 175 \text{ Kcal}$), ce qui montre bien que c'est une grandeur intrinsèque du polymère, indépendante de la structure du réticulat. (La fraction en volume libre pour $T = T_g$ est une constante du polymère) .

Dans ce chapitre nous avons exposé la synthèse des gels radicalaires ainsi que leur **caractérisation** à l'état gonflé et à l'état sec. Des mesures complémentaires ont été effectuées sur les réticulats anioniques, dans un but de comparaison. Le chapitre suivant a pour objet une étude comparative entre chacun des deux types de réticulats, sur la base des paramètres moléculaires définis à l'aide des gels anioniques .

CHAPITRE III

ETUDE COMPARATIVE ENTRE RETICULATS
RADICALAIRES ET RETICULATS ANIONIQUES

A - COMPARAISON DES TAUX DE GONFLEMENT .

1) Comportement des réticulats modèles et radicalaires.

Il est bien connu que dans le cas de solvants ayant une bonne affinité thermodynamique pour le polymère , le taux de gonflement est sensiblement indépendant de la température et les contacts intermoléculaires entre chaînes voisines sont négligeables ⁽²⁾ . En corrolaire , le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS ne dépend guère des paramètres de structure (fonctionnalité , densité de réticulation). La grande porosité des mailles masque fortement tous les défauts de structure , tels que les enchevêtrements et les chaînes pendantes , qui sont mis en évidence en phase condensée .

Aussi , le taux de gonflement d'un gel reflète-t-il étroitement le nombre de chaînes élastiques du réseau , tout comme la mesure du module d'élasticité . Il est donc légitime de considérer que deux échantillons présentant le même taux de gonflement doivent avoir le même module indépendamment des conditions expérimentales .

Afin de rendre comparables les réticulats anioniques (préparés à une concentration de 7,5 %) et radicalaires (30 % et 50 %) nous avons porté sur la figure 15 le rapport $\frac{G \cdot Q_{va}^{1/3}}{q_c^{-2/3}}$ en fonction du taux de gonflement apparent expérimental Q_{va} de l'échantillon .

Deux conclusions s'imposent à l'examen de cette figure . En premier lieu , à taux de gonflement donné , tous les

gels radicalaires ont un module normé $\frac{G \cdot Q_{va}^{1/3}}{q_c^{-2/3}}$ inférieur à

ceux des gels anioniques . Pour des modules élevés , les deux types de réticulats ont sensiblement le même comportement , l'influence de la polydispersité en masse étant alors moins importante . Lorsque la porosité du gel devient importante (module

$$\frac{G \cdot Qva^{1/3}}{q_c^{-2/3}} \cdot 10^{-6}$$

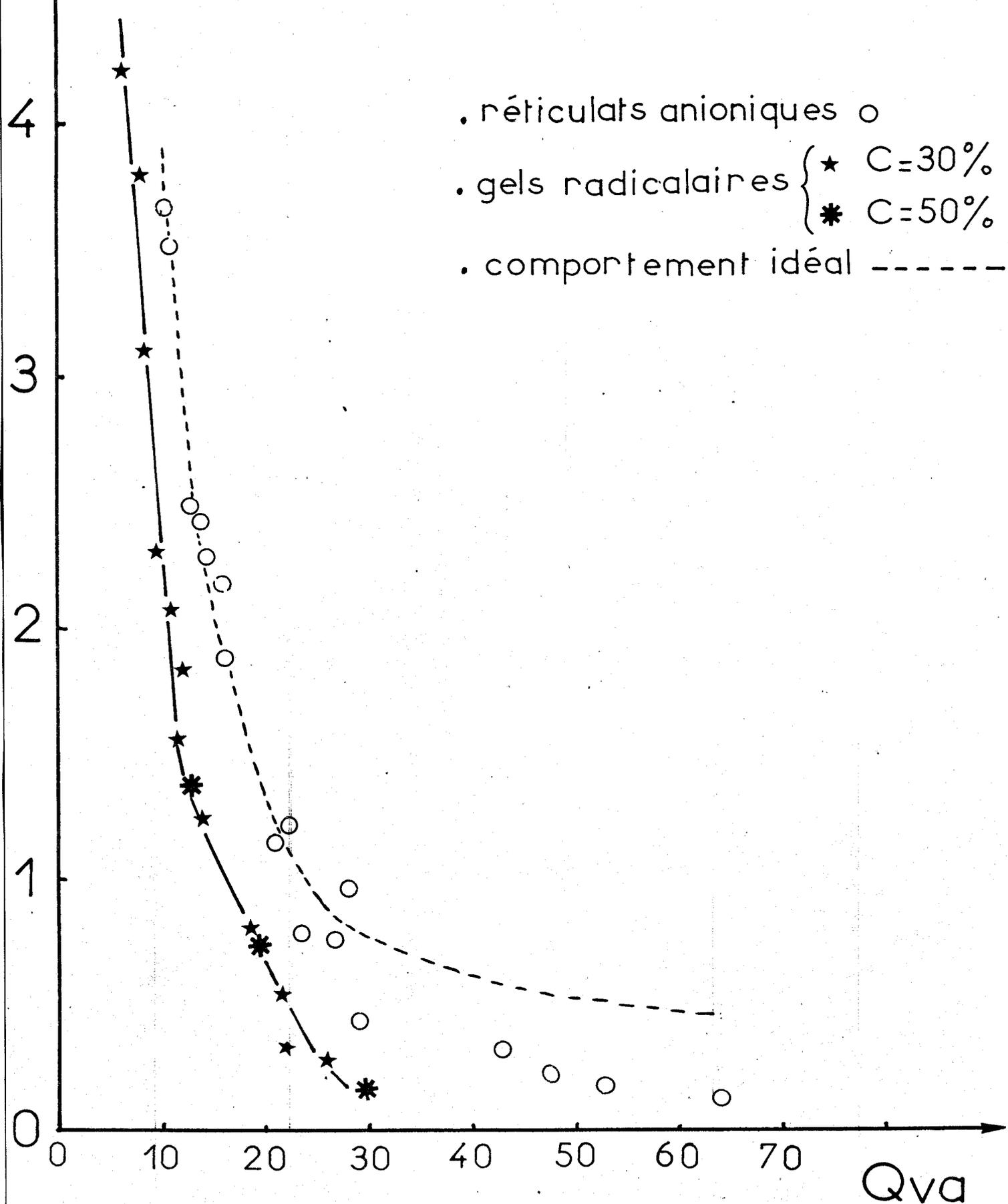


FIG.15



élastique faible) , cette différence s'accroît très nettement . Elle est encore plus apparente lorsqu'on tient compte du nombre élevé de chaînes pendantes des gels anioniques quand $\overline{M}_n > 40000$. Pour tenir compte de cet effet nous avons porté sur la même courbe (en trait discontinu) le module normé d'un gel de masse \overline{M}_n ne comportant pas de défauts ⁽²⁾ , en supposant que par cette correction , le taux de gonflement ne varie guère comme cela a été observé par BRAULT ⁽⁴⁰⁾ . Dans ce cas , les écarts enregistrés par rapport à un gel anionique idéal sont très importants pour des taux de gonflement supérieurs à 15 . Cette anomalie impose de considérer la signification des paramètres fondamentaux qui interviennent dans l'équation du gonflement et dans l'expression du module élastique . Cette discussion fera l'objet du prochain paragraphe .

En deuxième lieu , nous ne pouvons distinguer aucune influence sensible de la concentration puisque tous les points expérimentaux obtenus pour les réticulats préparés aux concentrations de 30 % et 50 % sont disposés sur la même courbe . Ceci correspond sans doute à un effet conjugué sur le module et sur le taux de gonflement de façon à ce que les points représentatifs se déploient le long de la même courbe .

Sur la courbe 16 nous avons porté le taux de gonflement apparent Q_{va} en fonction de la masse moléculaire \overline{M}_c entre noeuds de réticulation . Rappelons que dans le cas de gels radicalaires , la masse moléculaire a été déterminée par une méthode conventionnelle en supposant $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle = 1$ (Equation III et X) . Dans cette représentation nous pouvons remarquer une influence encore plus nette entre les deux types de réticulats , alors que l'effet de concentration reste imperceptible .

Nous avons aussi effectué les mêmes mesures à l'aide d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane . Dans ce solvant , la porosité du réticulat est relativement faible ($Q_{va} \sim 3,5$) et l'influence des paramètres de structure doit être négligeable . Nous avons cependant observé des valeurs du taux de gonflement sensiblement inférieures à celles des gels anioniques (Fig. 17) et qui ne se prêtent guère à une interprétation quantitative précise comme nous l'envisageons dans le cas précédent . D'une façon qualitative nous pouvons malgré tout signaler que cette

FIG. 16



Q_{vd}
(solvant: BENZENE)

réticulats
modèles

gels radicalaires

- * C = 30%
- * C = 50%

$\bar{M}_c \cdot 10^{-3}$

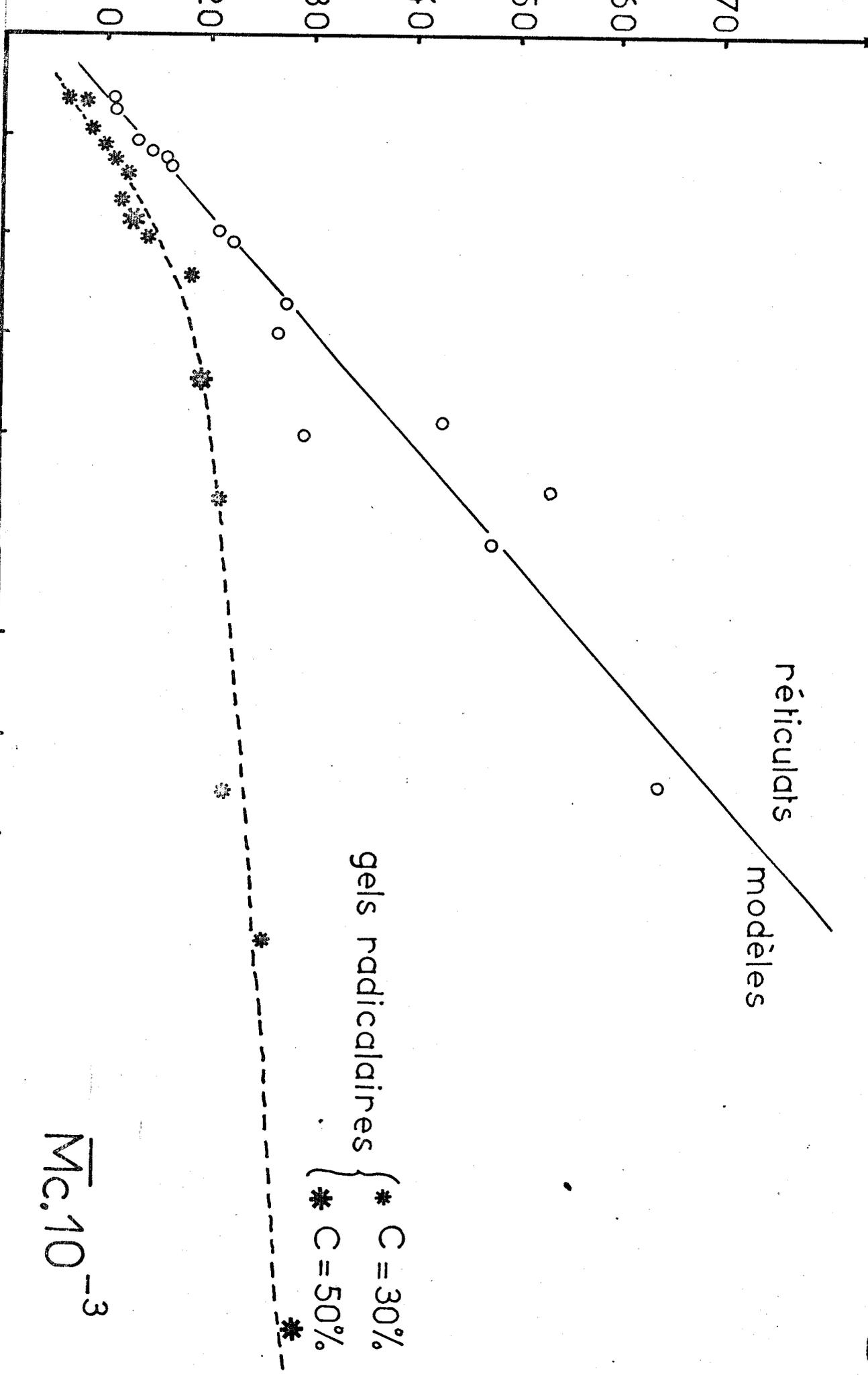
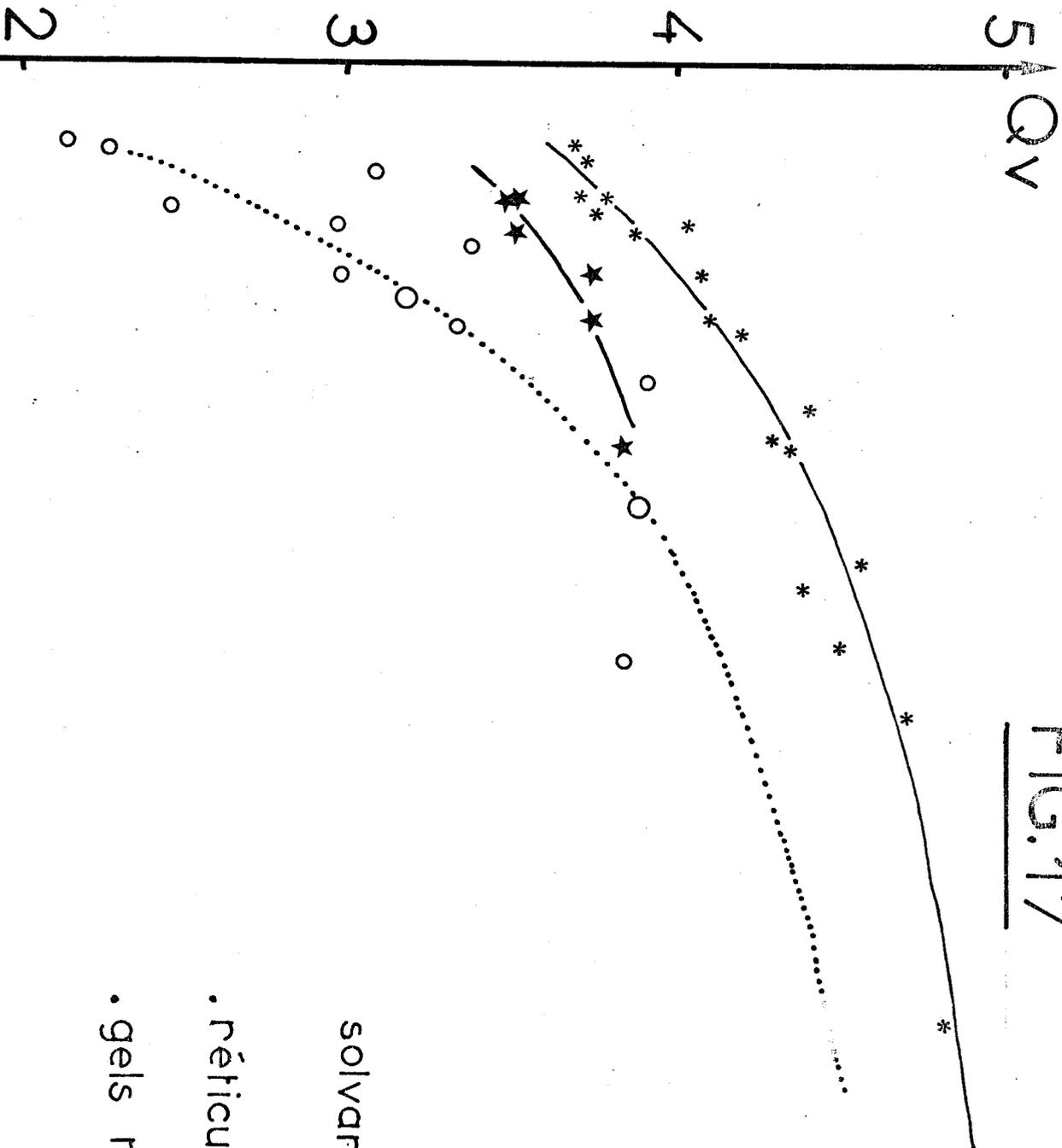


FIG. 17



solvant: CYCLOHEXANE

- réticulats modèles $\left\{ \begin{array}{l} * T = 293^{\circ}\text{K} \\ \star T = 290^{\circ}\text{K} \end{array} \right.$
- gels radicalaires $\left\{ \begin{array}{l} \circ C = 30\% \\ \circ C = 50\% \end{array} \right. T = 290^{\circ}\text{K}$

$\overline{M}_c \cdot 10^{-3}$

diminution reflète tout comme précédemment l'influence non négligeable de la polydispersité des mailles du réticulat .

2) Validité de la caractérisation des gels radicalaires.

Lors de la caractérisation des réticulats radicalaires nous avons supposé que le rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{0S}^2 \rangle$ était égal à l'unité . Cette approximation nous permet de calculer le nombre ν_e de chaînes élastiques par unité de volume de polymère sec , le coefficient d'interaction χ polymère-benzène , sensiblement égal à celui trouvé pour les réseaux anioniques , et la fonctionnalité f de valeur trop faible dans la plupart des cas . Or dans le cas des réticulats modèles , il a été possible de calculer la valeur du "memory terme" q_0 et d'en déduire $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{0S}^2 \rangle$ que RIETSCH trouve égal à 0,7⁽²⁾ . Aussi nous avons pensé que ce rapport pouvait également être différent de l'unité pour les gels radicalaires . Si nous adoptons cette même valeur , sans modifier celle du paramètre d'interaction χ , nous augmentons les valeurs de la fonctionnalité f et , les écarts entre le gonflement des réticulats modèles et radicalaires diminuent (Figure 18) . La valeur 0,7 ainsi choisie est sans doute arbitraire , mais cela nous permet de penser que la différence de comportement entre les deux types de réseaux est due à une mauvaise définition de q_0 , dans le cas des gels radicalaires, qui conduit à une valeur sous estimée de ν_e .

Nous avons vu que deux équations lient les quatre paramètres de structure ν_e , q_0 , f et χ .

$$G = q_0^{-2/3} \nu_e RT V_2^{1/3} \quad (X)$$

$$\text{Log} (1 - V_2) + V_2 + \chi \cdot V_2^2 + \nu_e \bar{V}_1 q_0^{-2/3} V_2^{1/3} - \frac{2}{f} \nu_e \bar{V}_1 V_2 = 0 \quad (IV)$$

En portant $\nu_e = \frac{G \cdot q_0^{+2/3}}{RT V_2^{1/3}}$ dans la relation IV nous pouvons écrire:

$$\text{Log } (1-V_2) + V_2 + \chi V_2^2 + \frac{G \cdot \bar{V}_1}{R \cdot T} - \frac{2}{f} \frac{G q_0^{2/3} \bar{V}_1^{2/3}}{RT} V_2^{2/3} = 0 \quad (\text{IV})'$$

G et V_2 sont des grandeurs expérimentales. Il est donc possible de calculer q_0 si nous connaissons la valeur des paramètres χ et f .

Nous pouvons dire sans ambiguïtés que le coefficient d'interaction polystyrène-benzène χ est le même pour les réticulats radicalaires et les réseaux modèles étant donné l'influence négligeable des paramètres de structure. Seulement, rien ne nous permet d'affirmer que la fonctionnalité moyenne f des noeuds de réticulation d'un gel radicalaire soit égale à 4. En effet nous avons vu que le D.V.B. s'ajoute plus rapidement que le styrène lors de la copolymérisation radicalaire. En début de réaction, il se forme probablement des nodules de petites mailles de faible élasticité par rapport à celle des mailles qui sont synthétisées par la suite. Ces dernières sont plus grandes puisqu'au cours de la polymérisation la concentration en D.V.B., dans la solution mère, diminue plus rapidement que celle du styrène. Les petites mailles se comporteront alors comme des noeuds de réticulation dont la fonctionnalité supérieure à 4, dépend de la concentration en agent réticulant et de la dilution du styrène lors de la synthèse.

Nous avons pourtant effectué un calcul de nombre de chaînes élastiques à partir de l'équation IV en supposant $\chi = 0,47$ et $f = 4$. Cette hypothèse permet de calculer q_0 et d'en déduire la valeur du rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$. Nous avons porté dans le tableau VIII l'ensemble de ces résultats ainsi que la masse moléculaire \bar{M}_c entre noeuds de réticulation déduite de la relation.

A l'examen de ces résultats nous voyons que cette méthode de caractérisation, tout comme la précédente, est sujette à caution puisqu'elle conduit à des valeurs du rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$, très disperses et pour la plupart peu significatives.

En conclusion, les hypothèses adoptées lors de ces deux essais d'interprétation, sont peu satisfaisantes et conduisent à des résultats peu concluants (Fig.18).

gel	$\frac{\overline{M}_c}{\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle = 1}$	\overline{M}_c à partir éq. IV	$\frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle}$	$q_c^{2/3}$	concentration
945	6080	4175	1,46	2,99	30 %
1645	6750	7581	0,89	3,15	30 %
312	8120	10320	0,78	2,74	30 %
2345	11260	11521	0,98	3,15	30 %
265	12425	14916	0,83	3,21	30 %
2511	13850	24000	0,58	3,05	30 %
2855	16550	18130	0,91	3,69	30 %
465	20680	27115	0,76	3,41	30 %
1555	31200	51860	0,60	3,62	30 %
3055	46650	69250	0,67	3,72	30 %
112	75680	43000	1,76	3,14	30 %
665	90250	71806	1,26	3,55	30 %
812	18350	38450	0,48	2,12	50 %
1012	34700	63100	0,55	2,34	50 %
512	128750	124720	1,03	2,17	50 %

TABLEAU VIII

3) Taux de gonflement des gels radicalaires dans le benzène .

Examinons tout d'abord le comportement des chaînes élastiques des réticulats modèles , dans leur contribution au gonflement et à l'élasticité caoutchoutique du réseau . Leur faible dispersité $\left(\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \approx 1 \right)$ permet de penser que chacune d'elle participe à la fois au module d'extension et à la dilatation tridimensionnelle isotrope (Fig. 16 et 18) . Mais en considérant les gels à mailles polydisperses , nous pouvons supposer que le nombre de chaînes élastiques lié au module est différent de celui qui commande le gonflement de ces réseaux . Or une telle dualité de comportement élastique est contraire à la théorie de

solvant: BENZENE

gels radicalaires $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ C} = 30\% \\ \circ \text{ C} = 50\% \end{array} \right\} \begin{array}{l} \star \\ * \end{array}$

(\circ, \circ): \bar{M}_c calculé avec $r_c^2/r_{os}^2 = 0,7$

($\star, *$): M_c calculé avec l'équation IV

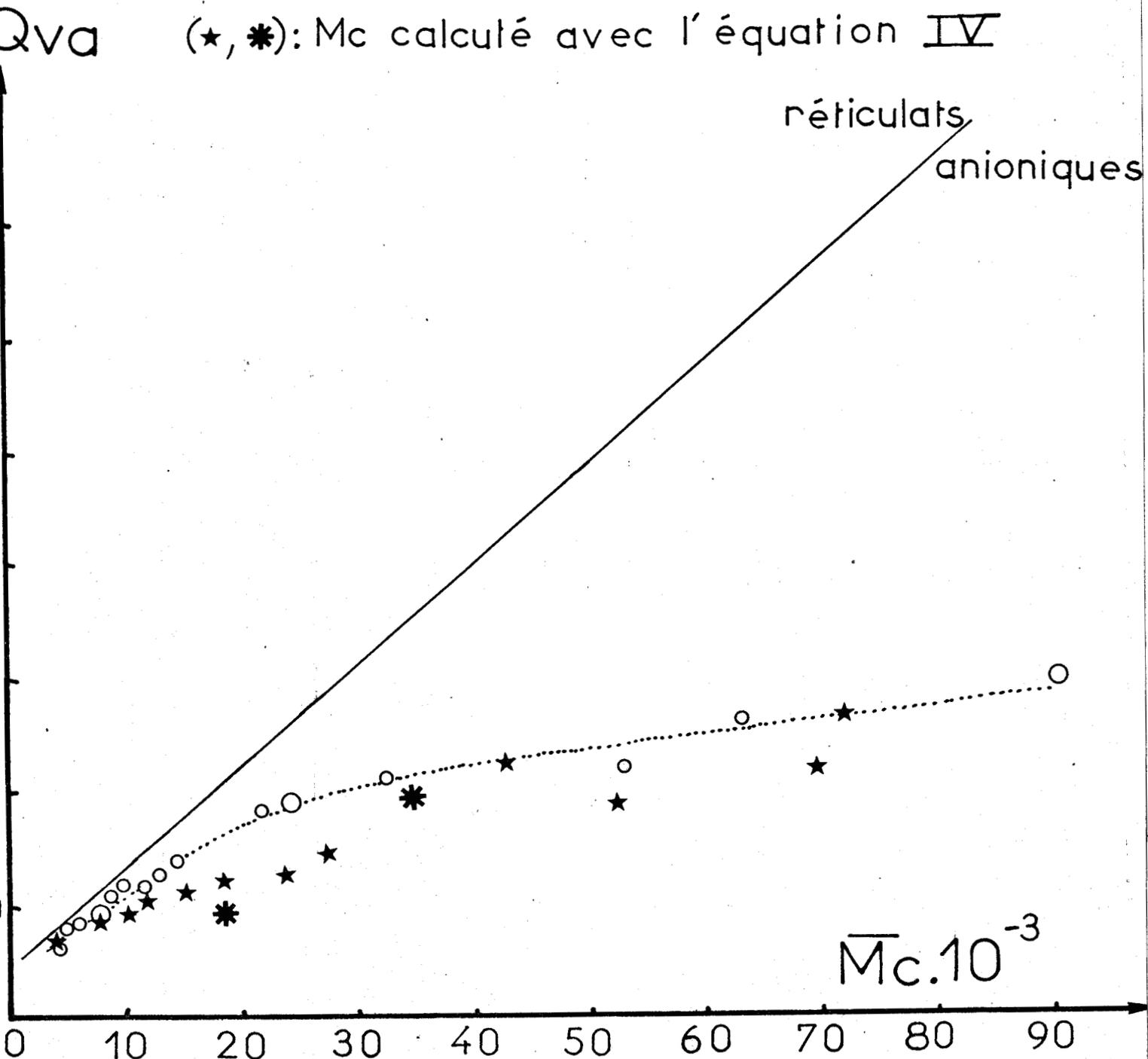


FIG.18



FLORY qui admet que le nombre de chaînes actives ne dépend pas du tenseur de déformation. Par ailleurs, HASA et VAN DER HOFF⁽⁴¹⁾ ont synthétisé des gels de polybutylacrylate par copolymérisation radicalaire de monomères monofonctionnels et difonctionnels. Ces auteurs montrent que quelque soit le pouvoir de réticulation de l'agent réticulant, et donc quelque soit la topologie du réseau, un même nombre de chaînes élastiques participe à la fois au module et au gonflement contrairement à ce qui apparaît dans les figures (16 et 18). Il semble donc que le taux de gonflement des gels radicalaires soit expérimentalement sous estimé, tout comme la valeur de v_e (équation X).

Nous savons que la structure des réticulats radicalaires est caractérisée par la grande polydispersité des mailles et par un taux de chaînes pendantes élevé. Celles-ci ne participent pas à l'élasticité caoutchoutique du réseau, tout comme les petites mailles qui se comportent alors comme des noeuds de réticulation. Nous pouvons supposer que le solvant, en l'occurrence le benzène, ne diffuse en grande proportion que dans les mailles de porosité suffisante. En admettant, comme le montre BRAULT⁽⁴⁰⁾, que la présence des chaînes pendantes au sein du réseau ne modifie guère le taux de gonflement, nous pouvons grossièrement décrire le comportement du réticulat par un modèle à deux phases, l'une étant formée par l'ensemble des chaînes élastiques actives, alors que l'autre rend compte des mailles de faible élasticité. Cette dernière qui ne contribue pas de façon appréciable au gonflement du réseau, perturbe par contre la valeur expérimentale du taux de gonflement des mailles élastiques, d'autant plus que celui-ci est important. Le taux de gonflement expérimental n'est donc qu'un taux de gonflement apparent qui ne rend pas compte de la dilatation tridimensionnelle réelle des mailles élastiques.

Un calcul simple nous permet d'évaluer le taux de gonflement réel Q_{vr} , en fonction du gonflement apparent Q_{va} et de la fraction en volume Z de polymère représentant les chaînes élastiques effectives du gel gonflé. Ce paramètre représente ainsi une fraction du volume total de polymère, dans le réseau gonflé.

Soit P le volume de polymère correspondant aux chaînes élastiques, p le volume de polymère du réticulat, qui ne participe ni au gonflement ni au module élastique, et H le volume de solvant absorbé par le polymère.

Nous avons alors : $Z = \frac{P}{P+p}$ avec $0 < Z < 1$

$$Q_{va} = \frac{P+p+H}{P+p} \quad \text{et} \quad Q_{vr} = \frac{P+H}{P}$$

de ces trois définitions nous déduisons une relation entre Q_{va} , Q_{vr} et Z :

$$Q_{vr} = \frac{Q_{va} - 1}{Z} + 1$$

D'autre part ν_e est un nombre de chaînes élastiques par unité de volume de polymère sec. Nous devons implicitement admettre que ce volume est celui des chaînes élastiques actives. Ceci revient à écrire, pour les réseaux radicalaires, qu'une fraction Z seulement de ce volume correspond aux mailles élastiques du réticulat. Nous définissons alors un nouveau nombre de chaînes élastiques ν'_e tel que :

$$\nu'_e = \nu_e / Z$$

Nous sommes ainsi en présence d'un système de deux équations, comportant trois inconnues : Q_{vr} , ν'_e et Z

$$A) \quad Q_{vr} = (Q_{va} - 1) Z^{-1} + 1$$

$$B) \quad \nu'_e = \nu_e / Z \quad \text{et} \quad \text{donc} \quad \overline{Mc}' = Z \cdot \overline{Mc}$$

Ce problème peut être résolu grâce à l'hypothèse suivante : deux réticulats ayant le même taux de gonflement doivent comporter le même nombre de chaînes élastiques . Nous connaissons ainsi la courbe qui donne le taux de gonflement Q_{vr} en fonction de la masse $\overline{Mc'}$ des chaînes entre points de réticulation . C'est celle qui correspond à la relation $Q_v = f(\overline{Mn})$ pour les réticulats modèles (figure 16). Il est donc possible pour les réseaux radicalaires , de déterminer les valeurs de Q_{vr} , $\overline{Mc'}$ et Z qui les caractériseront . Pour cela , il suffit de tracer , à partir de chacun des points expérimentaux des gels polydisperses de la figure 16 , la courbe théorique $Q_{vr}(Z) = f(\overline{Mc'}(Z))$ déterminée à l'aide des relations A et B . L'intersection de cette courbe avec celle décrivant les réticulats modèles conduit aux paramètres Q_{vr} , $\overline{Mc'}$ et Z , tel que le montre la figure 19 . Tous les résultats sont groupés dans le tableau IX .

gel	\overline{Mc}	$\overline{Mc'}$	Q_{va}	Q_{vr}	Z
945	6080	4740	6,26	7,74	0,73
1645	6750	5740	8	9,2	0,84
2345	11260	9000	9,78	12	0,80
265	12425	9950	10,77	13,2	0,80
2855	16550	12400	11,64	15,2	0,75
465	20680	15700	14	18,1	0,76
1555	31200	23200	18,45	24,3	0,74
3055	46650	31300	21,54	31,4	0,67
665	90250	48750	26	45,2	0,54
2511	13850	11400	12,3	14,5	0,82
112	75680	40600	21,8	39,4	0,54
312	8120	6600	8,5	10,2	0,81
812	18350	13950	12,7	16,4	0,76
1012	34700	25000	19,4	26,5	0,72
512	128750	64400	29,7	58,4	0,50

TABLEAU IX .

calcul de Q_{vr} et de \overline{M}_c'

solvant : BENZENE

gels radicalaires *

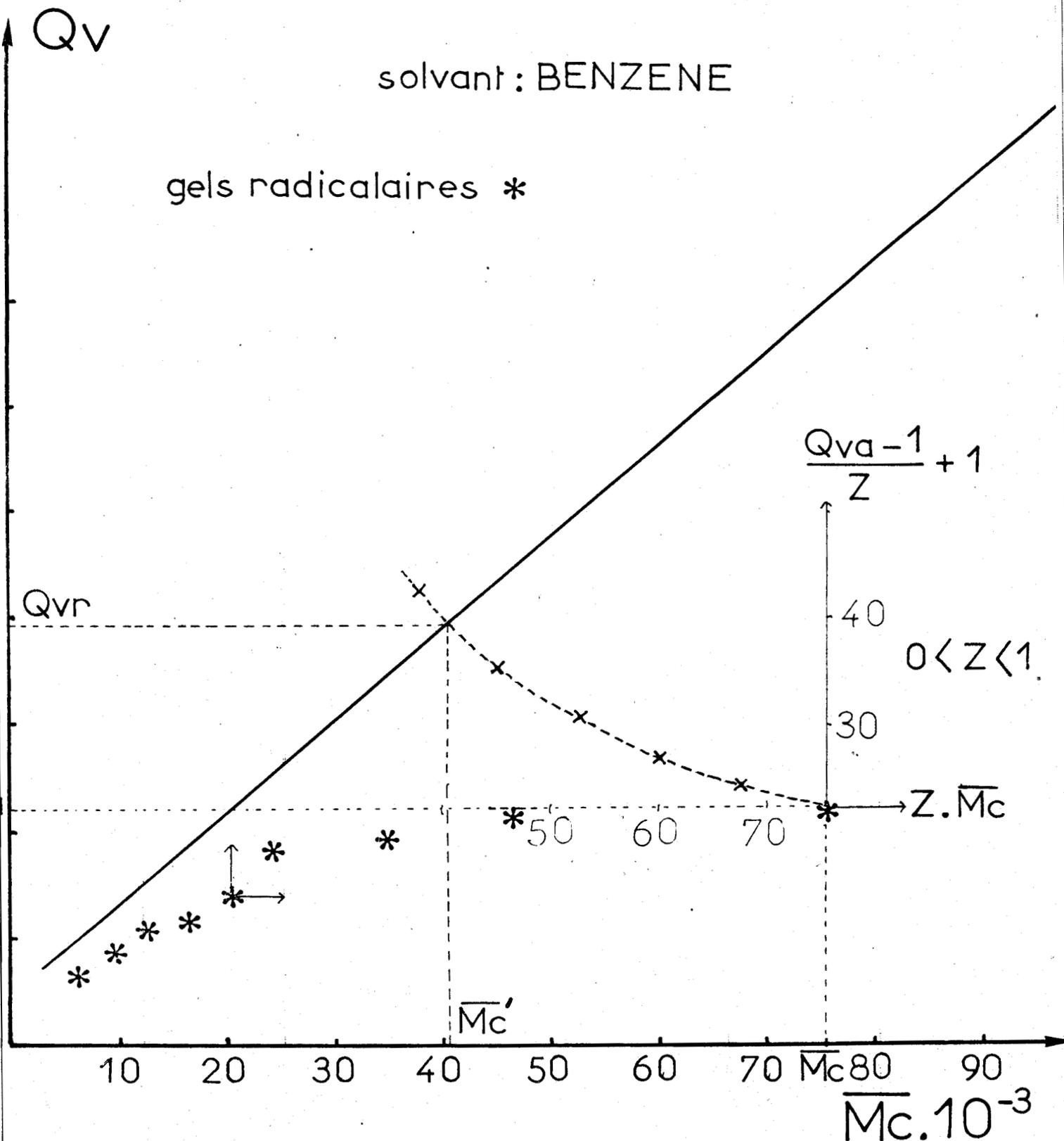


FIG.19



Il est utile de rappeler que ce modèle à deux phases rend compte de façon très approximative d'une réalité sans doute beaucoup plus complexe. Malgré tout, l'introduction de ce nouveau paramètre de structure Z , permet de définir un nombre de chaînes élastiques du réseau plus conforme à la réalité. Cette normalisation de taux de gonflement et celle de la masse moléculaire est d'autant plus importante que le taux de gonflement apparent est élevé, comme l'indiquent les résultats du tableau IX.

A l'aide de la relation X nous pouvons calculer la valeur de q'_0 avec $V_2 = Q_{vr}^{-1}$ et $v_e = \rho / \overline{Mc}'$, et en déduire le rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$.

$$q'_0{}^{2/3} = \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} \times \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{Dc}^2 \rangle} = \frac{\langle r_{OS}^2 \rangle}{\langle r_c^2 \rangle} \times q'_c{}^{2/3} \quad (\text{III})$$

où $q'_c{}^{-1}$ est la fraction en volume de polymère du gel lors de la réticulation. Au chapitre II, nous avons calculé $q'_c{}^{-1}$, mais cette valeur est surestimée à cause des défauts, et ne représente donc pas le gonflement réel du réticulat lors de la copolymérisation. En tenant compte de la correction évoquée dans ce paragraphe, on peut écrire :

$$q'_c = \frac{q_c - 1}{Z} + 1$$

où q'_c représente alors le gonflement effectif des mailles lors de la réticulation

$$\text{Ainsi} \quad q'_0{}^{-2/3} = \frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle} q'_c{}^{-2/3}$$

Nous avons également calculé les fonctionnalités moyennes du réticulat à l'aide des taux de gonflement mesurés dans le benzène et dans le cyclohexane. Pour effectuer ce calcul nous avons admis que la déformation réelle des chaînes élastiques du réseau est proportionnelle à $Q_{vr}^{1/3}$, dont la

valeur donne une image plus fidèle de la contribution entropique que le taux de gonflement apparent Q_{va} . Par contre ce paramètre décrit mieux l'état de dilution des chaînes si l'on admet que la présence des chaînes non actives du réseau contribue à l'état de dilution des chaînes actives.

L'équation de gonflement du réticulat (IV) s'écrit alors :

$$\text{Log} (1 - Q_{va}^{-1}) + Q_{va}^{-1} + \chi \cdot Q_{va}^{-2} + \frac{G \bar{V}_1}{RT} - \frac{2}{f} v_e' \bar{V}_1 Q_{vr}^{-1} = 0$$

et la fonctionnalité f :

$$\text{Log} (1 - Q_{va}^{-1}) + Q_{va}^{-1} + \chi \cdot Q_{va}^{-2} + \frac{G \cdot \bar{V}_1}{R \cdot T} / 2 v_e' \cdot \bar{V}_1 \cdot Q_{vr}^{-1} = 1/f$$

Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau X .

gel	Mc'	Q_{va}	$q_c^{2/3}$	$q_c^{2/3}$	$q_o^{-2/3}$	$\frac{\langle r_c^2 \rangle}{\langle r_{os}^2 \rangle}$	f Bz	f cyl.
945	4740	6,26	2,99	3,29	0,279	0,92	11,73	-
1645	5740	8	3,15	3,36	0,283	0,95	6	-
2345	9000	9,78	3,15	3,42	0,272	0,93	3,21	-
265	9950	10,77	3,21	3,49	0,267	0,93	2,77	4,39
2855	12400	11,64	3,69	4,14	0,222	0,92	4,40	5,78
465	15700	14	3,41	3,76	0,247	0,93	2,36	3,56
1555	23200	18,45	3,62	4,12	0,222	0,92	1,95	2,16
3055	31300	21,54	3,72	4,37	0,203	0,90	2,23	2,41
665	48750	26	3,55	4,56	0,182	0,83	2,54	1,24
2511	11400	12,3	3,05	3,31	0,281	0,93	2,05	3,06
112	40600	21,8	3,14	4,04	0,205	0,83	2,93	2,18
312	6600	8,5	2,74	2,99	0,309	0,92	2,74	3,21
812	13950	12,7	2,12	2,34	0,384	0,90	1,24	2,35
1012	25000	19,4	2,34	2,61	0,343	0,89	0,91	1,91
512	64400	29,7	2,17	2,77	0,284	0,79	0,84	1,34

TABLEAU X .

A l'examen de ces résultats , nous pouvons souligner les points suivants :

Les fonctionnalités calculées (f benzène et f cyclohexane) sont dans l'ensemble très cohérentes , en dehors des réticulats 812 , 1012 et 512 qui comportent vraisemblablement un taux important de chaînes pendantes . Les écarts enregistrés entre ces deux solvants de gonflement sont sans doute liés à l'influence trop faible des paramètres de structure dans le cas des réticulats de faible porosité (cyclohexane) , qui est la cause d'importantes erreurs dans la détermination de la fonctionnalité . Ce paramètre ne constitue plus une grandeur fixe , liée uniquement à la réactivité de l'agent réticulant , mais bien au contraire représente une grandeur macroscopique incluant l'ensemble des défauts de structure (enchevêtrements , chaînes pendantes et nodules à forte densité de réticulation) . Nous rejoignons ici un modèle qui décrit fort bien les gels anioniques, pour lesquels la notion de fonctionnalité prise dans un sens large n'a pas non plus de signification physique , et représente d'avantage un paramètre topologique du réseau ⁽²⁾ .

- D'autre part , à l'aide de ce modèle à deux phases nous obtenons des rapports $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$ dont les valeurs sont toutes comprises entre 0,80 et 0,95 . La valeur moyenne de 0,9 est sensiblement plus élevée de celle qui a été déterminée à l'aide des gels anioniques ($\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle = 0,7$) ⁽²⁾ . Nous savons que ce rapport traduit l'influence de la réticulation sur l'écart quadratique de la chaîne relaxée . Il est raisonnable de penser qu'à haute concentration en chaînes polymériques , cette influence ne soit très importante , alors qu'à grande dilution comme c'est le cas des gels anioniques ($q_c^{-1} = 7,5 \%$) , la réticulation a un effet plus sensible . D'autre part , dans le cas des réticulats modèles , les paramètres $\langle r_c^2 \rangle$ et $\langle r_{OS}^2 \rangle$ ont une signification physique plus apparente que dans celui de la polymérisation radicalaire . Conformément à la définition du "memory terme" , le rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$ est indépendant de la densité de réticulation , ce qui corrobore fort bien les résultats obtenus à l'aide des gels anioniques ⁽²⁾ . Comme nous l'avons déjà évoqué, cette même caractérisation n'a pu être effectuée pour des réticulats en équilibre dans le cyclohexane , étant donné la faible influence des paramètres de structure . Il aurait toutefois été

intéressant de vérifier si , comme dans le cas des gels anioniques, le "memory terme" est indépendant du solvant de gonflement .

Afin de vérifier la cohérence du modèle à deux phases ,

nous avons porté sur la figure 20 le rapport $\frac{G \cdot Q_{vr}^{1/3}}{q_0^{-2/3}}$ en fonction

de Q_{vr} . Cette courbe met en évidence une parfaite similitude de comportement pour les deux types de réticulats jusqu'à un taux de gonflement de 20 - 25 . Au-delà de cette valeur , les gels anioniques comportent une proportion importante de chaînes pendantes et , si nous tenons compte de ces défauts en recalculant le module d'un réticulat anionique idéal , nous constatons un très bon recouvrement des deux courbes dans toute la plage expérimentale (courbe pointillée) . Ainsi l'hypothèse initiale consistant à dire que deux gels de même nombre de chaînes élastiques ont un même taux de gonflement n'est pas démentie .

En conclusion , nous pouvons dire que malgré l'approximation très grossière de ce modèle , les résultats ainsi obtenus sont très satisfaisants et corroborent pleinement ceux des gels anioniques . Le nombre de chaînes élastiques v'_e que nous avons ainsi calculé , traduit mieux le comportement du réticulat radicalaire que v_e . Nous utiliserons cette valeur lors de toute notre étude comparative entre les réseaux modèles et radicalaires, à l'état gonflé et en phase condensée .

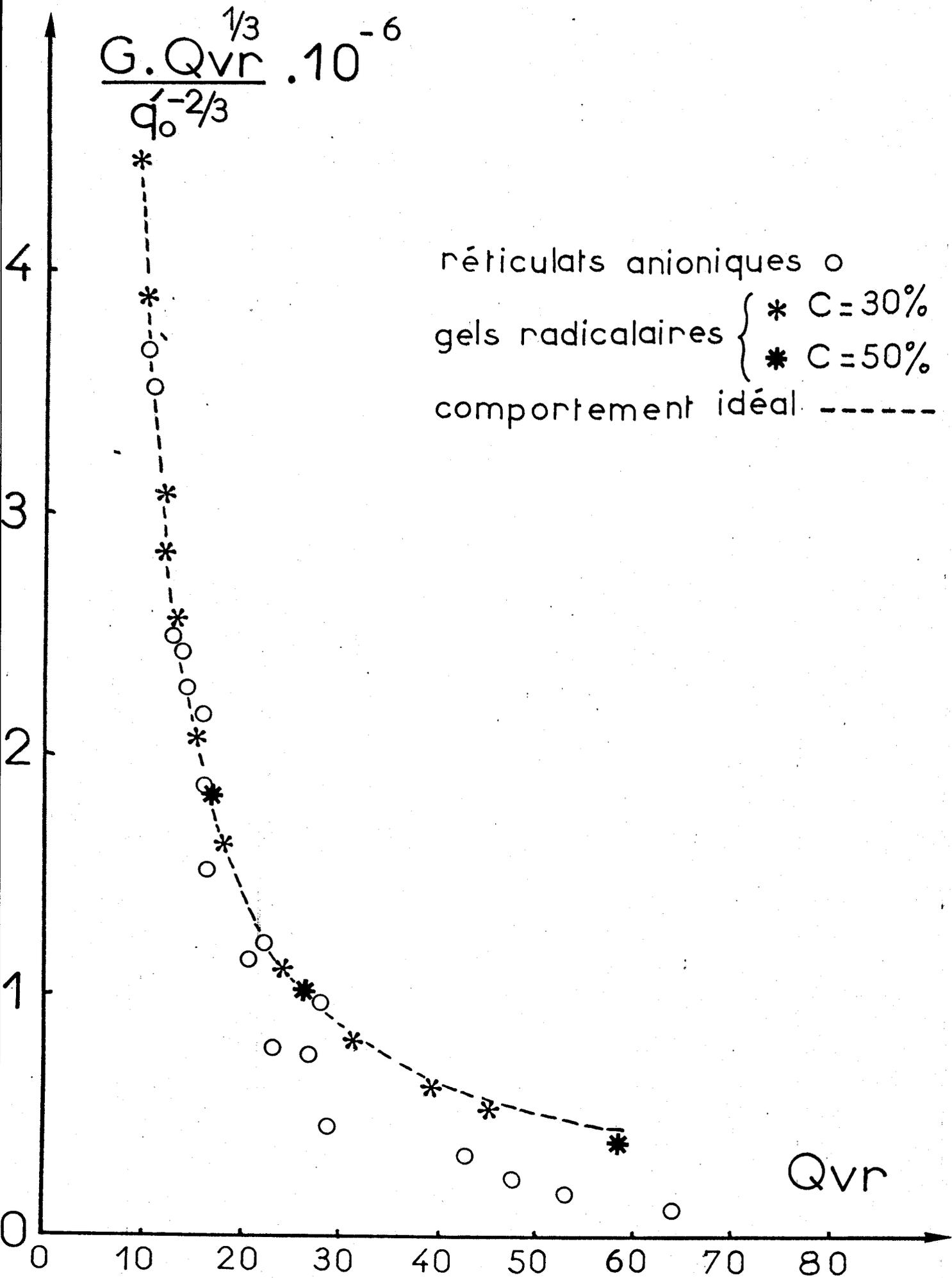


FIG.20



B - COMPARAISON DES ANISOTROPIES OPTIQUES .

Nous avons vu au chapitre II qu'une mesure simultanée de la biréfringence d'étirement et du module permet de définir le coefficient optique $C = \Delta n / \sigma$. La théorie de KHUN et GRUN⁽²²⁾ relie cette grandeur à l'anisotropie optique Δ_{ac} du segment statistique, sur la base d'une description gaussienne des chaînes du réseau :

$$C = \frac{2\pi}{45KT} \frac{(\overline{n_o^2} + 2)^2}{\overline{n_o}} \Delta_{ac} \quad (\text{VII})$$

En négligeant une faible correction sur $\overline{n_o}$, le coefficient optique doit être indépendant de la densité de réticulation. Les observations faites à partir de gels anioniques, en équilibre de gonflement dans des solvants d'affinité thermodynamique très variable pour le polystyrène⁽²⁾, montrent effectivement que cette influence de la densité de réticulation est peu marquée dans la zone d'idéalité du réticulat ($10000 < M_n < 100000$)

Par contre, de nombreux auteurs font état d'une action spécifique du solvant de gonflement dont les molécules optiquement actives perturbent l'anisotropie intrinsèque du polymère. Toutes ces observations ont donné lieu à de nombreuses interprétations sans que pour autant l'une d'elle puisse prévaloir définitivement. Il est hors de notre propos de vouloir développer ces différentes théories puisque notre but se limite à une étude comparative avec les gels anioniques.

Les résultats que nous avons évoqués au chapitre II montrent qu'effectivement, les valeurs de Δ_{ac} pour des réticulats en équilibre dans le benzène et le cyclohexane, sont sensiblement différentes comme cela a été observé dans le cas des gels anioniques. Sur les figures 21 et 22 nous avons porté l'anisotropie optique Δ_{ac} en fonction de \overline{Mc} , pour ces deux solvants de gonflement. Nous observerons que dans chaque cas il existe une similitude assez apparente entre les deux réticulats,

• réticulats anioniques ○

• réticulats radicalaires { * C=30%
* C=50%

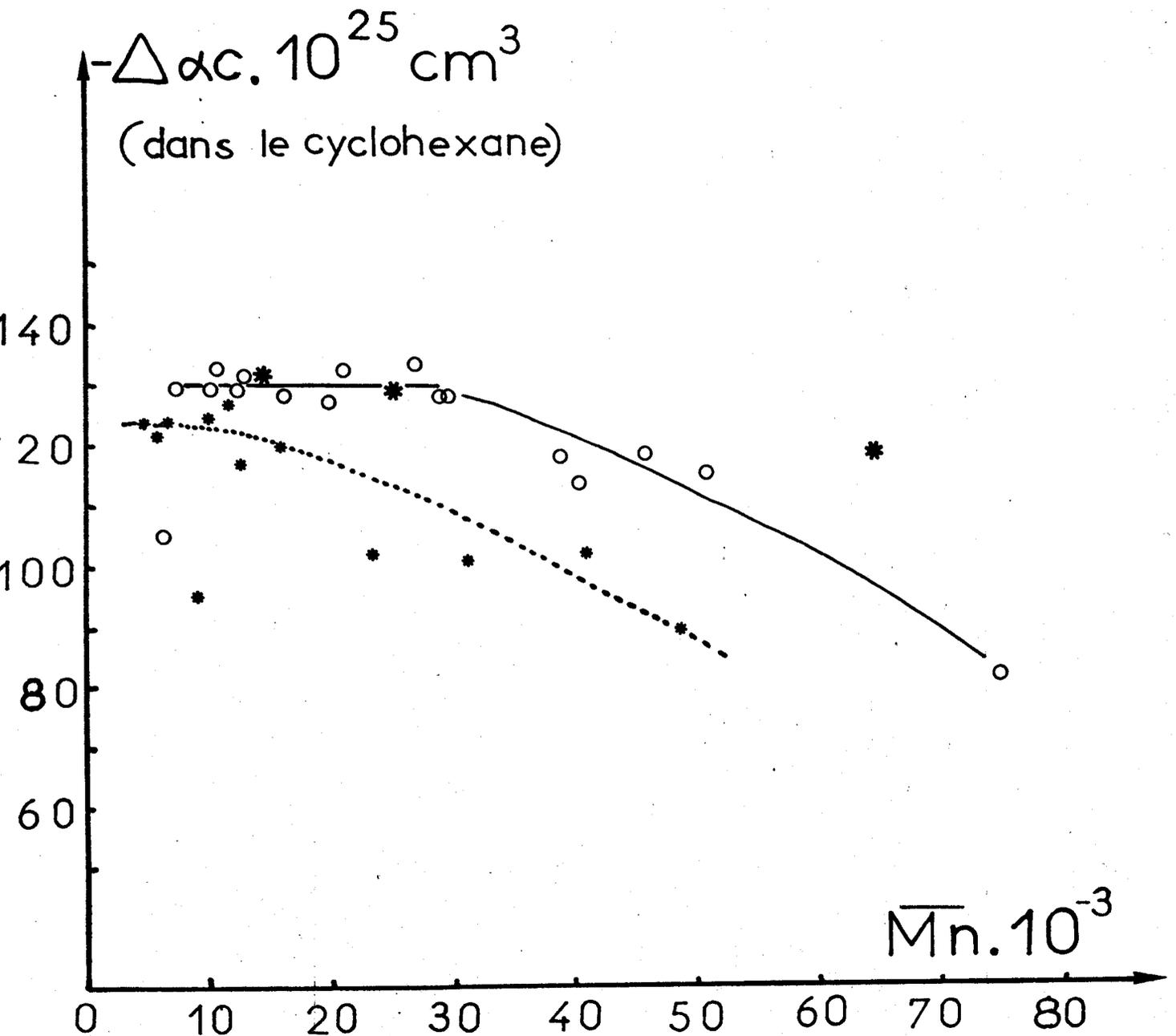


FIG. 21



. réticulats anioniques ○
 . réticulats radicalaires { * C=30%.
 * C=50%.

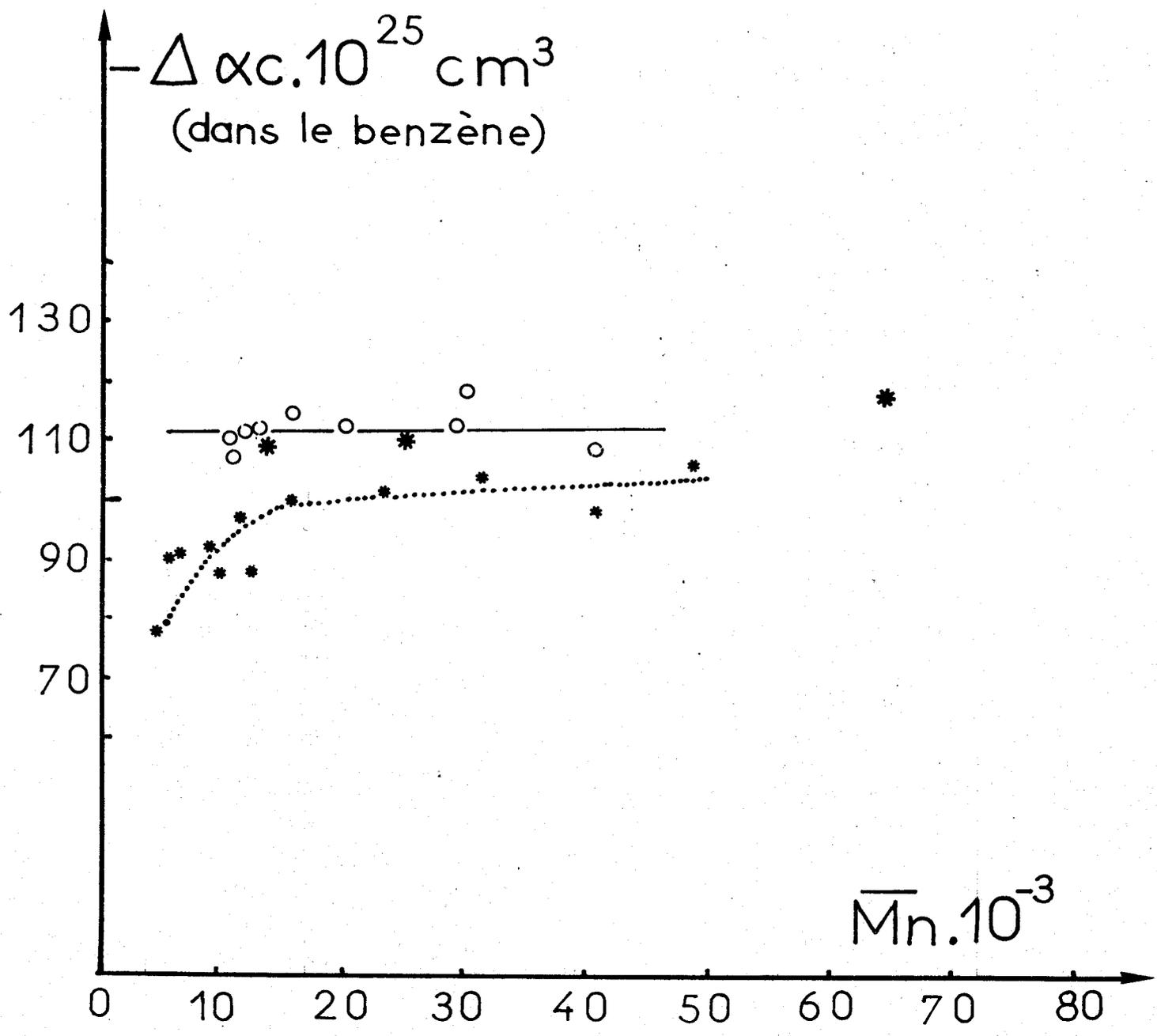


FIG. 22



mais les valeurs de $\Delta\alpha_c$ des gels radicalaires sont toutes inférieures d'environ 10 à 15 % à celles des gels anioniques . Cette anomalie ne peut être liée à la structure du réticulat pour deux raisons . D'une part , le coefficient optique ne dépend pas de la densité de réticulation et donc guère de la structure du réseau . L'influence de la polydispersité en masse est alors négligeable . D'autre part la perturbation , liée à la présence des chaînes pendantes du réseau , ne doit pas agir de la même façon pour les deux solvants de gonflement . Ces éléments font qu'il ne faut pas chercher une raison structurale , mais plutôt une explication chimique . En effet , si nous considérons le processus de réticulation pour chaque type de gel , nous nous apercevons que le D.V.B. agit de manière très différente dans chacun des cas . Pour les gels anioniques , le D.V.B. est localisé aux extrémités de la chaîne sous forme de nodule à haute densité de réticulation . L'anisotropie optique introduite par ce noyau est sans doute faible même si une proportion non négligeable de double liaison $\text{>C} = \text{C}<$ n'a pas réagi . Dans le cas des réticulats radicalaires , le D.V.B. est incorporé dans la chaîne principale et se comporte comme une molécule optiquement active . Cette contribution est positive le long de l'axe principal du squelette carboné . Or nous savons que l'anisotropie du polystyrène est produite essentiellement par celle du noyau phényl situé en position latérale le long de la chaîne , et qui confère au polymère une anisotropie négative . Ainsi la contribution du D.V.B. aura pour conséquence de faire baisser , en valeur absolue , la valeur de $\Delta\alpha_c$, conformément aux observations des figures 21 et 22 . Les résultats publiés par KAWATA ⁽⁴²⁾ font état de la même influence . Ainsi pour des copolymères styrène-D.V.B. de proportion 0-5-10-15-20 % en D.V.B. , cet auteur trouve respectivement les anisotropies optiques $\Delta\alpha_c$ suivantes : -130 , -115 , -98 , -62 , ($\times 10^{-25} \text{ cm}^3$) . Ce sont des valeurs indicatives car elles sont mesurées en phase condensée , dans la zone de transition du polystyrène . Elles montrent malgré tout une influence non négligeable du D.V.B. qui explique très bien la différence de comportement optique des réticulats anioniques et radicalaires .

La théorie statistique de KHUN et GRUN impose que le coefficient optique C soit indépendant du nombre de chaînes élastiques du réseau. Ce serait effectivement le cas si celui-ci n'était formé d'enchevêtrements et de chaînes pendantes. Ainsi dans le cas de réticulats anioniques gonflés dans le cyclohexane (Fig. 21) ; nous remarquons que $\Delta\alpha_c$ décroît rapidement pour $\overline{M}_n > 30000$. Or nous savons ⁽²⁾ qu'à partir de cette valeur la proportion de chaînes pendantes n'est plus négligeable et que sans doute dans ce solvant, elles précipitent en formant des noeuds physiques permanents. Il en résulte que ces chaînes sont "vues" mécaniquement et non optiquement, d'où la valeur décroissante de C ou $\Delta\alpha_c$. Pour les gels radicalaires, nous enregistrons le même phénomène, ce qui nous laisse penser que pour ce type de réticulat, la proportion de chaînes pendantes est loin d'être négligeable. Dans le cas de réticulats en équilibre dans le benzène, cet effet disparaît, et permet d'expliquer la linéarité des deux droites (figure 22). Cependant, pour des masses \overline{M}_c inférieures à 10000, la décroissance de $\Delta\alpha_c$ résulte probablement d'un effet non gaussien ⁽²⁾ étant donné la grande affinité thermodynamique de ce solvant et le nombre restreint de motifs monomères des chaînes élastiques.

L'examen des figures 21 et 22 nous fait apparaître une autre anomalie qui contredit les prévisions de la théorie de KHUN et GRUN. Nous pouvons remarquer que pour les deux solvants de gonflement, $\Delta\alpha_c$ dépend de la concentration en monomères lors de la copolymérisation. Ceci signifie que les enchevêtrements, formés à de faibles valeurs de q_c , (concentrations élevées) sont vus optiquement et non mécaniquement. Il est possible que dans ce cas, étant donné la dilution du polymère dans le gel, qu'il existe une proportion importante de noeuds physiques temporaires qui favorisent les contacts intermoléculaires entre chaînes voisines, en ne participant pas au module élastique à cause de la mobilité des segments polymériques. Ces contacts ont tendance à orienter les segments polymériques dans l'axe de la contrainte, leur intensité étant directement fonction du taux d'enchevêtrement, et de l'état de dilution du réticulat. Cette observation corrobore celles effectuées en phase condensée ou à faible dilution où ces anomalies sont très apparentes ⁽²⁾. Nous voyons

que ces défauts de structure sont mis en évidence de façon plus accusée par des mesures optiques alors que par mesure de module ils ne sont guère différenciés .

C - ETUDE DES RETICULATS SECS .

Dans le chapitre II nous avons dégagé les propriétés viscoélastiques des réticulats radicalaires en phase condensée telles que la température de transition vitreuse , les courbes maîtresses réduites à $T = 150^{\circ}\text{C}$, et le module d'Young à cette même température . Nous avons aussi calculé les mêmes courbes maîtresses pour quelques réticulats modèles , afin de compléter les données expérimentales qui permettront la comparaison entre les gels radicalaires et anioniques .

Nous débuterons cette étude comparative par une confrontation des modules mesurés à l'état sec avec ceux qui caractérisent les réseaux gonflés dans le benzène .

1) Modules à l'équilibre des réticulats gonflés et des réticulats secs .

Pour un réticulat gonflé par un solvant , la contrainte n'est pas proportionnelle à la déformation et nous avons vu que :

$$\sigma = G. (\Lambda_x^2 - \Lambda_x^{-1})$$

σ étant la contrainte par unité de surface de l'échantillon à l'état déformé et Λ_x le taux d'élongation . D'autre part , les mesures dynamiques effectuées sur des réticulats secs conduisent au module complexe $E^* = E' + iE''$ où E' et E'' sont respectivement les modules de conservation et de perte . Nous pouvons ainsi calculer le module d'Young $E = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$, et la relation contrainte déformation s'écrit alors $\sigma = E \cdot \epsilon$ où σ représente la contrainte par unité de surface de l'échantillon non déformé et ϵ la déformation relative ($\epsilon = \Delta L / L_0$, L_0 étant la longueur initiale de l'échantillon) . Le module d'Young

à l'état sec E peut être comparé à $G.V_2^{-1/3}$, module gaussien de l'échantillon gonflé normé par sa fraction en volume de polymère ($V_2 = Q_v^{-1}$), moyennant une correction en température et de densité puisque les modules $G.V_2^{-1/3}$ et E sont respectivement mesurés à 20°C et à 150°C . Pour des taux d'élongation infinitésimaux il est aisé de relier les modules d'Young et de Gauss à l'aide de la relation suivante :

$$E = 3G.V_2^{-1/3} \frac{\rho_T}{\rho_0 T_0} \quad (\text{XI})$$

Où ρ et ρ_0 sont respectivement les densités des réticulats secs aux températures $T = 150^\circ\text{C}$ et $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Cette équation doit donc être vérifiée pour les réticulats qui se comportent de façon similaire à l'état sec et à l'état gonflé, c'est à dire qui possèdent le même nombre de chaînes élastiques pour ces deux états. Dans le tableau XI nous avons porté le module expérimental E , les grandeurs $3G.Q_{va}^{1/3} \frac{\rho_T}{\rho_0 T_0}$ et $3G.Q_{vr}^{1/3} \frac{\rho_T}{\rho_0 T_0}$ déterminées à l'aide de gels radicalaires et anioniques en équilibre de gonflement dans le benzène.

gel	$E, d \text{ cm}^{-2}$	$3G.Q_{va}^{1/3} \times \frac{\rho_T}{\rho_0 T_0} \cdot d \text{ cm}^{-2}$	$3G.Q_{vr}^{1/3} \times \frac{\rho_T}{\rho_0 T_0} \cdot d \text{ cm}^{-2}$	\overline{Mc}	$\frac{E \text{ calculé } (Q_{vr})}{E \text{ expérimental}}$
2511	$4,55 \cdot 10^6$	$2,49 \cdot 10^6$	$2,63 \cdot 10^6$	11400	0,58
112	$2,86 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^5$	$5,40 \cdot 10^5$	40660	0,19
312	$5,85 \cdot 10^6$	$4,72 \cdot 10^6$	$5,10 \cdot 10^6$	6600	0,87
812	$7,9 \cdot 10^6$	$2,69 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^6$	14000	0,37
1012	$6,1 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$	25000	0,24
512	$4,5 \cdot 10^6$	$3,75 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$	64400	0,10
343	$1,5 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^6$	10000	
743		$5,74 \cdot 10^5$	$5,74 \cdot 10^5$	20000	
2743		$3,80 \cdot 10^5$	$3,80 \cdot 10^5$	30000	
1912*	$6 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^5$	20000	

* gel étudié par BRAULT

TABLEAU XI .

a) Réticulats modèles .

Pour l'ensemble des mesures dynamiques de relaxation, nous n'avons pu mettre en évidence le plateau élastique sinon pour le gel 343 de masse moléculaire $\overline{M}_n = 10000$. Dans ce cas et aux erreurs expérimentales près , nous pouvons considérer que le module expérimental E est assez voisin du module extrapolé comme le confirme le résultat obtenu par BRAULT⁽⁴⁰⁾ à partir de l'échantillon 1912 de masse $\overline{M}_n = 20000$. Pour les réticulats 743 et 2743 , nous n'avons pu atteindre le plateau élastique . Sur la figure 23 , nous avons tracé les courbes maîtresses réduites à 150°C pour l'ensemble des gels anioniques .

Lorsque les mesures dynamiques ont pu être complétées par des mesures de relaxation réalisées par une méthode statique qui permet de la suivre pendant des temps très longs , la corrélation entre le module calculé et la valeur expérimentale de E est très bonne . Toutefois , lorsque le module du réseau 1912 a été mesuré , la relaxation continuait encore faiblement . Les réticulats modèles sont donc caractérisés par un même nombre de chaînes élastiques , aussi bien à l'état gonflé , qu'en l'absence de solvant , comme le prévoit la théorie . Ce n'est pourtant pas le cas des réseaux polydisperses .

b) Réticulats radicalaires .

Comme l'indiquent les figures 24 et 25 , représentant les courbes maîtresses réduites à 150°C des réticulats radicalaires (30 % et 50 %) , nous voyons que ceux-ci ont une relaxation nettement plus rapide que les gels anioniques (figure 23) , et ceci quelle que soit la masse moléculaire \overline{M}_c' de leurs chaînes élastiques (plateau élastique) . La même remarque s'applique au flanc de montée qui représente la transition vitreuse du polymère à $T = 150^\circ\text{C}$ et à fréquence variable . Dans la zone vitreuse , le module est sensiblement indépendant de la masse moléculaire et de la topologie du réticulat . Cette partie de la courbe n'a pas été précisée davantage étant donné qu'elle ne donne guère de

COURBES

MAITRESSES

G' réduit à 150°C

$\log G'$



FIG. 23

réticulats

modèles

- 343 $\bar{M}_n = 10000$
- - - 743 .. 20000
- 2743 .. 30000
- + + + + 553 .. 75000

$\log \omega \cdot a_f$

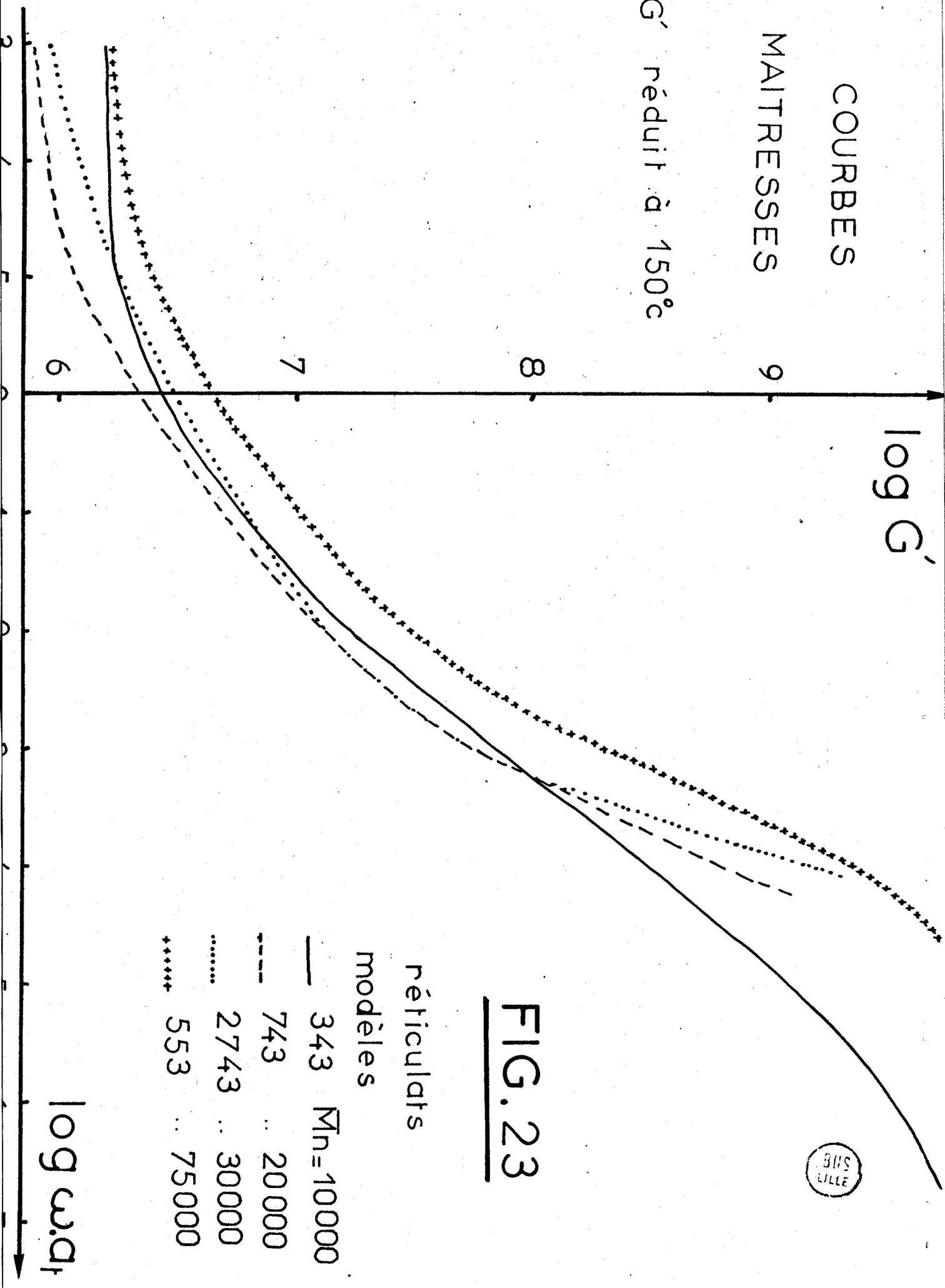


FIG. 24

COURBES
MAITRESSES

G' réduit à 150°C

$\log G'$

gels radicalaires (C=30%)

- 312 ($M_c' = 6600$)
- 2511 (, 11400)
- 112 (, 40700)

$\log \omega \cdot a_T$

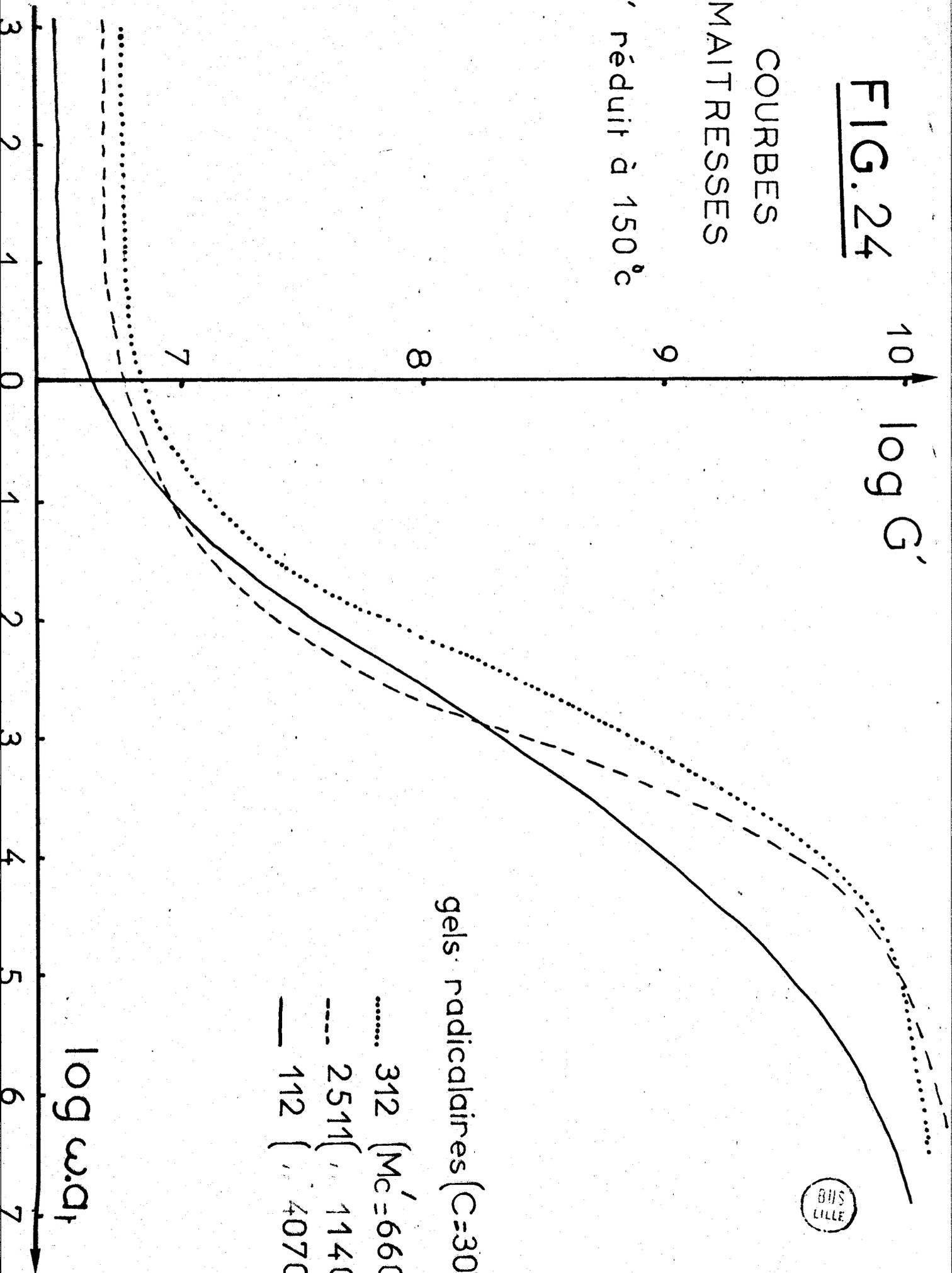


FIG. 25

COURBES

MAITRESSES

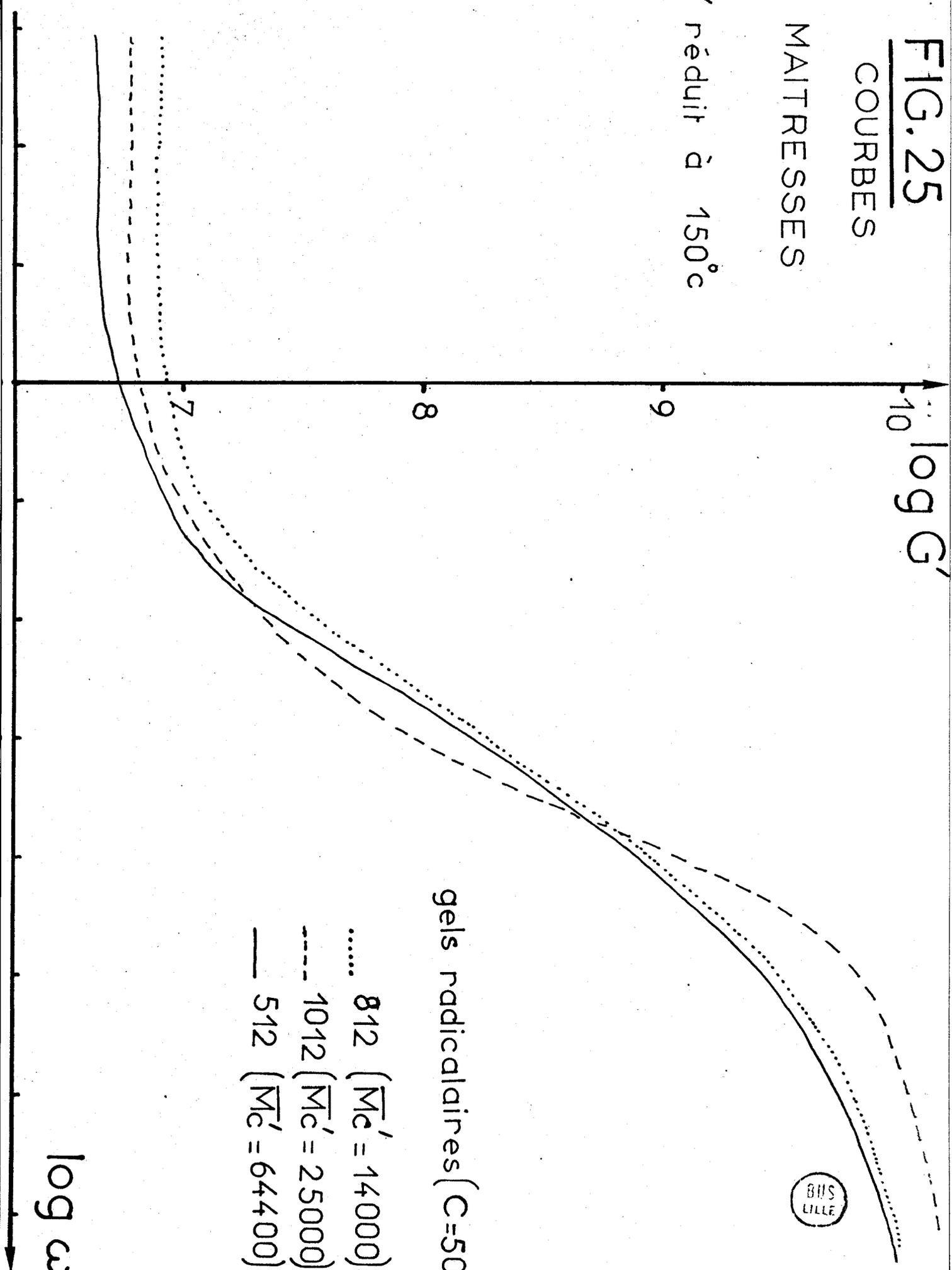
G' réduit à 150°C

$10 \log G'$

gels radicalaires (C=50%)

- 812 ($\overline{M}_c' = 14000$)
- - - - 1012 ($\overline{M}_c' = 25000$)
- 512 ($\overline{M}_c' = 64400$)

$\log \omega \cdot a_T$



renseignements d'ordre moléculaire et parce que dans les conditions expérimentales mises en oeuvre, l'imprécision des mesures est trop grande.

Pour les gels radicalaires, le plateau élastique est atteint très rapidement (de l'ordre de quelques minutes à 150°C), ce qui permet de comparer le module d'équilibre à celui que nous avons caractérisé en phase diluée, en tenant compte des normalisations en température et en taux de gonflement (relation XI). Les valeurs qui figurent dans le tableau XI montrent que quelque soit le taux de gonflement choisi, Q_{va} ou Q_{vr} , les modules extrapolés sont nettement inférieurs aux modules de Young, ceci d'autant plus que la masse moléculaire \overline{Mc} des chaînes élastiques du réseau est grande. Ainsi l'influence des défauts du réseau (polydispersité des mailles, chaînes pendantes, enchevêtrements) est prépondérante en phase condensée et contribue largement à souligner les caractères distinctifs des réticulats radicalaires.

Afin de dégager les paramètres de structure qui différencient les gels radicalaires, nous avons tracé sur la figure 26, conformément à la description gaussienne de l'élasticité caoutchoutique (relation X) la valeur des modules E du tableau XI en fonction de \overline{Mc}^{-1} et \overline{Mc}'^{-1} . Nous constatons que, quelque soit le modèle utilisé, les résultats obtenus mettent en évidence l'influence prépondérante de la concentration des chaînes polymériques au moment de la réticulation (q_c^{-1}). D'une part, l'ordonnée à l'origine, nulle pour les gels anioniques, est une fonction croissante de ce paramètre. Or, nous savons que pour q_c^{-1} inférieur à 10% (2.43.44.45), le taux d'enchevêtrements est sans doute très faible, ce qui explique le comportement des réseaux modèles en phase condensée. Par contre pour les gels radicalaires préparés aux concentrations q_c^{-1} à 30% et 50%, l'influence des enchevêtrements est très apparente (ordonnée à l'origine non nulle), ce qui explique en partie la valeur élevée des modules à l'état sec. D'autre part, le rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$ doit, conformément à sa définition, représenter une grandeur liée uniquement aux paramètres expérimentaux caractérisant la réticulation, indépendamment de la nature des tests qui ont lieu par la suite. Il est évident que ce caractère d'idéalité,

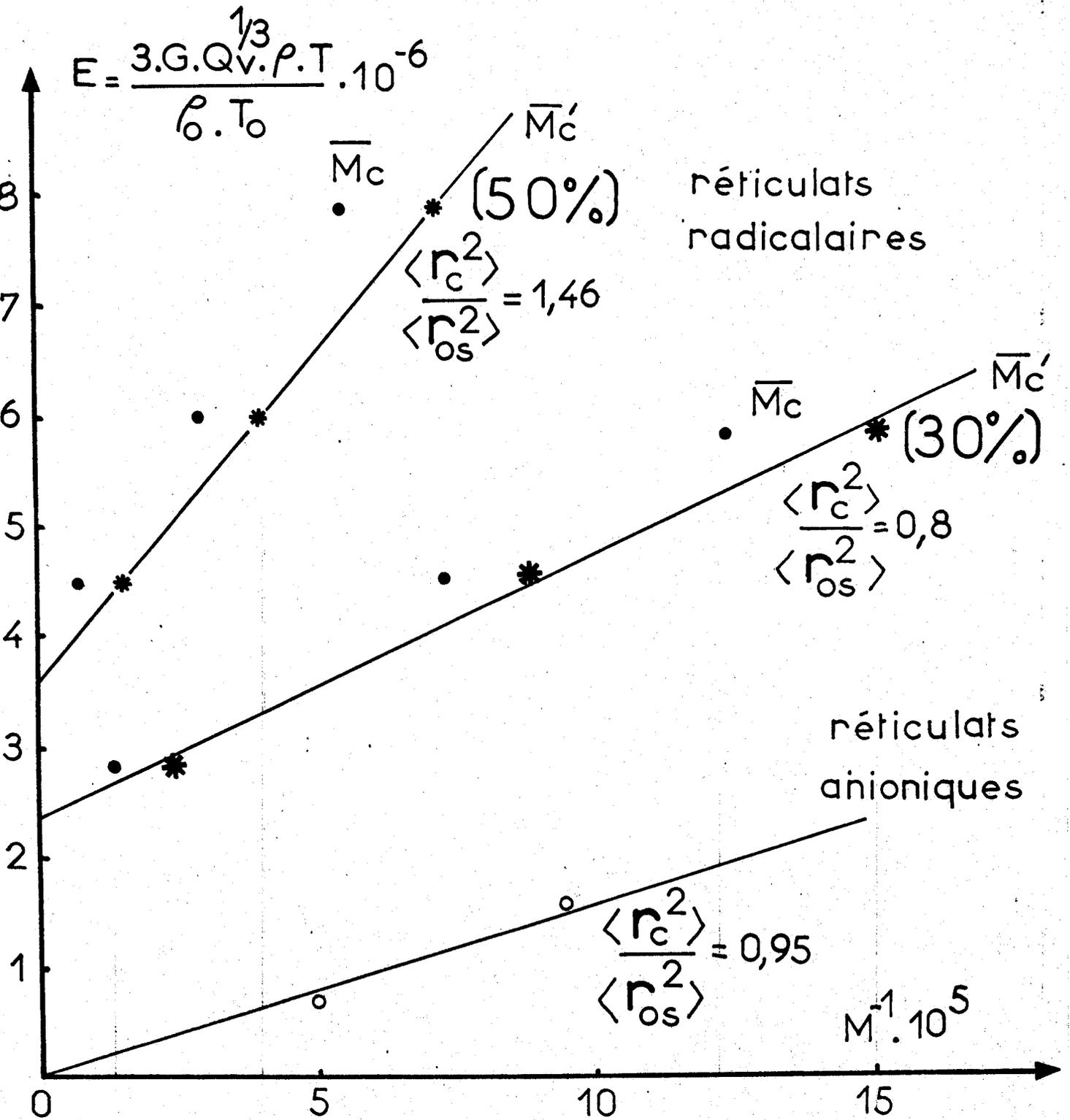


FIG. 26



crédible en phase diluée , est mis en défaut en phase condensée étant donné la topologie très complexe d'un réseau polymérique et de l'intensité non négligeable des contacts intramoléculaires qui en résultent . Aussi une relation de type gaussien ne peut-elle décrire de façon exhaustive le comportement d'un tel réticulat , par la nature même des approximations qui y sont introduites . Dans le cas des gels radicalaires à 30 % , le rapport $\langle r_C^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$, égal à 0,8 , témoigne d'un comportement proche de celui des réticulats modèles , en dehors de la fraction élevée des enchevêtrements du réseau , dont le taux reste sensiblement indépendant de la densité de réticulation , dans la plage de masse moléculaire explorée . Par contre , pour les échantillons préparés à $q_C^{-1} = 50\%$, ce rapport est nettement plus grand ($\langle r_C^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle = 1,46$) ce qui est en contradiction avec sa définition puisque $\langle r_C^2 \rangle$ ne peut être supérieur à $\langle r_{OS}^2 \rangle$. Paradoxalement, il semble que pour ces réticulats le taux d'enchevêtrements augmente rapidement lorsque la masse moléculaire diminue , contrairement au comportement des chaînes linéaires en solution . Mais il est possible que cette contradiction ne soit qu'apparente et qu'il soit nécessaire de raisonner en terme de topologie , de préférence à celui de densité de réticulation . Il est en effet raisonnable de penser que les défauts de structure (polydispersité , chaînes pendantes , enchevêtrements) augmentent tout comme la concentration q_C^{-1} . Jusqu'à une valeur de 30 % , l'influence des enchevêtrements est plus marquée , semble-t-il, que celle des chaînes pendantes , alors qu'à 50 % cette dernière est loin d'être négligeable puisqu'elle contribue de façon active à créer des enchevêtrements permanents .

Les résultats apportés par ce travail exploratoire sont trop partiels pour permettre de développer davantage ces hypothèses . Il semble qu'une étude complémentaire , établissant de façon plus précise l'influence de la concentration q_C^{-1} pour ces deux types de réticulats , permettrait de préciser davantage la nature complexe de ces interactions .

2) Comparaison des températures de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse T_g peut varier

dans de larges limites lorsqu'on modifie l'environnement des chaînes macromoléculaires. C'est ainsi que la création, le long de la chaîne principale, de ramifications d'encombrement croissant abaisse d'autant plus T_g que leur nombre est important. La variation de T_g avec la masse moléculaire relève du même principe si l'on admet que l'effet des bouts de chaînes est comparable à celui des ramifications. Par contre la réticulation a un effet contraire, car T_g augmente alors avec le degré de réticulation. 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. C'est le concept du volume libre.

Les gels anioniques, considérés comme des réticulats modèles, sont caractérisés par un taux de chaînes pendantes négligeable et par des mailles élastiques monodisperses. Dans ce cas la température de transition vitreuse dépend uniquement de la masse moléculaire et de la fonctionnalité des noeuds de réticulation ⁽⁴⁶⁾. Par contre les gels radicalaires possèdent de nombreuses chaînes pendantes dont les extrémités libres abaissent la valeur de T_g . Or nous avons vu qu'en phase condensée ces réseaux comportent en plus une proportion importante d'enchevêtrements qui ont pour effet d'augmenter la densité de réticulation ainsi que la valeur de T_g . Il est donc intéressant de comparer la température de transition vitreuse d'un réticulat radicalaire avec celle d'un gel anionique, à même nombre de chaînes élastiques, sachant que deux effets antagonistes influencent fortement la nature des interactions entre segments polymériques.

Sur la figure 27 nous avons porté la valeur extrapolée de T_g (voir chapitre II) en fonction de M_n^{-1} , conformément à la relation semi-empirique de FOX et FLORY ⁽⁴⁷⁾ pour les gels radicalaires et anioniques de fonctionnalité variable ⁽⁴⁶⁾. De ces résultats nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

- La pente de la droite correspond à celle des réseaux modèles de fonctionnalité moyenne comprise entre 3 et 4. Cette valeur est en accord avec celle qui correspond à la caractérisation du même réticulat radicalaire en phase diluée, ainsi qu'avec les résultats publiés par ailleurs ^(48.49).

Tg.°c
(extrapolés)

FIG. 27

10 < f < 12

5 < f < 7

f = 3

$$\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} = 1$$

polystyrène
linéaire

. réticulats modèles ———
 . réticulats radicalaires { ○ C = 30% }
 ● C = 50% }

$$\overline{M}_n^{-1} \cdot 10^4$$



- La dispersité des points expérimentaux autour de cette droite est liée au processus de polymérisation qui donne lieu à des topologies très complexe établissant une influence simultanée des chaînes pendantes (effet plastifiant) et des noeuds physiques . Il n'est donc guère possible de dégager de ces résultats la contribution de chacun des effets puisque la fonctionnalité moyenne n'est pas constante . Cependant pour des valeurs de \overline{Mc} élevées, l'influence des enchevêtrements semble être plus marquée .

- L'influence de la concentration n'est pas très marquée , ce qui confirme l'effet antagoniste des chaînes pendantes et des enchevêtrements .

Remarque : La transition vitreuse ne varie pas régulièrement avec la quantité de D.V.B. ajoutée (Fig.28) . Or , il faut remarquer que la structure des gels synthétisés par voie radicalaire dépend fortement des conditions de copolymérisation (Température , Taux de conversion) . Bien que toutes ces conditions aient été fixées pour obtenir des réticulats semblables , de petites différences peuvent exister car la vitesse de la copolymérisation dépend aussi de la quantité d'agent réticulant ajoutée . Enfin si , pour quelques réseaux , nous constatons des températures T_g beaucoup plus faibles que la moyenne , c'est dû à la méthode de dégazage . Celui-ci peut en effet être plus ou moins bien effectué , car nous travaillons avec un volume de matière d'environ un litre . Un dégazage partiel entraîne une destruction de radicaux initiateurs en début de copolymérisation, la densité de réticulation du gel synthétisé est alors plus faible , les chaînes pendantes plus nombreuses et la température de transition vitreuse plus basse .

Il faut enfin noter que pour tous les gels polydisperses , la température de transition vitreuse est supérieure à celle d'un réticulat de fonctionnalité 3 (environ 102°C) , ce qui confirme ce que nous avons dit précédemment .

En conclusion , ces mesures de température de transition vitreuse confirment la fonctionnalité moyenne située entre 3 et 4 . Mais étant donné l'influence simultanée de toutes les imperfections de structure , cette méthode de caractérisation est moins sensible et moins sélective que les précédentes .

Tg:°c

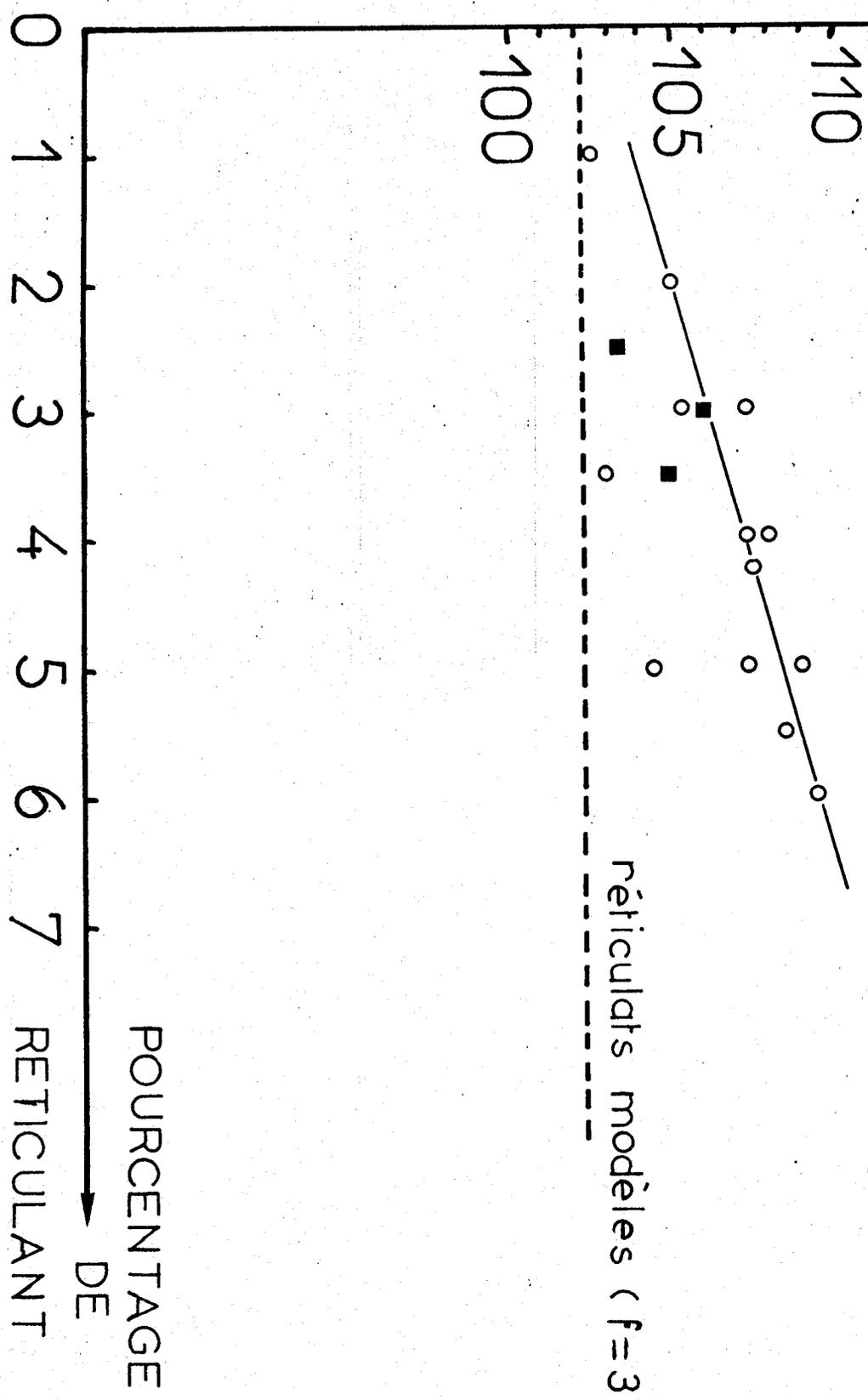
FIG. 28

obtenu par extrapolation

GELS RADICALAIRES

- C = 30%
- C = 50%

réticulats modèles (f=3)



POURCENTAGE

RETICULANT

DE



3) Spectre de relaxation : $H(\tau) = f(\log \tau)$.

Nous avons porté sur la figure 29 , la fonction $H(\tau)$ en fonction de $\log (\tau)$, pour des échantillons radicalaires (812 : $\overline{Mc}' = 14000$; 112 : $\overline{Mc}' = 40000$) et anioniques (343 : $\overline{Mn} = 10000$; 912 : $\overline{Mn} = 20000$; 743 : $\overline{Mn} = 75000$) . Nous pouvons constater que pour des temps courts , aucun caractère distinctif ne permet de séparer ces deux types de réticulats , puisque leurs températures de transition vitreuse sont assez voisines pour l'ensemble des échantillons examinés . Par contre , pour des temps plus longs , les différences sont beaucoup plus sensibles ainsi qu'en témoigne la figure 29 . Ce sont les réseaux radicalaires qui ont les temps de relaxation les plus courts . Ce comportement est sans doute imputable au haut degré d'enchevêtrements des chaînes polymériques alors qu'avec les réseaux anioniques , il est souvent fastidieux d'atteindre le plateau élastique . Ainsi l'influence de la polydispersité n'apparaît guère dans les spectres de relaxation , alors que l'on pouvait s'attendre à priori à un spectre beaucoup plus large dans le cas des gels radicalaires .

$\log.H(\tau)$

SPECTRES DE RELAXATION

$M_c = 14000$ —*— 812
 $M_c = 40000$ o..... 112
 $M_c = 10000$ ---▲--- 343
 $M_n = 20000$ - - - - 1912
 $M_n = 75000$ *x*x*x*x*x 553

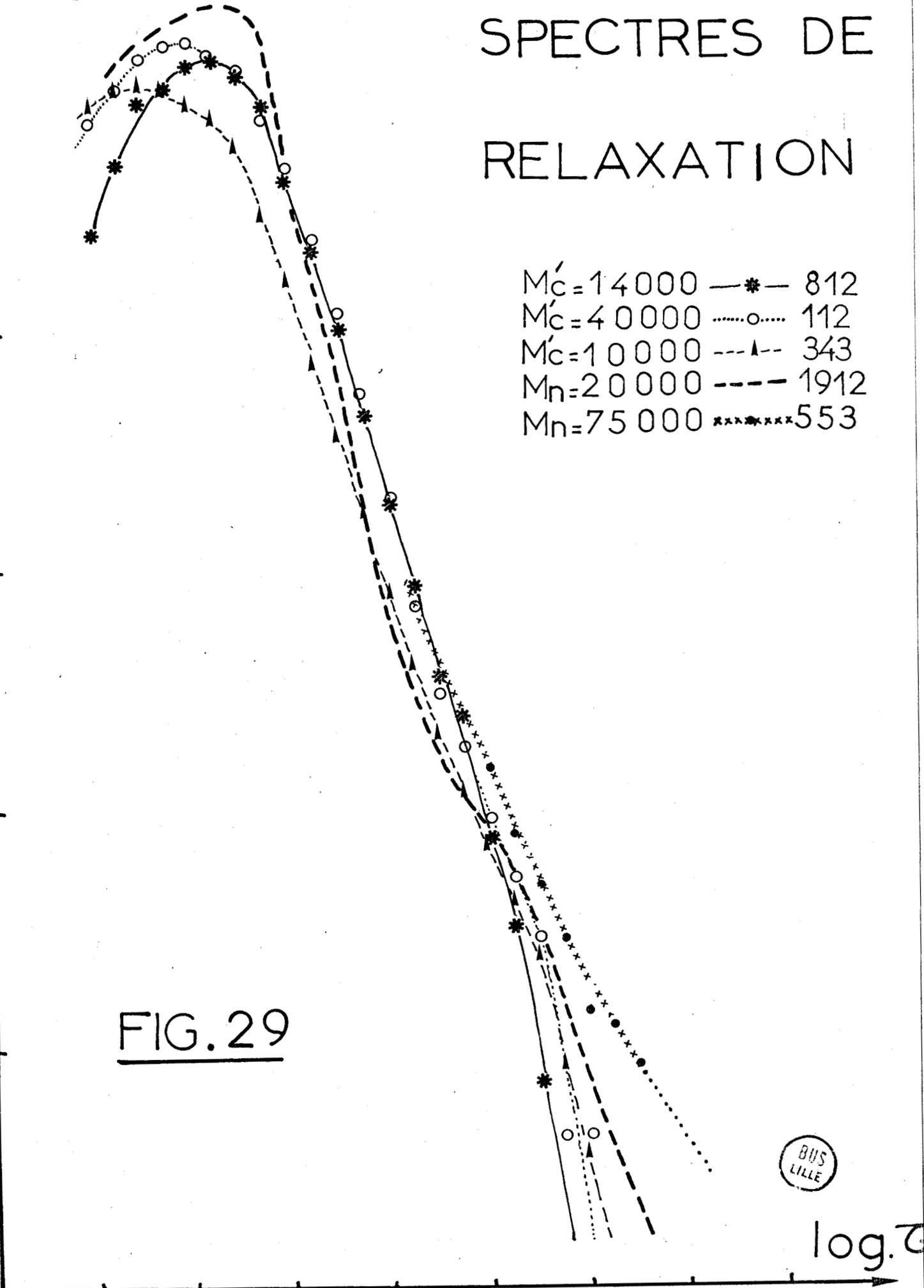
FIG. 29



$\log.\tau$

-8 -6 -4 -2 0 2 4 6

9
8
7
6
5
4



C O N C L U S I O N

Ce travail avait pour but la caractérisation des paramètres de structure d'un gel radicalaire , suivie d'une confrontation de leur comportement physico-chimique avec des réticulats modèles préparés par voie anionique .

Notre premier objectif fut de caractériser les paramètres de structure qui entrent dans la description de la théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique . Pour cela, nous avons admis que deux gels ayant un même nombre de chaînes élastiques doivent présenter le même taux de gonflement . Afin de rendre cohérente la comparaison des réseaux radicalaires et anioniques , nous sommes obligés de définir un modèle à deux phases , dans lequel une fraction des chaînes du réseau est formée de chaînes élastiques actives , tandis que l'autre constitue des nodules à forte densité de réticulation et de faible porosité , dont la présence fausse la valeur réelle du taux de gonflement des mailles élastiques . Grâce à ce modèle , nous avons pu déterminer la fonctionnalité moyenne de chaque réticulat . Cette valeur est comprise entre 2 et 5 selon la densité de réticulation . Comme cela a été souligné par ailleurs ⁽²⁾ , cette grandeur représente un paramètre rendant compte de l'ensemble des imperfections du réseau (chaînes pendantes et enchevêtrements) . D'autre part , et conformément à sa définition , le rapport $\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle$ est indépendant de la réticulation , et sa valeur moyenne , proche de l'unité ($\langle r_c^2 \rangle / \langle r_{OS}^2 \rangle = 0,9$) montre la faible influence de la réticulation sur l'écart quadratique moyen de la chaîne relaxée .

Le comportement physico-chimique des réticulats radicalaires est sensiblement différent de celui des réseaux modèles. Ainsi les mesures de biréfringence d'étirement font apparaître une anisotropie optique du segment statistique dont la valeur est inférieure à celle des réticulats modèles . Cette anomalie provient sans doute de la présence des motifs D.V.B. dans la chaîne principale .

Les mesures de viscoélasticité font apparaître des temps de relaxation sensiblement plus courts que ceux des gels anioniques . Cette particularité permet de définir avec précision le plateau élastique qui rend compte de la densité de

réticulation en phase condensée . Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement l'influence prépondérante de la concentration au moment de la réticulation , qui provoque un taux d'enchevêtrements non négligeable et augmente le nombre apparent de noeuds physiques permanents . Par contre , en phase diluée , la mobilité des chaînes polymériques est telle que ces noeuds physiques ne sont que temporaires et l'influence de la concentration est alors tout à fait négligeable . Ce haut degré d'enchevêtrement a pour autre conséquence de modifier l'étendue du spectre de relaxation . Ainsi lorsqu'on le compare à ceux des gels anioniques , nous nous rendons compte que ces derniers ont des spectres mieux différenciés et que l'influence de la densité de réticulation est beaucoup plus apparente .

Enfin les mesures de température de transition vitreuse en fonction de la masse moléculaire entre points de réticulation , correspondent à une fonctionnalité moyenne voisine de 3,5 conformément aux résultats obtenus en phase diluée. Cependant l'influence de la concentration est négligeable étant donné la faible valeur de la pente de la droite représentative , qui minimise l'effet des paramètres de structure .

Ainsi nous pouvons nous apercevoir que l'ensemble des résultats physico-chimique met en lumière la proportion importante de défauts de structure qui apparaissent sélectivement selon la nature du test mis en oeuvre . L'importante polydispersité , qui est une des propriétés spécifiques des gels radicalaires, n'apparaît que dans la caractérisation du nombre de chaînes élastiques du réseau en phase diluée alors que l'influence de la concentration est visible surtout en phase condensée grâce à l'intensité des contacts intermoléculaires entre segments polymériques .

Il est certain que cette étude exploratoire est loin d'être exhaustive et qu'elle met en lumière un certain nombre de problèmes liés à l'influence des enchevêtrements et de la polydispersité . Notamment il serait intéressant de développer une étude de réticulats à "polydispersité contrôlée" grâce à la souplesse de préparation qu'offre la synthèse anionique et de plus ce procédé permet de préparer des réticulats à haute dilution ce qui réduit considérablement l'influence des enchevêtrements .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - P. WEISS , G. HILD , J. HERZ , P. REMPP , Makromol. Chem. , 135 , 249 (1970) .
- 2 - F. RIETSCH , Thèse à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE (1976).
- 3 - R. BOUNDY , R. BOYER , Styrene , its polymers , copolymers and derivatives . Reinhold Publ. Co. (N.Y) (1952) , 16 .
- 4 - T. ALFREY , J.J. BOHRER and H. MARK , Copolymérisation . Intersciences Publishers . NEW YORK (1952) .
- 5 - R.H. WILEY and E.E. SALE , J. Polym. Sci. , 42 , 491 (1960).
- 6 - B.T. STOREY . J. Polym. Sci. A-3 , 265-282 (1965) .
- 7 - G. SCHWAGULA . J. Polym. Sci. , C-53 , 107-112 (1975) .
- 8 - J. MALINSKY , J. KLABAN and K. DUSEK , J. Macromol. Sci. A (6) , 1071-1085 , (1971) .
- 9 - K.L. WUN and W. PRINS , J. Polym. Sci. , A2 (12) , 533-543 , (1974) .
- 10 - K. DUSEK Collect. Czechosl. Chem. comm. , 32 , 1182-1190 , (1967) .
- 11 - K. DUSEK , W. PRINS , Adv. Polym. Sci. , 6 , 1 , (1969) .
- 12 - F.T. WALL , J. Chem. Phys. , 11 , 527 , (1943) .
- 13 - P.J. FLORY , J. Chem. Phys. , 18 , 108 , (1950) .
- 14 - J.J. HERMANS , Trans. Farad. Soc. , 43 , 591 , (1947) .
- 15 - F.T. WALL , P.J. FLORY , J. Chem. Phys. , 19 , 1435 , (1951).
- 16 - J.J. HERMANS , J. Polym. Sci. , 59 , 191 , (1962) .
- 17 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 15 , 669 , (1947) .
- 18 - H.M. JAMES , J. Chem. Phys. , 15 , 651 , (1947) .
- 19 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 21 , 1039 , (1953) .
- 20 - E. GUTH , J. Polym. Sci. , P^tc - 12 , 89 , (1966) .
- 21 - H.M. JAMES , E. GUTH , J. Chem. Phys. , 11 , 455 , (1943) .
- 22 - W. KUHN , G. GRUN , Kolloid. Zeit. , 101 , 248 , (1942) .
- 23 - J.D. FERRY , Viscoelastic Properties of Polymers-Wiley, (1970).
- 24 - M.L. WILLIAMS , R.F. LANDEL , J.D. FERRY , J. Amer. Chem. Soc. , 77 , 3701 , (1955) .
- 25 - K. NINOMIYA , J.D. FERRY , J. Colloid Sci. , 14 , 36 , (1959).
- 26 - F. SCHWARZL , A.J. STAVERMAN , Appl. Sci. Research , A,4 , 127 , (1953) .
- 27 - M.L. WILLIAMS , J.D. FERRY , J. Polym. Sci. , 11 , 169 , (1953) .
- 28 - H. STAUDINGER , W. HEUER and E. HUSEMAN , Trans. Fara. Soc. 32 , 323 , (1936).

- 29 - J. JANACEK and J. HASA Collect. Czechosl. Chem. Comm. 31 , 2186-2201 , (1966) .
- 30 - K. DUSEK , Collect. Czechosl. Chem. Comm. , 32 , 1554-1560, (1967) .
- 31 - M. RUTKOWSKA and A. KWIATKOWSKI , J. Polym. Sci. , C-53 , 141-149 , (1975) .
- 32 - P.J. FLORY , J. Ame. Chem. Soc. , 78 , 5222 , (1956) .
- 33 - A.W. FOGIEL , J. Polym. Sci. , C-53 , 333-345 , (1975) .
- 34 - P. WEISS , Thèse à l'Université de STRASBOURG (1969) .
- 35 - TH.G. SHOLTE , J. Polym. Sci. , A-2,9 , 1553 , (1971) .
- 36 - M.C.A. DONKERSLOOT , J.H. GOUDA , J.J. VAN AARTSEN , W. PRINS , recueil des Travaux Chimiques des PAYS-BAS , 86 , 321 , (1967) .
- 37 - D. DAVELOOSE , Thèse à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE (1975) .
- 38 - D.J. PLAZEK , J. Phys. Chem. , 69 , 3480 , (1965) .
- 39 - J.F. PIERSON , Thèse à l'Université de STRASBOURG , (1968)
- 40 - A. BRAULT , Thèse à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE , (1976) .
- 41 - J. HASA and B.M.E. VAN DER HOFF , J. Polym. Sci. , A-2 (11) 297-311 , (1973) .
- 42 - KOSO KAWATA , J. Polym. Sci. , 19 , 359-364 , (1956) .
- 43 - J. HASA and J. JANACEK , J. Polym. Sci. , C-16 , 317-328 , (1967) .
- 44 - J. JANACEK and J. HASA , Collect. Czechosl. Chem. Comm. 31 , 2186-2201 , (1966) .
- 45 - J. HASA , M. ILAVSKY , J. JANACEK , Collect. Czechosl. Chem. Comm. , 32 , 4156-4160 , (1967) .
- 46 - F. RIETSCH , D. DAVELOOSE and D. FROELICH , Polymer , 17 859-864 , (1976) .
- 47 - T.G. FOX , P.J. FLORY , J. Polym. Sci. , 21 , 581 , (1950)
- 48 - T.G. FOX , S. LOSHAEK , J. Polym. Sci. , 40 , 371 , (1955).
- 49 - K. UEBERREITER and G. KANIG , J. Chem. Phys. , 18 (4) , 399-406 , (1950) .