

Centre de Recherches sur les Macromolécules - C.N.R.S.  
6, rue Boussingault - 67083 Strasbourg Cedex, France

## Formation et propriétés élastiques de réticulats radicalaires préparés à partir d'esters méthacryliques<sup>\*)</sup>

Gérard Hild

(Date de réception: 2. juillet 1975<sup>\*\*</sup>)

### RÉSUMÉ:

La préparation d'esters méthacryliques comme les méthacrylates de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (**1a**), de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4)-4 oxa-3 butyle (**2a**) et de époxy-2,3 propyle (**1b**) a été mise au point. La synthèse des réticulats correspondants s'effectue par copolymérisation radicalaire, en milieu tétrahydrofuranne avec le diméthacrylate d'éthylène (**5**) comme monomère bifonctionnel et en présence de percarbonate de bis(*tert*-butyl-4 cyclohexyle) comme promoteur. L'hydrolyse ménagée acide de la fonction acétal ou époxy conduit à la formation de réticulats possédant un caractère hydrophile marqué. Les réticulats préparés à partir du méthacrylate de **1a** sont caractérisés à la fois par leur taux de gonflement en volume et leur module d'élasticité. Moyennant certaines hypothèses, le couplage de ces deux techniques conduit à la détermination des paramètres moléculaires du système en appliquant la théorie moléculaire de l'élasticité caoutchoutique. Les résultats obtenus sont discutés et permettent de mettre en évidence que le comportement des réticulats est proche de l'idéalité.

### SUMMARY:

The preparations of the following methacrylic esters were investigated: 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl methylmethacrylate (**1a**), 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-3-oxabutyl methacrylate (**2a**), and 2,3-epoxypropyl methacrylate (**1b**). Using radical copolymerization, the corresponding networks were synthesized with ethylene dimethacrylate (**5**) as bifunctional monomer and with bis(4-*tert*-butylcyclohexyl) percarbonate as initiator in tetrahydrofuran. The acidic hydrolysis of the acetal or epoxy ring yields hydrophilic polymer networks. The networks prepared from **1a** are characterized both by the equilibrium

<sup>\*)</sup> La présente publication est dédiée respectueusement en hommage à la mémoire du Prof. *Willem Prins*, Département of Chemistry, Syracuse University, Syracuse (USA).

L'auteur a eu le privilège d'effectuer deux stages dans le laboratoire du Prof. *Prins*.

Le présent travail a débuté à Syracuse et se développe actuellement à Strasbourg.

<sup>\*\*</sup>) Manuscrit remanié du 23. février 1976.

volume swelling degrees and by their elastic moduli. By coupling of the two techniques and with some assumptions, the determination of the molecular parameters of the system was carried out applying the theory of the rubber elasticity. The results obtained are discussed and it is shown that the networks are close to ideality.

### *Introduction*

Depuis plusieurs années, nous avons établi dans notre laboratoire que la copolymérisation séquencée anionique de deux monomères dont l'un est bifonctionnel, conduit à la formation de réticulats-modèle<sup>1,2</sup>.

Les matériaux obtenus par ce procédé possèdent les caractéristiques suivantes:

- 1) Leur structure est relativement bien définie car la densité en segments polymériques est uniforme en tous points du réseau.
- 2) Leur homogénéité est satisfaisante puisqu'ils ne contiennent qu'un minimum de défauts tels que chaînes pendantes, cyclisations internes des chaînes ou «entanglements».
- 3) Tous leurs éléments linéaires sont de longueur pratiquement identique et sont liés par leur extrémités à deux points de ramification différents (noeuds), ce qui confère à ces réticulats un caractère qui les rapprochent de l'idéalité<sup>3</sup>.
- 4) Ils sont de type gaussien car les dimensions de chaque chaîne élémentaire constituant le réseau, satisfont à la statistique de Gauss.

Nous avons décrit les méthodes de synthèse qui permettent d'accéder à de tels réticulats-modèle<sup>1-3</sup>. Ce processus a été initialement appliqué au couple de monomères: styrène-divinylbenzène. Les propriétés physicochimiques des réticulats correspondants ont été étudiés par différentes méthodes: modification chimique<sup>4</sup>, mesure du taux de gonflement à l'équilibre dans un solvant donné<sup>5</sup>, étude de la variation thermique du gonflement<sup>6</sup>, détermination des coefficients de partage statique<sup>7</sup> et dynamique<sup>8</sup>) d'un polymère dans des réticulats de porosités différentes, mesure de la viscoélasticité par diffusion inélastique de la lumière<sup>9</sup>, étude des distances entre noeuds et des rayons de giration des chaînes élémentaires par diffusion cohérente des neutrons<sup>10</sup>.

Nous avons également montré que la copolymérisation séquencée anionique du méthacrylate de méthyle conduit à la formation de réticulats-modèle si le diméthacrylate d'éthylène est le monomère bifonctionnel<sup>11</sup>. Nous avons ensuite étendu le champ d'application de cette méthode à la réticulation anionique du méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (**1a**)<sup>12</sup>.

Dans ces deux derniers cas, bien que ce processus anionique conduise à la formation de gels homogènes, optiquement clairs à l'état gonflé et répondant aux critères cités précédemment, leurs propriétés mécaniques sont cependant très insuffisantes, ce qui rend ces réticulats impropres à toute mesure de leur module d'élasticité par compression ou étirement unidirectionnel.

Dans le présent mémoire, nous décrirons la préparation des esters méthacryliques que nous avons utilisés et les conditions de formation des gels radicalaires

correspondants. Par ailleurs, nous montrerons que la modification chimique de certains de ces matériaux conduit à la formation de réticulats possédant un caractère hydrophile très marqué. Cette propriété est intéressante car elle permet d'envisager des applications d'ordre biomédical<sup>13)</sup> comme il a déjà été montré pour les gels de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle<sup>14)</sup>.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous étudierons les propriétés élastiques des réticulats correspondants en couplant des mesures de taux de gonflement et de compression unidirectionnelle à l'équilibre. Nous confronterons nos résultats aux théories thermodynamiques existantes et cette discussion nous permettra d'accéder aux principaux paramètres moléculaires des systèmes étudiés.

Nous avons concentré nos efforts sur les esters méthacryliques suivants: le méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (**1a**), monomère que nous avons également utilisé dans le processus anionique<sup>12)</sup>, le méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4)-4 oxa-3 butyle (**2a**) et le méthacrylate d'époxy-2,3 propyle (**1b**).

Ces monomères sont intéressants à plusieurs titres:

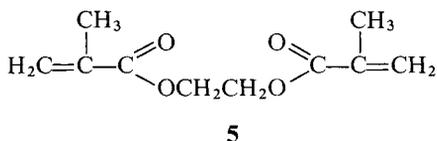
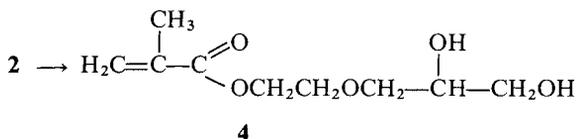
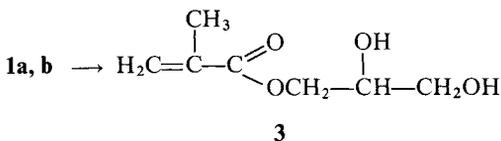
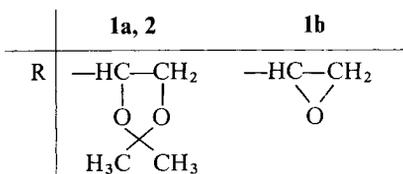
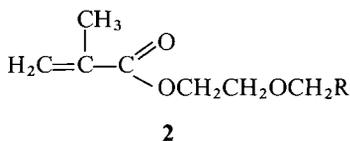
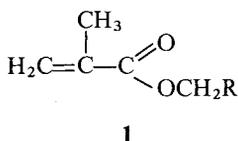
1) En présence de faibles quantités de diméthacrylate d'éthylène (**5**) ils conduisent, en milieu tétrahydrofuranne (THF), à la formation de réticulats radicalaires homogènes, visuellement parfaitement clairs et possédant des propriétés mécaniques bien supérieures à celles de leurs homologues préparés par voie anionique.

2) L'hydrolyse acide ménagée de ces trois monomères conduit en principe, par ouverture des cycles acétal ou époxy à la formation des dialcools correspondants. À partir de **1a** et de **1b**, on obtient le méthacrylate de dihydroxy-2,3 propyle (**3**).

*Nierzwicki* et *Prins*<sup>15)</sup> ont également préparé ce monomère et ont mis en oeuvre sa réticulation par un processus radicalaire. À partir du monomère **2a**, on obtient le méthacrylate de dihydroxy-5,6 oxa-3 hexyle (**4**).

Nous avons préparé des réticulats à partir des monomères **1a**, **2a**, **1b**, **3** et **4** par copolymérisation radicalaire avec le diméthacrylate d'éthylène (**5**) comme agent de réticulation.

La réticulation par voie radicalaire des monomères **3** et **4** conduit en milieu aqueux à la formation de réticulats hydrophiles différents de ceux préparés à partir du méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle<sup>16)</sup> (gels de type Hydron). Les matériaux obtenus possèdent une compatibilité avec l'eau supérieure à celle décrite pour les gels Hydron. Ce point est important car il permet d'envisager des applications biomédicales intéressantes, notamment en chirurgie.



gie orthopédique<sup>17)</sup>. Le procédé d'implantation connu sous le nom de «self locking implant» et décrit par *Murray* et *Prins*<sup>18)</sup> a été mis en oeuvre à l'aide de gels de poly(méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle). Il semble que l'utilisation des réticulats préparés à partir des monomères **3** et **4** doit conduire à des résultats encore plus satisfaisants. Le caractère hydrophile plus marqué de ces matériaux devrait en effet permettre un remplissage plus régulier des cavités osseuses après l'implantation du gel à l'état sec. De plus, ils devraient permettre un transport plus aisé du liquide physiologique à travers les implants.

3) Afin d'obtenir des réticulats hydrophiles, une autre méthode peut être envisagée. Elle consiste à effectuer une hydrolyse acide ménagée, non plus sur les monomères, mais directement sur les réticulats radicalaires obtenus

à partir des monomères **1a**, **2a** et **1b**. Dans ce cas, la réaction a lieu en phase hétérogène. Comme nous l'avons récemment signalé<sup>4)</sup> à propos de la sulfonation de réticulats-modèle de polystyrène, une telle réaction est lente et ne conduit qu'à une hydrolyse partielle des réticulats. Néanmoins on obtient des réticulats possédant un caractère hydrophile assez marqué.

### *Synthèse, modification chimique et réticulation des esters méthacryliques*

Si le monomère **1b** est un produit commercial, il n'en est pas de même pour les deux esters méthacryliques **1a** et **2a**, ni pour les dialcools correspondants **3** et **4**.

Nous avons mis au point une méthode originale<sup>1,2)</sup> de préparation de **1a** qui conduit à un produit de grande pureté de l'ordre de 90% par rapport au produit brut de la réaction. La réaction est pratiquement quantitative si les produits secondaires sont scrupuleusement éliminés au cours de la purification.

Afin de séparer davantage la fonction acétal de la double liaison acrylique, nous avons relié la fonction méthacrylate au groupe acétal par un groupe  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O}$ . La synthèse de ce monomère nouveau **2a** a été effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons mis en oeuvre une synthèse de Williamson. Nous avons préparé l'alcoolate de sodium de l'*O,O'*-isopropylidène-1,2 glycérol et fait réagir ce dernier avec le chloro-2 éthanol pour obtenir le (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) oxa-3 butanol. Comme dans la synthèse de **1a**, ce dernier monomère est traité par le chlorure de méthacryloyle en milieu éther-HMPT. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 60%. La formation du produit attendu est confirmé par analyse élémentaire, IR et NMR.

Il est bien connu que la fonction époxy et surtout la fonction acétal sont peu stables en milieu acide. L'hydrolyse ménagée des monomères **1a** et **2a** conduit, par ouverture des cycles à la formation d'esters méthacryliques possédant deux fonctions alcool. *Refojo*<sup>19)</sup> a montré que l'hydrolyse acide du monomère **1b** conduit à la formation du monomère **3**. Néanmoins, nous n'avons pas retenu cette méthode de synthèse car le produit final peut contenir des groupes résiduels époxy, ce qui constitue une contre-indication médicale importante si on désire utiliser le monomère **3** à des fins biomédicales. Par contre, nous avons mis au point l'hydrolyse acide des esters **1a** et **2a** pour la préparation des esters **3** et **4**. Les monomères **1a** et **2a**, insolubles dans l'eau, sont hydrolysés

dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les analyses IR des produits obtenus confirment la disparition des cycles acétal et la formation des groupements OH.

En fonction des études physicochimiques envisagées, nous avons effectué la synthèse des réticulats correspondants comme il est décrit dans la partie expérimentale.

### Partie expérimentale

#### Synthèses des monomères

*Méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (1a)*: La synthèse et les caractéristiques de ce monomère sont décrites dans une récente publication<sup>12)</sup>.

*Méthacrylate d'époxy-2,3 propyle (1b)*: Produit commercial de la firme Aldrich utilisé sans purification préalable.

*Méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4)-4 oxa-3 butyle (2a)*: La synthèse s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, on agite l'*O,O'*-isopropylidène-1,2 glycérol (1,5 mol) avec du sodium métallique (1,0 mol) finement divisé, la température est maintenue au-dessus de 100°C afin d'éviter la prise en masse du milieu réactionnel. Au produit de la réaction est ajouté goutte à goutte le chloro-2 éthanol (1,5 mol). La durée de la réaction est de l'ordre de 3 h. Après élimination du chlorure de sodium et distillation de l'excès de réactifs, on obtient un liquide (pe = 124°C) correspondant à un rendement voisin de 50%. C'est le (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4)-4 oxa-3 butanol<sup>1)</sup>.

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	(176,2)	calc.	C 54,54	H 9,09	O 36,36
		tr.	C 54,59	H 9,17	O 36,26

Dans une seconde étape, ce produit est traité comme pour la synthèse de **1a** par le chlorure de méthacryloyle en milieu éther-HMPT, avec un rendement en **2a** de l'ordre de 60%. La formation du produit attendu est mise en évidence par IR et NMR.

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	(244,3)	calc.	C 59,02	H 8,20	O 32,79
		tr.	C 59,20	H 8,17	O 32,61

*Méthacrylate de dihydroxy-2,3 propyle (3) et méthacrylate de dihydroxy-5,6 oxa-3 hexyle (4)*: La réaction s'effectue de la même manière dans les deux cas. On prépare une solution d'acide sulfurique (1 ml) dans l'eau (100 ml). Les monomères **1a** et **2a**, insolubles dans l'eau, sont aisément hydrolysés à température ordinaire. Après 3 h environ, le milieu devient parfaitement homogène ce qui montre la formation des dialcools

<sup>1)</sup> On pourrait s'attendre au cours de la synthèse à des réactions de transfert et à la formation de produits secondaires tel: Cl—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OH. En fait, il n'en est pas ainsi car IR et NMR montrent que le produit de la réaction est bien le produit attendu. L'analyse élémentaire confirme ces conclusions.

solubles correspondants. Les analyses IR des produits confirment la disparition des cycles acétal et la formation des groupements —OH.

<b>3:</b> C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (160,2)	calc.	C 52,50	H 7,50	O 40,00
		tr. C 52,31	H 7,53	O 40,16
<b>4:</b> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (204,2)	calc.	C 52,94	H 7,84	O 39,22
		tr. C 52,80	H 7,81	O 39,39

*Diméthacrylate d'éthylène (5)*: Un produit de Borden Chemical est distillé sous vide sur le hydrure de calcium.

#### *Réticulation par voie radicalaire des esters méthacryliques*

Les monomères précédents ont été réticulé par le diméthacrylate d'éthylène (**5**). Dans chaque cas, le mélange réactionnel (monomères, solvant et promoteur) a été préalablement dégazé, puis maintenu sous vide pendant toute la durée de la réaction. Il faut distinguer ici les réticulations mises en oeuvre en milieu THF avec les monomères **1a**, **2a** et **1b** et celles effectuées en milieu aqueux à partir des monomères **3** et **4**.

*Formation de réticulats à partir des monomères 1a, 2a et 1b*: La copolymérisation radicalaire de deux monomères s'effectue en solution en présence de promoteurs tels le peroxyde de benzoyle ou l'azoisobutyronitrile (AIBN)<sup>20)</sup>, ce qui nécessite des températures de l'ordre de 55 à 80°C. Dans le cas des esters méthacryliques considérés, une température trop élevée est néfaste car il est nécessaire de choisir des conditions telles que la probabilité d'ouverture des cycles acétal ou époxy demeure très faible et que les réactions de type «popcorn» ne puissent se produire. Nous avons préféré utiliser un nouveau promoteur de polymérisation dont la vitesse de décomposition est appréciable dès 40°C: le percarbonate de bis(*tert*-butyl-4 cyclohexyle), connu dans le commerce sous le nom de «Percadox».

Nous avons ainsi pu réaliser dans des conditions satisfaisantes la copolymérisation des monomères **1a**, **2a** et **1b** avec **5**.

Il est parfois arrivé que les gels obtenus soient turbides à l'oeil en particulier quand ils sont préparés dans un excès de solvant. Cette turbidité est due à un effet de synérèse: l'expulsion de solvant conduit à une séparation en microphase au fur et à mesure de la formation du réticulat. On sait<sup>20)</sup> que le «point de gel» est atteint à un stade précoce de la réaction et que au fur et à mesure que celle-ci progresse le réseau devient de plus en plus dense et par conséquent son taux de gonflement diminue. C'est ainsi que s'explique l'expulsion du solvant.

Cependant, nous avons pu préparer des réticulats homogènes dans des conditions expérimentales choisies à dessein à partir des monomères **1a**, **2a** et **1b** en milieu THF avec des proportions de **5** allant de 0,5 à 6% environ et en présence de «Percadox» comme promoteur. Des séries homologues de réticulats de ces trois monomères ont été préparés en faisant varier de façon systématique l'un ou l'autre des paramètres suivants: concentration en monomère, proportion d'agent de réticulation et quantité de promoteur. Ces résultats sont rassemblés sur les Tab. 1 et 2 et seront discutés plus loin.

*Formation de réticulats hydrophiles à partir des monomères 3 et 4:* Des essais de copolymérisation radicalaire des méthacrylates de dihydroxy-2,3 propyle (3) et de dihydroxy-5,6 oxa-3 hexyle (4) avec le diméthacrylate d'éthylène (5) ont été effectués en milieu aqueux et en présence de persulfate d'ammonium comme promoteur.

Parallèlement, des essais d'hydrolyse directe des réticulats préparés à partir des monomères 1a, 2a et 1b ont été entrepris. Cette réaction a lieu en phase hétérogène à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique; elle conduit après un temps assez long à une hydrolyse incomplète du réticulat initial.

Néanmoins les gels obtenus gonflent dans l'eau et les taux de gonflement sont plus élevés que prévu. Il semble donc que la réaction d'hydrolyse affecte également une certaine proportion des fonctions ester en particulier dans les points de ramification ce qui contribue à diminuer le nombre de chaînes élastiques effectives du réseau, ce qui explique les valeurs trop élevées du taux de gonflement.

L'étude de l'ensemble de ces réticulats hydrophiles fera l'objet d'un prochain travail.

### *Appareillage*

*Synthèse des réticulats:* La synthèse des réticulats a été effectuée soit dans un appareil de polymérisation sous vide – construit dans notre laboratoire\*) – qui permet d'obtenir des gels sous forme de plaques d'épaisseur rigoureusement constante au moment de la réticulation, soit dans des tubes de verre scellés sous vide. Dans ce cas, les gels sont obtenus sous forme de cylindres de diamètre constant, en vue de mesures de compression unidirectionnelle.

*Appareil de compression unidirectionnelle:* Toutes les mesures sont effectuées à la température de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  dans une enceinte thermostatée. La force unidirectionnelle  $F$  est mesurée à l'aide d'un capteur de force mû par un moteur relié à un micromètre calibré à 0,1 mm par tour. Le signal est amplifié à l'aide d'un appareil de type Hottinger. Cet appareil est relié à un enregistreur de force à va-et-vient afin de déterminer le moment où l'état d'équilibre est atteint. On étalonne préalablement l'appareil en plaçant des poids connus sur le plateau du compresseur et on observe les déviations correspondantes de l'enregistreur.

### *Propriétés élastiques et mécaniques des réticulats radicalaires. Considérations théoriques*

L'ensemble des réticulats préparés dans notre laboratoire au cours de ces dernières années – notamment, les réticulats-modèle de polystyrène<sup>1,2)</sup> – ont été caractérisés par leur taux de gonflement<sup>5)</sup>, à l'équilibre, dans un solvant

\*) Je tiens à remercier ici Monsieur Gilbert Eichler et Monsieur René Rey pour leur collaboration technique.

judicieusement choisi. Nous avons établi que la variation du taux de gonflement en volume,  $Q_3$ , dépend des paramètres structuraux liés aux conditions de préparation des réticulats. Dans certains cas, ces expériences nous ont conduit, de plus, à proposer un modèle structural cohérent dont les théories thermodynamiques existantes peuvent rendre compte<sup>5)</sup>.

Sur les bases des théories établies par *Flory*<sup>21)</sup>, *Huggins*<sup>22)</sup>, et *Hermans*<sup>23)</sup> relatives aux solutions de polymère linéaire, *Dusek* et *Prins*<sup>24)</sup> ont calculé la variation d'énergie libre du système constitué par un réticulat gonflé dans un solvant donné. Si l'équilibre thermodynamique est réalisé, les potentiels chimiques du solvant dans la phase gel et à l'extérieur de cette phase sont égaux. Le calcul conduit à l'Eq. (1) que nous avons écrite sous la forme pratique suivante<sup>\*)</sup>:

$$\ln(1 - Q_3^{-1}) + Q_3^{-1} + \chi_{13} Q_3^{-2} + A \bar{V}_1 (v_e h_3^{2/3}) Q_3^{-1/3} - \frac{2v_e}{f} \bar{V}_1 Q_3^{-1} = 0 \quad (1)$$

Cette formule contient deux termes: l'un est relatif à l'énergie libre de mélange entre le réticulat et le solvant, le second terme tient compte de la déformation élastique du gel.

Dans cette relation,  $Q_3$  représente le taux de gonflement en volume du réticulat dans le solvant gonflé,  $\chi_{13}$  est le coefficient d'interaction entre le réticulat et le solvant,  $f$  est la fonctionnalité moyenne des noeuds et  $\bar{V}_1$ , le volume molaire du solvant.  $A$  est une constante que nous admettrons égale à 1/2 bien que certains auteurs<sup>25,26)</sup> postulent que la valeur de cette constante serait 1/2. Le paramètre  $h_3$ , souvent appelé «memory-term» a été introduit par *Dusek* et *Prins*<sup>24)</sup>; il caractérise l'état de relaxation des chaînes de polymère au point de gel et il est défini par la relation:

$$h_3^{2/3} = X v_3^{e_{213}} \quad (2)$$

$v_3$  est la concentration globale en polymère. Le facteur  $X$  est tel que:

$$X = \frac{\langle \Gamma^2 \rangle_c}{\langle \Gamma^2 \rangle_{os}} \quad (3)$$

$\langle \Gamma^2 \rangle_c$  et  $\langle \Gamma^2 \rangle_{os}$  sont les écarts quadratiques moyens des chaînes après réticulation et dans l'état de relaxation, respectivement.

Pour un réseau idéal, le nombre de chaînes élastiques,  $v_e$ , par unité de volume de gel sec est relié à la masse moléculaire moyenne,  $\bar{M}$ , des éléments linéaires compris entre deux points de ramification successifs par la relation:

<sup>\*)</sup> Comme dans des études antérieures<sup>5,7)</sup> les indices 1 et 3 se rapportent respectivement au solvant et au gel. Les indices supérieurs:  ${}_o$ ,  $'$  et  $''$  sont relatifs aux états sec, dissous et gonflé, respectivement.

$$v_e = \frac{1}{\bar{M} \bar{v}_3^0} \quad (4)$$

$\bar{v}_3^0$  est le volume spécifique du réticulat sec.

Au cours d'études antérieures<sup>3-5)</sup> nous avons utilisé le système constitué par les équations précédentes pour rendre compte des résultats de gonflement obtenus à partir des réticulats étudiés. Néanmoins, nous avons toujours précisé que l'interprétation du comportement des gels dépend de la validité de plusieurs hypothèses qui concernent les paramètres ( $h_3, f, \chi_{13}, v_e$ ) des équations précédentes.

Dans le présent travail, nous avons couplé les mesures de gonflement avec des expériences de compression unidirectionnelle, à l'équilibre. Nous allons voir que la combinaison de ces deux techniques permet d'atteindre plus aisément certains paramètres du système, en particulier le produit ( $v_e \cdot h_3^{2/3}$ ) de l'Eq. (1) et le nombre de chaînes élastiques  $v_e$ .

Si un gel gonflé à l'équilibre est soumis à une force unidirectionnelle, son taux de gonflement,  $Q_3$ , peut varier lorsque la contrainte est appliquée. Pour des réticulats de type gaussien, il a été montré<sup>24)</sup> que la force correspondante,  $F$ , est donnée par l'Eq. (5):

$$F = A \frac{vRT}{L_3} Q_3^{2/3} h_3^{2/3} \left( \lambda - \frac{Q_f}{Q_3} \lambda^{-2} \right) \quad (5)$$

Dans cette expression,  $Q_f$  représente le gonflement final après la compression,  $v$  est le nombre total de chaînes élastiques. Le rapport  $\lambda = L_f/L_3$  est le rapport de compression suivant une direction donnée,  $L_3$  et  $L_f$  étant les longueurs respectives de l'échantillon avant et après que la contrainte ait été appliquée.

De manière pratique, les mesures de compression unidirectionnelle que nous avons effectuées, l'ont été sur des cylindres homogènes de gel de diamètre constant, de hauteur  $L_3$  et de surface de base  $A_3$ .

Plusieurs cas peuvent être envisagés:

*1er. cas:* Le plus souvent on mesure la force et la déformation après un temps court, mais constant. Dans ces conditions, on admet qu'il n'y a pas de variation de volume (donc que  $Q = Q_3$ ).

La valeur de la force  $\sigma'$  par unité de surface peut être calculée de manière suivante:

$$\sigma' = \frac{F}{A_3} = \frac{vRT}{A_3 L_3} Q_3^{2/3} h_3^{2/3} (\lambda - \lambda^{-2})$$

Si on introduit dans cette équation le volume du cylindre à l'état sec soit:  $V_S = A_S L_S$ ,  $A_S$  et  $L_S$  étant les dimensions de l'échantillon à l'état sec, on a :

$$\sigma' = \frac{v}{A_S L_S} RT \frac{A_S L_S}{A_3 L_3} Q_3^{2/3} h_3^{2/3} (\lambda - \lambda^{-2})$$

Dans cette dernière expression  $\frac{A_S L_S}{A_3 L_3} = Q_3^{-1}$  et  $v_e = \frac{v}{L_S A_S}$  représente le nombre de chaînes élastiques par unité de volume de gel sec.

Finalement l'expression de  $\sigma'$  s'écrit :

$$\sigma' = RT Q_3^{-1/3} v_e h_3^{2/3} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (6)$$

Si on porte la variation de  $\sigma'$  en fonction de  $(\lambda - \lambda^{-2})$ , la pente de la droite passant par l'origine donne la valeur du module,  $G^*$ , défini ainsi :

$$G^* = RT Q_3^{-1/3} (v_e h_3^{2/3}) \quad (7)$$

La détermination de  $G^*$  et de  $Q_3$  permet donc d'accéder au produit  $(v_e h_3^{2/3})$ . Si  $h_3$  peut être connu avec suffisamment de précision, on peut en déduire la valeur de  $v_e$ .

*2e. cas:* Pour les réticulats dont il est question dans le présent mémoire, nous nous sommes heurtés à une difficulté supplémentaire. Si le cylindre de gel gonflé à l'équilibre dans le THF est soumis à une force unidirectionnelle on observe dès les premières secondes de la compression, à la fois un changement de volume du cylindre et une modification de sa surface de base. Dans ces conditions, l'utilisation des formules précédentes est caduque. Afin de contourner cette difficulté, nous avons maintenu la contrainte pendant 24h au moins afin d'atteindre un équilibre de compression. Après ce temps, les caractéristiques du cylindre sont différentes mais à nouveau constantes.

Pour des réticulats de type gaussien il a été montré<sup>(23)</sup> qu'en première approximation, les nouvelles dimensions sont données par :

$$V_f = V_3 \lambda^{1/2} \quad \text{ou} \quad Q_f = Q_3 \lambda^{1/2}$$

Un calcul simple montre que la nouvelle surface de base  $A_f$  est donnée par la relation :

$$A_f = A_3 \lambda^{-1/2}$$

Si on introduit ces valeurs dans l'Eq. (5) et si on introduit à nouveau le volume  $V_3^0$  du gel à l'état sec, la force  $\sigma$  par unité de surface s'écrit:

$$\sigma = RTQ_3^{-1/2} v_e h_3^{2/3} (A^{3/2} - A^{-1}) \quad (8)$$

relation dans laquelle  $G^* = RTQ_3^{-1/3} v_e h_3^{2/3}$  est la pente de la droite exprimant la variation de  $\sigma$  en fonction de  $(A^{3/2} - A^{-1})$ . Comme dans le premier cas, la méthode proposée permet de déterminer le produit  $(v_e \cdot h_3^{2/3})$  et éventuellement de calculer la valeur de  $v_e$ .

### *Détermination du taux de gonflement en volume des réticulats radicalaires*

#### Principe des mesures

Les mesures ont été mises en oeuvre essentiellement sur les réticulats préparés à partir du monomère **1a** et du monomère **1b**.

Au cours de travaux antérieurs relatifs aux réticulats-modèle de polystyrène<sup>5,7)</sup>, nous avons déterminé le taux de gonflement en volume,  $Q_3$ , des réticulats à partir de la mesure de leur taux de gonflement en poids,  $G_3$ , à l'aide de la formule:

$$Q_3 = 1 + (G_3 - 1) \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_3^0}$$

$\bar{v}_1$  et  $\bar{v}_3^0$  sont les volumes spécifiques du solvant et du réticulat à l'état sec, respectivement.

Dans le présent travail, cette méthode n'a pu être appliquée directement car le volume spécifique,  $\bar{v}_3^0$ , du gel sec n'est pas connu pour les deux types de réticulats étudiés, alors qu'il l'était pour les réticulats-modèle de polystyrène ( $\bar{v}_3^0 = 0,95$  ml/g). Nous avons donc modifié les méthodes classiques de mesure du taux de gonflement en déterminant conjointement le volume spécifique,  $\bar{v}_3^0$ . Pour cela, nous avons écrit le taux de gonflement en volume sous la forme suivante:

$$Q_3 = \frac{V_3''}{V_3^0} = \frac{V_3''}{P_3^0 \bar{v}_3^0}$$

$V_3''$  est le volume du réticulat à l'état gonflé,  $V_3^0$  et  $P_3^0$  sont le volume et le poids du gel sec, respectivement.

La connaissance de  $Q_3$  implique la détermination de  $V_3''$ ,  $P_3^0$  et de  $\bar{v}_3^0$ . Afin de déterminer ces trois inconnues, nous avons effectué trois pesées successives sur un échantillon donné de réticulat :

- a) Dans une première mesure, le réticulat gonflé à l'équilibre est suspendu dans un récipient contenant le solvant de gonflement. On détermine ainsi son poids apparent,  $P_3^*$ , tel que :

$$V_3'' = (P_3'' - P_3^*) \bar{v}_1$$

$P_3''$  est le poids réel du gel à l'état gonflé.

- b) Dans une seconde pesée, on détermine le poids  $P_3''$  de l'échantillon en effectuant la mesure dans l'air, suivant une technique que nous avons décrite par ailleurs<sup>1</sup>).  
 c) Le réticulat est séché sous vide jusqu'à poids constant ce qui permet de déterminer son poids  $P_3^0$  à l'état sec.

La combinaison des deux premières mesures conduit, pour un échantillon donné, à la fois au volume  $V_3''$  du gel à l'état gonflé et au volume spécifique partiel :

$$\bar{v}_3'' = \frac{V_3''}{P_3''}$$

du réticulat à l'état gonflé.

Quant aux deux dernières pesées, elles permettent d'atteindre directement le taux de gonflement en poids :

$$G_3 = \frac{P_3''}{P_3^0}$$

Soient  $g_1$  et  $g_3$  les fractions respectives en poids de solvant et de gel dans le réticulat gonflé. Ces paramètres sont liés entre eux par les relations :

$$g_1 = 1 - \frac{1}{G_3} \quad g_3 = \frac{1}{G_3}$$

Pour déterminer le volume spécifique partiel,  $\bar{v}_3^0$ , du réticulat sec, on porte le volume spécifique,  $\bar{v}_3''$ , des gels à l'état gonflé en fonction de la fraction en poids,  $g_1$ , de solvant dans les gels :

$$\bar{v}_3^0 = \bar{v}_3'' - g_1 \frac{\delta \bar{v}_3''}{\delta g_1}$$

Pour obtenir  $\bar{v}_3^0$ , on extrapole la droite – si c'est une droite – à  $g_1 = 0$  valeur pour laquelle  $G_3 = 1$  ce qui correspond à l'état sec.

## Résultats

Les résultats essentiels des mesures de gonflement sont rassemblés sur les Tab. 1 et 2. Nous avons porté sur ces tableaux les paramètres caractéristiques de préparation des réticulats à savoir  $C_M$ ,  $C_{DME}$  et  $C_I$  qui sont les concentrations respectives en monomère, en diméthacrylate d'éthylène et en promoteur, au moment de la réticulation, les taux de conversion étant toujours supposés quantitatifs. Sur ces tableaux apparaissent également les valeurs observées pour  $G_3$ ,  $g_1$  et  $\bar{v}_3''$  et enfin celles du taux de gonflement en volume  $Q_3$  qui en résultent.

Tab. 1. Caractéristiques des gels radicalaires de poly(méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (1a)

N° Gel	Synthèse			Gonflement/THF <sup>a)</sup>			
	$C_M^{b)}$	$C_{DME}^{b)}$	$C_I^{b)}$	$G_3^{c)}$	$g_1^{d)}$	$\frac{\bar{v}_3''^{e)}$ ml g <sup>-1</sup>	$Q_3^{f)}$
GH 41	51,7	0,46	0,10	16,51	0,950	1,120	21,01
GH 40	51,6	0,56	0,10	11,91	0,916	1,116	15,10
GH 42	47,4	0,96	0,10	5,40	0,815	1,083	6,65
GH 16	97,8	1,99	0,20	3,91	0,744	1,076	4,78

<sup>a)</sup> Les indices 1 et 3 se rapportent respectivement au solvant et au gel. L'indice supérieur " est relatif à l'état gonflé. Pour THF pur  $g_1 = 1$  et  $\bar{v}_1 = 1,136$  pour le gel sec  $G_3 = 1$ ,  $g_1 = 0$ ,  $\bar{v}_3^0 = 0,880$  et  $Q_3 = 1$ .

<sup>b)</sup>  $C_M$  = conc. en monomères en %,  $C_{DME}$  = conc. en **5** en %,  $C_I$  = conc. en promoteur en %.

<sup>c)</sup>  $G_3$  = gonflement en poids.

<sup>d)</sup>  $g_1$  = fractions en poids de solvant dans le réticulat gonflé.

<sup>e)</sup>  $\bar{v}_3''$  = volume spécifique de gels à l'état gonflé.

<sup>f)</sup>  $Q_3$  = taux de gonflement en volume à l'équilibre.

Sur les Figs. 1 et 2 nous avons porté la variation du volume spécifique,  $\bar{v}_3''$ , des gels à l'état gonflé en fonction de la fraction pondérale,  $g_1$ , du solvant dans les réticulats pour les deux classes de gels étudiés.

On trouve pour les volumes spécifiques,  $\bar{v}_3^0$ , à l'état sec les valeurs suivantes:  $\bar{v}_3^0 = 0,880$  ml/g pour les réticulats préparés à partir de **1a** et  $\bar{v}_3^0 = 0,852$  ml/g pour les gels préparés à partir de **1b**.

Les résultats obtenus appellent les commentaires suivants:

Tab. 2. Caractéristiques des gels radicalaires de poly(méthacrylate de dihydroxy-2,3 propyle) (3)

N° Gel	Synthèse			Gonflement/THF <sup>a)</sup>			
	$C_M$ <sup>b)</sup>	$C_{DME}$ <sup>b)</sup>	$C_I$ <sup>b)</sup>	$G_3$ <sup>c)</sup>	$g_1$ <sup>d)</sup>	$\bar{v}_3''$ <sup>e)</sup> ml g <sup>-1</sup>	$Q_3$ <sup>f)</sup>
GH 31	39,4	1,93	0,10	4,89	0,795	1,079	6,18
GH 30	50,5	2,08	0,10	3,96	0,742	1,064	4,94
GH 13	67,9	2,00	0,11	2,24	0,553	1,013	2,65
GH 12	97,9	1,93	0,11	1,47	0,320	0,940	1,62
GH 34	67,2	1,40	0,12	2,76	0,637	1,025	3,34
GH 13	67,9	2,00	0,12	2,24	0,553	1,013	2,65
GH 28	61,8	3,27	0,13	1,85	0,459	0,984	2,13
GH 29	63,5	6,20	0,12	1,74	0,425	0,962	1,98

a) Les indices 1 et 3 se rapportent respectivement au solvant et au gel. L'indice supérieur " est relatif à l'état gonflé. Pour THF pur  $g_1=1$  et  $\bar{v}_1=1,136$ , pour le gel sec  $G_3=1$ ,  $g_1=0$ ,  $\bar{v}_3^0=0,852$  et  $Q_3=1$ .

b)  $C_M$ =conc. en monomère en %;  $C_{DME}$ =conc. en **5** en %;  $C_I$ =conc. en promoteur en %.

c)  $G_3$ =taux de gonflement en poids.

d)  $g_1$ =fractions en poids de solvant dans le réticulat gonflé.

e)  $\bar{v}_3''$ =volume spécifique des gels à l'état gonflé.

f)  $Q_3$ =taux de gonflement en volume à l'équilibre.

On constate que le taux de gonflement,  $Q_3$ , à l'équilibre est d'autant plus faible que la concentration  $C_M$  en monomère lors de sa préparation était plus élevée, les concentrations des autres constituants étant maintenues constantes.

D'autre part le taux de gonflement des gels est d'autant plus faible que leur teneur en **5** est plus élevée, les conditions de préparation étant par ailleurs identiques.

Il convient de remarquer que les gels obtenus à partir des monomères **1a** et **1b** se différencient nettement. A teneur égale en **5** et préparés dans des conditions identiques les gels de **1a** gonflent bien plus que ceux de **1b**, ce que traduit sans doute une différence dans la structure des gels. Celle-ci est difficile à cerner, car la copolymérisation radicalaire de deux monomères est régie par des facteurs statistiques dont le résultat global est le réticulat. On peut cependant penser que les rapports de réactivité radicalaire sont différents, en conséquence de quoi la distribution des points de ramification n'est

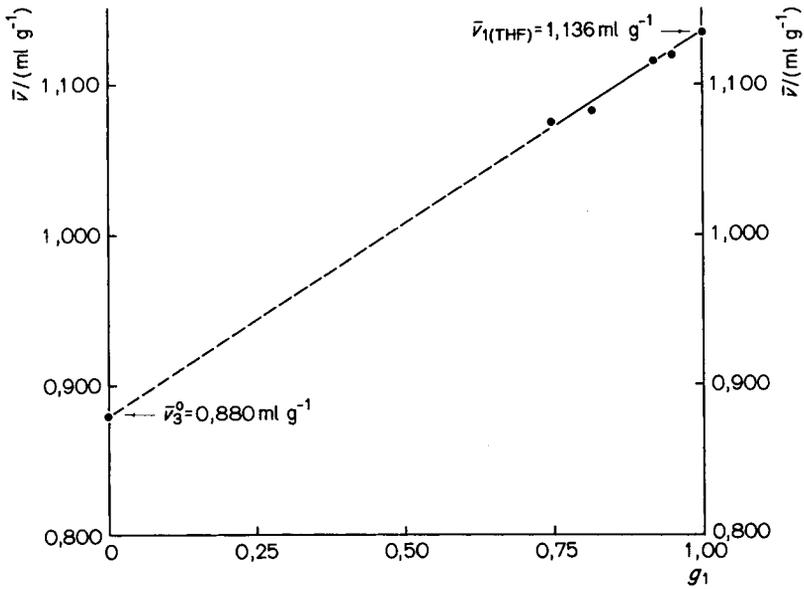


Fig. 1. Détermination du volume spécifique,  $\bar{v}$ , du gel sec pour des réticulats préparés à partir du méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (1a). Les indices 1 et 3 se rapportent respectivement au solvant et au gel.  $g_1$  = fractions en poids de solvant dans le réticulat gonflé

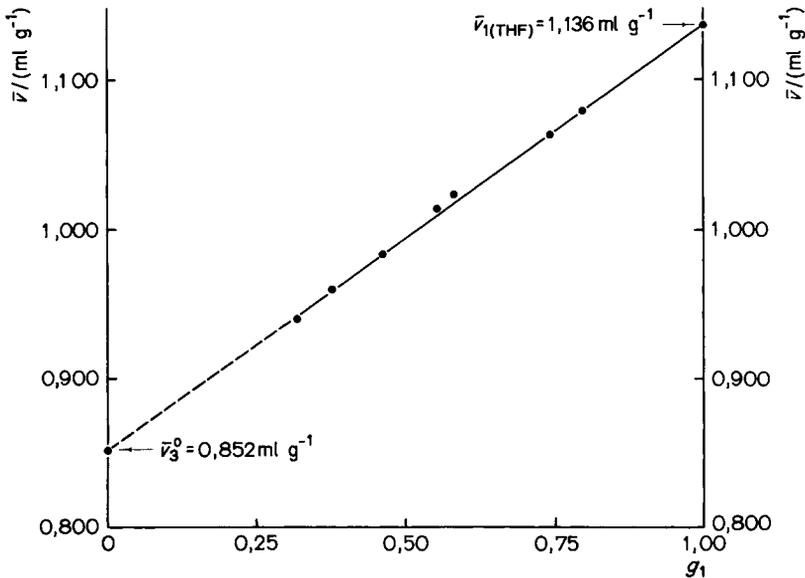


Fig. 2. Détermination du volume spécifique,  $\bar{v}$ , du gel sec pour des réticulats préparés à partir du méthacrylate d'époxy-2,3 propyle (1b). Les indices 1 et 3 se rapportent respectivement au solvant et au gel.  $g_1$  = fractions en poids de solvant dans le réticulat gonflé

pas la même dans les deux types de gels, et la longueur moyenne des chaînes élastiques est plus faible dans les gels de **1b** que dans ceux de **1a**.

Sur les Figs. 1 et 2, on constate que la variation de  $\bar{v}_3''$  en fonction de  $g_1$  est linéaire, ce qui signifie que les volumes spécifiques partiels ne dépendent pas de la concentration en solvant dans les réticulats. Néanmoins, il faut noter sur la Fig. 1 que pour les réticulats préparés à partir du monomère **1a** les valeurs de  $g_1$  restent toujours très élevées, car  $Q_3$  n'est jamais inférieur à 4,5. Il en résulte que la valeur  $\bar{v}_3^0 = 0,880$  ml/g, extrapolée à  $g_1 = 0$ , peut être entachée d'erreur. Néanmoins, on peut considérer que la variation de  $\bar{v}_3''$  avec  $g_1$  est linéaire, car dans le cas des gels de **1b**, il en est bien ainsi jusqu'à une valeur de  $g_1 = 0,32$ , soit un taux de gonflement  $Q_3 = 1,65$ .

### *Détermination du module d'élasticité des réticulats radicalaires par compression unidirectionnelle*

Les mesures de compression unidirectionnelle ont été effectuées sur les réticulats radicalaires préparés à partir du **1a**.

#### Principe des mesures

Les échantillons cylindriques de gel de diamètre constant sont gonflés à l'équilibre dans le THF et sont soumis à une contrainte entre deux plaques de Teflon, l'ensemble étant maintenu dans un excès de solvant (voir Partie expérimentale).

Les hauteurs,  $L_3$  et  $L_f$ , ainsi que le diamètre initial des cylindres sont reportées sur le Tab. 3 et correspondent à la moyenne de 5 mesures effectuées sous des angles différents.

Dans chaque cas, nous avons attendu que l'état d'équilibre de compression soit réalisé, c.-à-d. que la force,  $F$ , soit pratiquement constante. Comme il est dit précédemment, nous avons utilisé l'Eq. (8).

#### Résultats

Sur le Tab. 3, nous avons porté l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement pour trois réticulats du monomère **1a** de taux de gonflement notable-

Tab. 3. Détermination du module d'élasticité  $G^*$  pour les réticulats radicalaires de méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle ( $1a$ )<sup>b)</sup>

N° Gel	$L_3$ /cm	F/g	$L_f$ /cm	$\lambda$	$A_3$ /cm <sup>2</sup>	$A_f$ /cm <sup>2</sup>	$\frac{\sigma'}{g \text{ cm}^{-2}}$	$-(\lambda^{3/2} - \lambda^{-1})$	Résultats <sup>b)</sup>
GH 41 ( $Q_3 = 21,01$ )	1,245	29,5	1,095	0,879	1,118	1,266	23,3	0,312	$G^* = 82.404 \text{ dyn/cm}^2$ ( $v_e \cdot h_3^{2/3}$ ) = 0,917 · 10 <sup>-5</sup>
	1,245	64	0,975	0,783	1,118	1,342	47,7	0,584	
	1,245	65	0,967	0,776	1,118	1,348	48,2	0,602	
	1,245	85	0,895	0,718	1,118	1,400	60,7	0,782	
	1,155	42	1,005	0,870	1,118	1,273	33,0	0,328	
	1,155	63	0,926	0,801	1,118	1,326	47,5	0,530	
	1,155	90	0,855	0,740	1,118	1,380	65,2	0,713	
	1,155	101,5	0,797	0,690	1,118	1,430	70,9	0,876	
	1,713	44	1,563	0,912	1,227	1,284	34,2	0,225	
	1,690	94	1,490	0,881	1,227	1,306	71,9	0,306	
GH 40 ( $Q_3 = 15,10$ )	1,686	118	1,396	0,827	1,227	1,332	88,6	0,453	$G^* = 182.466 \text{ dyn/cm}^2$ ( $v_e \cdot h_3^{2/3}$ ) = 1,818 · 10 <sup>-5</sup>
	1,651	136	1,340	0,811	1,227	1,361	109,0	0,575	
	0,805	48,5	0,755	0,937	0,605	0,624	78,0	0,160	
	0,805	105	0,705	0,875	0,605	0,646	164,0	0,324	
GH 42 ( $Q_3 = 6,65$ )									$G^* = 490.500 \text{ dyn/cm}^2$ ( $v_e \cdot h_3^{2/3}$ ) = 3,719 · 10 <sup>-5</sup>

a) Signification de  $L_3$ ,  $F$ ,  $L_f$ ,  $\lambda$ ,  $A_3$ ,  $A_f$ ,  $\sigma'$ ,  $Q_3$ ,  $G^*$ ,  $h_3$  et  $v_e$  (voir le texte).

b) En unité SI: 1 dyn = 10<sup>-5</sup> N.

ment différents. Les dimensions initiales ( $L_3$  et  $A_3$ ) et finales ( $L_f$  et  $A_f$ ) des cylindres de gels y sont portées, ainsi que la valeur mesurée de la force  $F$  et la valeur de la force  $\sigma$  par unité de surface. La Fig. 3 montre la variation de  $\sigma$  en fonction de l'expression ( $\Lambda^{3/2} - \Lambda^{-1}$ ).

De ces résultats, il ressort:

A) que la variation  $\sigma = f(\Lambda^{3/2} - \Lambda^{-1})$  est linéaire comme le prévoit l'Eq. (8). Ce résultat est important car il montre, comme l'a signalé récemment *J. Mark*<sup>27)</sup> la nécessité d'atteindre l'équilibre de compression. Sur le Tab. 3, les valeurs du module d'élasticité,  $G^*$ , pentes des droites sont données en dyn/cm<sup>2</sup>. Il faut noter que, dans les conditions expérimentales utilisées, ces valeurs sont probablement entachées d'une erreur de l'ordre de 5% ce qui explique la dispersion de certains points de la Fig. 3.

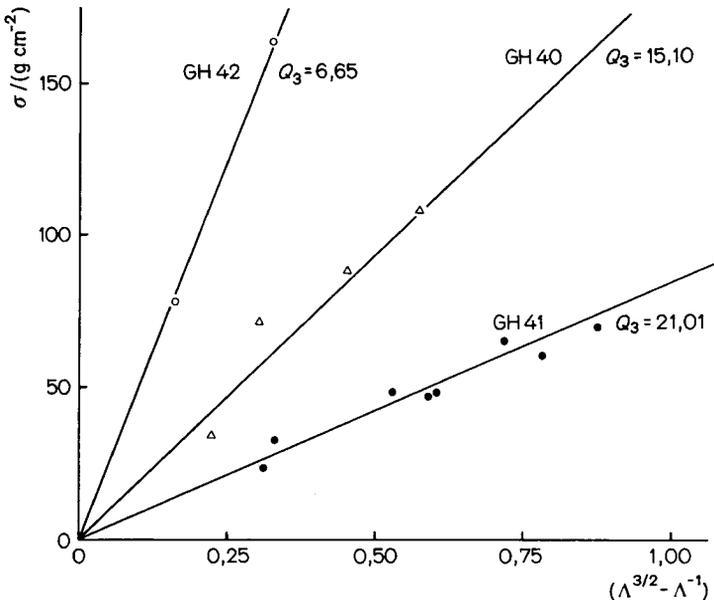


Fig. 3. Variation de la force  $\sigma$  par unité de surface en fonction de ( $\Lambda^{3/2} - \Lambda^{-1}$ ).  $\Lambda = L_f/L_3$ , le rapport de compression suivant une direction donnée,  $L_3$  et  $L_f$  étant les longueurs respectives de l'échantillon avant et après que la contrainte ait été appliquée;  $Q_3$  = taux de gonflement à l'équilibre; GH 40–GH 42 voir Tab. 1

B) que lorsque le module d'élasticité,  $G^*$ , ainsi déterminé croît, le taux de gonflement en volume,  $Q_3$ , du gel diminue.

C) que si  $G^*$  augmente, les valeurs du produit  $(v_e \cdot h_3^{2/3})$  croissent corrélativement comme le prévoit l'Eq. (8).

D) que le nombre de chaînes élastiques,  $v_e$ , est accessible à condition qu'il soit possible de déterminer le «memory-term»,  $h_3$ .

E) que le coefficient  $C_2$  de la formule bien connue de Mooney-Rivlin est nul; si tel n'était pas le cas une courbure se manifesterait dans les diagrammes représentant  $G^*$  en fonction de  $(A^{3/2} - A^{-1})$ .

*Discussion des résultats obtenus. Essais de détermination des paramètres moléculaires à partir des mesures couplées de compression unidirectionnelle et de gonflement à l'équilibre*

### Principe

Nous avons tenté d'interpréter les résultats de nos mesures du module d'élasticité et de gonflement sur les gels radicalaires du monomère **1a**.

Sous réserves d'hypothèses que nous allons préciser, nous avons pu déterminer les paramètres moléculaires du système constitué par ce type de gels, gonflés dans le THF.

Lorsqu'un réticulat est préparé par copolymérisation radicalaire, il est généralement admis<sup>5,15,16,20,24</sup>) que le réseau obtenu est tétrafonctionnel, c.-à-d. que la fonctionnalité moyenne,  $f$ , des points de ramification est très voisine de 4. Bien qu'aucune preuve formelle réelle n'a été apportée à ce jour cette hypothèse est justifiée dans la mesure où le nombre de défauts (chaînes pendantes, boucles, etc. ...) est faible. Plusieurs travaux<sup>21,24</sup>) ont permis de confirmer que le réseau tétrafonctionnel permet de rendre compte des théories thermodynamiques existantes. Nous admettrons donc qu'il en est ainsi. Dans ce cas, la formule Eq. (1) généralement admise comme base de la théorie moléculaire de l'élasticité s'écrit:

$$\ln(1 - Q_3^{-1}) + Q_3^{-1} + \chi_{13} Q_3^{-2} + A \bar{V}_1 (v_e \cdot h_3^{2/3}) Q_3^{-1/3} - \frac{v_e}{2} \bar{V}_1 Q_3^{-1} = 0 \quad (9)$$

Dans cette relation,  $Q_3$  s'obtient expérimentalement et le produit  $(v_e \cdot h_3^{2/3})$  peut être calculé à partir de la détermination du module d'élasticité:  $G^* = RTQ_3^{-1/3} (v_e \cdot h_3^{2/3})$ ,  $\bar{V}_1 = 78,82$  étant le volume molaire du THF. Le coefficient d'interaction  $\chi_{13}$  peut être directement calculé à partir de l'Eq. (9), à condition que le nombre de chaînes élastiques  $v_e$  par unité de volume de gel sec puisse être déterminé.

A priori, le calcul de  $v_e$  peut s'effectuer à partir du produit ( $v_e \cdot h_3^{2/3}$ ) sous réserve que  $h_3$  soit accessible.

Le problème se ramène à l'évaluation du rapport  $X$ , rapport des écarts quadratiques moyens des chaînes après et avant la réticulation, respectivement; ce point a fait l'objet de nombreux travaux et controverses<sup>5,10,21-24,27</sup>. Dans un travail antérieur<sup>28</sup>) nous avons implicitement admis que le rapport  $X$  était égal à 1 ce qui entraînait la relation:

$$h_3 = v_e^3$$

Cette hypothèse néglige en fait l'influence de la réticulation sur les dimensions des chaînes. Plus récemment, nous avons repris ce calcul<sup>5</sup>) et nous avons montré que, par des réticulats pour lesquels  $f$  est de l'ordre de 4, la valeur la plus probable du rapport  $X$  est  $X = \frac{1}{2}$ \*) , ce qui confirme les résultats obtenus par *Prins* et al.<sup>29</sup>) sur des réticulats-modèle de polystyrène, préparés dans notre laboratoire<sup>1</sup>). Dans le présent travail, nous admettrons qu'il en est bien ainsi pour la classe de réticulats étudiés.

En résumé, on voit que la combinaison des mesures de compression unidirectionnelle et de gonflement permet de calculer le coefficient d'interaction solvant-gel,  $\chi_{13}$ , ainsi que le nombre de chaînes élastiques,  $v_e$ , par unité de volume moyennant les hypothèses suivantes:

- une fonctionnalité moyenne des noeuds très proche de  $f=4$
- un rapport  $X = \frac{1}{2}$

Si, de plus, on admet que les réticulats ont un comportement «idéal» l'Eq. (4) est valable. On peut alors calculer la masse moléculaire moyenne,  $\bar{M}$ , des éléments linéaires compris entre deux noeuds successifs, puisque le volume spécifique,  $\bar{v}_3^0$ , du gel à l'état sec peut être déterminé expérimentalement.

Bien que la discussion reste ouverte sur la validité des hypothèses précédentes, nous pensons qu'il est possible de les utiliser pour une étude des relations entre la structure et les propriétés des réticulats dont il est question.

---

\*) Il faut néanmoins signaler que, dans une récente publication<sup>10</sup>) relatif à la diffusion cohérente des neutrons par les gels anioniques de polystyrène, nous avons montré que les valeurs de  $h_3$  dépendent dans une large mesure de divers facteurs tels la masse moléculaire moyenne  $\bar{M}$  des éléments linéaires compris entre deux noeuds successifs.

## Résultats et discussion

Sur le Tab. 4, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats obtenus à partir des mesures de gonflement et de compression unidirectionnelle effectuées sur les réticulats radicalaires préparés à partir du méthacrylate de **1a**.

Sur ce tableau nous avons porté les valeurs expérimentales du taux de gonflement en volume,  $Q_3$ , du module d'élasticité,  $G^*$ , et de la concentration globale,  $v_3^c$ , en segments polymériques; puis les valeurs qui en résultent pour le «memory-term»,  $h_3$ , le nombre de chaînes élastiques,  $v_e$ , par unité de volume, la masse moléculaire moyenne,  $\bar{M}$ , et le coefficient d'interaction solvant-gel,  $\chi_{13}$ .

Tab. 4. Détermination des paramètres moléculaires des gels radicalaires préparés à partir du méthacrylate de (diméthyl-2,2 dioxolann-1,3 yle-4) méthyle (**1a**)

N° Gel	GH 41	GH 40	GH 42
$Q_3$	21,04	15,10	6,65
$G^*$	82 404	182 466	490 500
$v_3^c$	0,457	0,456	0,417
$h_3^{2/3}$	0,297	0,296	0,279
$10^5 \cdot h_3^{2/3} \cdot v_e$	0,917	1,818	3,719
$10^5 \cdot v_e$	3,087	6,142	13,330
$\bar{M}$	36800	18 500	8 500
$\chi_{13}$	0,420	0,430	0,495
$10^{-6} \cdot G_{\text{g}}$	0,281	0,760	1,650

Ces résultats appellent les commentaires suivants:

A) La variation relative des différents paramètres moléculaires est monotone d'un réticulat à l'autre.

B) Comme il était prévisible, si le taux de gonflement en volume,  $Q_3$ , diminue, on constate que le module d'élasticité,  $G^*$ , augmente. Parallèlement, comme le prévoient les équations précédentes le nombre de chaînes élastiques  $v_e$  par unité de volume de gel sec, et le coefficient d'interaction,  $\chi_{13}$ , croissent alors que la masse moléculaire moyenne,  $\bar{M}$ , des éléments linéaires compris entre deux noeuds diminue.

C) Sur la Fig. 4, nous avons porté la variation de  $\chi_{13}$  en fonction de la concentration en segments polymériques  $v_3 = Q_3^{-1}$ . On constate que les points s'alignent sur une droite représentée par:

$$\chi_{13} = \chi_0 + aQ_3^{-1}$$

L'extrapolation à dilution infinie donc à taux de gonflement infini, conduit à la valeur  $\chi_0 = 0,38$  et la pente de droite est telle que  $a = 0,72$ . L'expression précédente s'écrit :

$$\chi_{13} = 0,38 + 0,72 Q_3^{-1}$$

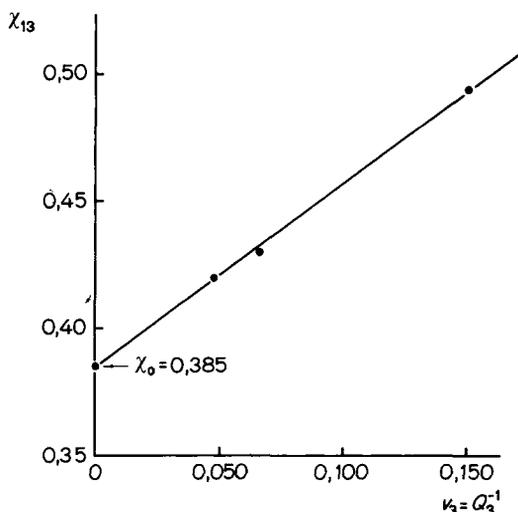


Fig. 4. Variation du coefficient d'interaction solvant-réticulat  $\chi_{13}$  en fonction de  $Q_3^{-1}$

Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus récemment sur des réticulats-modèle de polystyrène<sup>5</sup>).

D) Si de  $\nu_{\text{tot}}$ , nombre de chaînes macromoléculaires présentes dans le réseau, on défalque les  $\nu_p$ , chaînes pendantes, et qu'on tient compte des noeuds physiques qui y introduisent  $\nu_n$ , chaînes élastiques supplémentaires, la formule du module d'élasticité peut s'écrire :

$$G^* = RTX \nu_3^{c^{2/3}} Q_3^{-1/3} (\nu_{\text{tot}} + \nu_n - \nu_p)$$

Considérons l'expression :

$$G_R^* = \frac{G^*}{\nu_3^{c^{2/3}} Q_3^{-1/3}} = XRT(\nu_{\text{tot}} + \nu_n - \nu_p)$$

Ce rapport est directement accessible puisque  $G^*$ ,  $\nu_3^c$  et  $Q_3$  peuvent être déterminés expérimentalement et ses valeurs sont données sur le Tab. 4.

Sur la Fig. 5 nous avons porté les variations de  $G_R^*$  en fonction de  $\nu_{\text{tot}}$ ; on constate que les points s'alignent sur une droite, dont la pente est  $X = \frac{1}{2}$  et qui passe par l'origine. Ce résultat implique que la somme  $(\nu_n - \nu_p)$  est nulle ce qui signifie soit que le gel ne contient ni chaînes pendantes, ni noeuds physiques, soit que  $\nu_n = \nu_p$  c.-à-d. que leur nombre se compense à peu près exactement.

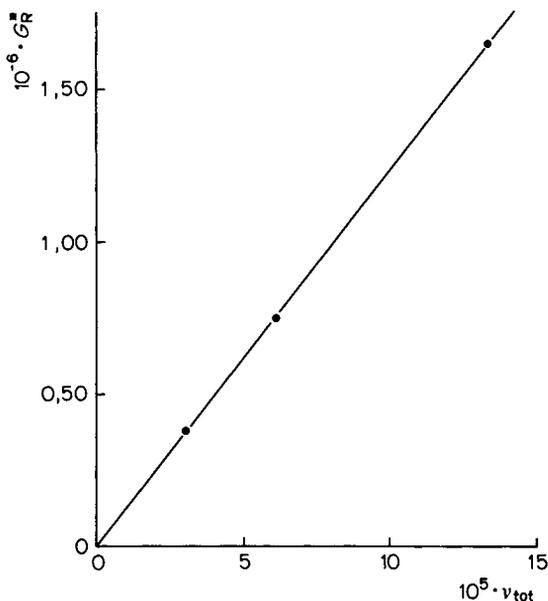


Fig. 5. Variation du module réduit  $G_R^*$  avec le nombre total de chaînes  $\nu_{\text{tot}}$

Ces résultats indiquent que pour les réticulats dont il est question, on se trouve près de l'idéalité, et que l'Eq. (4) peut être appliquée à ce type de gel. Des expressions semblables ont été mise en oeuvre récemment par des réticulats-modèle de polydiméthylsiloxane<sup>30)</sup> et ont conduit à des conclusions analogues.

### Conclusion

Dans le présent mémoire, nous avons décrit la préparation et l'étude de réticulats radicalaires d'esters méthacryliques et nous avons tenté d'interpréter leur comportement en reliant leur structure à leurs propriétés, moyennant certaines hypothèses que nous avons précisées.

Les valeurs obtenues dans ces conditions pour les différents paramètres sont un nouvel argument qui justifie la théorie de *Flory-Huggins-Wall*<sup>21-23</sup>. Néanmoins pour rendre compte de nos résultats il est nécessaire d'inclure dans ces théories la variation du coefficient d'interaction solvant-gel en fonction de la concentration en segments polymériques.

L'ensemble de ces résultats confirme ceux que nous avons obtenu<sup>5</sup>) récemment à Strasbourg en collaboration avec *Haeringer, Rempp* et *Benoît* sur des réticulats-modèle de polystyrène et ceux obtenus en 1974 par *Nierzwicki* et *Prins* à Syracuse sur des réticulats radicalaires de polyméthacrylate de dihydroxy-2,3 propyle (3)<sup>15</sup>).

Le présent travail a bénéficié en partie du support financier de l'*Otan* (NATO Grant N° 620), que je remercie vivement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous mes amis du «*Polymer Research Group*» de l'*Université de Syracuse* et en particulier à Melle *S. Hattori*. Je voudrais remercier mes collègues de Strasbourg, *M. G. Beinert* (chargé de recherches au CNRS) et *M. F. Isel* pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans la synthèse des monomères. J'adresse ma gratitude à *M. P. Rempp*, Directeur de recherches, pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail.

- <sup>1</sup>) P. Weiss, G. Hild, J. Herz, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **135**, 249 (1970)
- <sup>2</sup>) G. Hild, J. Herz, P. Rempp, *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym.* **14**, 601 (1973)
- <sup>3</sup>) G. Beinert, A. Belkebir-Mrani, J. Herz, C. Hild, P. Rempp, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **57**, 27 (1974)
- <sup>4</sup>) G. Hild, A. Haeringer, P. Rempp, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **280**, 1405 (1975)
- <sup>5</sup>) A. Haeringer, G. Hild, P. Rempp, H. Benoit, *Makromol. Chem.* **169**, 249 (1973)
- <sup>6</sup>) A. Haeringer, G. Hild, P. Rempp, H. Benoit, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **276**, 1711 (1973)
- <sup>7</sup>) G. Hild, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoit, *Makromol. Chem.* **151**, 59 (1972)
- <sup>8</sup>) P. Weiss, J. Herz, P. Rempp, Z. Gallot, H. Benoit, *Makromol. Chem.* **145**, 105 (1971)
- <sup>9</sup>) J. P. Munch, S. Candau, R. Duplessix, C. Picot, H. Benoit, *J. Phys.* **35**, 239 (1974)
- <sup>10</sup>) P. Rempp, J. Herz, G. Hild, C. Picot, *Pure Appl. Chem.* **43**, 77 (1975)
- <sup>11</sup>) G. Hild, P. Rempp, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **269**, 3379 (1969)
- <sup>12</sup>) G. Beinert, G. Hild, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **175**, 2069 (1974)
- <sup>13</sup>) V. Majkus, Z. Horakova, F. Vymula, M. Stol, *J. Biomed. Mater. Res.* **3**, 443 (1969)
- <sup>14</sup>) O. Wichterle, *Allg. Prakt. Chem.* **19** (1-2), 36 (1968)
- <sup>15</sup>) W. Nierzwicki, W. Prins, *Pure Appl. Chem.*, sous presse
- <sup>16</sup>) M. Ilasky, W. Prins, *Macromolecules* **3**, 415 (1970)
- <sup>17</sup>) O. Wichterle, D. Lim, *Nature* **185**, 117 (1960)

G. Hild

- <sup>18)</sup> G. R. Taylor, T. C. Warren, D. G. Murray, W. Prins, *J. Surg. Res.* **11**, 401 (1971)
- <sup>19)</sup> M. F. Refojo, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 3161 (1965)
- <sup>20)</sup> J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.* **5**, 113 (1967)
- <sup>21)</sup> P. J. Flory, «Principles of Polymer Chemistry» Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953
- <sup>22)</sup> M. L. Huggins, *J. Polym. Sci.* **16**, 209 (1955)
- <sup>23)</sup> J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.* **59**, 191 (1962)
- <sup>24)</sup> K. Dusek, W. Prins, *Adv. Polym. Sci.* **6**, 1 (1969)
- <sup>25)</sup> D. J. Walsh, G. Allen, G. Ballard, *Polymer* **15**, 366 (1974)
- <sup>26)</sup> G. Allen, P. A. Holmes, D. J. Walsh, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **57**, 21 (1974)
- <sup>27)</sup> J. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, sous presse
- <sup>28)</sup> G. Hild, P. Rempp, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **271**, 1432 (1970)
- <sup>29)</sup> D. Froelich, D. Crawford, T. Rozek, W. Prins, *Macromolecules* **5**, 100 (1972)
- <sup>30)</sup> A. Belkebir-Mrani, J. Herz, C. Picot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **278**, 597 (1974)