

RÉSEAUX POLYURÉTHANNE: ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LEURS PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

J.-B. ORVOËN, D. DURAND, J.-P. BUSNEL et C.-M. BRUNEAU

Laboratoire de Physico-Chimie macromoléculaire, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.,
 Faculté des Sciences, Université de Maine, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex, France

(Reçu le 13 novembre 1981)

Résumé—On a étudié les relations structure–propriétés de réseaux polyuréthane. La fraction sol, le taux de gonflement et le module élastique ont été déterminés. Les paramètres structuraux tirés de ces mesures ont été comparés aux prévisions théoriques. Les résultats conduisent à attribuer à ces gels un comportement intermédiaire entre ceux prévus par les modèles du réseau fantôme et du réseau affine.

INTRODUCTION

Toute tentative de corrélation, notamment par le biais des théories de l'élasticité, entre propriétés physico-mécaniques et structure des matériaux polymère exige une connaissance approfondie de la valeur d'un certain nombre de paramètres structuraux caractéristiques de la topologie du réseau macromoléculaire. Or, tout réseau macromoléculaire synthétique présente, à des degrés divers, un nombre plus ou moins important de défauts: structures cycliques de tailles variables, enchevêtrements, chaînes pendantes, fraction sol, etc. . . . Pour certains types de réseaux, ces défauts peuvent, en première approximation, être négligés. Ce sera, par exemple, le cas des réseaux dits "modèles" obtenus soit par pontage de chaînes macromoléculaires de très grandes dimensions [1] soit par désactivation de polymères vivants α,ω -carbanioniques sur des nodules réactifs [2]. Par contre, les réseaux engendrés à chaque étape de leur développement selon un processus essentiellement aléatoire (par exemple, par polycondensation) contiendront certains défauts d'importance non négligeable: proportion de chaînes pendantes, "inactives" au regard de l'élasticité, fraction sol incluse dans le réseau.

Il nous a semblé intéressant d'examiner si les théories de l'élasticité pouvaient s'appliquer à de tels réseaux, à partir du moment où il nous était possible d'évaluer assez précisément l'importance de ces défauts, ainsi d'ailleurs que d'autres paramètres structuraux (nombre de noeuds et de chaînes efficaces, nombre de cycles linéairement indépendants) à partir de la formulation du matériau en faisant appel, de façons indépendantes, soit aux méthodes mathématiques, de nature probabiliste [3], soit aux méthodes par simulation (de Monte-Carlo) [4].

Nous nous intéresserons ici à des réseaux polyuréthane obtenus à partir d'un diisocyanate et d'un composé polyhydroxylé pour des stoechiométries ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$) inférieures à un et pour des taux de réaction en isocyanate aussi proches que possible de un, ceci pour travailler sur des matériaux stables dans le temps.

Le composé polyhydroxylé est un prépolymère

d'origine industrielle (ARCO R45M) caractérisé par la superposition de trois distributions (en masse, en fonctionnalité et en réactivité des fonctions hydroxyle) qu'il est pratiquement impossible de relier entre elles sans ambiguïté. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons été amenés à mettre en évidence les paramètres caractéristiques du prépolymère ayant un rôle déterminant sur certaines propriétés ou caractéristiques du réseau: fraction sol, module élastique à l'état gonflé et taux de gonflement, dont les valeurs expérimentales ont été comparées, ensuite, aux valeurs théoriques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Caractérisation du prépolymère hydroxylé

L'utilisation des théories de l'élasticité suppose la connaissance de quelques paramètres structuraux caractéristiques de la topologie du réseau macromoléculaire: nombre de noeuds, de chaînes, de cycles linéairement indépendants. Ces valeurs peuvent être calculées en faisant appel aux méthodes probabilistes ou par simulation. Il faut pour effectuer ces calculs connaître les caractéristiques des espèces présentes et en particulier la fonctionnalité et la fraction molaire de chaque espèce. En pratique, les fonctionnalités moyennes en nombre et en poids:

$$\bar{F}_n = \sum_i x_i f_i$$

$$\bar{F}_w = \sum_i x_i f_i^2$$

suffisant pour définir les valeurs des fractions molaires x_i des espèces de fonctionnalité f_i en admettant une décroissance régulière de x_i pour $f_i > 2$.

La teneur en hydroxyle du prépolymère est de 0,77 meq/g et la masse molaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie d'exclusion (GPC) est de 2700 g/mol, ce qui conduit à:

$$\bar{F}_n = 2,10$$

Les mesures de \bar{M}_n par GPC sont assez imprécises ($\pm 15\%$) en raison de la présence d'espèces de très faibles masses moléculaires dans le prépolymère, cependant cette valeur de \bar{F}_n sera confirmée dans la suite de nos études par le bon accord entre les valeurs des fractions sol prévues et mesurées.

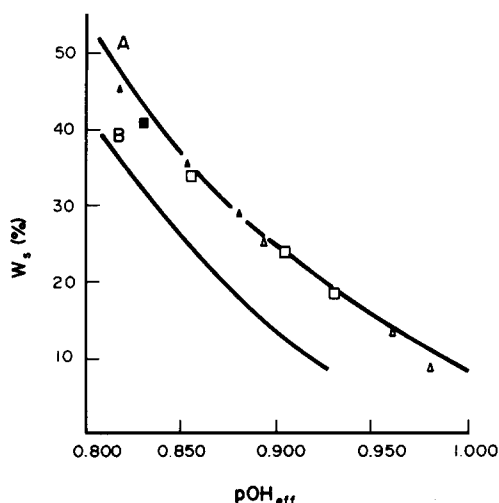


Fig. 1. Evolution de la fraction sol w_s en fonction du degré d'avancement pOH_{eff} . Δ F, G, H; \square I, J, K; \blacktriangle L, M, N; \blacksquare O; Courbe A: $\bar{F}_n = 2,10$; $\bar{F}_w = 2,40$. Courbe B: $\bar{F}_n = 2,24$; $\bar{F}_w = 2,42$.

Nous avons déterminé \bar{F}_w à partir de la mesure du taux d'avancement du système au point de gel en utilisant la formule de Stockmayer [5, 6]

$$rp_g^2(\bar{F}_w - 1)(\bar{G}_w - 1) = 1$$

($r = [NCO]/[OH]$, p_g taux d'avancement en NCO au point de gel, $\bar{G}_w = 2$ fonctionnalité du diisocyanate).

Lorsque $r = 1$, $p_g = 0,85$ d'où une valeur de \bar{F}_w :

$$\bar{F}_w = 2,40$$

Ces deux valeurs de \bar{F}_n et \bar{F}_w conduisent à la répartition (Tableau 1) la plus vraisemblable des x_i en fonction de f_i .

Tableau 1. Distribution en fonctionnalités

f_i	1	2	3	4	5	6
x_i	0,200	0,560	0,190	0,040	0,008	0,002

Nous avons enfin étudié l'influence éventuelle des différences de réactivité entre sites OH du prépolymère, l'existence de sites OH de types variés ayant été établie par RMN [7-9]. Pour cela, nous avons comparé les propriétés (fractions sol, taux de gonflement, module de compression) de liants pour lesquels les hydroxyles les moins réactifs n'étaient pas incorporés au réseau (en utilisant une stoe-

chiométrie inférieure à 1) à des liants pour lesquels les hydroxyles les plus réactifs n'étaient pas incorporés au réseau (en bloquant au préalable ces sites par du phénylisocyanate, puis en utilisant une stoechiométrie égale à 1). Lorsque pOH_{eff} , taux de sites hydroxyles ayant réagi avec un diisocyanate dont les deux fonctions ont réagi, est le même, ces deux familles de liants présentent des propriétés identiques (cf. Fig. 1). Nous en déduisons que les sites OH doués de réactivités différentes doivent se répartir équiprobablement parmi tous les sites fonctionnels du prépolymère, et que globalement ces différences de réactivité ne modifient pas la structure du réseau mais seulement sa cinétique de formation.

Synthèse des liants polyuréthannes

100 g de prépolymère sont introduits dans un réacteur de 250 cm³ muni d'un agitateur, d'une entrée d'argon et d'une prise de vide. On procède d'abord au dégazage du prépolymère pendant 30 min environ en établissant le vide progressivement jusqu'à descendre vers 0,1 mmHg. Pendant ce temps, la température du réacteur est portée à 60°. A la fin, on place le réacteur sous atmosphère d'argon. On mesure avec précision le volume d'isophorone diisocyanate (IPDI) à ajouter et on l'additionne rapidement sous agitation vive; après 5 min, on ajoute le catalyseur (1 cm³ de dilaurate de dibutylétain en solution à 1% dans le toluène). L'agitation est poursuivie 3 min et l'on coule rapidement le liant obtenu dans des tubes à essais en polypropylène (diamètre intérieur 10 mm). La cuisson dure trois semaines dans une étuve à 60°C.

Afin de tester l'influence éventuelle des différences de réactivité des sites du prépolymère, certains liants ont été synthétisés (cf. Tableau 1) en partant de prépolymères dont une partie des groupes OH avait été préalablement bloquée par du phénylisocyanate.

Caractérisation des réseaux

A l'issue de la cuisson, les tubes et leur contenu sont tronçonnés à l'aide d'une scie circulaire. Après avoir enlevé avec précaution l'enveloppe en polypropylène, on obtient des échantillons de liants polyuréthane cylindriques de diamètre 10 mm et de hauteur 10 mm environ. Ces cylindres sont fragiles et instables quand ils sont gonflés. Les fractions sol ont en conséquence été déterminées de la façon suivante, afin d'obtenir des résultats reproductibles: 800 mg environ de liant sont mis à gonfler dans 100 cm³ de chloroforme, à l'obscurité, pendant 15 jours. A l'issue de cette période, on détermine l'extract sec. Cette valeur est corrigée en supposant que le solvant inclus dans le gel contient la même proportion de sol. Les échantillons

Tableau 2. Définition des liants synthétisés

Liant	$r = \frac{[NCO]_{IPDI}}{[OH]}$	Degré d'avancement p_{NCO}	Fraction des sites OH bloqués par ϕ_{NCO}	$pOH_{eff} = rp_g^2 p_{NCO}$
F	1,002	0,99	0	0,980
G	0,960	1	0	0,960
H	0,894	1	0	0,894
I	0,950	0,99	0,05	0,930
J	0,904	1	0,05	0,904
K	0,856	1	0,05	0,856
L	0,900	0,99	0,10	0,880
M	0,855	1	0,10	0,855
N	0,815	1	0,10	0,815
O	0,850	0,99	0,15	0,830

gonflés sont d'autre part pesés rapidement. On calcule ainsi le taux de gonflement en poids:

$$S = \frac{\text{masse de l'échantillon gonflé}}{\text{masse de la fraction gel de l'échantillon non gonflé}}$$

En tenant compte de la masse volumique de l'échantillon sec ρ et de celle du solvant ρ_s , on en déduit le taux de gonflement en volume:

$$Q = 1 + (S - 1)\rho/\rho_s = 1/V_r$$

où V_r est la fraction en volume du polymère dans le gel gonflé.

Enfin, sur les échantillons dont la forme cylindrique est convenable, on effectue des mesures de module élastique à l'état gonflé. Pour cela, on utilise la cage de compression d'une machine de traction et l'on comprime l'échantillon, placé dans une cuve à fond plat, et immergé dans le chloroforme. Lorsque la compression est réalisée à l'aide d'un piston de section supérieure à celle de l'échantillon, le module de compression E se déduit immédiatement de l'enregistrement de la courbe contrainte-déformation. Lorsque l'on effectue une indentation en utilisant un piston dont la tête est une demi-sphère de diamètre très inférieur au diamètre de l'échantillon, on obtient le module de cisaillement par la relation [10, 11]:

$$G = \frac{E}{3} = \frac{3}{16} F(Rd^3)^{-1/2}$$

où F est la force exercée, R le rayon de la sphère et d la profondeur d'indentation. L'ensemble des résultats expérimentaux est rassemblé dans le Tableau 2.

RAPPELS THEORIQUES

Lorsqu'on étudie la formation des réseaux tridimensionnels par polycondensation, on admet souvent que tous les sites infiniment mobiles les uns par rapport aux autres et donc qu'il y a équiprobabilité de rencontre de n'importe quelle paire de sites. Dans ces conditions, les seuls cycles permis sont de taille infinie. Ces liants engendrent, dès lors un réseau dont la connectivité peut être assimilée à un arbre. C'est dans ce cadre que Gordon *et coll.* [12-17] ont développé à la suite de Flory [1] et Stockmayer [18, 19] une théorie des réseaux macromoléculaires basée sur l'emploi des processus en cascade [20]. Nous utiliserons ici un modèle mathématique différent et qui a été publié par ailleurs [3].

Probabilités fondamentales. Ce sont les probabilités pour que les différents types de groupes fonctionnels composant le système ne conduisent qu'à des chaînes moléculaires de taille finie. Dans un tel système composé de deux espèces de sites coréactifs: les sites A (isocyanate) et les sites B (hydroxyle), les probabilités Π_A et Π_B pour que respectivement un site A et un site B , tirés au hasard, ne conduisent qu'à des chaînes finies, peuvent être déterminées en fonction du taux d'avancement de la réaction p_A (ou p_B) par résolution numérique du système d'équations implicites ci-dessous:

$$\Pi_A = (1 - p_A) + p_A \sum_i \rho_i \Pi_B^{f_i - 1}$$

$$\Pi_B = (1 - p_B) + p_B \Pi_A$$

avec $p_B = rp_A$ et

$$\rho_i = x_i f_i / \sum_i x_i f_i$$

Chacune de ces deux probabilités est la somme de deux termes: la probabilité pour que le site envisagé n'ait pas réagi et la probabilité pour que, ayant réagi avec un

Tableau 3. Resultats experimentaux des mesures de fraction sol et de module

Liant	Fraction sol (%)	V_r	$10^{-3} \cdot G$	$10^{-3} \cdot G$
			Compression (Newton $\cdot m^{-2}$)	Indentation (Newton $\cdot m^{-2}$)
F	8.3	0.101	104	146
G	12.8	0.091	090	102
H	24.5	0.057	026	037
I	18.2	0.071	071	067
J	23.2	0.059	047	039
K	34.2	0.038	017	014
L	28.5	0.049	027	018
M	35.1	0.041	015	012
N	45.0	0.024	005	007
O	40.3	0.028	006	009

monomère, tous les sites restant sur le monomère considéré ne conduisent qu'à des chaînes finies. Des arguments analogues ont été développés récemment par Miller et Macosko [21, 22] d'une part, Pearson et Graessley [23] d'autre part. La détermination de ces probabilités fondamentales permet d'avoir accès à de nombreux paramètres moléculaires. Nous ne retiendrons dans cette étude que la fraction en masse du sol, le nombre de moles de noeuds efficaces, de chaînes efficaces et de cycles linéairement indépendants par gramme de liant.

Fraction sol. La phase sol étant constituée des monomères dont tous les sites ne conduisent qu'à des chaînes finies, la fraction en masse du sol s'écrit:

$$w_s = w_A \Pi_A^2 + w_B \sum_i w_i \Pi_B^{f_i}$$

où w_A et w_B sont respectivement les fractions en masse du diisocyanate et du prépolymère dans le liant, et w_i la fraction en masse des espèces i composant le prépolymère.

Noeuds efficaces. Selon Scanlan [24] et Case [25], un monomère est un noeud efficace si trois au moins des chaînes qui en partent conduisent à l'infini. Dans le système étudié ici, de tels noeuds ne peuvent exister que parmi les espèces composant le prépolymère. Le nombre de moles de noeuds efficaces par gramme de liant s'écrit alors:

$$\mu = \frac{2 \sum_i x_i \sum_{l=3}^{f_i} \binom{f_i}{l} \Pi_B^{f_i-l} (1 - \Pi_B)^l}{r \bar{F}_n M_A + 2 \bar{M}_n}$$

avec

$$\binom{f_i}{l} = \frac{f_i!}{(f_i - l)! l!}$$

où M_A est la masse moléculaire du diisocyanate.

Chaînes efficaces. Une chaîne est efficace si elle est comprise entre deux noeuds efficaces; ainsi pour chaque noeud efficace ayant l chaînes conduisant à l'infini, il y a $l/2$ chaînes efficaces. Le nombre de moles de chaînes efficaces par gramme de liant est donnée par la relation:

$$v = \mu \bar{\phi} / 2$$

avec $\bar{\phi}$: fonctionnalité efficace moyenne en nombre des noeuds efficaces

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i x_i \sum_{l=3}^{f_i} l \binom{f_i}{l} \Pi_B^{f_i-l} (1 - \Pi_B)^l}{\sum_i x_i \sum_{l=3}^{f_i} \binom{f_i}{l} \Pi_B^{f_i-l} (1 - \Pi_B)^l}$$

Cycles linéairement indépendants. Pour un système chimique où l'on peut considérer la fraction gel comme formée

par une seule molécule contenant un grand nombre de noeuds, le nombre de cycles linéairement indépendants est relié directement au nombre de noeuds et de chaînes efficaces par la relation [26]:

$$\xi = v - \mu = v(\phi - 2)/2$$

Nous avons ainsi accès au nombre de cycles linéairement indépendants par gramme de liant, grandeur qui peut s'évaluer directement à partir du taux d'avancement intramoléculaire.

Simulation de l'évolution des réseaux. Cette méthode permet de prendre en compte les données suivantes: fractions en nombre des espèces de fonctionnalités différentes, masses moléculaires et différences de réactivité de ces espèces, masse moléculaire et réactivité du diisocyanate, stoechiométrie, taux d'avancement. Les paramètres obtenus sont les mêmes que ceux définis dans le modèle probabiliste: fraction sol, nombre de noeuds et de chaînes efficaces, nombre de cycles linéairement indépendants.

Principe de la méthode [4]. La simulation est effectuée sur un nombre fini de molécules initiales (prépolymère et diisocyanate). Ce système est assimilé à un graphe dont les sommets sont les molécules et dont les arêtes sont les liaisons chimiques qui s'établiront entre molécules. Ces molécules sont porteuses de sites fonctionnels alcool ou isocyanate convenablement indexés. On convient d'affecter une fraction $1/f$ de la masse du sommet à chacun de ses f sites.

L'opération de base pour la simulation de la formation d'une liaison consiste à tirer au hasard équiprobable un site alcool dans l'ensemble des sites alcool puis un site isocyanate dans l'ensemble des sites isocyanate. On se sert pour cela d'un algorithme générateur de nombres aléatoires uniformément distribués entre deux bornes. La liaison ainsi formée est enregistrée dans un tableau possédant autant de lignes qu'il y a de sommets et six colonnes afin que tout site corresponde à une case du tableau. Une case contient la valeur 0 si le site n'a pas encore réagi et dans le cas contraire, elle contient le numéro du sommet auquel ce site est lié.

Ce tableau contient toute l'information relative à l'état du liant. Pour des taux d'avancement choisis à l'avance, on procède à sa lecture. Lorsque le système a gélifié, on observe l'existence d'une molécule beaucoup plus grande que toutes les autres et qui est assimilée à la fraction gel. On connaît simultanément la fraction sol et sa distribution de masses moléculaires. La fraction gel, molécule unique dans notre modèle est alors réexaminée afin de déterminer sa structure et donc les nombres de noeuds et de chaînes efficaces et le nombre de cycles linéairement indépendants.

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude des fractions sol

Comme nous l'avons signalé plus haut, il apparaît que les fractions sol ne dépendent, pour la série de liants synthétisés, que du taux d'hydroxyles ayant réagi sur des diisocyanates dont les deux fractions ont réagi (pOH_{eff}). Les fractions sol ne sont pas modifiées selon que les hydroxyles les plus réactifs ou les moins réactifs sont incorporés au réseau.

La Fig. 1 représente l'évolution de la fraction sol w_s en fonction de pOH_{eff} . Les courbes A et B, en trait continu, correspondent aux résultats des calculs probabilistes pour des valeurs différentes de la fonctionnalité moyenne en nombre. L'accord entre les résultats expérimentaux et ceux issus du calcul est bon, d'autant qu'il est observé pour un large domaine de variation de la fraction sol. La courbe B calculée pour une valeur de $\bar{F}_n = 2,24$ montre à quel point une variation de la fonctionnalité moyenne en nombre

modifie la fraction sol. Il s'agit donc d'une méthode indirecte mais assez précise de détermination de \bar{F}_n .

Etude des modules d'élasticité

Dans les réseaux aléatoires étudiés ici, la notion de masse entre ponts [27, 28] est peu significative. Il s'agit d'ailleurs d'une grandeur dérivée de la masse volumique du réseau et du nombre de noeuds ou de chaînes élastiquement actives. Ces deux dernières grandeurs, ainsi que le nombre de cycles linéairement indépendants sont les paramètres fondamentaux du système et les seuls que nous utiliserons.

Dans une mise au point récente [26], Flory propose deux modèles limites pour décrire les réseaux macromoléculaires.

Le réseau affine est celui pour lequel on admet que lors d'une déformation, les variations de distance entre noeuds sont affines de la déformation macroscopique. En ramenant toutes les quantités à l'unité de masse de liant sec, la variation d'énergie libre s'écrit alors:

$$\Delta F_{el} = 0,5 vRT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) - \mu RT \ln \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$$

où $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont les rapports de déformation suivant trois axes orthogonaux, μ et v étant respectivement les nombres de noeuds et chaînes efficaces.

L'autre modèle est celui du réseau fantôme pour lequel on admet que les chaînes sont totalement immatérielles et ont pour seul effet d'exercer des forces sur les noeuds auxquels elles sont rattachées. Dans ce cas:

$$\Delta F_{el} = 0,5 \xi RT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

où ξ est le nombre de cycles linéairement indépendants.

Dans le cas où l'on effectue une compression uniaxiale à l'état gonflé, et si l'on admet que la transformation se fait à volume constant, pour de petites déformations, le module:

$$E = \frac{f/S}{\Delta L/L}$$

prend les valeurs:

$$E = 3vpRT \text{ pour le réseau affine}$$

$$E = 3\xi\rho RT \text{ pour le réseau fantôme}$$

S est la section de l'échantillon sec, f la force de compression exercée, L la hauteur initiale de l'échantillon sec.

Les valeurs de v et ξ , calculées par les méthodes de description précédemment exposées, nous ont permis de comparer les modules théoriques aux modules déterminés soit par compression uniaxiale, soit par indentation. La Fig. 2 résume les résultats obtenus. Les valeurs mesurées par les deux méthodes sont légèrement différentes et intermédiaires entre les valeurs des modules calculées pour le réseau fantôme ou pour le réseau affine. Dans le cas des mesures en compression, il faut préciser que les courbes contrainte-déformation ne sont pas parfaitement linéaires dans le domaine des petites déformations ($\Delta L/L < 5\%$). La non planéité des surfaces de base des échantillons en est sans doute la cause. La valeur

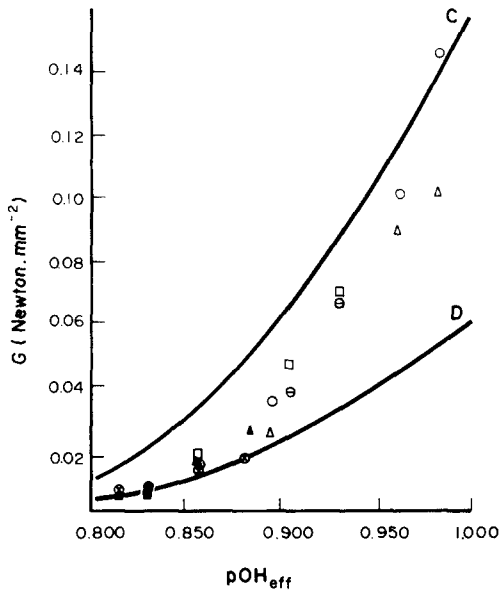


Fig. 2. Evolutions théoriques et expérimentales du module G en fonction du degré d'avancement pOH_{eff} . G mesuré par compression: \triangle F, G, H; \square I, J, K; \blacktriangle L, M, N; \bullet O; G mesuré par indentation: \circ F, G, H; \ominus I, J, K; \otimes L, M, N; \bullet O; Courbe C: réseau affine; Courbe D: réseau fantôme.

du module est alors incertaine. Si les résultats expérimentaux font apparaître un comportement des réseaux étudiés intermédiaire des modèles limites, il semble que leur comportement puisse s'assimiler à celui du réseau fantôme pour les très faibles concentrations en noeuds.

Etude des taux de gonflement

Flory a étudié le gonflement d'un polymère réticulé.

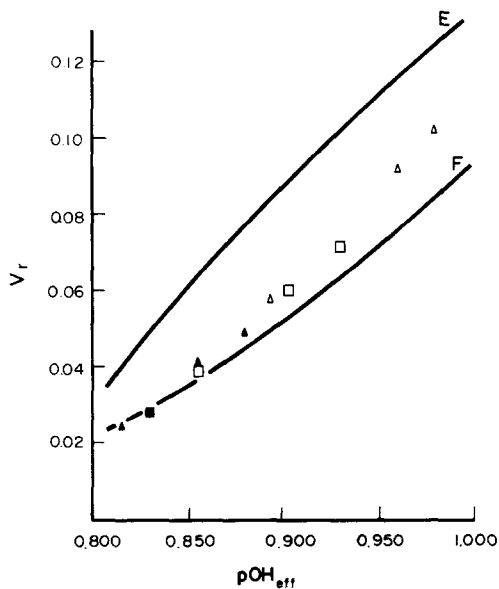


Fig. 3. Evolutions théoriques et expérimentales de la fraction en volume V_r en fonction du degré d'avancement pOH_{eff} . \triangle F, G, H; \square I, J, K; \blacktriangle L, M, N; \bullet O; Courbe E: réseau affine; Courbe F: réseau fantôme.

La variation d'enthalpie libre du système est égale à la somme de l'enthalpie libre de mélange pour les solutions ΔG_M et de l'enthalpie libre élastique ΔG_{el} , résultant de l'expansion de la structure macromoléculaire. A l'équilibre, la variation de potentiel chimique du solvant est nulle, ce qui conduit à:

$$\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2 = -\rho \bar{V}(vV_r^{1/3} - \mu V_r)$$

pour le réseau affine

et à

$$\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2 = -\rho \bar{V} \xi V_r^{1/3}$$

pour le réseau fantôme

V_r est la fraction en volume du polymère dans le gel gonflé, χ le paramètre d'interaction polymère-solvant, \bar{V} le volume molaire du solvant et ρ la masse volumique du liant sec.

Par osmométrie dans le chloroforme, nous avons déterminé la valeur du paramètre d'interaction, à partir d'un échantillon de liant encore soluble, débarrassé de sa fraction de faible masse moléculaire ($M < 20.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) par chromatographie d'exclusion préparative.

$$\chi = 0,433 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

Les équations ci-dessus permettent de calculer V_r à partir des valeurs de μ , v et ξ fournies par les méthodes de description des réseaux, pour chaque liant synthétisé. La Fig. 3 représente les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques.

De même que pour les mesures de module, on observe un comportement intermédiaire entre ceux prévus par les deux modèles-limite et qui se rapproche du réseau fantôme pour les échantillons les moins réticulés.

Remerciement—Ce travail a pu être réalisé grâce au support financier de la D.R.E.T. Nous remercions aussi Monsieur M. Mayen du Centre de Recherches du Bouchet (S.N.P.E.) pour les discussions constructives auxquelles il a pris part pendant la réalisation de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York (1953).
2. J. E. Herz, P. Rempp et W. Borchard, *Adv. Poly. Sci.* **26**, 105 (1978).
3. D. Durand et C. M. Bruneau, *Makromolek. Chem.* sous presse.
4. J. P. Busnel et C. M. Bruneau, *C.R. Acad. Sci.* **281**, Serie C, 987 (1975).
5. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **9**, 69 (1952).
6. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **11**, 424 (1953).
7. G. Fages et Q. T. Pham, *Makromolek. Chem.* **179**, 1011 (1978).
8. Y. Camberlin, J. P. Pascault et Q. T. Pham, *Makromolek. Chem.* **180**, 397 (1979).
9. G. Fages et Q. T. Pham, *Makromolek. Chem.* **180**, 2435 (1979).
10. G. Allen, P. L. Egerton et D. J. Walsh, *Polymer* **17**, 65 (1976).
11. N. E. Waters, *Br. J. appl. Phys.* **16**, 557 (1965).
12. M. Gordon, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **268**, 240 (1962).
13. D. S. Butler, G. N. Malcolm et M. Gordon, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **295**, 29 (1966).

14. M. Gordon, T. C. Ward et R. S. Witney, *Polymer Networks* (Edited by A. J. Chompf and S. Newman). Plenum Press, New York, NY (1971).
15. M. Gordon et T. G. Parker, *Proc. R. Soc. Edinburg, Sect. A*, **69**, 13 (1970/71).
16. M. Gordon et S. B. Ross-Murphy, *Pure appl. Chem.* **43**, 11 (1975).
17. K. Dusek, M. Gordon et S. B. Ross-Murphy, *Macromolecules* **11**, 236 (1978).
18. W. H. Stockmayer, *J. chem. Phys.* **11**, 45 (1943).
19. W. H. Stockmayer, *J. chem. Phys.* **12**, 125 (1944).
20. T. E. Harris, *The Theory of Branching Processes*, Chapter 1. Springer-Verlag, West Berlin (1963).
21. D. R. Miller et C. W. Macosko, *Macromolecules* **9**, 206 (1976).
22. D. R. Miller et C. W. Macosko, *Macromolecules* **11**, 656 (1978).
23. D. S. Pearson et W. W. Graessley, *Macromolecules* **11**, 528 (1978).
24. J. Scanlan, *J. Polym. Sci.* **43**, 397 (1960).
25. L. E. Case, *J. Polym. Sci.* **45**, 501 (1960).
26. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 351 (1976).
27. P. J. Flory et J. Rehner, *J. chem. Phys.* **11**, 512 (1943).
28. P. J. Flory et J. Rehner, *J. chem. Phys.* **11**, 521 (1943).

Abstract—Physical properties–structure relationships have been investigated for polyurethane networks. Sol fraction, swelling and elastic modulus have been measured. Structural parameters derived from these measurements have been compared with those from theoretical models. As a result, the behaviour of these networks appears to lie between those of phantom and affine network models.