

# APPLICATION DE LA DYNAMIQUE DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE POLYMÈRES À LA RÉSONANCE ACOUSTIQUE DE RÉTICULATION

M. MAYEN

S.N.P.E. Centre de Recherches du Bouchet, 91710 Vert-le-Petit, France

(Reçu le 28 février 1985)

**Résumé**—On peut caractériser les mouvements à grande échelle d'une macromolécule par le temps de renouvellement nécessaire pour une transformation complète de la conformation du polymère. On peut mettre en évidence ces mouvements en modifiant l'orientation topologique de réactions chimiques de polycondensation sur ces polymères si on soumet le milieu à une vibration sonore ou un champ électrique périodique en résonance avec le mouvement brownien de la macromolécule. On favorise alors la mise en contact physique des chaînes entre elles, ce qui multiplie les réactions intermoléculaires au détriment de réactions intramoléculaires. Sur les élastomères faisant l'objet de cette étude, l'application d'une vibration sonore ou d'un champ électrique d'une fréquence caractéristique durant la réaction chimique de réticulation conduit à des modifications notables de la densité de réticulation.

## 1. INTRODUCTION

Pour représenter les mouvements à grande échelle d'un polymère, on peut considérer que chaque macromolécule est enfermée dans un tube dont les parois seraient constituées par les points de contact avec les macromolécules voisines. C'est l'image du "tube de Rouse" [1]. Deux paramètres sont particulièrement importants: le coefficient d'autodiffusion  $D$  macroscopique de la chaîne, il s'agit de la diffusion résultant du mouvement brownien de la macromolécule dans le milieu; le temps de renouvellement  $T_r$  nécessaire pour une modification complète de la conformation de la chaîne et de ses relations topologiques avec ses voisins. D'après les lois de Fick sur la diffusion, on peut considérer que ces deux paramètres sont liés par la relation:

$$D T_r = R^2$$

où  $R$  est le rayon de la pelote statistique que constitue la macromolécule. On considère que la macromolécule se déplace par reptation à l'intérieur de ce

tube (Fig. 1). Ignorons délibérément dans un premier temps les mouvements du tube. Le coefficient de diffusion  $D_i$  de l'ensemble de la chaîne à l'intérieur du tube répond à un problème de diffusion unidimensionnel. On peut définir le temps de reptation  $T_{rep}$  comme le temps nécessaire pour qu'une chaîne pénètre par reptation dans un tube de longueur  $L_i$ . Quand le temps  $T_{rep}$  est écoulé la conformation de la chaîne est entièrement renouvelée.

$$T_{rep} = L_i^2/D_i$$

$T_{rep}$  peut être considéré comme un temps de relaxation de l'ensemble de la macromolécule. De Gennes [2] a établi, en s'appuyant sur certains résultats de Flory, que  $T_{rep}$  varie comme  $N^3/c$ , où  $N$  est le degré de polymérisation de la chaîne et  $c$  la concentration de la solution. On voit donc que le temps requis pour désenchevêtrer une chaîne augmente très rapidement avec sa masse moléculaire, et pour une masse donnée varie linéairement avec l'inverse de la concentration. On montre que les conclusions précédentes ne sont pas notablement modifiées quand on prend en compte les mouvements des polymères adjacents.

## 2. OBJECTIF DE L'ÉTUDE

Les considérations théoriques précédentes peuvent trouver une application dans l'élaboration des réseaux tridimensionnels de polymères, notamment les réseaux fortement plastifiés que l'on peut assimiler à des solutions concentrées.

Si l'on dispose des sites réactifs sur les chaînes en nombre suffisant, on peut les relier les unes aux autres par des réactions de condensation et établir ainsi un réseau. On peut distinguer deux types de réactions chimiques selon qu'elles s'effectuent entre deux sites d'une même chaîne (réactions intramoléculaires) ou entre deux sites appartenant à des chaînes distinctes (réactions intermoléculaires). Seules les réactions intermoléculaires construisent l'édifice tridimensionnel, les réactions intramoléculaires con-

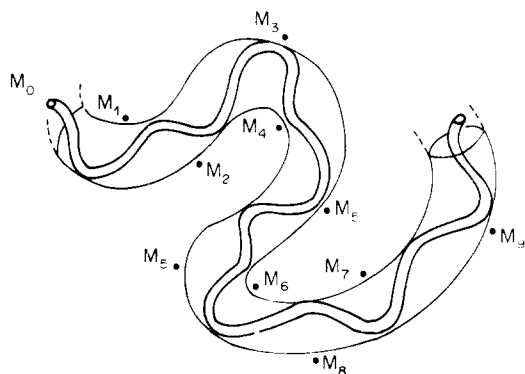


Fig. 1. Tube de Rouse. La macromolécule  $M_0$  est enfermée dans un tube constitué par les macromolécules  $M_1, M_2, M_3, \dots$

duisant à la formation de cycles de taille limitée. Par ailleurs, la dilution favorise les réactions intramoléculaires en écartant les chaînes les unes des autres et en diminuant ainsi les possibilités de contacts physiques entre chaînes, préludes indispensables à l'établissement de liaisons chimiques définitives.

Nous formulons l'hypothèse que ces contacts physiques peuvent être multipliés si la macromolécule est soumise à une sollicitation locale dont la période correspond au temps de relaxation du polymère défini précédemment et que les réactions chimiques intermoléculaires qui en dépendent peuvent être de la même façon sélectivement favorisées. Nous convenons d'appeler cet effet "résonance acoustique de réticulation".

### 3. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1. Sollicitation de la macromolécule

La macromolécule est soumise pendant la réaction de polycondensation à un ébranlement local provoqué par la propagation d'une onde sonore. Pour cela on soumet le milieu réactionnel à une vibration sonore (ou infra-sonore) produite indifféremment par un pot vibrant ou une agitation circulaire. On peut aussi soumettre la macromolécule en cours de croissance à un champ électrique périodique. Le champ électrique est produit par un condensateur branché sur un générateur basse fréquence. L'intensité du champ est de l'ordre de 1000 V/m. Ces deux types de sollicitations, sonore et diélectrique, provoquent qualitativement les mêmes effets.

#### 3.2. Mise en évidence du phénomène

Les réactions intermoléculaires sont responsables de l'élaboration du réseau. Leur nombre détermine donc directement sa densité de réticulation que l'on peut définir comme le nombre, par unité de masse du réseau, de segments de chaîne joignant deux points de ramification. Dans le cas des élastomères la densité de réticulation est proportionnelle au module élastique. Elle peut aussi être déduite de mesures de gonflement dans un solvant. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue.

La réaction est effectuée à 60°. Une fois le point de gel atteint, les échantillons sont laissés au repos à 60° et des mesures de densité de réticulation sont effectuées sur des échantillons prélevés à des intervalles de temps réguliers. Lorsque la densité de réticulation cesse d'évoluer, c'est cette valeur limite qui est retenue.

#### 3.3. Produits utilisés

Le polymère constitutif du réseau (polymère de base) peut être un polyester (polyadipate de diéthyl-èneglycol, PADEG), un polycarbonate diol (PCAD), un polyéther (polyoxyéthylène, POE). La réticulation est assurée par un triol (triméthylolpropane, TMP) et un diisocyanate (hexaméthylènediisocyanate, HMDI, ou isophoronediiisocyanate, IPDI) dont la réaction conduit à la formation d'un polyuréthane. On peut aussi utiliser un polyisocyanate dérivé du HMDI (N 100 de Bayer) ou encore un système comportant un polymère multifonctionnel en hydroxyles et un diisocyanate. Ces polymères utilisés comme agents réticulants sont ajoutés à raison de quelques % en poids du polymère de base. Dans le Tableau 1 nous donnons les principales caractéristiques des polymères utilisés: masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$ , fonctionnalité  $f$  en hydroxyles et provenance. Le système soumis à réticulation contient une forte proportion de plastifiant: on ajoute de 40 à 70% de triacétate de glycérol (TA), ce qui signifie que l'on a dans ce dernier cas 70% de plastifiant et 30% de polymère.

### 4. RÉSULTATS

Les résultats se présentent sous forme de spectres où l'on porte la densité de réticulation  $N$  (mol équivalent  $\text{kg}^{-1}$  du réseau obtenu selon la procédure précédemment décrite en 3.2 en fonction de la fréquence  $F$  de la sollicitation imposée pendant la réaction chimique.

#### 4.1. Polycarbonate

Les résultats obtenus avec un polycarbonate sous vibration sonore dans différentes conditions de dilution et de température sont reportés sur la Fig. 2. La fréquence de résonance se situe entre 1 et 10 Hz selon la température.

#### 4.2. Polyester

Avec un polyester (PADEG) nous obtenons sous vibration sonore des spectres très différents selon que le système réticulant est une petite molécule trifonctionnelle (TMP) ou un polyacrylate hydroxylé: les pics se placent respectivement à 1 et 1000 Hz (Figs 3 et 4).

Les pics de résonance sont déplacés par de petites modifications dans la composition des mélanges comme la nature du catalyseur de polycondensation. Nous utilisons comme catalyseurs des composés du bismuth ou de l'étain. Le spectre de la Fig. 3 est

Tableau 1. Polymères utilisés

Polymère	$\bar{M}_n$	$f$	Provenance
<i>Polymères de base</i>			
PADEG (polyadipate de diéthylèneglycol)	2000	2	Witco
PCAD (polycarbonate diol)	2400	2	SNPE
POE 1500 (polyoxyéthylène)	1500	2	BP
POE 3400 (polyoxyéthylène)	3400	2	BP
<i>Agents de réticulation</i>			
Nitrocellulose	100,000	290	SNPE
Acétobutyrate de cellulose	~100,000	~120	Aldrich
PJM 19	150,000	26	Centre de Recherche sur les Macromolécules de Strasbourg (Professeur Brossas)
[poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle)] BC 115	54,000	48	
[poly(acrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle)] BC 132	120,000	90	
[poly(acrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle)]			

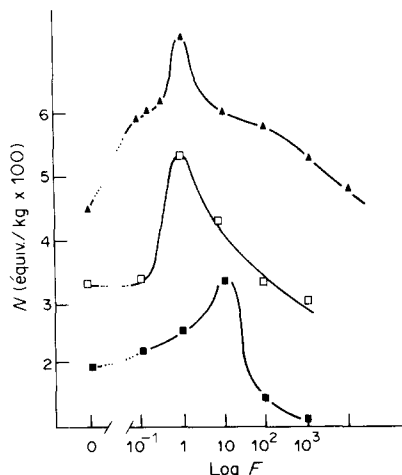


Fig. 2. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Influence de taux de plastifiant et de la température. Mélange PCAD-TMP-IPDI-TA. TA, 40% 60° (▲). TA, 50%, 60° (□). TA 50% 80° (■).

obtenu avec un catalyseur au bismuth; si on le remplace par un catalyseur à l'étain on déplace le pic de résonance de 1-0,1 Hz (Fig. 5). On constate aussi dans ce dernier cas que le spectre obtenu sous vibration est identique à celui que l'on obtient sous un champ électrique (Fig. 6).

#### 4.3. Polyéther

Les résultats obtenus avec un polyéther de masse 3400 (POE) sont reportés sur la Fig. 7. On voit que les pics de résonance obtenus sous vibration sonore se placent aux mêmes endroits que ceux obtenus sous l'effet d'un champ électrique. Notre appareillage ne délivre pas de vibrations sonores de fréquence supérieure à  $10^4$  Hz; en revanche, nous pouvons appliquer un champ électrique jusqu'à  $10^6$  Hz, ce qui permet de prolonger un peu l'étendue des spectres. L'étagement des spectres à différents niveaux de densité de réticulation reflète simplement la fonctionnalité variable des systèmes réticulants: plus les systèmes réticulants sont fonctionnels (nombreux sites réactifs par molé-

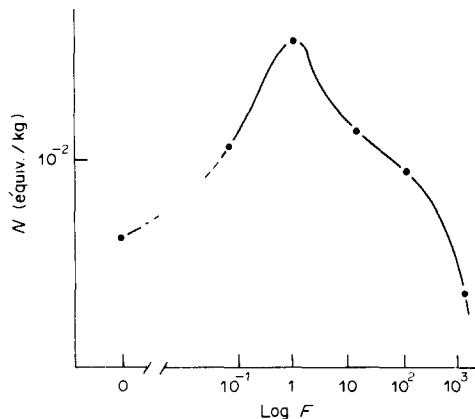


Fig. 3. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange PADEG-TMP-IPDI-TA.

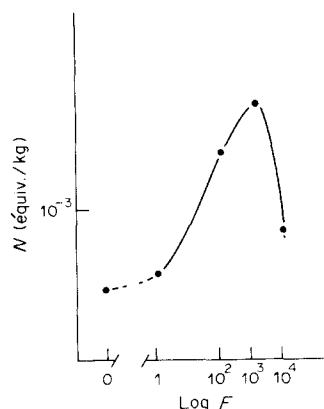


Fig. 4. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange PADEG-PJM19-IPDI-TA 70%.

cule) plus les réseaux sont serrés. On observe selon les cas un ou deux pics de résonance situés entre 30 et  $10^4$  Hz. On note que le contraste des spectres diminue quand la densité de réticulation augmente.

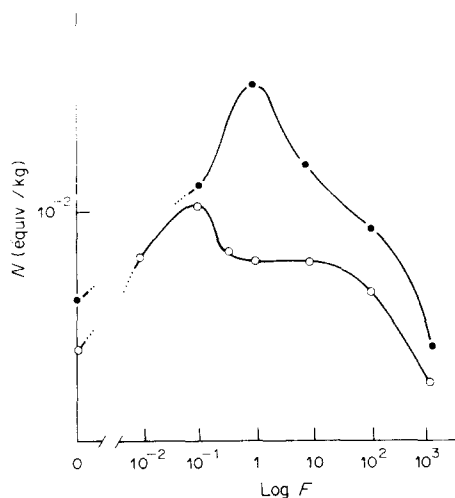


Fig. 5. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange PADEG-TMP-IPDI-TA 70%. Influence de la nature de catalyseur. Catalyseur au bismuth (●). Catalyseur à l'étain (○).

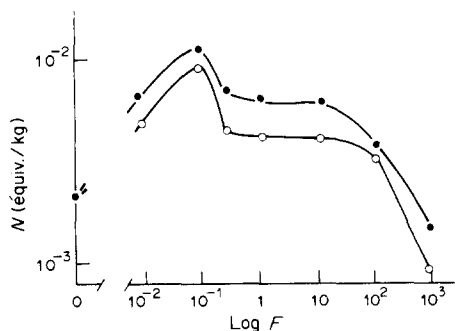


Fig. 6. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange PADEG-TMP-IPDI-TA 70%. Catalyseur à l'étain. Vibration (●). Champ électrique (○).

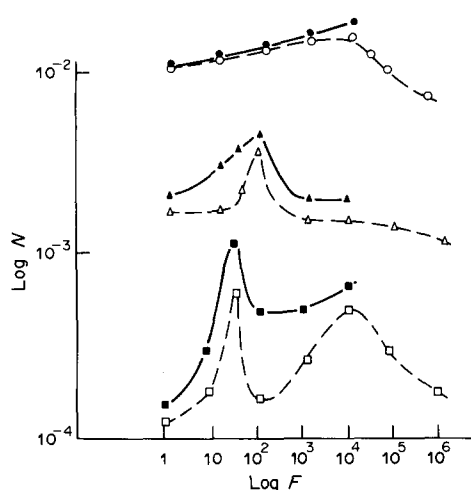


Fig. 7. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Polymère de base: POE de masse 3400. TA 70%. Les courbes en trait plein sont obtenues sous vibration sonore, les courbes en trait interrompu sont obtenues sous l'action d'un champ électrique périodique.

Système réticulant	Vibration sonore	Champ électrique
TMP/HMDI	■	□
Polyisocyanate/N100	▲	△
Nitrocellulose/N100	●	○

Si on fait varier la masse moléculaire du polymère de base, le système réticulant restant identique (TMP/HMDI), on constate que le pic situé aux faibles fréquences est peu déplacé alors que le pic situé aux plus hautes fréquences est plus affecté (Fig. 8). Quand la masse moléculaire du POE passe de 3400–1500, le pic de résonance passe de  $10^4$ – $10^3$  Hz.

Au lieu d'une petite molécule trifonctionnelle (TMP), on peut utiliser comme agent réticulant un

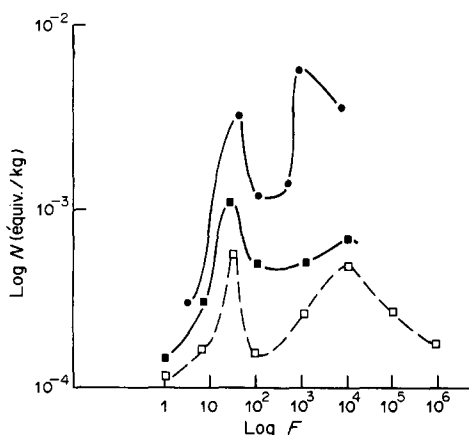


Fig. 8. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Influence de la masse molaire du POE. Mélange POE–TMP–HMDI–TA 70%.

	Vibration sonore	Champ électrique
POE 3400	■	□
POE 1500	●	○

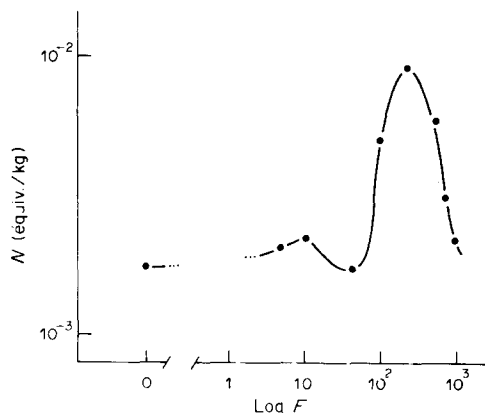


Fig. 9. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange POE 3400–acétobutyrate de cellulose–HMDI–TA 70%.

polymère multifonctionnel. Ce dernier est ajouté à raison de 10% en poids du POE. On peut ainsi utiliser l'acétobutyrate de cellulose incomplètement estérifié. On obtient un pic bien caractérisé à 500 Hz (Fig. 9). Pour mieux contrôler les caractéristiques de ce polymère multifonctionnel, il a été fait appel à des polyacrylates hydroxylés (BC 115 and BC 132); l'un (BC 132) a une masse et une fonctionnalité environ doubles de celles de l'autre. Les spectres obtenus sont assez compliqués. On note la présence de pics mais aussi de puits où la densité de réticulation devient même inférieure à celle que l'on obtient au repos (Fig. 10). L'allure du spectre aux fréquences les plus élevées (entre  $10^2$  et  $10^4$  Hz) est commune aux deux systèmes. En revanche, le polyacrylate de plus forte masse donne un pic à 50 Hz, là où son homologue de masse inférieure donne un puits.

## 5. DISCUSSION

La première question que l'on peut se poser est de savoir quelles sont les espèces qui sont sensibles aux perturbations que nous imposons au milieu réac-

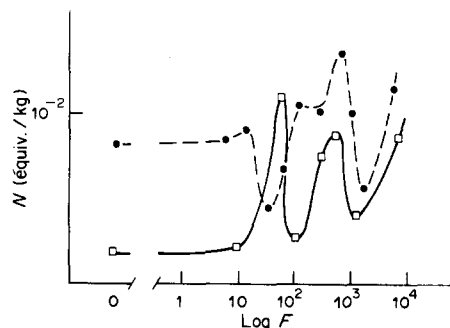


Fig. 10. Variation de la densité de réticulation avec la fréquence de la vibration imposée. Mélange POE–polyacrylate hydroxylé–HMDI–TA 70%.

Polyacrylate	$\bar{M}_n$	$f$
BC 115	54,000	48
BC 132	120,000	90

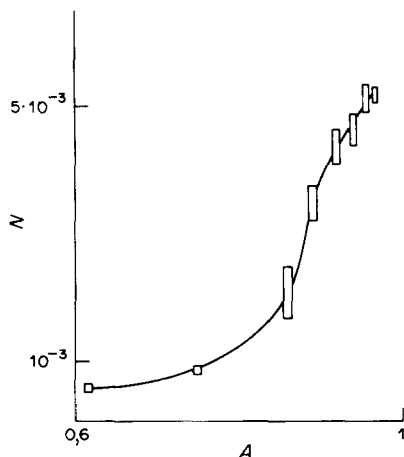


Fig. 11. Variation de la densité de réticulation avec le taux de conversion en fonction isocyanate déterminé au moment où cesse la vibration imposée (PADEG,  $F = 1$  Hz).

tionnel. En effet, la vibration est appliquée tout au long du processus réactionnel qui conduit du mélange réactif initial comportant des espèces bien définies et de taille limitée jusqu'au point de gel au-delà duquel on passe à l'état caoutchoutique. Au cours de la réaction la composition évolue vers des espèces de masse molaire croissante et de plus polydispersées. Le caractère évolutif du mélange est le principal obstacle à une interprétation plus précise des phénomènes observés. On peut apporter un premier éclaircissement à notre compréhension en interrompant la vibration à différentes étapes du processus réactionnel et en déterminant la densité de réticulation sur des échantillons prélevés à chaque interruption et dont la réticulation a ensuite été achevée normalement (c'est-à-dire en l'absence de vibration imposée). Si l'on interrompt la vibration longtemps avant le point de gel, elle reste sans effet. Si au contraire on l'applique au voisinage du point de gel elle trouve alors son efficacité maximale. Cela apparaît sur la Fig. 11 où l'on porte la densité de réticulation  $N$  en fonction de l'avancement  $A$  de la réaction au moment où la vibration cesse d'être appliquée ( $A$  est le taux de conversion en fonctions isocyanate). Il semble donc que ce soit l'agitation des espèces de grande taille formées à l'approche du point de gel qui provoque l'effet que nous observons. Cela rendrait compte de la valeur très faible de certaines fréquences de résonance: le point de gel est une transition critique où la taille de la macromolécule passe brusquement d'une valeur finie à une valeur très grande que l'on peut considérer comme infinie. Comme toute transition critique, c'est un phénomène d'une grande instabilité qui peut être influencé par une faible perturbation. A l'approche du point de gel, des édifices d'une taille de plus en plus considérable se constituent dont le temps de renouvellement, ou temps de relaxation défini en 1, est nécessairement très grand. Ce fait est illustré par des expériences récentes de diffusion dynamique de la lumière sur des systèmes réticulables (styrène-divinylbenzène) évoluant vers le gel qui montrent que le coefficient de diffusion du polymère tend vers zéro à l'approche du

point de gel [3]. Cela se traduit par des temps de relaxation très grands.

La présence de plusieurs pics de résonance peut s'interpréter de deux façons: soit il existe plusieurs modes de résonance pour une même macromolécule (comme l'a observé récemment Brown, Réf. [4]), soit on observe la résonance de plusieurs familles de macromolécules. En effet le mélange de polymères qui évolue vers le gel est de plus en plus polydispersé et plusieurs populations de macromolécules peuvent apparaître au cours de la réaction. Il est donc possible que les différentes fréquences de résonance correspondent à ces diverses populations. Nous touchons là aux limites de la méthode dans son état actuel: nous ne savons pas précisément quelles sont les espèces qui résonnent aux fréquences caractéristiques. Si nous le savions, nous comprendrions mieux la signification précise des phénomènes que nous observons. C'est là probablement une voie pour progresser dans cette étude.

A côté des pics de résonance on trouve aussi des puits dont la présence est plusieurs fois confirmée. Cela signifie que certaines vibrations favorisent les réactions intra-moléculaires. On peut avancer l'hypothèse que certaines configurations spatiales d'édifices macromoléculaires (ou de parties d'édifices) conduisent à l'établissement de liaisons intra-moléculaires; l'agitation de ces macromolécules (ou de ces parties de macromolécules) conduirait alors à favoriser les réactions intramoléculaires.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'agitation locale n'a pas pour effet de faciliter les réactions chimiques et d'accélérer ainsi la cinétique en mettant les réactifs en contact. L'agitation locale a un effet de sélection entre deux orientations possibles: pontage intramoléculaire ou intermoléculaire. L'agitation n'affecte pas la cinétique chimique car celle-ci n'est pas contrôlée par diffusion: l'étape lente qui gouverne le processus réactionnel n'est pas la mise en contact des réactifs mais la constitution ou le déblocage de complexes intermédiaires. Une autre conséquence de ce fait est que la cinétique de nos réactions est insensible aux variations de viscosité. En conséquence, selon que l'on soumet ou non le système à une vibration, la réaction chimique se poursuit selon une cinétique inchangée mais s'oriente, soit vers des réactions intra-soit vers des réactions intermoléculaires.

## CONCLUSIONS

Il est possible de modifier la densité de réticulation de certains élastomères en les soumettant à une vibration sonore ou infrasonore durant la réaction chimique responsable de leur élaboration.

Un onde électromagnétique de même fréquence que la vibration acoustique produit qualitativement les mêmes effets.

L'effet est maximal pour certaines fréquences de résonance.

L'effet est maximal si la vibration est appliquée au voisinage du point de gel.

Les fréquences de résonance sont basses (de  $0,1-10^4$  Hz).

L'explication qui nous semble la plus probable est que la vibration acoustique, en entrant en résonance avec le mouvement propre de la macromolécule, favorise une agitation très locale qui favorise l'établissement de liaisons intermoléculaires.

*Remerciements*—Ce travail a pu être réalisé dans la cadre d'études financées par la DRET (Direction des Recherches,

Etudes et Techniques) et le STPE (Service Technique des Poudres et Explosifs).

#### REFERENCES

1. J. Klein, *Macromolecules* **11**, 852 (1978).
2. P. G. De Gennes, *Macromolecules* **9**, 587 (1976).
3. J. P. Munch, Ankrim, G. Hild, R. Okasha et S. Candau, *Macromolecules* **17**, 110 (1984).
4. W. Brown *Macromolecules* **17**, 66 (1984).

**Abstract**—One can characterize the large-scale displacements of a macromolecule by the time required for the chain to renew completely its conformation. These displacements are displayed by changing the topological orientation of the condensation reactions. This effect is produced by putting the medium through a sound wave or an alternating electric field that is in resonance with the Brownian motion of the macromolecule. The physical contact between the chains is enhanced and the intermolecular reactions are more frequent than the intramolecular reactions. The application of a sound wave or an electric field of a characteristic frequency on the elastomers during chemical crosslinking produces a noticeable change in the crosslinking density.