

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE RESEAUX POLYMERIQUES MODELES—II

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

F. RIETSCH et D. FROELICH¹

Laboratoire de Physique Macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36,
59650 Villeneuve D'Ascq, France et

¹Ecole d'Applications des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

(Received 20 June 1978)

Abstract—Polystyrene gels were prepared by anionic copolymerization of styrene and divinylbenzene in dilute solution. There has been a study of the stress-birefringence, as a function of temperature, of these networks swollen to equilibrium in cyclohexane and methylcyclohexane.

INTRODUCTION

Pour les systèmes polymériques, le concept d'entropie est fondamental. Ainsi le calcul de l'entropie configurationnelle d'un réseau repose sur le principe d'additivité de l'énergie libre de chaque chaîne du réseau, ce qui revient à admettre que les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines sont faibles et ne dépendent pas de la déformation du réticulat. Le modèle statistique gaussien suppose aussi que la position spatiale de chacun des segments de la chaîne est aléatoire et évolue selon une conformation statistique isoénergétique.

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

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'examiner les propriétés de ces réticulats en fonction de la température afin de mettre en évidence les interactions inter et intramoléculaire des chaînes polymériques.

RAPPELS THEORIQUES

(a) Conformation du polystyrène

Le calcul de la statistique conformationnelle du polystyrène appartient au cas général du calcul de la conformation de chaînes à empêchement de rotation dissymétrique. Les grandeurs caractéristiques de ce modèle sont les valeurs moyennes $\sin \varphi = \epsilon$ et $\cos \varphi = \eta$ qui ont leur signification usuelle et dépendent des fonctions potentielles $U(\varphi)$.

Le cas s'appliquant aux empêchements de rotation dissymétrique nécessite de préciser la stéréoisomérie de conformation, et pour le polystyrène atactic on obtient une expression simplifiée de l'écart quadratique moyen de la chaîne [1]:

$$\langle r_0^2 \rangle = N a^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 - \eta^2 - \epsilon^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (1)$$

En première approximation nous pouvons considérer que le polystyrène atactic peut être décrit par un modèle à rotation symétriquement perturbé ($\epsilon = 0$).

La relation (1) s'écrit alors:

$$\langle r_0^2 \rangle = N a^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \text{ avec } \eta = \frac{1 - e^{-\Delta U/kT}}{1 + 2e^{-\Delta U/kT}} \quad (2)$$

$$k = 2 \text{ cal/mol}$$

où ΔU représente la différence d'énergie entre les positions gauches et la position trans. Dans l'expression (2) ΔU et η varient dans le même sens et lorsque $\Delta U \ll kT$ ou lorsque la température est très élevée, ce modèle se rapproche de celui à rotation interne libre.

(b) Thermoélasticité

Les mesures de thermoélasticité ont pour but de définir les composantes entropique f_e et énergétique f_e de la force.

Cette relation s'écrit:

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \log f}{\partial \log T} \right)_{V,L} = \frac{\partial \log \langle r_0^2 \rangle}{\partial \log T}. \quad (3)$$

La composante f_e représente la variation d'énergie interne, exclusivement due à la déformation du réseau, à composition (gel gonflé) et volume constant. La détermination expérimentale de f_e/f permet de mettre en valeur l'énergie intramoléculaire d'une chaîne réelle.

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

Nous avons donc fait appel à une méthode expérimentale proposée par Shen [2,3] qui consiste à mesurer le module expérimental G_{ex}^* à différentes températures.

Dans ce cas la relation (3) s'écrit:

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{\hat{c} \log G_{ex}^*}{\delta \log T} - \frac{\beta T}{3} \quad (4)$$

où

$$G_{ex}^* = A v_{el}^* R T q_0^{-2/3}$$

β = coefficient d'expansion volumique du réticulat sec.

Conformément à la théorie statistique, le rapport f_e/f est indépendant de A_x et ne dépend que des interactions intramoléculaires liées à la statistique conformationnelle de la chaîne.

(c) Photoélasticité

La théorie statistique de la photoélasticité, énoncée par Kuhn et Grün [4] repose essentiellement sur le principe d'additivité des anisotropies locales de chaque segment statistique, dont l'ensemble est optiquement équivalent à la chaîne macromoléculaire. Le développement analytique formulé par ces auteurs conduit à définir le coefficient optique C :

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

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

En première approximation: $\bar{n} = n_1 v_1 + n_2 v_2$ où n_1, v_1 et n_2, v_2 sont les indices de réfraction et les fractions en volume du solvant (1) et du réticulat (2) respectivement.

Conformément à la relation (5), la théorie statistique de Kuhn et Grün impose que le produit CT soit indépendant de la température (en dehors d'une faible correction sur \bar{n}). Cette description néglige les interactions entre segments voisins d'une même chaîne.

Aussi, s'appuyant sur l'analyse conformationnelle développée par Volkenstein [1], Saunders [5-7] a-t-il modifié la théorie statistique de Kuhn et Grün, en remplaçant le segment statistique par les segments successifs de la chaîne réelle.

L'expression (5) s'écrit alors.

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} K_3 K_1^2 (\beta_e - \beta_m) \quad (6)$$

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

K_1 et K_3 sont des paramètres caractéristiques d'une chaîne réelle qui dépendent de l'angle θ et de la fonction potentielle $U(\varphi, T)$. Lorsque $K_3 = K_1 = 1$ on retrouve les équations de la théorie statistique de Kuhn et Grün. Cette limite est atteinte lorsque l'activation thermique kT est suffisamment élevée devant l'énergie potentielle $U(\varphi, T)$. Cependant le calcul de K_3 et K_1 ne peut s'appliquer qu'aux cas de structures simples et en particulier les investigations théoriques concernant le polyéthylène ont été fructueuses. Kubo [8] et Sack [9] ont déterminé les paramètres K_1 et K_3 sur la base d'un modèle paraffinique idéal

dont les angles de valence du squelette carboné correspondent à la structure tétraédrique du diamant.

Cette simplification permet de définir les paramètres suivants:

$$K_1 = \left| \frac{2(2\epsilon + 1)}{3} \right|^{1/2} \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{3}{8} \frac{8\epsilon^2 + 8\epsilon - 1}{(2\epsilon + 1)^2}$$

expressions dans lesquelles $\epsilon = e - (\Delta U)/kT$, ΔU désigne la différence d'énergie entre les positions gauches et la position trans, et kT l'énergie d'activation thermique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures de birefringence d'étirement ont été effectuées d'après un montage mis au point par Donkersloot et Gouda [10] et décrit par ailleurs [11], pour des échantillons en équilibre de gonflement dans deux solvants θ du polystyrène: le cyclohexane et le méthylcyclohexane. Pour ces deux solvants, la faible porosité des gels permet des essais répétés sur le même échantillon sans risque de le détériorer.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule cylindrique en laiton, percée de deux fenêtres pour permettre le passage du faisceau lumineux. Une circulation d'alcool à l'intérieur de la cellule assure la régulation thermique de l'ensemble. A chaque température les gels ont été préalablement thermostatés pendant trois jours afin que soit requis le nouvel équilibre de gonflement.

A cet effet, pour chaque solvant de gonflement, nous avons effectué des mesures de birefringence d'étirement sur six échantillons de masses moléculaires différentes, la température variant entre 10° et 52° environ. L'ensemble des résultats figure dans les Tableaux 1 et 2.

Les taux de gonflement q_i en fonction de la température, ont été déterminés à partir de la variation des dimensions de l'échantillon (épaisseur, largeur, et distance entre repères) en supposant leurs variations isotropes et en faisant référence aux valeurs obtenues à la température ambiante. Les taux de gonflement calculés à partir de la variation de chacune des dimensions sont en très bon accord, la dispersité entre ces trois valeurs étant très faible.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE GONFLEMENT

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

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

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

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

On s'aperçoit ainsi que plus la température augmente, plus χ diminue et donc plus q_i augmente. Nous avons vu que dans le cas d'échantillons en équi-

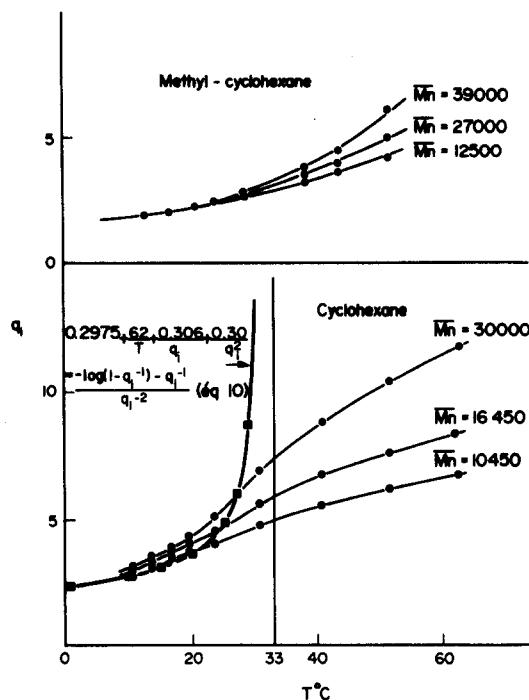


Fig. 1. Variation du taux de gonflement q_i en fonction de la température, de trois échantillons en équilibre dans le cyclohexane et dans le methylcyclohexane.

libre dans le cyclohexane, l'effet de structure du réticulat est négligeable ce qui nous a permis d'identifier les valeurs des paramètres d'interaction solvant-polymère linéaire et solvant-réticulat [11]. Cette hypothèse a été justifiée expérimentalement par la mesure directe de χ (partie A).

Il était donc intéressant de vérifier si cet accord restait satisfaisant lorsqu'on améliore la qualité thermodynamique du solvant de gonflement.

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

La Fig. 1 représente la variation du taux de gonflement en fonction de la température, de trois échantillons en équilibre dans le cyclohexane et dans le methylcyclohexane, les courbes obtenues pour les trois autres réticulats étant similaires. Dans le cas du méthylcyclohexane et pour tous les échantillons, la variation du taux de gonflement est monotone dans l'intervalle de température explorée, ce qui confirme l'hypothèse que dans cette zone l'affinité de ce solvant reste mauvaise. La variation de taux de gonflement est faible, entre 10 et 30° puis elle s'accentue d'autant plus que la masse moléculaire est élevée. Dans cet intervalle le taux de gonflement est indépendant des paramètres de structure du réticulat (Fig. 1).

Le comportement des réticulats en équilibre dans le cyclohexane fait apparaître, pour l'ensemble des échantillons un point d'inflexion dont la valeur se situe entre 22 et 28°. Cette observation correspond à celle de Haeringer [12] qui pour des réticulats préparés dans des conditions similaires, signale un point d'inflexion se situant entre la température θ du polystyrène linéaire et la température ambiante. Cet

auteur suggère que cette brusque variation serait liée à un changement brutal de dimension de la molécule passant d'une structure micellaire à une forme en pelote. On peut cependant s'interroger si ce comportement n'a pas une origine thermodynamique plutôt que statistique. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'examiner l'influence des composantes élastiques et de dilution, sur la valeur du taux de gonflement. Dans un intervalle de température situé entre 10 et 24°, le taux de gonflement varie faiblement en fonction de la masse moléculaire M_n , comme l'indique la Fig. 1, alors qu'au-delà de 30° l'influence des paramètres de structure est très apparente.

En supposant que le paramètre d'interaction obéisse à la relation de Scholte [13] dans l'intervalle de température considéré, on peut écrire (partie A):

$$\chi = 0.2975 + \frac{62}{T} + 0.306q_i^{-1} + 0.30q_i^{-2} \quad (\text{équation de Scholte}) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{BG_{ex}\bar{V}_1}{RTq_0^{-2/3}q_i^{-4/3}} - \frac{G_{ex}\bar{V}_1}{RTq_i^{-2}} \\ &\quad + \frac{-\log(1-q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}} \\ &= H + I + J \end{aligned} \quad (9)$$

où H et I sont les termes élastiques et J représente le terme de dilution.

Sur la Fig. 2 nous avons porté la valeur théorique du taux de gonflement en fonction de la température, en égalant les relations (8) et (9). Pour ce calcul réalisé sur ordinateur, nous avons utilisé les valeurs expérimentales de B , G_{ex} et q_0 correspondant aux réticulats de masse moléculaire donnée. Nous observons un

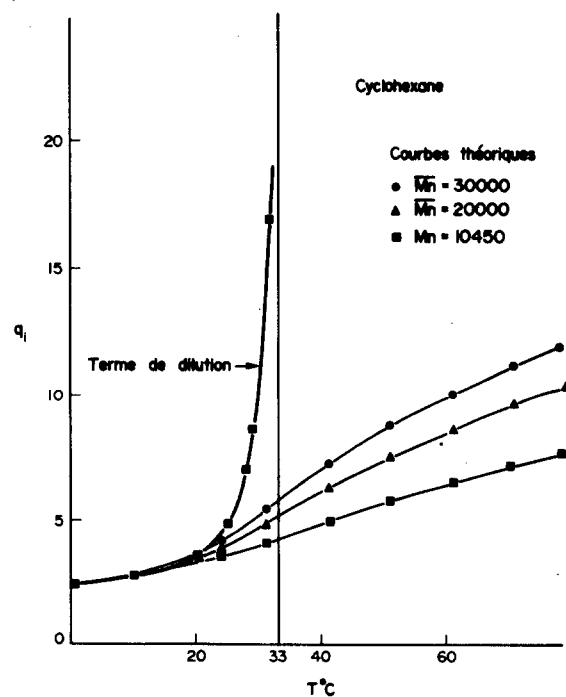


Fig. 2. Valeurs théoriques du taux de gonflement (Eqn. 8 et 9) en fonction de la température.

comportement analogue au comportement expérimental indiquant que les transitions observées n'ont pas d'origine moléculaire précise.

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

$$0.2975 + \frac{62}{T} + 0.306q_i^{-1} + 0.300q_i^{-2} = \frac{-\log(1 - q_i^{-1}) - q_i^{-1}}{q_i^{-2}} \quad (10)$$

qui donne en fonction de la température la variation du taux de gonflement lié à la seule influence du terme de dilution. Cette courbe portée sur les Figs 1 et 2, admet comme asymptote $T = 33^\circ$ correspondant à la température θ du polystyrène linéaire de masse moléculaire infinie. Pour une température inférieure à $T = 24^\circ$ nous constatons que le terme de dilution est très voisin de la courbe expérimentale, l'influence des paramètres de structure étant alors négligeable.

D'autre part, le point d'intersection entre la courbe de dilution (rel. 10) et les courbes théoriques (Fig. 2) de réticulats de masse moléculaire donnée ((8) = (9)), correspond à une contribution nulle des termes élastiques, permettant de définir l'égalité suivante :

$$q_i = \left(\frac{B}{q_0^{-2/3}} \right)^{3/2}. \quad (11)$$

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

Pour un réticulat de masse moléculaire infinie, soit une fonctionnalité $f = 3$ [11], ce point d'intersection conduit à un taux de gonflement limite :

$$q_i = [(2/3)q_0^{2/3}]^{3/2} \quad (12)$$

étroitement lié à la valeur du "memory terme" q_0 et par conséquent à la dilution au moment de la réticulation. Les relations (10) et (12) indiquent également que les inflexions observées sur la Fig. 1 sont fortement atténues lorsque q_0 est proche de l'unité (réticulation en phase condensée), ou lorsque la fonctionnalité f du réticulat est élevée.

Notons enfin que lorsque $B = 1$, qui correspond au cas limite de chaînes linéaires, la relation (11) s'écrit :

$$q_i = q_0.$$

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

Lorsque l'on s'écarte de la valeur asymptotique $T = 33^\circ$, la contribution des composantes élastiques, qui devient de plus en plus importante, a pour effet d'imposer par "l'extensibilité maximale" des chaînes du réseau, une porosité limite du réticulat, fonction de la masse moléculaire entre points de réticulation. Cette influence explique l'allure asymptotique de chacune des courbes (Fig. 1) et montre que la dis-

continuité observée n'a d'autre origine que celle introduite par la variation du paramètre x , donnée par l'équation de Scholte.

D'autre part, le bon accord existant entre les valeurs expérimentales (Fig. 1) et théoriques (Fig. 2) des courbes $q_i = f(T, M_n)$ souligne la bonne approximation de l'équation de Scholte dans l'intervalle de température exploré. A l'aide des relations (8) et (9) nous pouvons calculer séparément le paramètre d'interaction cyclohexane-polystyrène, dont les valeurs figurent dans le Tableau 1. Nous constatons que les valeurs de χ , calculées à partir des relations (8) et (9) et la composante de dilution, sont très voisines ainsi que l'exprime la Fig. 3 qui représente la variation de χ en fonction de T dans le cas du gel 3033 de masse moléculaire 10.450. Les courbes relatives aux cinq autres réticulats sont semblables et l'écart maximum entre la composante de dilution et expérimental d'une part, χ_{Scholte} et $\chi_{\text{expérimental}}$ d'autre part, n'excède pas 2,5% à la température $T = 60^\circ$. Entre 10 et 33°, les trois courbes sont sensiblement confondues ce qui montre que la détermination du paramètre χ , à l'aide de l'équation de Scholte ou de la composante de dilution de la relation (9), constitue une très bonne approximation.

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le méthylcyclohexane, nous avons également calculé le paramètre χ , à l'aide de la relation (9) et des modules expérimentaux figurant dans le Tableau 2. Fig. 3 représente la variation de χ en fonction de la température dans le cas du gel 164 de masse moléculaire 39.000, toutes les autres courbes étant semblables. Cette variation de χ est similaire à celle observée dans le cas du cyclohexane. La composante de dilution, très voisine de la valeur calculée à partir de la rel. (9), décrit rigoureusement la variation du paramètre d'interaction en fonction de la température entre 10 et 60°, quelle que soit la masse moléculaire du réticulat. Ici, la faible porosité du réseau permet de négliger les termes élastiques avec une très bonne approximation.

THERMOELASTICITE DU POLYSTYRENE RETICULE EN EQUILIBRE DANS LE CYCLOHEXANE ET DANS LE METHYLCYCLOHEXANE

La théorie de l'élasticité caoutchoutique repose sur l'hypothèse que l'énergie libre du réseau est la somme des contributions individuelles de chaque châne élastique en ignorant les interactions intermoléculaires entre chaînes voisines. Il est très probable, comme le souligne Flory [14] que ces interactions existent et sont importantes, mais il faut que leur intensité demeure inchangée lors de la déformation du réticulat.

Dans le cas d'un réseau idéal, la contribution énergétique de la force, caractérisée par le rapport $f_c/f = T(d \log(r_0^2))/dt$ doit être indépendante de A_x , de la fraction en volume du réticulat, de la nature du solvant de gonflement, de la température (modèle isoénergétique) et de la densité de réticulation.

Malheureusement, en raison de la difficulté et de la diversité des méthodes expérimentales mises en œuvre, les résultats sont souvent contradictoires [15-18].

Tableau 1. Variation en fonction de la température, du paramètre $\chi_{P,S}$ reticule-cyclohexane et du module experimental de réticulats en équilibre dans le cyclohexane

	No	3033	343	543	853	743	2743
$T^{\circ}\text{K}$	$q_0^{-2/3}$	M _n	10.450	10.660	13.100	16.450	19.900
		B	0,288	0,297	0,343	0,370	0,382
		q_i	2,79	2,91	2,88	3,03	3,02
		G_{ex}	210.500	210.000	180.500	143.400	114.100
284	0,126	$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	987	998	856	692	543
		χ	0,666	0,657	0,660	0,649	0,690
		χ_{Schotte}	0,664	0,656	0,658	0,649	0,650
		q_i	3,14	3,20	3,18	3,32	3,27
287	0,127	G_{ex}	19.900	202.200	172.600	138.000	112.800
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	961	983	838	680	552
		χ	0,641	0,637	0,640	0,632	0,635
		χ_{Schotte}	0,641	0,638	0,639	0,637	0,635
		q_i	3,49	3,52	3,52	3,75	3,75
290	0,126	G_{ex}	189.000	198.600	164.900	138.500	106.900
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	943	978	821	697	544
		χ	0,632	0,621	0,622	0,613	0,613
		χ_{Schotte}	0,623	0,622	0,622	0,614	0,611
		q_i	3,71	3,78	3,87	4,08	4,11
293	0,127	G_{ex}	186.000	190.000	159.400	136.000	101.200
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	934	960	812	704	526
		χ	0,612	0,610	0,608	0,609	0,601
		χ_{Schotte}	0,613	0,611	0,608	0,602	0,595
		q_i	4,03	4,20	4,28	4,55	4,74
297	0,124	G_{ex}	182.000	186.500	155.700	132.000	96.600
		$G_{ex}q_i^{1/3}(\rho T)^{-1}$	928	964	810	701	522
		χ	0,600	0,596	0,595	0,589	0,584
		χ_{Schotte}	0,600	0,596	0,594	0,588	0,577
		q_i	4,79	4,85	5,19	5,62	6,07
304	0,122	G_{ex}	178.500	177.000	148.000	122.000	86.600
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	946	942	805	682	497
		χ	0,579	0,578	0,574	0,567	0,562
		χ_{Schotte}	0,578	0,577	0,571	0,565	0,552
		q_i	5,52	5,57	6,00	6,70	7,40
314	0,117	G_{ex}	169.900	178.000	141.000	117.000	76.500
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	938	965	784	674	457
		χ	0,565	0,565	0,561	0,553	0,548
		χ_{Schotte}	0,560	0,552	0,554	0,547	0,535
		q_i	6,18	6,30	7,00	7,50	8,25
325	0,117	G_{ex}	167.300	174.600	134.900	112.500	82.700
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	912	958	767	654	496
		χ	0,554	0,553	0,548	0,545	0,540
		χ_{Schotte}	0,545	0,544	0,538	0,534	0,529
		q_i	3,51	3,55	3,52	3,73	3,80
290,5 vérification		G_{ex}	193.000	196.200	162.200	138.000	101.600
		$G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$	952	968	808	695	523

ρ en g/cm³; \bar{V}_1 en cm³ g⁻¹; G_{ex} en dynes cm⁻²; $G_{ex}q_i^{1/3}\rho^{-1}T^{-1}$ en dynes cm T⁻¹ g⁻¹, $\rho = 1,0520$ à $T = 293\text{K}$; $\bar{V}_1 = 108$ à $T = 293\text{K}$.

Les mesures de thermoélasticité ont été réalisées dans deux solvants de faible affinité thermodynamique, le cyclohexane et le méthylcyclohexane. La faible porosité de ces réticulats leur assure une bonne tenue mécanique qui autorise des essais répétés sur le même échantillon.

Les températures Θ du cyclohexane et du méthylcyclohexane sont respectivement de 33° et 70°.

Dans les Tableaux 1 et 2 figurent l'ensemble des résultats obtenus à partir de six réticulats de masse moléculaire différente, en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, la température variant entre 10° et 52°. A chaque température, nous

avons effectué un conditionnement thermique de trois jours, afin d'être assuré de l'équilibre de gonflement de chaque échantillon.

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

La Fig. 4 représente la variation du rapport ($G_{ex}/\bar{V}_1^{1/3}T$) en fonction de T , pour le réticulat 543 en équilibre dans le cyclohexane. Tous les échantillons font apparaître la même décroissance sensiblement linéaire, pour les deux solvants de gonflement.

Tableau 2. Variation en fonction de la température du paramètre $\chi_{P.S., \text{reticule-méthylcyclohexane}}$ et du module experimental de réticulats en équilibre dans le méthylcyclohexane

		No	2354	2754	664	2954	164	364
TK	$q_0^{-2/3}$	M_n	7500	12.500	21.000	27.000	39.000	51.000
		B	0.292	0.341	0.394	0.453	0.633	0.736
		q_i	—	—	—	1.96	2.05	2.29
283,5	0.133	G_{ex}	—	—	—	103.300	52.200	45.000
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	—	—	—	432	220	198
		χ	—	—	—	0.784	0.764	0.722
		q_i	2,12	2,03	2,02	2,04	2,10	2,32
286	0.131	G_{ex}	309.000	219.000	142.600	103.300	51.300	43.400
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1289	918	586	434	217	190
		χ	0,750	0,769	0,771	0,766	0,754	0,718
		q_i	2,22	2,14	2,10	2,16	2,22	2,30
290	0.131	G_{ex}	316.000	215.000	140.400	99.600	49.100	44.450
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1333	906	588	423	209	192
		χ	0,733	0,747	0,754	0,743	0,732	0,721
		q_i	2,31	2,30	2,24	2,32	2,40	2,60
294	0.132	G_{ex}	327.000	219.000	137.800	97.600	47.800	41.300
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1370	929	579	418	207	184
		χ	0,719	0,721	0,730	0,718	0,707	0,685
		q_i	2,74	2,67	2,65	2,72	2,81	3,02
302	0.131	G_{ex}	316.000	210.000	130.000	92.700	46.000	37.500
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1370	922	569	409	281	172
		χ	0,670	0,679	0,680	0,673	0,666	0,651
		q_i	3,29	3,25	3,33	3,55	3,80	4,30
312,5	0.129	G_{ex}	313.000	189.000	121.400	82.300	40.000	31.900
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1403	860	557	386	196	159
		χ	0,632	0,636	0,632	0,622	0,612	0,597
		q_i	3,39	3,63	3,65	3,95	4,45	4,90
317	0.130	G_{ex}	324.000	186.000	112.800	79.000	36.300	30.000
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1450	871	517	380	176	155
		χ	0,627	0,618	0,618	0,607	0,593	0,584
		q_i	3,85	4,18	4,60	4,95	6,10	6,60
325	0.130	G_{ex}	313.000	181.600	106.100	73.000	31.400	27.200
		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1432	870	525	370	171	151
		χ	0,606	0,598	0,588	0,481	0,565	0,561
		q_i	2,40	2,40	2,32	2,40	2,50	2,71
297	0.130	G_{ex}	331.000	214.000	134.200	96.000	47.200	38.500
vérification		$G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$	1394	919	571	411	209	173
		χ	0,707	0,708	0,718	0,707	0,695	0,674

ρ en g/cm³; \bar{V}_1 en cm³ g⁻¹; G_{ex} en dynes cm⁻²; $G_{ex} q_i^{1/3} \rho^{-1} T^{-1}$ en dynes cm T⁻¹ g⁻¹. $\rho = 1,0520$ à $T = 293\text{K}$; $\bar{V}_1 = 127,6$ à $T = 293\text{K}$.

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

Conformément à la relation (4) nous avons calculé la variation de Log G^* en fonction de Log T, dont la pente de la droite représentative, conduit à la valeur f_e/f . Pour les six réticulats en équilibre soit dans le cyclohexane soit dans le méthylcyclohexane nous avons porté les valeurs de f_e/f respectivement dans les Tableaux 3 et 4.

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

et le P.I.B. abondent en ce sens [14, 19, 20]. Cependant Opschbor et Prins [21] ont mis en évidence dans le cas du copolymère éthylène propylène, une décroissance de f_e/f , lorsque la densité de réticulation croît.

D'autre part la théorie de Ptitsyn [22] attribue au P.S. une valeur de f_e/f négative, dans le cas de la conformation isotactique, nulle pour le cas syndiotactique et également négative pour le P.S. atactique, alors que les mesures effectuées par Dusek [17] ainsi que celles de Ciferri [23] conduisent à une valeur positive.

Les résultats qui figurent dans les Tableaux 5 et 6 indiquent également une contribution positive de la composante énergétique de la force, en dehors du réticulat 2354 en équilibre dans le méthylcyclohexane. Cette parité implique que les positions gauches, du modèle à empêchement de rotation symétrique, sont énergétiquement plus favorables que la position trans. (une valeur positive de f_e/f correspond à une parité positive de ΔE).

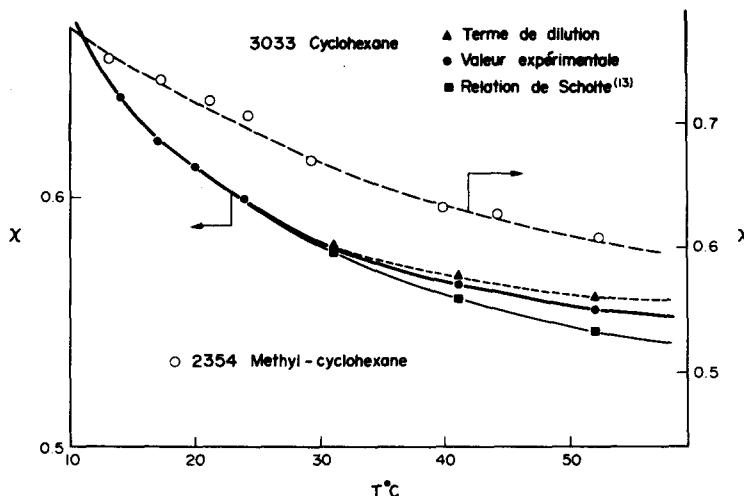


Fig. 3. Valeurs expérimentales et calculées du paramètre d'interaction $\chi_{\text{Cyclohexane-PS Reticule}}$, en fonction de la température, dans le cas du gel 3033 de masse moléculaire $M_n = 10.450$. ($\blacktriangle \bullet \blacksquare$), et $\chi_{\text{Methyl-cyclohexane-PS Reticule}}$, en fonction de la température dans le cas du gel 2354 de masse moléculaire $M_n = 7520$ (\circ).

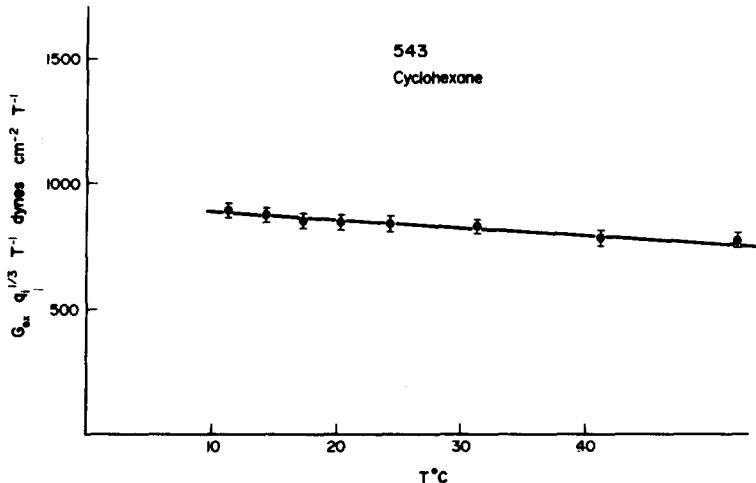


Fig. 4. Cariation du produit $G_{ex} q_i^{1/3} T^{-1}$ en fonction de la température, pour le réticulat 543 de masse moléculaire $M_n = 13.100$, en équilibre dans le cyclohexane.

Tableau 3. Cyclohexane

No	3033	343	543	853	743	2743
M_n	10.450	10.660	13.100	16.450	19.900	30.000
f_e/f	0.43	0.19	0.69	0.70	1.85	2.02

Tableau 4. Methylcyclohexane

No	2354	2754	664	2954	164	364
M_n	7520	12.500	21.000	27.000	39.000	51.000
f_e/f	-1.35	0.794	1.09	1.33	1.81	2.10

Cependant les valeurs absolues mentionnées dans ces deux tableaux sont très supérieures à celles de Dusek [17] et de Ciferri [23]. Elles dépendent de la masse moléculaire ainsi que du solvant de gonflement,

contrairement au principe d'additivité des énergies libres, imposé par la théorie statistique. Cette influence peut correspondre aux diverses topologies dont la structure spécifique dépend de la masse moléculaire du réticulat, ainsi que de l'affinité du solvant qui détermine la porosité du réseau.

C'est pourquoi, afin de moyenner l'influence des paramètres de structure, il nous a paru plus intéressant de déterminer le rapport f_e/f à l'aide de la variation de q_0 en fonction de la température. En rappelant que:

$$q_0^{-2/3} = \frac{\langle r_D^2 \rangle}{\langle r_{OS}^2 \rangle},$$

il est aisément de montrer que la relation (3) peut s'écrire:

$$\frac{f_e}{f} = \frac{2\beta T}{3} - \frac{\partial \log(q_0^{-2/3})}{\partial \log T}. \quad (13)$$

Tableau 5.

TK	Log T	$q_0^{-2/3}$	Log $q_0^{-2/3}$	f_e/f
Cyclohexane				
284	5,6489	0,1264	-2,0683	
287	5,6595	0,1274	-2,0604	
290	5,6699	0,1263	-2,0690	
293	5,6802	0,1266	-2,0667	
297	5,6937	0,1243	-2,0850	
304	5,7170	0,1222	-2,1021	
314	5,7494	0,1172	-2,1439	
325	5,7838	0,1171	-2,1447	
Methylcyclohexane				
286	5,6561	0,1311	-2,0318	
290	5,6699	0,1311	-2,0318	
294	5,6946	0,1323	-2,0227	
297	5,6937	0,1299	-2,0410	
302	5,7103	0,1305	-2,0364	0,30
312,5	5,7456	0,1288	-2,0495	
317	5,7592	0,1299	-2,0410	
325	5,7838	0,1299	-2,0410	

Pour chaque échantillon, et pour les deux solvants de gonflement, nous avons tracé le rapport $(G_{ex})/\nu_3^{1/3} \rho T$ en fonction de M_n^{-1} dont la pente de la droite représentative permet de calculer le memory terme $q_0^{-2/3}$ (Fig. 5). Les courbes obtenues pour l'ensemble des réticulats sont semblables, l'ordonnée à l'origine étant toujours nulle.

Nous avons groupé dans le tableau 5 les valeurs de $q_0^{-2/3}$ mesurées à chaque température, dans le cyclohexane et dans le methylcyclohexane, les variations de $\log(q_0^{-2/3})$ en fonction de $\log T$ étant portées sur la Fig. 6.

Les courbes obtenues suggèrent les remarques suivantes:

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le methylcyclohexane, la décroissance de $q_0^{-2/3}$ en fonction de la température est très faible et ne présente pas de discontinuité, comme l'indique la Fig. 6.

Ceci montre que $\langle r_{0S}^2 \rangle$ croît avec la température et que les positions gauches sont énergétiquement plus favorables que l'isométrie trans. La valeur de $f_e/f = 0,30$ calculée à partir de la relation (13) correspond sensiblement à celle proposée par Ciferri [18] et Dusek [17].

Sachant que:

$$\frac{f_e}{f} = \frac{+2\Delta E}{RT} \left| 2 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \right|^{-1} \quad (\text{relations (2) et (3)}) \quad (14)$$

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

Dans le cas de réticulats en équilibre dans le cyclohexane, la courbe représentant la variation de $\log q_0^{-2/3}$ en fonction de $\log T$ (Fig. 6) montre une nette singularité au voisinage de $T = 30^\circ$. Il semble peu probable que ce point d'inflexion soit fortuit car la valeur du rapport f_e/f deviendrait trop élevée et ne correspondrait guère à celle qui a été observée précédemment. Il est possible que cette discontinuité soit en rapport avec celle que l'on mesure par la variation du taux de gonflement en fonction de la température, dont la zone d'inflexion recouvre celle que l'on observe sur la Fig. 6. Cette particularité souligne l'influence importante de la porosité du réticulat dans la détermination du rapport f_e/f et rend crédible les résultats obtenus dans le methylcyclohexane où les variations du taux de gonflement en fonction de la température sont monotones et peu importantes.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PHOTOELASTICITE

Les mesures de birefringence d'étirement en fonction de la température ont été effectuées à l'aide de six réticulats, de masse moléculaire différente, en équilibre de gonflement dans le cyclohexane et le methyl-

Tableau 6. Anisotropie optique en fonction de la température du P.s. en équilibre dans le cyclohexane

No	M_n	$T = 284K$	287	290	293	297	304	314	325
3033	10.450	6,05	132,3	5,70	126,6	5,60	126,2	5,48	125,1
343	10.660	6,22	136,2	5,93	131,8	5,87	132,3	5,63	128,6
543	13.100	6,08	133,0	5,84	129,7	5,75	129,6	5,67	129,7
853	16.450	5,93	130,1	5,93	131,9	5,79	130,0	5,50	126,0
743	19.900	6,04	132,4	5,73	127,5	5,70	128,8	5,50	126,0
2743	30.000	6,15	135,0	5,92	131,9	5,64	127,5	5,35	123,0
		-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$
						-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$
							-C	- $\Delta\alpha$	-C
								-C	- $\Delta\alpha$

Le Methylcyclohexane

No	M_n	$T = 286K$	290	294	297	302	312,5	317	325
2354	7520	5,26	123,2	4,97	118,8	4,93	119,9	4,65	113,3
2754	12.500	5,81	136,6	5,36	128,8	5,43	132,1	5,29	130,4
664	21.000	5,74	135,6	5,65	134,5	5,59	135,7	5,40	132,3
2954	27.000	6,02	142,8	5,78	138,2	5,65	135,7	5,56	136,7
164	39.000	6,10	143,2	5,77	137,8	5,61	136,6	5,30	130,8
364	51.000	6,20	146,4	5,76	137,8	5,32	130,2	5,18	128,4
		-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$
						-C	- $\Delta\alpha$	-C	- $\Delta\alpha$
							-C	- $\Delta\alpha$	-C
								-C	- $\Delta\alpha$

$C \times 10^{10}$ dynes $^{-1}$ cm $^{+2}$; $\Delta\alpha \times 10^{25}$ cm 3 ; $\bar{n} = n_{PS} q_i^{-1} + n_S (1 - q_i^{-1})$; $n_{PS} = 1,583$ pour $T = 293K$; $n_S = 1,421$ pour $T = 293K$.

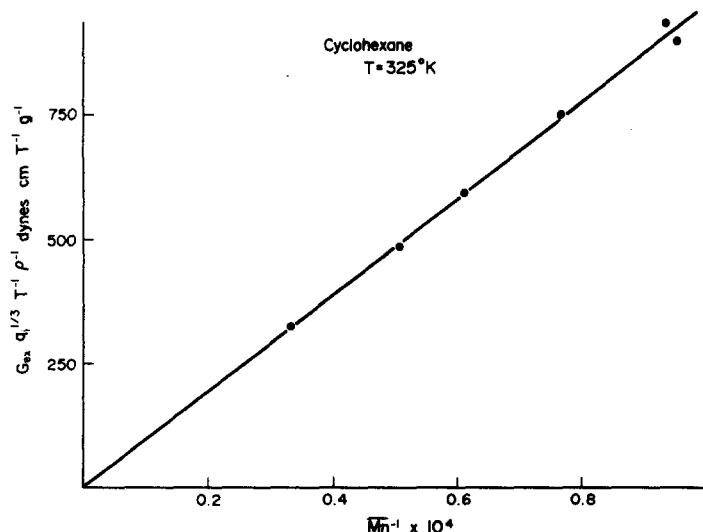


Fig. 5. Variation de $G_{ex} q_i^{1/3} T^{-1} \rho^{-1}$ en fonction de M_n^{-1} d'échantillons en équilibre de gonflement dans le cyclohexane à $T = 325^\circ\text{K}$.

cyclohexane. L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 6.

Sur la Fig. 7 nous avons porté le produit CT (rel. 5) en fonction de la température T , pour les échantillons 343 et 2354 en équilibre dans le cyclohexane et le methylcyclohexane respectivement. Les courbes obtenues avec les autres réticulats traduisent le même comportement. Elles indiquent une nette décroissance de l'anisotropie optique en fonction de la température, l'effet étant plus prononcé au début de la courbe. Cette variation traduit bien que l'anisotropie optique de l'élément statistique, déterminé par la théorie statistique de Kuhn et Grün, est une fonction de la température. Par contre, elle est indépendante de la masse moléculaire comme l'indique la Fig. 8, ce qui traduit un comportement gaussien dans la plage de température explorée.

Le modèle à empêchement de rotation symétrique, appliqué à la théorie de Saunders, a permis à Sack [9]

de déterminer les coefficients K_1 et K_3 qui figurent dans la relation (6). Celle-ci est une fonction linéaire de T^{-1} , d'ordonnée à l'origine: $\log(\beta e - \beta m)$ et dont la pente est liée à la variation de la fonction:

$$\log k_3 K_1^2 = \log \left| \frac{8e^2 + 8\epsilon - 1}{8\epsilon + 4} \right|$$

dans l'intervalle de température choisi.

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

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

est égal à la pente de la droite représentant la variation de $\log(x_1 - x_2)$ en fonction de T^{-1} .

Pour l'ensemble des réticulats en équilibre dans le cyclohexane et dans le methylcyclohexane, nous

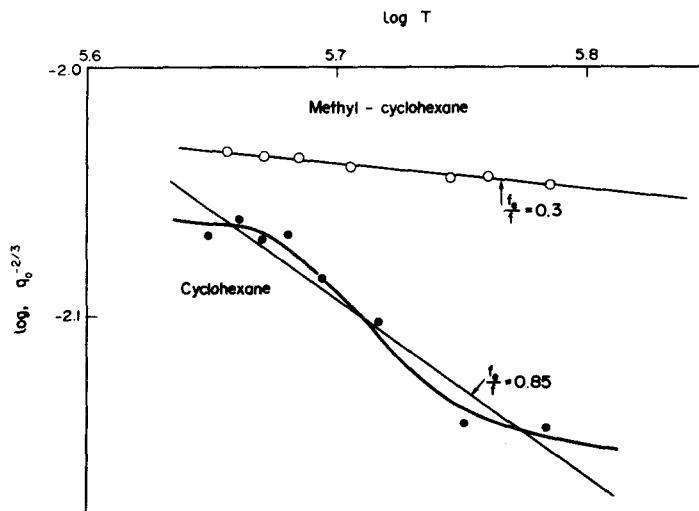


Fig. 6. $\log(q_0^{-2/3})$ en fonction de $\log T$, dans le cas de réticulats en équilibre de gonflement dans le methylcyclohexane (O) et dans le cyclohexane (●).

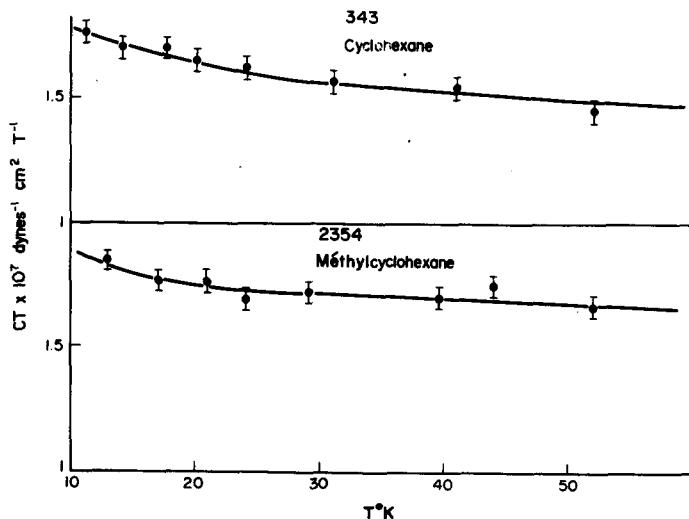


Fig. 7. Produit CT en fonction de la température T , pour les échantillons 343 ($M_n = 10.660$) et 2354 ($M_n = 7520$) en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane respectivement.

avons porté la valeur de $\log(\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de T^{-1} , comme l'indique la Fig. 9. Tous les échantillons présentent la même linéarité dans l'intervalle de température considéré.

Nous avons porté dans le Tableau 7 les valeurs de la pente "a" liée à la fonction potentielle $\Delta U(\varphi)$ par la relation (15), ainsi que celles de l'anisotropie optique $(\beta e - \beta m)$ de l'unité monomère.

Ces résultats montrent que $(\beta e - \beta m)$ est sensiblement constant pour les réticulats de masse moléculaire comprise entre 10.000 et 20.000. Dans le cas d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane, cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée par Treloar [24] lorsqu'il admet que l'oscillation du noyau phénol est nulle [$(\beta e - \beta m) = -53 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$]. Cette faible différence peut alors être attribuée à une légère oscillation conformément aux hypothèses de Flory [25, 26]. Dans le cas d'échantillons en équi-

libre dans le méthylcyclohexane, ces valeurs sont un peu plus élevées, mais satisfaisantes, compte tenu des erreurs d'extrapolation importantes ($\pm 15\%$). Cependant pour des réticulats de masse moléculaire supérieure à 20.000, nous avons observé une nette décroissance de l'anisotropie intrinsèque, alors que la théorie statistique impose que cette grandeur soit indépendante de la masse moléculaire M_n . Cette anomalie peut avoir comme origine l'importante variation de taux de gonflement, en fonction de la température, qui cause une forte variation de porosité et par conséquent modifie l'intensité des interactions intermoléculaires. Les résultats les plus significatifs sont obtenus lorsque la porosité du réticulat reste sensiblement constante dans l'intervalle de température choisi.

Sur la Fig. 10 nous avons porté les valeurs de $\Delta U(\varphi)$ en fonction de M_n , pour l'ensemble des échan-

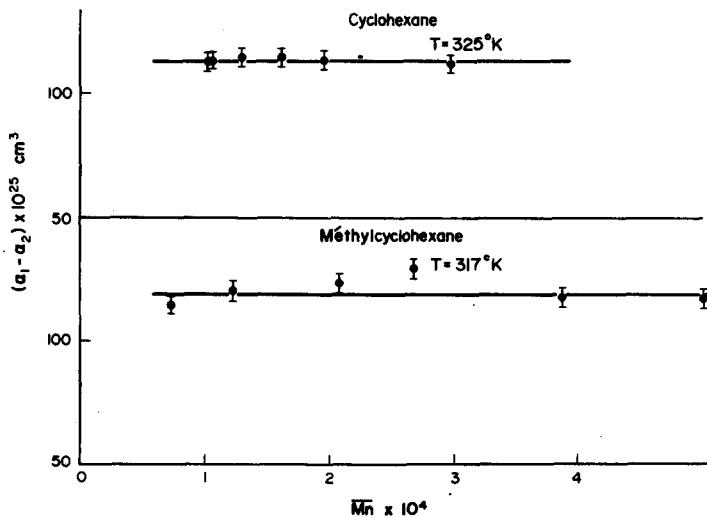


Fig. 8. Anisotropie de l'élément statistique $(\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de la masse moléculaire M_n d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane.

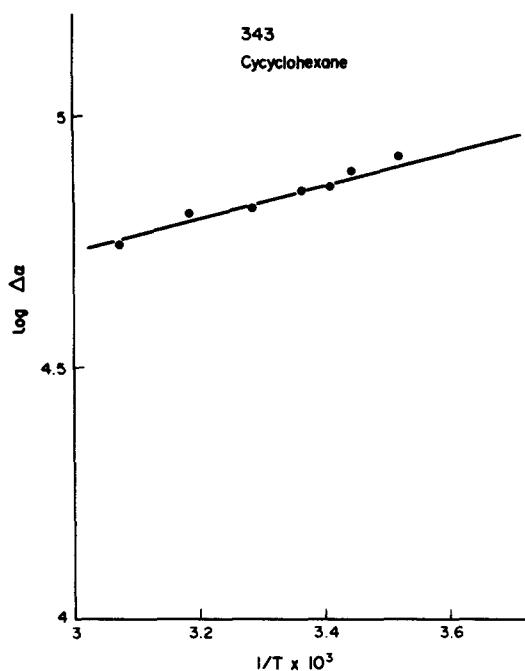


Fig. 9. $\log(\alpha_1 - \alpha_2)$ en fonction de T^{-1} , dans le cas de l'échantillon 343 ($M_n = 10660$) en équilibre dans le cyclohexane.

tillons étudiés. Ces résultats, compte tenu des erreurs expérimentales ($\pm 10\%$) sont assez conformes aux résultats connus, utilisant un tel modèle (zone hachurée). Ils correspondent également à la valeur obtenue par mesure de thermoélasticité du P.S. en équilibre dans le méthylcyclohexane. Il est intéressant de noter que deux méthodes expérimentales aussi différentes que la thermoélasticité et la birefringence d'étirement conduisent sensiblement au même résultat.

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

Tableau 7.

	343	3033	543	853	743	2743	No
Cyclohexane							
10660	10.450	13.200	16.450	19.900	30.000		M_n
0.325	0.3062	0.2937	0.325	0.3688	0.6687		a
700	670	650	700	800	1350		$\Delta U(\varphi)$
42.52	43.91	47.40	41.90	35.8	12.73		$-(\beta_e - \beta_m) \times 10^{25} \text{ cm}^3$
2354	2754	668	2954	164	364		No
Methylcyclohexane							
7500	12.500	21.000	27.000	39.000	51.000		M_n
0.1469	0.225	0.231	0.2625	0.51	0.60		a
300	500	550	550	1040	1250		$\Delta U(\varphi)$
72.55	60.64	60.41	56.40	23.81	17.30		$-(\beta_e - \beta_m) \times 10^{25} \text{ cm}^3$

CONCLUSION

Les mesures de birefringence d'étirement, en fonction de la température, d'échantillons de P.S. anionique en équilibre de gonflement dans le cyclohexane et dans le méthylcyclohexane, révèlent les particularités suivantes:

Dans le cas d'échantillons en équilibre dans le cyclohexane, la variation du taux de gonflement en fonction de la température présente une inflexion imputable au rôle de plus en plus important des termes élastiques par rapport au terme de dilution. L'intersection entre les courbes expérimentales et la courbe décrivant la variation du terme de dilution peut être reliée à la fonctionnalité du réticulat, en dehors de toute hypothèse simplificatrice.

Les mesures de thermoélasticité ont permis de définir la contribution énergétique de la force exercée sur l'échantillon, dans le cas du méthylcyclohexane. Cette valeur correspond sensiblement à celle qui a été mesurée sur d'autres polymères, dont la description statistique s'apparente à un modèle à empêchement de rotation symétrique. Les résultats ainsi obtenus montrent que les positions gauches sont énergétiquement plus favorables que la position trans.

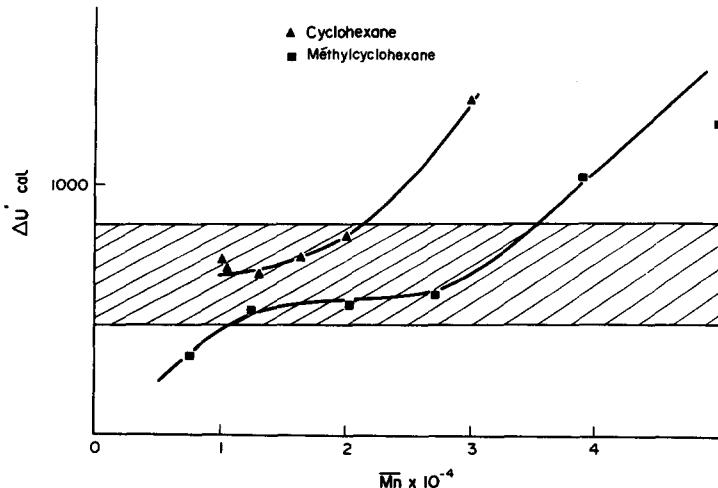


Fig. 10. Valeurs de ΔU en fonction de la masse moléculaire M_n .

Les mesures optiques conduisent à des conclusions similaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymer Chains*, Interscience, New York (1963).
2. M. Shen et J. Blatz, *J. appl. Phys.* **39**, 4937 (1968).
3. M. Shen, *Macromolecules* **2**, 358 (1969).
4. W. Kuhn et F. Grün, *Kolloid Z.u Z.* **101**, 248 (1942).
5. D. W. Saunders, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1425 (1956).
6. D. W. Saunders, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 860 (1957).
7. D. W. Saunders, D. R. Lightfoot et D. A. Parson, *J. Polym. Sci. A-2*, 1183 (1968).
8. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **4**, 319 (1949).
9. R. A. Sack, *J. chem. Phys.* **50**, 1261 (1954).
10. M. C. Donkerloot, J. H. Gouda, J. J. Van Aartsen et W. Prins, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **4** (1967).
11. F. Rietsch et D. Froelich, *Polymer* **16**, 873 (1975).
12. A. Haeringer, Thèse 3 ème cycle, Strasbourg.
13. Th. G. Scholte, *J. Polym. Sci. A-2* **9**, 1553 (1971).
14. A. Ciferri, C. A. J. Hoeve et P. J. Flory, *J. Am. chem. Soc.* **83**, 1015 (1961).
15. T. G. Fox et P. J. Flory, *J. Am. chem. Soc.* **73**, 1915 (1951).
16. U. Bianchi, E. Patrone et E. Pedemonte, *J. phys. Chem., Ithaca* **70**, 3057 (1966).
17. K. Dusek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **32**, 2264 (1967).
18. T. A. Orofino et A. Ciferri, *J. phys. Chem., Ithaca* **68**, 3136 (1964).
19. J. E. Mark et P. J. Flory, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 138 (1964).
20. P. J. Flory, C. A. J. Hoeve et A. Ciferri, *J. Polym. Sci.* **34**, 337 (1959).
21. A. Opscoor et W. Prins, *J. Polym. Sci. C16*, 1095 (1967).
22. O. B. Ptitsyn, *Vyskomolek. Soedin.* **4**, 1445 (1962).
23. A. Ciferri, *J. Polym. Sci. A-2*, 3089 (1964).
24. R. J. Morgan et L. R. J. Treloar, *J. Polym. Sci. A-2* **10**, 51 (1972).
25. Y. Abe, A. E. Tonelli et P. J. Flory, *Macromolecules* **3**, 294 (1970).
26. P. J. Flory, R. L. Jernigan et A. E. Tonelli, *J. chem. Phys.* **48**, 3822 (1968).