

ETUDE PAR PHOTOGONIODIFFUSIOMETRIE, OSMOMETRIE ET VISCOSIMETRIE DU COMPORTEMENT EN SOLUTION DU COPOLYMER POLY(STYRENE- ANHYDRIDE MALEIQUE)*

J. DANON

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 91, Orsay, France

(Reçu le 21 novembre 1968)

Résumé—Les caractéristiques du comportement en solution du poly(styrene-anhydride maléique) ont été étudiées par osmométrie, viscosimétrie et photogoniodiffusiométrie, dans de nombreux solvants, notamment le diméthyl-formamide, l'acétone et le tétrahydrofurane. La pression osmotique, la viscosité et l'intensité de la lumière diffusée dépendent de l'histoire de la solution et de celle du polymère. Les lois habituellement observées pour les solutions de polymères ne sont presque jamais suivies. On en déduit que le PSAM en solution ou à l'état solide est associé intra et intermoléculairement. Le degré d'association à l'état solide dépend des conditions de synthèse et de l'histoire thermique du polymère. Le degré d'association en solution dépend de l'âge de la solution, de la polarité du solvant, de la concentration et de la température. Les forces responsables des associations sont des liaisons hydrogène s'établissant entre la forme enol et la forme anhydride des motifs anhydride maléique appartenant à une même chaîne ou à des chaînes différentes.

1. INTRODUCTION

LE PRESENT travail porte sur l'étude par osmométrie, viscosimétrie et photogoniodiffusiométrie des caractéristiques du comportement en solution du poly(styrene-anhydride maléique) dans de nombreux solvants. L'étude correspondante des copolymères greffés poly(styrène-anhydride maléique) PSAM-poly(acrylate d'éthyle) PAE, de type A ou B suivant que le PSAM est tronc ou greffon, effectuée par ailleurs,^(1,2) nécessitait la connaissance de ces caractéristiques. Les données existant dans la littérature sur ce point ne sont pas très abondantes. On peut tout au plus noter quelques données anciennes, très succinctes, sur l'osmométrie du PSAM dans le dioxane⁽³⁾ et des données plus détaillées sur l'osmométrie du PSAM dans le tétrahydrofurane (THF) et la viscosimétrie du PSAM dans le THF et l'acétone, publiées très récemment par Endo *et al.*⁽⁴⁾ alors que nos recherches étaient déjà avancées.

Le PSAM est un copolymère dont les deux constituants ont des natures chimiques très différentes: l'un est très polaire (AM); l'autre ne l'est pas du tout (S). Ils possèdent peu de solvants communs et sont incompatibles.⁽⁵⁾ La structure topochimique du PSAM est particulière: les motifs monomère sont rigoureusement alternés.⁽⁶⁾ Ce type de structure n'a jamais été envisagé dans les nombreuses études expérimentales sur les propriétés en solution des copolymères. L'étude du PSAM présentait donc dans ces conditions un intérêt supplémentaire.

* Ce travail a été effectué dans le cadre d'une convention de recherche avec la DGRST (64FRO19). Nous tenons à remercier ici C. Cuibe et C. Pichot pour leur collaboration technique efficace. Nos remerciements vont également à M. Magat, professeur, pour les discussions fructueuses auxquelles il a bien voulu se prêter.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

(a) Produits

Les échantillons de PSAM étudiés nous étaient fournis par MM. Lebel et Agostini de la Société Kleber-Colombes.* La copolymérisation de l'anhydride maléique et du styrène était effectuée soit en milieu chloroformique à 60° sous vide en présence de peroxyde de benzoyle (PSAM A-PSAM B-PSAM C), soit en milieu benzénique à 50° sous vide en présence d'azobisisobutyronitrile (PSAM D). Les copolymères obtenus étaient lavés avec le solvant de synthèse, séchés sous vide dynamique et ensuite stockés sous vide pour éviter toute contamination ultérieure par de l'eau et hydrolyse éventuelle. Leur teneur en acide, déterminée par spectroscopie i.r., d'après le rapport des bandes à 5,4 μ (acide) et à 5,6 μ (anhydride), était inférieure à 1 pour cent. Leur teneur en styrène, déterminée également par spectroscopie i.r. selon la méthode Tjoam Liem Ang⁽⁷⁾ était de 51 pour cent.

Les solvants étaient séchés avec soin de façon à abaisser leur teneur en eau à moins de 0,1 pour cent. Ils étaient distillés juste avant emploi. Les principaux solvants utilisés, classés suivant leur polarité décroissante, étaient le diméthyl-formamide (DMF), l'acétone, la cyclohexanone, le butanol, le tétrahydrofurane (THF) et l'acétate d'éthyle. Certaines déterminations ont été effectuées dans l'acétone en présence de bromure de lithium. Cela revenait à utiliser un solvant, (acétone-0,2M Br Li) de faible polarité.

(b) Osmométrie

Les pressions osmotiques π de solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 1×10^{-2} g/ml étaient déterminées à 25° à l'aide d'un osmomètre automatique Mechrolab type 501, équipé de membranes de cellulose régénérée ultrafines, fournies par l'American Viscose Co.

(c) Viscosimétrie

Les viscosités relative et spécifique, η_r et $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, de solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 1×10^{-2} g/ml étaient déterminées à 30°, à l'aide d'une viscosimétrie de type Ubbelohde permettant de réaliser les dilutions *in situ*. Deux viscosimètres différents par le rayon du capillaire étaient utilisés. Les temps d'écoulement des solvants purs étaient, quel que soit le viscosimètre utilisé, suffisamment longs pour que la correction d'énergie cinétique soit inutile. Les solutions étudiées se comportaient comme des liquides Newtoniens.

(d) Photogoniiodiffusionnémtrie

L'intensité de la lumière diffusée I , sous différents angles θ , par des solutions de concentrations comprises entre 0,05 et $0,8 \times 10^{-2}$ g/ml étaient déterminées à l'aide d'un photogoniiodiffusionnémètre Sofica. Les mesures étaient effectuées à 25° sur des solutions préalablement dépoussiérées par filtration sur verre fritté de porosité 4 (5 μ à 15).

Le coefficient de dissymétrie $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ et le facteur de dépolarisation ρ_{90° étaient également déterminés.

(e) Conditions standard adoptées pour la préparation des solutions

Etant donnée l'évolution dans le temps des échantillons de PSAM et des solutions (cf. plus loin) l'adoption de conditions standard, facilement réalisables sur le plan pratique, s'est avérée nécessaire pour la conduite du présent travail:

- les mesures relatives à un échantillon donné étaient aussi rapprochées dans le temps que possible.
- les mesures étaient effectuées sur des solutions vieillies pendant plusieurs heures à la température de mesure.

D'autre part, les effets de la filtration dépendant de la nature du solvant (cf. plus loin) les solutions n'étaient filtrées que pour l'étude par photogoniiodiffusionnémtrie. Il fallait bien dans ce cas choisir entre deux méthodes de dépoussiérage, centrifugation et filtration, présentant le même inconvénient (effets dépendant du solvant) celle qui présente au moins l'avantage de ne pas modifier la concentration.

3. EXISTENCE DE LIAISONS HYDROGENE DANS LE PSAM

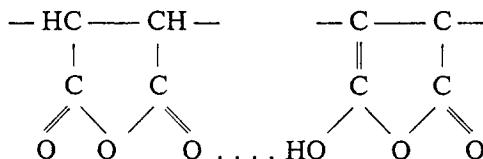
Le spectre i.r. d'une solution dans le THF de PSAM, chauffé avant sa mise en solution pendant une nuit à 120° sous vide dynamique, comporte une bande à 6,15 μ.⁽⁸⁾ Cette bande, caractéristique de liaisons hydrogène —H . . . O = C—,⁽⁹⁾ ne développe qu'au bout d'un certain temps.

* Nous les en remercions à cette occasion.

Une coloration rouge qui s'intensifie rapidement au cours du temps apparaît lorsque on ajoute du chlorure ferrique alcoolique (réactif utilisé pour la caractérisation des groupes énol^(13, 7)) à une solution d'un âge donné de PSAM dans le THF. L'intensité de cette coloration rouge augmente légèrement avec la durée séparant la mise en solution et l'addition du réactif, c'est-à-dire avec l'âge de la solution.

Ces observations indiquent que:

—Les groupes carbonyle des motifs AM sont partiellement énolisés. Des liaisons hydrogène s'établissent entre la forme énol et la forme anhydride de motifs AM appartenant à une même chaîne ou à des chaînes différentes. Ces liaisons hydrogène sont intra et intermoléculaires respectivement.



—Les groupes énol, existants dans une solution d'âge donné et engagés dans des liaisons hydrogène, sont progressivement complexés par le chlorure ferrique.

—La teneur en groupes énol libres non engagés dans des liaisons hydrogène augmente avec l'âge de la solution. La teneur en liaisons hydrogène varie donc en sens inverse.

—La teneur en liaisons hydrogène d'un PSAM chauffé avant sa mise en solution augmente au cours du temps.

Il y a tout lieu de penser, dans ces conditions, que les solutions de PSAM dans le THF ne sont pas moléculairement dispersées et que les chaînes de PSAM y sont, en raison de l'existence de liaisons hydrogène, associées intra et intermoléculairement. Il en est certainement de même dans les autres solvants et à l'état solide.

Cette hypothèse permet de prévoir que le degré d'association augmente avec le nombre de liaisons hydrogène par chaîne individuelle. Il augmente donc avec la masse moléculaire des chaînes individuelles de l'échantillon et dépend donc des conditions de synthèse. Il dépend en plus de l'histoire de l'échantillon et de celle de la solution. Ces deux facteurs conditionnent en effet, selon ce qui précède, la teneur en liaisons hydrogène.

4. DIFFERENTS ASPECTS DU COMPORTEMENT EN SOLUTION DU PSM

(a) Généralités

Comme nous le verrons en détail dans l'exposé des résultats d'osmométrie, de viscosimétrie et de photogonioidiffusiométrie, le comportement en solution du PSAM présente les aspects particuliers suivants:

—les grandeurs mesurées, notamment π , η_{sp} (ou η_f), I dépendent de l'histoire du polymère et de celle de la solution.

—les lois habituellement observées pour les solutions de polymère

$$(c/I)_{\theta=0} = 1/\bar{M}_w + 2A_2 c \quad (1)$$

$$\pi/c = RT/M_n + RT A_2 c \quad (2)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3)$$

$$(\log \eta_f)/c = [\eta] + (k' - 0.5) [\eta]^2 c \quad (4)$$

où \bar{M}_n , \bar{M}_w , A_2 , $[\eta]$ et k' sont respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, le second coefficient du viriel, l'indice limite de viscosité et la constante de Huggins, grandeurs constantes caractéristiques du polymère étudié, ne sont presque jamais suivies.*†

—La répartition angulaire de la lumière diffusée (c/I)_θ = $f(\sin \theta/2)$ le facteur de dépolarisation et le coefficient de dissymétrie Z dépendent de la concentration. La variation de Z avec la concentration n'est presque jamais conforme à l'expression établie par Zimm:^{(23)*‡}

$$1/Z = 1/[Z] + (2A_2MP(\theta)/[Z]) c \quad (5)$$

où $[Z]$ est le coefficient de dissymétrie limite et $P(\theta)$ est une fonction qui traduit l'existence d'interférences entre les différents segments des chaînes en solution.

—Les anomalies observées dépendent du solvant, de l'échantillon et, dans une certaine mesure, de la température.

Ces observations montrent que les solutions de PSAM ne se comportent pas comme des solutions moléculairement dispersées. Elles sont donc compatibles avec l'hypothèse émises plus haut. Elles permettent de plus, ainsi que ce qui suit le montre, de déterminer l'influence de la concentration du solvant, de la température, de l'histoire de la solution et de celle du polymère sur le degré d'association du PSAM en solution.

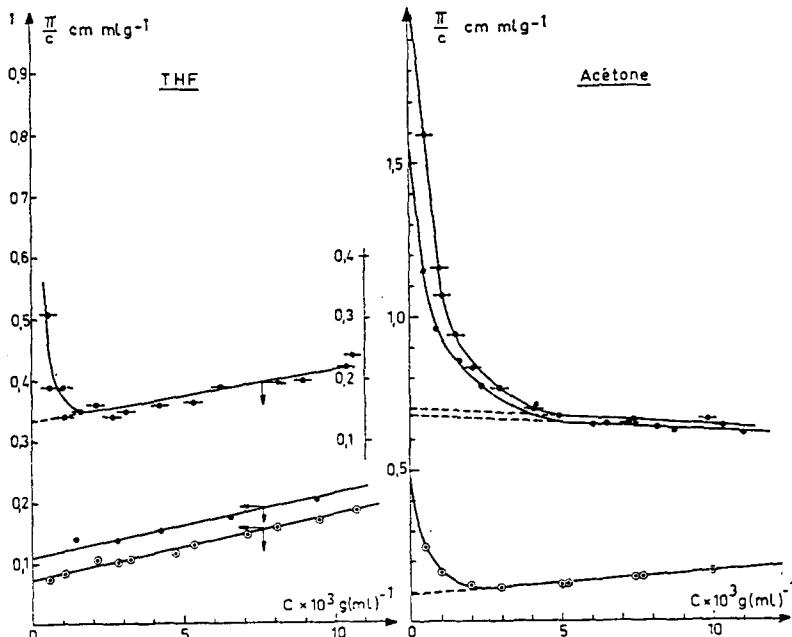


FIG. 1. Osmométrie du PSAM dans le THF et l'acétone: \circ = PSAM D; \bullet = PSAM B;
-● = PSAM C.

*† Les anomalies observées en viscosimétrie subsistent même si l'on tient compte de l'absorption du polymère sur les parois du capillaire du viscosimètre⁽¹¹⁾ (cf. Tableau 5).

‡ Remarquons, d'autre part, que l'assimilation du PSAM à un polyélectrolyte est exclue, vues sa nature chimique et sa faible teneur en acide. Les lois correspondant à une telle situation,⁽¹²⁾ notamment $\eta_{sp}/c = A/(1 + Bc^{1/2})$, ne sont d'ailleurs pas suivies.

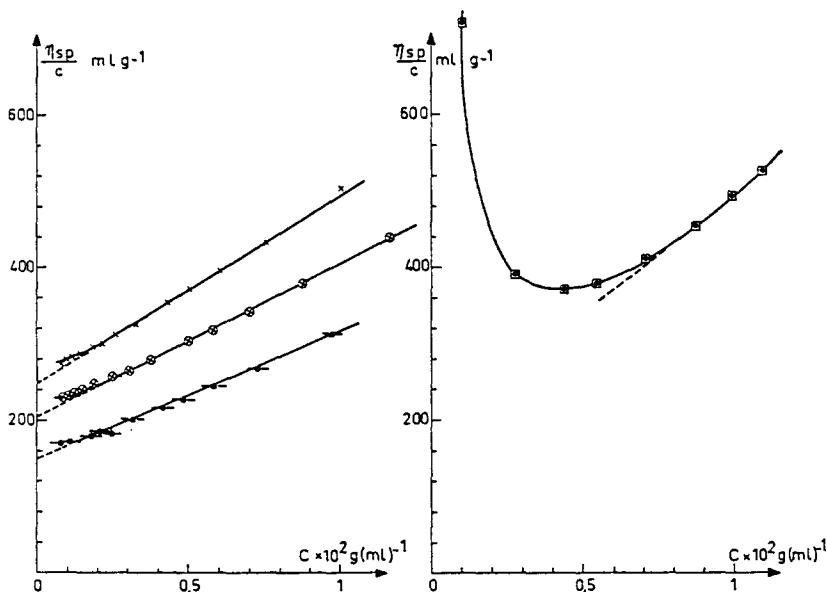


FIG. 2a. Viscosimétrie du PSAM B dans différents solvants: —●— = acétate d'éthyle; ○ = butanol; × = cyclohexanone; □ = DFM.

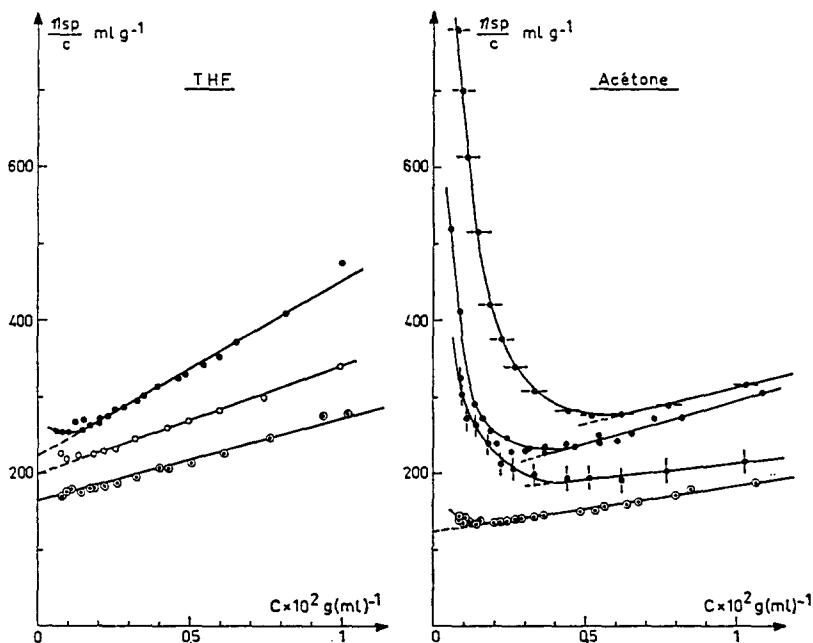


FIG. 2b. Viscosimétrie du PSAM dans le THF et l'acétone: ○ = PSAM D; ● = PSAM A; ○ = PSAM B; ● = PSAM C.

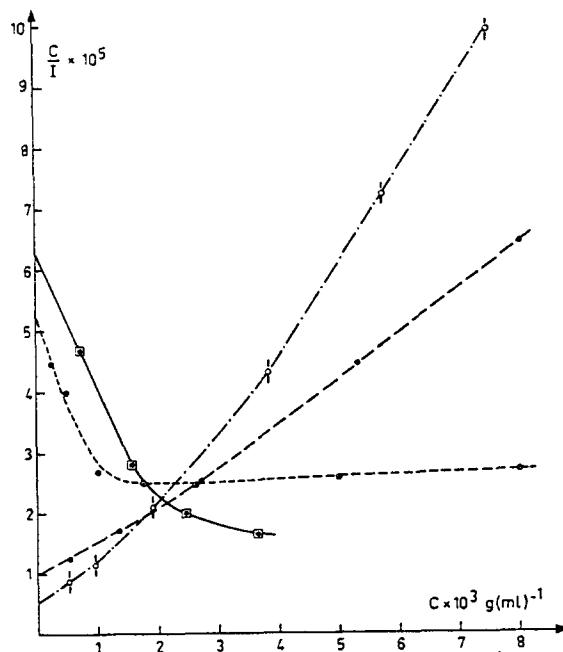


FIG. 3. Photogoniiodiffusiométrie du PSAM B dans différents solvants: ○ = acétone BrLi 0,2M; □ = THF; ● = actéone; × = DMF. (Extrapolation à $\theta = 0$ des valeurs aux grands angles.)

(b) *Influence de la concentration de la solution, de la polarité du solvant*

Les courbes représentant la variation avec la concentration de la pression osmotique réduite π/c , de la viscosité spécifique réduite η_{sp}/c et de l'intensité de la lumière réduite pour $\theta = 0$ (c/I) $_{\theta=0}$ des quatre échantillons considérés dans différents solvants sont présentées sur les Figs. 1, 2a, b et 3 respectivement.

L'allure générale de ces courbes est indépendante du solvant et de l'échantillon: elles ne sont linéaires qu'aux concentrations élevées; à partir d'une concentration limite c_L , les pentes $d(\pi/c)/dc$,* $d(\eta_{sp}/c)/dc$ et $d(c/I)\theta = 0/dc$ diminuent avec la concentration, ce qui se traduit par une augmentation anormale de π/c , η_{sp}/c et $(c/I)\theta = 0$. Une telle situation ne peut résulter que d'une diminution du degré d'association intermoléculaire (diminution de la masse moléculaire des agrégats) et intramoléculaire (augmentation de l'expansion des chaînes individuelles constituant les agrégats) avec la concentration.

On peut déduire de ces courbes les paramètres suivants qui les caractérisent
 —les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids apparentes, relatives aux faibles concentrations (FC) et aux grandes concentrations (GC), respectivement $\bar{M}_{n, FC}$, $\bar{M}_{n, GC}$, $\bar{M}_{w, FC}$ et $\bar{M}_{w, GC}$, obtenues par extrapolation à $c = 0$ des valeurs de π/c et $(c/I)\theta = 0$ correspondant à ces deux domaines de concentrations.

—les rapports $D_n = \bar{M}_{n, GC}/\bar{M}_{n, FC}$ et $D_w = \bar{M}_{w, GC}/\bar{M}_{w, FC}$.
 —le rapport $D_\eta = (\eta_{sp}/c)_{GC}/(\eta_{sp}/c)_{FC}$ pour $c = 0, 1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$. (L'extrapolation à $c = 0$ s'est révélée hasardeuse dans ce cas).

* Des observations analogues ont été faites dans le cas du polyéthylèneglycol.⁽¹³⁾

- la concentration limite c_L .
- les seconds coefficients du viriel apparents $(A_2)_{n, FC}$ et $(A_2)_{n, GC}$ ou $(A_2)_{w, FC}$ et $(A_2)_{w, GC}$.

Ces paramètres sont rassemblés dans les Tableaux 1-3. L'examen de ces tableaux montre que :

(i) *Le degré d'association inter et intramoléculaire en solution diminue lorsque la polarité du solvant augmente.* En effet la masse moléculaire apparente diminue, quels que soient le domaine de concentrations et le solvant, lorsque le moment dipolaire total du solvant c'est-à-dire sa polarité augmente. Il y a lieu de remarquer que la cyclohexanone fait exception. Aucune loi simple n'est observée pour la viscosité. Cela n'a rien d'étonnant, vu que la viscosité diminue avec la masse moléculaire et donc avec le degré d'association intermoléculaire et augmente avec l'expansion des chaînes individuelles constituant les agrégats donc lorsque le degré d'association intramoléculaire diminue.

(ii) *Le degré d'association inter et intramoléculaire en solution diminue dans le sens.*

$$\text{PSAM } A > \text{PSAM } B > \text{PSAM } C$$

En effet, les masses moléculaires apparentes diminuent, quels que soient le solvant et le domaine de concentrations, dans le sens indiqué plus haut. Cette comparaison ne porte que sur les échantillons dont la masse moléculaire des chaînes individuelles est a priori identique puisqu'ils ont été préparés dans des conditions aussi proches que possible. Ces échantillons semblent, en dépit des conditions standard adoptées, différer par le degré d'association à l'état solide que leur confère leur histoire. Il paraît raisonnable d'admettre que le degré d'association à l'état solide des trois échantillons considérés varie dans le même sens que leur degré d'association en solution. On ne peut rien dire du degré d'association à l'état solide du PSAM D. D'une part, cet échantillon a une histoire spécifique. D'autre part, la masse moléculaire des chaînes individuelles qui le constituent est, compte tenu des conditions différentes de sa synthèse, plus élevée que celle des autres échantillons.

(iii) *Le degré d'association inter et intramoléculaire en solution diminue avec la concentration.* Cet effet qui intervient pour tous les échantillons dans tous les solvants est d'autant plus prononcé que la polarité du solvant est élevée et que le degré d'association à l'état solide est faible. En effet D_n et D_w sont supérieurs à 1 et D_n est inférieur à 1 (sauf pour le THF où le degré d'association est très élevé). D'autre part, D_n et D_w augmentent et D_n diminue lorsque, pour un échantillon donné, la polarité du solvant augmente et, pour un solvant donné, la masse moléculaire apparente de l'échantillon diminue. Remarquons que :

—les résultats viscosimétriques mettent nettement en évidence l'augmentation de l'expansion des chaînes individuelles constituant les agrégats lorsque la concentration diminue. L'augmentation de la viscosité qui en résulte surcompense la diminution de la viscosité qui résulte de la diminution consécutive de la masse moléculaire des agrégats.

—la concentration limite c_L définie plus haut ne semble pas dépendre de la méthode d'étude. D'autre part, elle ne peut être assimilée à une 'concentration micellaire critique' au dessous de laquelle les solutions sont moléculairement dispersées puisque $\bar{M}_{n, FC}$ et $\bar{M}_{w, FC}$ d'un échantillon donné, dépendent de la polarité du solvant. Enfin, c_L augmente, pour un échantillon donné, avec la polarité du solvant et, pour un solvant

TABLEAU I. OSMOMETRIE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS PSAM

Polymère	μ^*	Solvant	$\bar{M}_{n,GC}$	$\bar{M}_{n,FC}$	$A_{2GC} \times 10^4$	$A_{2FC} \times 10^4$	$D = \frac{\bar{M}_{n,GC}}{\bar{M}_{n,FC}}$	$c_i \times 10^2 \text{ g/ml}^{-1}$
PSAM D	2,86	Acétone	340 600	100 600	2,4	-31	3,4	0,25
	1,75	THF	392 000	392 000	3,9	1	1	0
PSAM A	2,86	Acétone	93 000	37 000	0	-44	2,5	0,40
	3,08	Cyclohexanone	120 000	60 000	3	-34	2	0,40
PSAM B	2,86	Acétone	88 000	25 000	-3,2	-130	3,5	0,45
	1,75	THF	257 000	257 000	3,5	1	1	0,1-0,2
PSAM C	2,86	Acétone	79 200	20 000	-3,5	-270	4	0,5
	1,75	THF	218 000	113 000	3,2	-43	1,9	0,15

* μ = moment dipolaire (gaz) en debyes.⁽²¹⁾

TABLEAU 2. VISCOSIMETRIE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE PSAM

Polymer	μ^*	Solvant	$(\eta_{sp}/c) c = 10^{-3}$ G_C	$(\eta_{sp}/c) c = 10^{-3}$ F_C	$c_L \times 10^2$ $g(ml)^{-1}$	D_n	K'
PSAM D	2,86	Acétone	130	140	0,2	0,93	0,37
	1,75	THF	174	174	—	1	
PSAM A	2,86	Acétone	176	294	0,4	0,6	0,98
	1,75	THF	216	220	0,1	—	
PSAM B	3,85	DMF	214	800	0,7	0,27	0,53
	2,86	Acétone	196	370	0,45	—	
PSAM C	3,08	Cyclohexanone	272	280	0,2	0,97	0,97
	1,81	Butanol	225	232	0,2	0,97	
PSAM C	1,75	THF	246	256	0,15	0,96	0,96
	1,78	Acétate d'étyle	166	172	0,15	—	
PSAM C	2,86	Acétone	228	100	0,6	0,33	0,33
	—	—	—	—	—	—	

* μ = est le moment dipolaire (gaz) en debyes.⁽²¹⁾TABLEAU 3. PHOTOGONIODIFFUSOMETRIE DU PSAM B
(EXTRAPOLATION DES VALEURS AUX GRANDS ANGLES)

Solvant	μ^*	M_{wFC}	M_{wGC}	$A_{2FC} \times 10^4$	$A_{2GC} \times 10^4$	D_w	$\rho_{e=0}$	$d\rho/dc \text{ g(ml)}^{-1}$
DMF	3,85	40 000	—	6	—	—	0,150	0
Acétone	2,86	140 000	300 000	—19	1,5	4,3	0,011	0
THF	1,75	1 100 000	2 000 000	1,9	3	1,8	—	—
Acétone + 0,2MBrLi	—	1 680 000	—	7,9	13,6	—	0	2,8

* μ = est le moment dipolaire (gaz) en debyes.⁽²¹⁾

donné, lorsque le degré d'association diminue. La situation inverse est observée pour $(A_2)_{FC}$ et $(A_2)_{GC}$. Ces paramètres peuvent par conséquent servir, comme D_n , D_w et D_n , à caractériser l'importance suivant le solvant et l'échantillon de la diminution du degré d'association avec la concentration.

—la diminution avec la concentration du degré d'association du PSAM D est moins prononcée que dans les autres échantillons. Le degré d'association à l'état solide de cet échantillon est probablement plus élevé que celui des autres échantillons.

D'autres résultats déduits de l'étude photogoniiodiffusiométrique mettent également en évidence le fait que le degré d'association du PSAM et sa diminution avec la concentration dépendent du solvant. En effet:

Les courbes représentant la répartition angulaire de la lumière diffusée (Fig. 4) présentent une importante concavité vers le bas. Cette concavité diminue avec la concentration dans le THF et l'acétone-0,2 MBrLi.

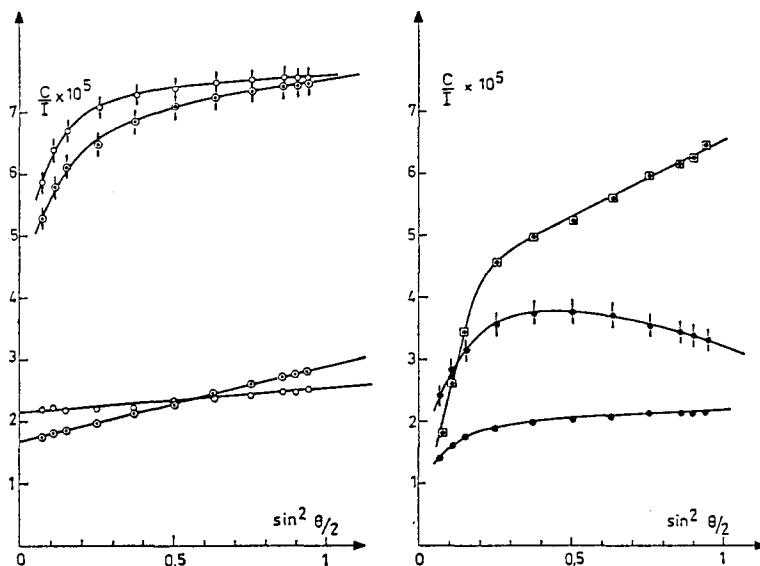


FIG. 4. Répartition angulaire de la lumière diffusée du PSAM B dans différents solvants:

Acétone-0,2MBrLi	\circ	$C = 1,9 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
	\circ	$C = 5,8 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
THF	\circ	$C = 1,3 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
	\circ	$C = 8 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
Acétone	\bullet	$C = 1,5 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
	\bullet	$C = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$
DMF	\square	$C = 1,5 \times 10^{-3} \text{ g(ml)}^{-1}$

Elle dépend peu de la concentration, dans le DMF et l'acétone. Dans ce dernier solvant, un maximum est observé aux faibles dilutions.

D'autre part, l'examen de la variation avec la concentration du coefficient de dissymétrie Z (Fig. 5) montre que la dissymétrie de la lumière diffusée augmente lorsque

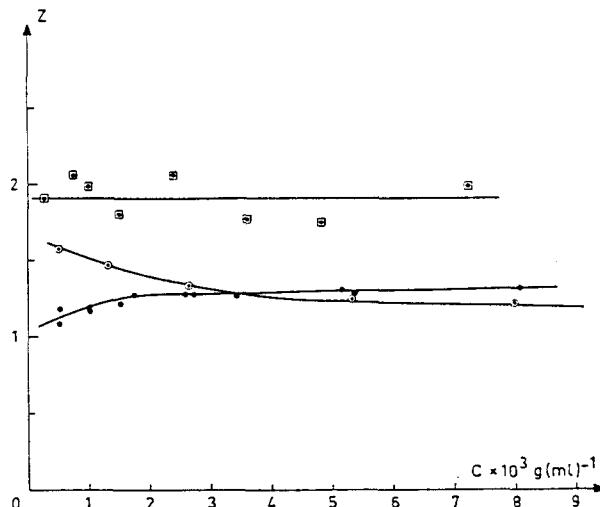


FIG. 5. Coefficient de dissymétrie de la lumière diffusée du PSAM B dans différents solvants:
 ● = acetone; ○ = THF; □ = DMF.

la concentration diminue dans les solvants peu polaires tels que le THF et l'acétone ($-0,2 \text{ MBrLi}$) alors qu'elle en est indépendante dans les solvants plus polaires tels que le DMF et l'acétone. Dans ce dernier solvant, elle diminue avec la concentration, aux faibles dilutions.

Enfin, la variation avec la concentration du facteur de dépolarisation ρ (Tableau 3) dépend également du solvant. Il est indépendant de la concentration dans l'acétone et le DMF. Il augmente avec la concentration dans le THF. L'anisotropie élevée des solutions concentrées dans ce solvant est à rapprocher des vitesses de sédimentation faibles observées dans les mêmes conditions (cf. plus loin). Il semble que, dans ces conditions, les agrégats ne sont pas assimilables à des particules sphériques.

(c) Influence de la température

L'influence de ce facteur a été étudié uniquement par viscosimétrie sur des solutions de PSAM B dans la cyclohexanone. Les mesures ont été effectuées entre 25° et 80° sur des solutions de concentrations comprises entre $0,175 \times 10^{-2}$ et $9 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$, c'est-à-dire dans un domaine de concentrations où η_{sp}/c et $\log \eta_r/c$ varient linéairement avec la concentration. Les relations (3) et (4) sont alors approximativement satisfaites : les deux droites obtenues s'extrapolent pour $c = 0$ à la même valeur de $[\eta]$, mais k' dépend de la relation utilisée sauf à la température la plus élevée considérée.

Le Tableau 4 résume les résultats obtenus. Selon ce tableau, $[\eta]$ augmente puis diminue lorsque la température augmente ; le maximum observé se situe vers 30° ; k' dépend peu de la température.

Ces résultats indiquent une diminution du degré d'association intra et intermoléculaire lorsque la température augmente. La diminution du degré d'association intermoléculaire qui a pour effet de diminuer $[\eta]$ surcompense, aux températures supérieures à 30°, la diminution du degré d'association intramoléculaire qui tend à augmenter $[\eta]$. La situation inverse s'applique aux températures inférieures à 30°.

TABLEAU 4. EFFET DE LA TEMPERATURE

Température (°C)	$[\eta]$	k' relation (3)	k' relation (3)	$c_L \times 10^2 \text{ g(ml)}^{-1}$
25	233	0,394	0,374	0,15*
30	250	0,390	0,372	
45	235	0,380	0,369	
60	222	0,385	0,372	
80	222	0,342	0,347	

* Anomalies à $c < c_L$.

(d) *Influence de l'histoire de la solution avant les mesures*

(i) *Age de la solution.* La Fig. 6 montre que la pression osmotique et la viscosité spécifique d'une solution de PSAM de concentration donnée, maintenue à une température donnée, varient au cours du temps; η_{sp} et π augmentent d'abord et deviennent constantes au bout de quelques heures pour le PSAM C dans l'acétone; η_{sp} diminue d'abord et devient constant après quelques heures pour le PSAM B dans le DMF. Dans ce dernier cas, une augmentation de π et une diminution, quelque soit l'angle d'observation, de l'intensité de la lumière diffusée sont observées dans les mêmes conditions. La situation est différente dans le THF: la pression osmotique et la viscosité spécifique d'une solution de PSAM B dans ce solvant sont pratiquement indépendantes de l'âge de la solution. Il semble cependant que les solutions de PSAM

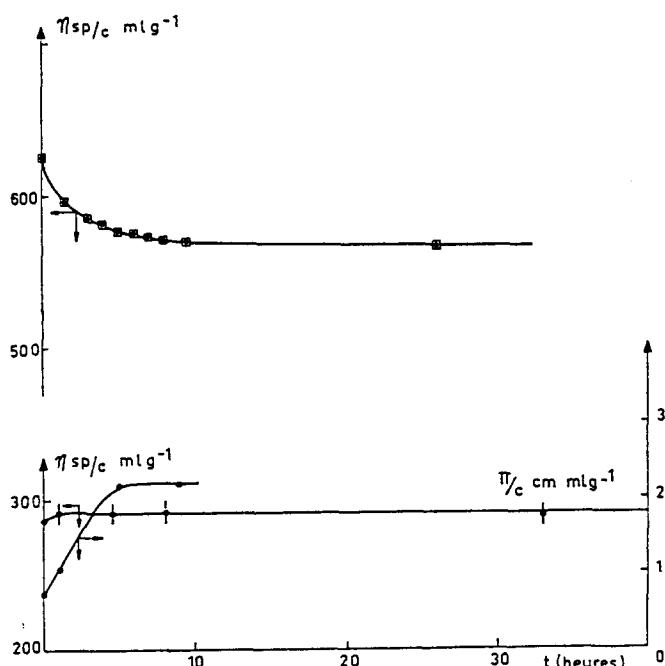


FIG. 6. Influence de l'âge de la solution sur la pression osmotique réduite (● PSAM C-acétone) et la viscosité spécifique réduite (● PSAM C-acétone; □ PSAM B-DMF).

dans ce solvant évoluent également au cours du temps. Rappelons que, pour une solution de PSAM C dans le THF, la teneur en liaisons hydrogène diminue avec l'âge de la solution.

Ces résultats, bien qu'incomplets, indiquent que le degré d'association inter et intramoléculaire diminue lorsque l'âge de la solution augmente. L'effet est très faible lorsque la polarité du solvant est faible. Ajoutons que, dans le DMF, l'effet de la diminution du degré d'association intermoléculaire qui contribue à diminuer $[\eta]$ surcompense celui de la diminution du degré d'association intramoléculaire qui contribue à augmenter $[\eta]$. Le contraire est observé dans l'acétone.

(ii) *Centrifugations.* La centrifugation à 20 000 g pendant deux heures de solutions de PSAM B de concentrations supérieures ou égales à $0,2 \times 10^{-2}$ g/ml, dans l'acétone et le DMF, conduit à une séparation de particules de masses moléculaires élevées. Un dépôt, qui n'est en général pas collé au fond du pot de centrifugation mais est constitué de particules diffusant vers la solution, est en effet observé. Aucune séparation n'est observée dans les mêmes conditions avec le THF. Il faut utiliser une solution de concentration plus faible ($c = 0,05 \times 10^{-2}$ g/ml) dans ce solvant pour observer un dépôt.

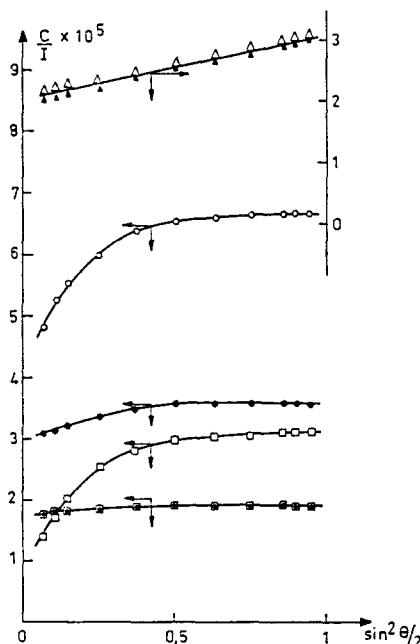


FIG. 7. Influence de la filtration sur la répartition angulaire de la lumière diffusée du PSAM B dans différents solvants: Δ \blacktriangle = THF; \bullet \circ = acétone; \square \blacksquare = DMF. (Signes pleins: solutions centrifugées; signes ouverts = solutions centrifugées et filtrées.)

(iii) *Filtration.* La filtration sur verre fritté de porosité 3(15 μ à 40 μ) ne modifie pas la viscosité spécifique d'une solution de PSAM C de concentration de l'ordre de 10^{-2} g/ml. Par contre la filtration sur verre fritté de porosité 4(5 à 15 μ) suivie d'une filtration sur filtre Millipore (1,5 μ) entraîne son augmentation (Tableau 5).

TABLEAU 5. INFLUENCE DE L'HISTOIRE DE LA SOLUTION ET DU POLYMERÉ

Polymère	Solvant	Âge du Polymère (jours)	Traitement thermique	η_{sp}/c		$c = 1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$	$c = 0,1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$	$c = 1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$	$c = 0,1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$
				$c = 1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$	$c = 0,1 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$				
PSAM A	Acétone	NC	212*	216*	216*	0,340	0,340	0,61	0,61
	THF	C NC C	340 324	320* 222 204	320* 0,425 0,207	0,425 0,207	0,425 0,207	0,900 0,125 0,120	0,900 0,125 0,120
PSAM B	Acétone	0	NC	263†	247‡	0,26	0,26	0,725	0,725
	THF	0 14 0	C NC NC C	452† 272† 450 408	308‡ 296‡ 258 241	0,41	0,41	1,31	1,31
PSAM C	Acétone	0§	NC	285(296)	310(393)	0,140	0,212	0,140	0,140
		35	NC	317	460	0,155	0,212	0,155	0,155
		41	NC						
		49	NC	329	470				
		65	NC	312	674				
		65	NC	276	514				

* $c = 0,22 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$.† $c = 0,725 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$.‡ $c = 0,137 \text{ g/ml}$.

§ Les valeurs entre parenthèses correspondent aux solutions filtrées.

|| $r_{cap} = 0,35 \text{ mm}$ —toutes les autres mesures correspondent à $r_{cap} = 0,20 \text{ mm}$.

L'intensité de lumière diffusée réduite c/I de solutions de PSAM *B* de concentrations de l'ordre de $0,2 \times 10^{-2}$ g/ml, dans l'acétone et le DMF, centrifugées à 20 000 g pendant deux heures, est, quelque soit l'angle d'observation, diminuée par filtration sur verre fritté de porosité 4 (Fig. 7). La même figure montre que la répartition angulaire de la lumière diffusée $c/I = f(\theta)$ est également modifiée et qu'une solution dans le THF traitée de la même façon ne subit aucun changement.

Il semble que la filtration d'une solution de PSAM entraîne une modification du degré d'association. Les résultats sont trop fragmentaires pour que l'on puisse en dire plus.

(e) Influence de l'histoire du polymère avant sa mise en solution

(i) Age du polymère. La viscosité spécifique d'une solution de PSAM de concentration donnée dans l'acétone augmente avec l'âge du polymère avant sa mise en solution. Cette évolution n'a toutefois été vérifiée qu'avec le PSAM *B* et le PSAM *C*. Elle est négligeable pour le PSAM *B*, mais est plus nette pour le PSAM *C* comme l'indique le Tableau 5.

Tout se passe comme si le degré d'association intra et intermoléculaire du PSAM en solution diminue lorsque l'âge du polymère augmente.

(ii) Traitement thermique. La viscosité spécifique et la pression osmotique de solutions de PSAM *A* et de PSAM *B* dans l'acétone et le THF dépendent du traitement thermique subi par l'échantillon avant sa mise en solution et du solvant (Tableau 4). Le chauffage du polymère, pendant une nuit à 120° sous vide dynamique, s'accompagne dans tout le domaine de concentrations considéré (10^{-2} à $0,1 \times 10^{-2}$ g/ml) d'une augmentation de la viscosité spécifique et de la pression osmotique dans l'acétone et d'une diminution de la première dans le THF. Dans ce dernier solvant, la pression osmotique reste inchangée aux concentrations élevées et n'augmente qu'aux faibles concentrations.

Ces résultats indiquent que le degré d'association intra et intermoléculaire du PSAM en solution diminue par chauffage du polymère à l'état solide. Ils indiquent également que la diminution du degré d'association en solution est nettement mieux décelée dans l'acétone, solvant où le degré d'association du PSAM en solution est le plus faible, que dans le THF. Ils indiquent, d'autre part, que la diminution de la viscosité résultant de la diminution du degré d'association intermoléculaire est, en raison de la faible expansion des chaînes individuelles constituant les agrégats, prépondérante dans le THF.

Certaines observations qualitatives, pouvant être rapprochées de celles faites à partir des spectres i.r. indiquent par ailleurs que le degré d'association du PSAM en solution augmente avec la durée séparant la fin du chauffage et la mise en solution.

Enfin, le fait que le degré d'association du PSAM en solution dans un solvant donné dépend de l'histoire du polymère (âge et traitement thermique) implique probablement que le degré d'association du PSAM à l'état solide dépend des mêmes facteurs, de la même façon.

5. DISCUSSION

Les résultats du présent travail indiquent que le PSAM à l'état solide et en solution est associé intra et intermoléculairement. Le degré d'association du PSAM à l'état

solide diminue lorsque l'âge du PSAM augmente et lorsque le PSAM est chauffé juste avant sa mise en solution. Il augmente avec la durée séparant la fin du chauffage et la mise en solution. Le degré d'association du PSAM en solution diminue lorsque l'âge de la solution augmente et la polarité du solvant augmente. Il diminue avec la concentration: l'effet de la concentration est d'autant plus prononcé que la polarité du solvant est élevé et que le degré d'association à l'état solide est faible. Il diminue lorsque la température augmente.

Il convient toutefois de vérifier que les forces responsables de ces associations sont bien, selon l'hypothèse émise plus haut, les liaisons hydrogène existant entre les formes anhydride et énol des motifs AM. Il est nécessaire et suffisant à cet effet de montrer que l'influence des différents facteurs mentionnés sur la teneur en liaisons hydrogène existent dans le PSAM et sur le degré d'association du PSAM sont identiques. Ce but est aisément atteint comme le montre ce qui suit:

Differentes interactions sont mises en jeu dans les solutions de PSAM. On peut distinguer les interactions PSAM-PSAM inter et intramoléculaires, les interactions PSAM-solvant et les interactions solvant-solvant. Ces interactions sont dues soit à des forces de dispersion, soit à des forces dipolaires, soit à des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène PSAM-PSAM ont été mises en évidence. L'existence de liaisons hydrogène PSAM-solvant et solvant-solvant n'est pas exclue. En effet certains solvants peuvent être accepteurs, leur pouvoir accepteur diminuant dans le sens⁽¹⁴⁾

$$\text{DMF} > \text{THF} > \text{cétones}. \quad (1)$$

Certains solvants peuvent être également donneurs: la cyclohexanone (dans la mesure où elle est partiellement énolisée⁽¹⁶⁾).

On sait que l'énolisation est favorisée lorsque la polarité du solvant, la température et la concentration de la solution diminuent.⁽¹⁶⁾ On sait également que les liaisons hydrogène sont des liaisons de faible énergie qui peuvent être rompues par élévation de température⁽¹⁵⁾ et probablement par addition d'un agent complexant les groupes énol (Cl_3Fe). Leur rupture peut également résulter de l'existence d'interactions dipolaires ou liaisons hydrogène PSAM-solvant.⁽¹⁵⁾

On peut dans ces conditions prévoir que:

—le PSAM étant synthétisé en solvant non polaire, possède immédiatement après sa synthèse un degré d'énolisation et donc une teneur en liaisons hydrogène supérieurs à ceux qu'il aurait à l'état solide pur. Le degré d'énolisation, et par conséquent la teneur en liaisons hydrogène, diminuent au cours de son stockage avant sa mise en solution. Cette évolution est accélérée par chauffage à l'état solide. Le phénomène inverse intervient si, après chauffage à une certaine température, le PSAM est maintenu à une température plus basse.

—lors de la mise en solution du PSAM, les interactions dipolaires, les interactions dispersives et les liaisons hydrogène PSAM-solvant se trouvent en compétition avec les liaisons hydrogène PSAM-PSAM existantes dans le polymère. Bien que les énergies de ces interactions soient de même ordre de grandeur, les interactions PSAM-solvant sont, quelque soit leur type, favorisées en raison de la faible dilution des solutions. Une désassociation intervient. La désassociation des agrégats polymériques est généralement plus rapide que l'association des macromolécules mais un temps long peut être nécessaire pour que les conditions d'équilibre des deux processus soient

atteintes (cf. Réf. 22).* La teneur en liaisons hydrogène PSAM-PSAM diminue donc lorsque l'âge de la solution augmente. Il y a tout lieu de penser parailleurs que la probabilité des liaisons hydrogène PSAM-PSAM diminue lorsque la polarité du solvant augmente (cf. Réf. 15). Comme d'autre part, la teneur en sites susceptibles de former des liaisons hydrogène PSAM-PSAM et PSAM-solvant diminue lorsque la polarité du solvant augmente (cf. plus haut), il s'ensuit que le degré d'association du PSAM en solution dépend plus de la polarité du solvant que de son pouvoir accepteur. Il diminue lorsque la polarité du solvant augmente. Des exceptions à cette loi pourront être observées dans les solvants où interviennent des liaisons hydrogène solvant-solvant (cyclohexanone).

—Les interactions PSAM-solvant sont, quelle que soit leur nature, favorisées lorsque la concentration de la solution diminue. Les liaisons hydrogène PSAM-PSAM sont progressivement détruites. Il s'ensuit que, malgré l'augmentation parallèle du degré d'énolisation du PSAM, c'est-à-dire de sites susceptibles de former des liaisons hydrogène, la teneur en liaisons PSAM-PSAM diminue avec la concentration. Cet effet est évidemment d'autant plus prononcé que la polarité du solvant est élevée et que le degré d'association à l'état solide est faible; la solvatation des chaînes individuelles de PSAM est alors réalisée plus efficacement.

—Les liaisons hydrogène PSAM-PSAM, PSAM-solvant et solvant-solvant, s'il en existe, sont défavorisées lorsque la température augmente. Les interactions dipolaires et dispersives PSAM-solvant dont l'énergie est du même ordre que celle des liaisons hydrogène PSAM-solvant sont en revanche favorisées.⁽¹⁷⁾ Il s'ensuit que la teneur en liaisons hydrogène PSAM-PSAM diminue lorsque la température augmente.

Cette discussion confirme que les aspects particuliers du comportement en solution du PSAM résultent d'associations par liaisons hydrogène entre motifs anhydride maléique. La même conclusion s'applique aux solutions de polyanhydride maléique dans l'acétone et le THF.⁽¹⁸⁾

La comparaison des caractéristiques expérimentales du PSAM et des caractéristiques idéales correspondantes, obtenues en supposant l'additivité des propriétés des constituants PS et PAM, n'a pu être effectuée. Il aurait fallu pour cela disposer de PSAM et PAM de degrés d'énolisation comparables. La validité du modèle de 'configurations ségrégées' établi pour les copolymères séquencés, greffés et statistiques (cf. Réfs. 19 et 20) n'a pu donc être testée dans ce cas particulier d'un copolymère alterné. Il y a toutefois lieu de remarquer que la présence dans le PSAM de motifs AM conditionne totalement le comportement du PSAM qui, bien que sa teneur en styrène ne soit pas négligeable (51 pour cent), est insoluble dans les solvants spécifiques du PS (benzène, chloroforme, tetrachlorure de carbone) alors qu'il est soluble dans l'acétone qui gonfle seulement le PS.

La comparaison des résultats de Endo *et al.*⁽⁴⁾ avec les résultats du présent travail conduit aux remarques suivantes:

Les auteurs cités n'ont apparemment pas rencontré au cours de leur étude viscosimétrique, les anomalies décrites plus haut. La teneur en groupes énol des échantillons étudiés par ces auteurs est probablement plus élevée que celle des échantillons considérés dans le présent travail, ce qui entraîne une plus grande stabilité des agrégats. Ajoutons que Endo *et al.* n'ont effectué la détermination des masses moléculaires que

* La situation est différente pour les petites molécules où l'équilibre est atteint très rapidement.

dans un seul solvant, le THF, ce qui ne leur permettait pas de mettre en évidence les phénomènes d'association éventuellement présents.

Par ailleurs, les valeurs du paramètre K , caractéristique des dimensions non perturbées du polymère, auxquelles ils aboutissent sont identiques dans l'acétone et le THF. Ce résultat semble infirmer la thèse de la présence d'associations dans les solutions de PSAM. Notons cependant une anomalie dans les diagrammes de Stockmayer et Fixman établis pour déterminer K . La pente de la droite $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ est plus élevée dans le THF que dans l'acétone. Ce résultat est étonnant car, selon les limites de précipitation de solutions de PSAM dans l'acétone et le THF par l'hexane⁽¹⁾ ou par le sulfure de carbone,⁽¹⁸⁾ l'acétone est meilleur solvant du PSAM que le THF.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Danon, Symp. Int. Chim. Macromol. Prague, 1965, C16, 4071.
- (2) J. Danon, Symp. Int. Chim. Macromol. Tokyo, 1966, à paraître.
- (3) J. D. Ferry *et al.*, *J. Colloid. Sci.* 6, 429 (1951).
- (4) R. Endo, T. Hinokuma et M. Takeda, *J. Polym. Sci.* A26, 665 (1968).
- (5) J. Danon, résultats non publiés.
- (6) G. M. Burnett, *Mechanism of Polymer Reactions*, Interscience (1954).
- (7) Tjoam Liem Ang, *Polym. Preprints* 5, 1 (1964).
- (8) Y. Landler et Agostini, communication privée.
- (9) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London (1956).
- (10) *Technique of Organic Chemistry*. XI part one, Interscience, New York (1963).
- (11) M. Takeda et R. Endo, *J. phys. Chem.* 60, 1202 (1956).
- (12) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York (1963).
- (13) H. G. Elias et H. Lys, *Makromolek. Chem.* 92, 1 (1966); 96, 64 (1960); G. Muh, *Z. Electro-chem. angew. phys. chem.* 68, 445 (1964).
- (14) Tsuboi, *Bull. Soc. Chim. Jap.* 25, 60 (1952).
- (15) B. Sebille, Thèse Paris (1962); G. Allen et E. F. Caldin, *Quart. Rev.* 7, 225 (1953); M. Davies, *et al. J. chem. Soc.* 1249 (1951).
- (16) F. Fieser et M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Rheinhold, New York (1962).
- (17) R. F. Blanks et J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.* 3, 1 (1964).
- (18) J. Danon, résultats non publiés,
- (19) J. Danon et J. Jozefonvicz, Sym. Int. Chim. *Macromol.* Toronto (1968).
- (20) J. Danon et R. Derai, à paraître.
- (21) Mac Clellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, London (1963).
- (22) H. Morawetz, *Macromolecules in Solution*, Interscience, New York (1965).
- (23) B. H. Zimm, *J. chem. Phys.* 16, 1093 (1948).

Abstract—The solution behaviour of poly(styrene-maleic anhydride) has been studied by osmometry, viscometry and light scattering, using solvents such as dimethylformamide, acetone and tetrahydrofuran. Osmotic pressure, viscosity, and scattered light depend on solution and polymer history. The laws usually observed for polymer solutions are almost never obeyed. It is deduced that, in the solid and in solution, PSAM is associated intra and intermolecularly. The degree of association in the solid depends on synthesis conditions and thermal history of the polymer. The degree of association in solution depends on solution age, solvent polarity, concentration and temperature. Association is attributed to hydrogen bonding between enol and anhydride forms of maleic anhydride units belonging to the same chain or to different chains.

Sommario—E' stato studiato mediante osmometria, viscosimetria e light scattering, il comportamento della soluzione di poli (stirene-anidride maleica) usando solventi come dimetilformamide, acetone e tetraidrofurano. La pressione osmotica, la viscosità e la scattered light dipendono dalla soluzione e dalla storia del polimero. Le leggi di solito osservate per le soluzioni polimeriche non sono quasi mai obbedite. Si è dedotto che, allo stato solido e in soluzione, PSAM è associato intra e intermolecolarmente. Il grado di associazione nel solido dipende dalle concentrazioni della sintesi e dalla storia

termica del polimero. Il grado di associazione in soluzione dipende dall'età della soluzione, dalla polarità del solvente, dalla concentrazione e dalla temperatura. L'associazione è attribuita al legame idrogeno tra la forma enolica e la forma anidridica delle unità di anidride maleica, appartenenti alla stessa catena o a catene differenti.

Zusammenfassung—Das Lösungsverhalten von Poly(Styrol-Maleinsäureanhydrid) wurde durch osmotische, viskosimetrische und Streulichtmessungen in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Aceton und Tetrahydrofuren untersucht. Osmotischer Druck, Viskosität und Lichtstreuung hängen von der Vorbehandlung der Lösung und des Polymeren ab. Die für Polymerlösungen geltenden Gesetze werden fast durchweg nicht befolgt. Es wird daraus geschlossen, daß PSAM in festem Zustand und in Lösung intra- und intermolekular assoziiert ist. Der Assoziationsgrad in festem Zustand hängt von den Synthesebedingungen und der thermischen Vorbehandlung des Polymeren ab. Der Assoziationsgrad in Lösung ist abhängig vom Alter der Lösung, von der Polarität des Lösungsmittels und von Konzentration und Temperatur. Die Assoziation wird zurückgeführt auf Wasserstoffbindungen zwischen Enol- und Anhydridformen der Maleinsäureanhydrid-Einheiten, die derselben oder einer anderen Kette angehören.