

## LES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES DES POLYSTYRENES ATACTIQUES EN SOLVANT THETA

Y. SICOTTE,\* R. PRUD'HOMME† et NGA HO-DUC

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, Canada

(Reçu le 20 decembre 1973)

**Résumé**—Des mesures de diffusion de la lumière, de vitesse de sédimentation et de viscosité intrinsèque, effectuées à 35°, dans le cyclohexane, sur des échantillons de polystyrènes atactiques de diverses provenances, soumis à un fractionnement très poussé, montrent qu'il peut exister des différences de structure notables entre ces échantillons. Les variations dans la loi de vitesse de sédimentation s'expliquent entièrement en termes des variations correspondantes des dimensions des chaînes. Les résultats sont, à cet égard, en accord avec la théorie de Kirkwood et Riseman. Par contre, dans leur état actuel, les théories hydrodynamiques ne permettent pas de relier les unes aux autres les variations de viscosité et de dimensions des chaînes. Ce résultat remet en question la possibilité d'utiliser, même en solvant thêta, les mesures de viscosité intrinsèque aux fins d'évaluation des dimensions des chaînes, comme Flory l'avait proposé.

### INTRODUCTION

On sait qu'une chaîne polymérique linéaire, en solvant thêta, obéit à la statistique de Gauss et que, par exemple, le carré moyen du rayon de giration,  $\langle S_0^2 \rangle$ , est alors proportionnel à la masse moléculaire,  $M$ ,

$$\langle S_0^2 \rangle = CM. \quad (1)$$

Le paramètre  $C$  caractérise les interactions à courte distance et dépend par conséquent des longueurs de liens, des angles de valence et du potentiel de rotation autour des liens. Pour un monomère donné, le paramètre  $C$  est entièrement déterminé par les lois de distribution des configurations et des conformations des motifs de base et par les corrélations en configuration et en conformation entre motifs de base. Plutôt que d'en faire une analyse en ces termes, où le nombre de paramètres ajustables devient rapidement important, on peut tout aussi bien utiliser  $C$  lui-même comme une mesure de la conformation globale de la chaîne.

Ce paramètre s'obtient facilement par diffusion de la lumière. Dans la plupart des cas, cette technique permet en effet de mesurer la moyenne  $z$  du carré moyen du rayon de giration,  $\langle S_0^2 \rangle_z$ , et la moyenne pondérale de la masse moléculaire,  $\bar{M}_p$ . Le rapport de ces deux quantités,

$$\langle S_0^2 \rangle_z / \bar{M}_p = C(\bar{M}_z / \bar{M}_p), \quad (2)$$

permet de calculer le paramètre  $C$ , à la condition de connaître  $\bar{M}_z / \bar{M}_p$  d'autres sources, ou de pouvoir assimiler cette grandeur à l'unité, s'il s'agit de fractions suf-

fisamment fines, comme nous l'avons montré ailleurs [1, 2].

Dans des travaux antérieurs, nous avons déjà mis en évidence que les fractions fines obtenues d'un échantillon donné ont des valeurs de  $C$  cohérentes entre elles [1], mais que, par contre, des polystyrènes obtenus sous différentes conditions de polymérisation peuvent différer les uns des autres au point de vue valeur de  $C$  [3]. Dans ce dernier cas, pour les quatre polystyrènes atactiques dont des fractions fines ont été étudiées dans le cyclohexane à 35°, les paramètres  $C$  s'échelonnent de 0,066 à 0,106 Å<sup>2</sup>. Cet intervalle recouvre assez bien par ailleurs l'ensemble des valeurs rapportées par les différents chercheurs dans les mêmes conditions [3].

Depuis lors, les nombreuses mesures que nous avons effectuées [4] sur des polystyrènes atactiques, polymérisés sous les conditions les plus diverses, tant dans le cas de fractions fines que d'échantillons de polydispersité connue, n'ont fait que confirmer l'étalement déjà observé des valeurs de  $C$ . Par contre il ne nous a pas encore été possible de relier ces différences de conformation aux conditions de polymérisation de l'échantillon: type de polymérisation, vitesse, température, etc. Malgré cela, il nous a tout de même paru intéressant de vérifier si ces variations influençaient les autres propriétés de la chaîne en solution, entre autres les propriétés hydrodynamiques dont on s'attend à ce qu'elles soient particulièrement sensibles aux dimensions de la chaîne. La vitesse de sédimentation et la viscosité intrinsèque ont été retenues à cet effet.

### PARTIE EXPERIMENTALES

#### Les échantillons de polymère

Deux échantillons ont été obtenus par voie radicalaire, selon une technique décrite ailleurs [3]. Le polystyrène 25.a

\* A qui toute correspondance devra être adressée.

† Adresse actuelle: Institut canadien de Recherches sur les Pâtes et Papiers, 570 Boul. St-Jean, Pointe-Claire 720, P.Q., Canada.

a été obtenu à 25°, en styrène pur, sans initiateur. Le M-25 a été obtenu à -25°, en styrène pur, en présence d'initiateur, sous illumination à 360 nm.

Le 14.a est un échantillon de Pressure Chemical. Il s'agit d'un polymère préparé par voie anionique.

#### Les fractions

Plusieurs des fractions utilisées dans le présent travail ont été décrites ailleurs [1, 3]. Les fractions B-25-9 et B-25-3-4-2 proviennent de l'échantillon B-25, préparé par voie radicalaire, qui nous a été fourni par le Dr. McCormick de Dow Chemical, de même que l'échantillon S-12, préparé par voie anionique, dont nous avons tiré la fraction S-12-2. La fraction M-5-2 provient de l'échantillon M-5, préparé par voie anionique, qui nous a été fourni par le Dr. Bywater du Conseil National de Recherches du Canada.

Les nouvelles fractions, M-25-5-1 (de l'échantillon M-25), 14.a-D-2 et 14.a-D-7 (de l'échantillon 14.a) et 25.a-D-3 (de l'échantillon 25.a), ont été obtenues par un procédé de fractionnement double à grande dilution, décrit et analysé ailleurs [1, 3]. Dans ce procédé, la concentration en polymère, avant la précipitation finale de la fraction, est de l'ordre de 0,01 pour cent (1 g/10 l). La polydispersité résiduelle des fractions n'est alors pas détectable par les mesures de diffusion de la lumière [1].

#### La caractérisation

Les fractions ont été caractérisées dans le cyclohexane, à 35°, par diffusion de la lumière, viscosimétrie et ultracentrifugation. La technique des mesures de diffusion de la lumière, de même que leur interprétation, a déjà été décrite précédemment [1]. C'est également le cas de la viscosimétrie [3] et de l'ultracentrifugation [5]. Comme grandeur du volume spécifique partiel du polystyrène dans le cyclohexane à 35°, nous avons utilisé 0,931 ml/g [6].

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### (a) La vitesse de sédimentation

Dans le cas de macromolécules en chaînes en solvant thêta, le coefficient de sédimentation à dilution infinie, ramené à pression atmosphérique,  $s_0^0$ , est proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire,

$$s_0^0 = K_s M^{1/2}. \quad (3)$$

La constante  $K_s$  est caractéristique du système polymère-solvant.

Le Tableau 1 montre, dans le cas d'un certain nombre de fractions relativement fines, les résultats obtenus tant par diffusion de la lumière, vitesse de sédimentation que viscosité. Tout comme pour le paramètre  $C$ , on voit que les fractions provenant d'un échantillon donné (14.a-D-2 et 14.a-D-7 d'une part, B-25-3-4-2 et B-25-9 d'autre part) ont des valeurs de  $K_s$  cohérentes entre elles, mais que les  $K_s$  des fractions provenant des différents échantillons s'étalent dans un intervalle de l'ordre de 20 pour cent, qui dépasse largement l'erreur expérimentale. A noter que cet intervalle, encore ici, recouvre très bien l'ensemble des valeurs rapportées pour  $K_s$  [7, 8], si on calcule cette grandeur à partir de l'Eqn. (3).

On peut par ailleurs relier  $K_s$  à  $C$ . En effet, on sait que le coefficient de sédimentation peut s'exprimer en terme du coefficient de frottement,  $\Xi$ ,

$$s_0^0 = M(1 - \bar{v}_2 \rho_0)/N_a \Xi, \quad (4)$$

où  $\bar{v}_2$  est le volume spécifique partiel du soluté,  $\rho_0$  est la densité du solvant et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

La théorie de Kirkwood et Riseman [9] prévoit, pour le coefficient de frottement d'une chaîne gaussienne composée de  $N$  segments de longueur  $a$ , la relation

$$\Xi = 3\pi^{3/2} \eta_0 [XG(X)] \langle S_0^2 \rangle^{1/2}, \quad (5)$$

$$X = \zeta N^{1/2} / 6^{1/2} \pi^{3/2} a \eta_0, \quad (6)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité du solvant et  $\zeta$  est le coefficient de frottement du segment. Le paramètre  $X$  va de zéro, où la chaîne forme une particule complètement perméable au solvant, à l'infini, où la particule est imperméable. La fonction  $XG(X)$  traduit l'effet de la perméabilité de la particule sur son coefficient de frottement. Au lieu de la valeur de 0,75 que Kirkwood et Riseman assignaient à la grandeur  $[XG(X)]_{X \rightarrow \infty}$ , Kurata et Yamakawa [10] obtiennent, par un raffinement de calcul, la valeur de 0,762.

Comme le paramètre  $X$  varie en  $N^{1/2}$ , Kirkwood et Riseman ont postulé qu'aux masses moléculaires assez faibles la chaîne gaussienne devait former une particule perméable au solvant et devenir de plus en plus imperméable avec l'allongement de la chaîne, pour

Tableau 1. Caractérisation des fractions

Fraction	$\bar{M}_p \times 10^{-6}$	$C$ (Å <sup>2</sup> )	$K_s \times 10^{16}$	$K_v \times 10^4$ (dl/g)	$XG(X)$	$\phi \times 10^{-23}$
B-25-9	0,41,*	0,075*	15,5		0,89	
M-5-2	1,22†	0,097†	13,8	7,4†	0,88	1,7
S-12-2	1,56†	0,106†	12,4	7,7†	0,93	1,5
M-25-5-1	1,89	0,108	13,1	8,0	0,88	1,5
14.a-D-2	2,36	0,084	14,3	8,3	0,91	2,3
14.a-D-7	1,58	0,087	14,1	8,0	0,91	2,1
B-25-3-4-2	0,97*	0,073*	15,3	7,5	0,91	2,6
25.a-D-3	5,96	0,087	14,1	7,3	0,91	1,9

\* Réf. (1).

† Réf. (3).

atteindre éventuellement le comportement asymptotique où la particule est complètement imperméable au solvant.

En combinant les Eqns. (4) et (5), on obtient

$$s_0^0 = \frac{(1 - \bar{v}_2 \rho_0)}{N_a 3\pi^{3/2} \eta_0 [XG(X)] C^{1/2}} M^{1/2}. \quad (7)$$

Puisque, en solvant  $\theta$ , on obtient une loi en  $M^{1/2}$  pour les  $s_0^0$  d'une série de fractions provenant d'un échantillon donné, c'est-à-dire l'Eqn. (3), on en conclut que  $XG(X)$  ne varie pas avec la masse moléculaire et qu'il doit par conséquent avoir atteint son comportement asymptotique.

On peut calculer la valeur de  $XG(X)$ , par l'Eqn. (7), pour chacune des fractions du Tableau 1. Comme on le voit, aux erreurs d'expérience près, cette grandeur apparaît comme un constant. Par conséquent, non seulement, comme on le savait déjà,  $XG(X)$  est-il une constante pour une série d'homologues de même conformation, mais des chaînes de conformations différentes, tel qu'indiqué par la paramètre  $C$ , semblent caractérisées par une seule et unique valeur de  $XG(X)$ . Les variations observées dans les valeurs de  $K_s$  peuvent donc être entièrement attribuées aux différences de conformation déjà mises en évidence par les mesures de  $C$ , sans qu'on ait à faire intervenir de différences de perméabilités. En effet, en termes de la théorie de Kirkwood et Riseman, toutes ces chaînes, en sédimentation, constitueraient des particules imperméables au solvant, peu importe leur conformation. Il faut noter toutefois que la valeur numérique obtenue pour  $[XG(X)]_{X \rightarrow \infty}$  dans le cas du système  $\theta$  étudié,  $0,90 \pm 0,03$ , bien qu'elle soit constante, est appréciablement différente de la valeur prévue théoriquement pour la chaîne gaussienne.

#### (b) La viscosité intrinsèque

En solvant  $\theta$ , on sait que la viscosité intrinsèque,  $[\eta]$ , est proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire,

$$[\eta] = K_v M^{1/2}. \quad (8)$$

Comme on peut le voir au Tableau 1, les valeurs de  $K_v$  de nos différentes fractions s'étalent dans un intervalle de plus de 10 pour cent, dont on peut raisonnablement penser qu'il dépasse l'erreur expérimentale. Par contre cet intervalle recouvre très bien, à l'erreur expérimentale près, celui des valeurs rapportées pour le même système par les autres chercheurs [6].

Dans le cas de la viscosité intrinsèque, la théorie de Kirkwood et Riseman prévoit pour des chaînes gaussiennes,

$$[\eta] = \pi^{3/2} N_a 10^{-2} [XF(X)] C^{3/2} M^{1/2}, \quad (9)$$

où, de façon analogue à l'Eqn. (5), une fonction  $XF(X)$  tient compte de l'effet de la perméabilité de la particule sur la viscosité de la solution. Les très nombreuses mesures effectuées jusqu'à maintenant, sur une grande

variété de systèmes polymère-solvant, montrent que, en solvant  $\theta$ , sur un très large intervalle de masses moléculaires, on obtient une loi en  $M^{1/2}$  pour les viscosités intrinsèques d'une série de fractions provenant d'un échantillon donné, Eqn. (8). Encore ici on a conclu que, puisque  $XF(X)$  ne dépend pas de la masse moléculaire, cette fonction doit avoir atteint sa valeur limite asymptotique,  $[XF(X)]_{X \rightarrow \infty}$ , correspondant à l'écoulement visqueux d'une particule imperméable au solvant. Le paramètre  $K_v$  de la loi de viscosité ne dépendrait plus alors que de  $C^{3/2}$ . C'est-là l'origine de l'utilisation courante des mesures de viscosité intrinsèque pour fins d'évaluation des dimensions des chaînes [11] qui a été proposée par Flory sous la forme:

$$K_v = 6^{3/2} \Phi C^{3/2}. \quad (10)$$

Nous avons porté au Tableau 1 la valeur de  $\Phi$ , calculée à l'aide de l'Eqn. (10), pour les différentes fractions étudiées. De nombreuses autres évaluations expérimentales ont déjà été effectuées de la grandeur de la "constante universelle"  $\Phi$ . La dispersion considérable des résultats qu'on a constatée depuis le début [11] a toujours été attribuée aux erreurs expérimentales impliquées, tant fortuites que systématiques, et à la polydispersité résiduelle des échantillons. Dans la présente série de mesures, où on a apporté une attention toute particulière à ces points, on retrouve pourtant la même dispersion des valeurs de  $\Phi$ .

En fait nos résultats montrent que, même si  $K_v$  est une constante pour une série de fractions provenant d'un échantillon donné, il varie quelque peu d'un échantillon à un autre, mais que par contre ses variations ne sont pas du tout en  $C^{3/2}$  comme le laisserait prévoir l'Eqn. (9) où  $XF(X)$  serait une constante [ou l'Eqn. (10) où  $\Phi$  serait une constante]. Dans ce cas en effet, les variations de  $C$  dans le Tableau 1 devraient se traduire par un étalement des  $K_v$  dans une marge de plus de 50 pour cent. En fait les variations de  $K_v$  dépassent à peine 10 pour cent et elles ne semblent pas en corrélation avec celles de  $C$ .

Si on admettait l'Eqn. (9) sans postuler l'imperméabilité de la particule durant l'écoulement, ces résultats impliqueraient que  $XF(X)$  n'a justement pas atteint sa valeur limite correspondant au cas de l'écoulement visqueux de particules imperméables au solvant et que, au contraire, cette fonction varie en sens contraire de  $C$  et annule ainsi une grande partie de l'effet de  $C$  sur  $K_v$  selon 9. Dans le schéma hydrodynamique de Kirkwood et Riseman, une telle augmentation de perméabilité avec les dimensions d'une chaîne, c'est-à-dire avec  $C$ , est facilement concevable. Elle est même possible en viscosité pour des chaînes qui en sédimentation se comporteraient comme des particules imperméables. Par contre, dans l'état actuel des théories dans ce domaine, une variation de perméabilité, telle que mesurée par  $XF(X)$ , entraînerait automatiquement un écart à la loi en  $M^{1/2}$  pour  $[\eta]$ . Eqn. (8), qui est pourtant solidement établie du point de vue expérimental; cette relation (8) est inconciliable avec des variations de  $XF(X)$  avec  $C$ .

## CONCLUSION

Dans le cas du polystyrène atactique en solution dans le cyclohexane à 35°, il semble que la dispersion observée dans les paramètres  $C$ ,  $K_s$  et  $K_v$ , reliant la masse moléculaire respectivement au rayon de giration, à la vitesse de sédimentation et à la viscosité intrinsèque, ne soit pas entièrement explicable en termes d'erreurs expérimentales et de polydispersité des échantillons utilisés.

Au moins en partie, cette dispersion semble refléter de réelles différences de structure entre échantillons, puisqu'on retrouve la même dispersion pour la présente série de fractions, obtenues dans des conditions de fractionnement similaires et caractérisées de la même façon, à l'aide des mêmes appareils. En procédant ainsi, même si la polydispersité résiduelle et les erreurs expérimentales contribuent, quoiqu'on fasse, à la dispersion des résultats, il n'en reste pas moins qu'on réduit les variations de polydispersité résiduelle d'une fraction à l'autre et qu'on évite les variations dans les erreurs systématiques.

D'ailleurs, ce qui montre que le phénomène est bien réel, les variations ainsi observées dans les valeurs de  $K_s$  sont tout à fait cohérentes avec celles de  $C$ . La relation obtenue entre  $K_s$  et  $C$  est en accord avec la théorie de Kirkwood et Riseman; autrement dit les variations dans la loi de vitesse de sédimentation sont entièrement attribuables aux différences de conformations mises en évidence indépendamment par les mesures de  $C$ . Par contre cette théorie ne permet pas d'expliquer les résultats de viscosité intrinsèque; le paramètre  $K_v$

ne semble pas relié de façon simple aux dimensions de la chaîne et ne peut certainement pas être utilisé, comme Flory l'a proposé, pour évaluer ces dimensions.

**Remerciements**—Nous tenons à exprimer nos remerciements au Dr. McCormick et au Dr. Bywater pour nous avoir fourni des échantillons de polystyrène. Nous remercions également le Conseil National de Recherches du Canada pour l'octroi d'une subvention de recherches (Y.S.) et de bourses (R.P.). Nous remercions enfin le Ministère de l'Éducation du Québec pour l'octroi d'une subvention de recherches (Y.S.).

## BIBLIOGRAPHIE

1. E. Ahad, J. Prud'homme et Y. Sicotte, *Can. J. Chem.* **46**, 2013 (1968).
2. J. Prud'homme et Y. Sicotte, *J. Colloid Interface Sci.* **27**, 547 (1968).
3. E. Ahad et Y. Sicotte, *J. Polym. Sci. C*, **30**, 163 (1970).
4. R. Prud'homme, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal (1970).
5. N. Ho-Duc et H. Daoust, *Can. J. Chem.* **47**, 3299 (1969).
6. J. Brandrup et E. W. Immergut (éditeurs), *Polymer Handbook*. Interscience, New York (1966).
7. J. E. Blair, *J. Polym. Sci. C*, **8**, 287 (1965).
8. T. Kotaka et N. Donkai, *J. Polym. Sci. A2*, **6**, 1457 (1968).
9. J. G. Kirkwood et J. Riseman, *J. chem. Phys.* **16**, 565 (1948).
10. M. Kurata et H. Yamakawa, *J. chem. Phys.* **29**, 311 (1958).
11. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press (1953).

**Abstract**—Light scattering, sedimentation velocity and intrinsic viscosity measurements were made, at 35° in cyclohexane, for various well fractionated atactic polystyrenes. It was found that these solution properties can vary from a sample to another, revealing structural differences among the samples. The variations in the sedimentation velocity law can entirely be ascribed to the corresponding variations in the chain dimensions. In this respect, the results are in accordance with the Kirkwood-Riseman's theory. On the contrary, this theory in its present state cannot explain the variations in the intrinsic viscosity law in relation with the chain dimensions variations. These results put back in question the possibility, even in a theta solvent, of using intrinsic viscosity measurements, as suggested by Flory, for calculation of chain dimensions.

**Sommario**—Di vari polistireni atattici ben frazionati, in soluzione a 35° nel cicloesano, si è misurata la diffusione luminosa, la velocità di sedimentazione e la viscosità intrinseca. Si è trovato che tali proprietà di soluzione possono variare da un campione all'altro, ciò che rivela differenze strutturali tra i campioni. Le variazioni nella legge della velocità di sedimentazione possono venir completamente attribuite alle corrispondenti variazioni nelle dimensioni della catena. A tale riguardo i risultati concordano con la teoria di Kirkwood-Riseman. Al contrario, questa teoria, nel suo presente stato, non è in grado di spiegare le variazioni della legge della viscosità intrinseca in relazione alle variazioni delle dimensioni della catena. Tali risultati rimettono in questione la possibilità, perfino in un solvente teta, di impiegare, come suggerito da Flory, misurazioni di viscosità intrinseca per il calcolo delle dimensioni di catena.

**Zusammenfassung**—An verschiedenen gut fraktionierten ataktischen Polystyrolen wurden bei 35° in Cyclohexan Messungen durch Lichtstreuung, der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Grenzviskosität vorgenommen. Es wurde gefunden, daß die Eigenschaften dieser Lösungen sich von einer Probe zur anderen ändern können, was offenbart, daß Strukturunterschiede zwischen den Proben bestehen. Die Unterschiede im Sedimentationsgeschwindigkeitsgesetz können vollständig den entsprechenden Veränderungen in den Kettendimensionen zugeschrieben werden. In dieser Hinsicht sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Theorie von Kirkwood–Riseman. Im Gegensatz dazu kann diese Theorie in der gegenwärtigen Fassung die Änderungen im Grenzviskositätsgesetz in Beziehung zu den Änderungen in den Kettendimensionen nicht erklären. Diese Ergebnisse werfen die Frage wieder auf, ob selbst in einem  $\theta$ -Lösungsmittel Messungen der Grenzviskosität, wie von Flory vorgeschlagen, zur Berechnung der Kettendimensionen verwendet werden können.