

## DETERMINATION DE L'INCREMENT D'INDICE DE REFRACTION $dn/dc$ DE POLYMERES EN SOLUTION DANS DES MELANGES DE SOLVANTS. RELATION ENTRE $dn/dc$ ET LE VOLUME SPECIFIQUE PARTIEL DU POLYMERE

M. HERT et C. STRAZIELLE

C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault,  
67083 Strasbourg-Cedex, France

(Reçu le 22 novembre 1972)

**Résumé**—Nous avons étudié la dépendance d'un certains nombres de paramètres (température, composition du mélange, etc. . .) sur les propriétés optiques (indice de réfraction et incrément d'indice) des systèmes ternaires: polymère-mélanges de solvants.

Nous avons également examiné l'influence de la masse moléculaire sur l'incrément d'indice pour des solvants purs et des mélanges de solvants. Nous avons calculé à partir de nos résultats expérimentaux et de certaines données de la littérature le volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  du polymère en solution. Nous avons effectué ce calcul à partir des différentes relations de la réfractivité spécifique (Lorentz-Lorenz, Gladstone-Dale). Nous avons comparé les valeurs calculées de  $\bar{v}_3$  avec les valeurs expérimentales et discuté les résultats obtenus à partir des relations précédentes.

LA DETERMINATION expérimentale de la quantité  $dn/dc$ , sa relation avec le volume spécifique partiel, et la réfractivité spécifique partielle du polymère, ainsi que l'étude de l'influence des principaux paramètres (température, nature de solvant, masse moléculaire du polymère), ont fait jusqu'à présent, l'objet de nombreux travaux.<sup>(1a)</sup>

Toutefois la plupart de ces travaux sont surtout consacrés aux systèmes binaires polymère-solvant. Dans ce travail, nous présentons des résultats relatifs aux  $dn/dc$ , déterminés plus particulièrement dans les mélanges de solvants. Cette étude expérimentale a été réalisée afin de pouvoir interpréter les résultats d'un travail en cours, concernant les phénomènes de solvation, dans les systèmes polymère-solvant-précipitant (influence de la composition du mélange de solvants, de la température et de la masse moléculaire du polymère).

Notons que pour les systèmes ternaires polymère-mélange de solvants, nous pouvons définir l'incrément d'indice de refraction de deux manières différentes: soit à composition constante du mélange de solvant  $(dn/dc)_k$  soit à potentiel chimique constant  $(dn/dc)_\mu$ , c'est à dire après équilibre de dialyse entre la solution ternaire et le mélange binaire.<sup>(2)</sup>

La différence entre ces deux grandeurs résulte des phénomènes de solvation préférentielle de l'un des deux solvants par le polymère.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés uniquement à la détermination du  $(dn/dc)_k$  c'est à dire à composition constante du mélange de solvants. Nous avons ensuite examiné et confronté avec l'expérience les relations que l'on peut obtenir entre les propriétés optiques du système et le volume spécifique partiel du polymère à

partir des différentes lois de réfractivité spécifique (Lorentz-Lorenz, Gladstone et Dale, etc.) appliquées aux mélanges.

Nous avons étudié essentiellement le polystyrène (PS) et le polyoxyéthylène (POE) pour lesquels les données expérimentales sont nombreuses.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

### A. Techniques et échantillons utilisés

Les indices de réfraction  $n_0$  des mélanges binaires de solvants et de quelques solvants purs, qui nous seront utiles par la suite, ont été mesurés pour la longueur d'onde de 5460 Å, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe muni d'une lampe à vapeur de mercure et d'un filtre vert Kodak wratten; les indices sont obtenus avec une précision de  $\pm 2 \times 10^{-4}$ .

Les mesures de l'incrément d'indice de réfraction  $(dn/dc)_k$  des solutions de polymères ont été effectuées à  $\lambda = 5460$  Å avec un réfractomètre différentiel Brice-Phoenix. Pour l'étude de la variation du  $(dn/dc)_k$  avec la température (jusqu'à 50°), l'appareil a été muni d'un dispositif de thermostatisation décrit par ailleurs.<sup>(3)</sup> Dans certains cas (polystyrène en solution dans le benzène) nous avons également déterminé la variation thermique du  $(dn/dc)$  à partir des données de la diffusion de la lumière en étudiant la variation du rapport de Rayleigh  $\Delta R$  du soluté en fonction de la température:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_t = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{25^\circ} \left[ \frac{\left(\frac{c}{\Delta R}\right)_{c \rightarrow 0}^{25}}{\left(\frac{c}{\Delta R}\right)_{c \rightarrow 0}^t} \right]^{1/2}$$

où  $c$  est la concentration du polymère et  $(dn/dc)_{25^\circ}$  est l'incrément d'indice déterminé à 25° par refractométrie différentielle.

Les volumes spécifiques partiels du polymère en solution diluée sont calculés à partir des densités des solutions mesurées à l'aide d'un densimètre digital DMA 02 "Kratky" modifié.<sup>(4)</sup> La détermination des densités  $\rho_0$  et  $\rho$  du solvant et des solutions diluées de différentes concentrations  $c$  conduisent au volume spécifique partiel du polymère:

$$\bar{v}_3 = \frac{1}{\rho_0} \left[ 1 - \left( \frac{\rho - \rho_0}{c} \right) \right]_{c \rightarrow 0}$$

Les échantillons de PS ont été préparés par voie anionique. Ils ont une faible polydispersité et leurs masses moléculaires sont comprises entre 2000 et 170.000. Le POE est un échantillon industriel de la société "Hoechst" ( $\bar{M}_w = 13.800$ ).

Les solvants utilisés sont distillés deux fois. Dans le cas des solvants binaires, les mélanges sont réalisés par volumétrie et leur composition est définie par la fraction en volume  $u_1$  de l'un de deux constituants.

Dans la suite de cet exposé, l'indice "o" se rapportera au solvant (solvant pur ou mélange de solvants). Pour les mélanges binaires, les deux solvants seront respectivement notés par les indices "1" et "2", alors que l'indice "3" se rapportera au polymère. Les grandeurs physiques (indice de réfraction  $n$ , densité  $\rho$ , etc. . .) sans indice seront relatives à la solution (binaire ou ternaire). Dans le cas des mélanges de solvants la quantité  $(dn/dc)_k$  définit l'incrément d'indice de réfraction à composition constante du solvant d'une manière générale alors que  $(dn/dc)_{u_1}$  définit cette même grandeur pour une composition donnée exprimée par la fraction en volume  $u_1$  du solvant.

### B. Résultats expérimentaux

(1) *Détermination de l'incrément d'indice  $(dn/dc)_k$  du PS dans des mélanges de solvants.* Pour cette étude nous avons principalement examiné le système ternaire PS (3)-benzène (1)-méthanol (2) en fonction de la composition du mélange et de la température. Pour le système PS (3)-benzène (1)-n-heptane (2), nous nous sommes contentés de déterminer la quantité  $(dn/dc)_k$  pour deux compositions proches de la composition "theta" ( $u_1 = 0,5$  et  $u_1 = 0,6$ ) à la température ambiante.

Nous avons déterminé en premier lieu la variation de l'indice de réfraction  $n_0$  des mélanges de solvants en fonction de leur composition et de la température. Rappelons que la grandeur  $dn/du_1$  est également importante dans l'étude des systèmes ternaires par diffusion de la lumière. Le système benzène-méthanol présente une variation linéaire de  $n_0$  avec la fraction en volume  $u_1$  de benzène:  $n_0 = n_2 + (n_1 - n_2)u_1$ .

La variation thermique du rapport  $dn_0/du_1 = (n_1 - n_2)$  qui est indépendant de la composition, a été déterminée entre 10° et 50°. On obtient dans ce domaine de température:

$$\left(\frac{dn_0}{du_1}\right)_t = 0,1745 - (t - 25) \cdot 2,25 \cdot 10^{-4}.$$

Pour le système benzène (1)–heptane (2),  $n_0$  n'est pas une fonction linéaire de la composition, mais il est possible de déterminer graphiquement le rapport  $dn_0/du_1$  pour chaque composition: nous avons par exemple:

$$\left(\frac{dn_0}{du_1}\right)_{u_1 = 0,5} = 0,110 \text{ (à } 25^\circ).$$

Les valeurs expérimentales de l'incrément d'indice  $(dn/dc)_k$  du PS ( $\bar{M}_w = 74.000$ ) mesuré pour le système benzène (1)–méthanol (2) en fonction de la composition  $u_1$  du mélange et de la température sont regroupées dans le Tableau 1.

La variation de l'incrément d'indice  $(dn/dc)_k$  avec la composition  $u_1$  en benzène [et par conséquent avec l'indice  $n_0$  du mélange binaire, puisque l'on a  $n_0 = n_2 + (n_1 - n_2) u_1$ ] est pratiquement linéaire et l'on peut écrire:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{u_1} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{u_1 = 1} + 0,152 (1 - u_1)$$

ou encore en fonction de l'indice  $n_0$  du mélange:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{n_0} = 0,106 + 0,871 (1,502 - n_0).$$

Il est donc possible d'obtenir avec une bonne précision la valeur du  $dn/dc$  pour une composition donnée à partir de l'indice de réfraction  $n_0$  du mélange de solvants. Ce dernier point sera discuté par la suite.

La relation précédente exprimée en fonction de la composition  $u_1$  est à rapprocher de celle établie antérieurement pour le même système:<sup>(5)</sup>

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{u_1} = 0,108 + 0,1447 (1 - u_1).$$

Pour le mélange benzène (1)–heptane (2), l'incrément d'indice  $dn/dc$  a été déterminé uniquement pour  $u_1 = 0,5$  ( $n_0 = 1,442$ ) et  $u_1 = 0,6$  ( $n_0 = 1,453$ ); on obtient respectivement  $dn/dc = 0,157$  et  $dn/dc = 0,152$  ml. g<sup>-1</sup>. Si l'on suppose là aussi une variation linéaire du  $dn/dc$  avec l'indice de réfraction  $n_0$  du mélange binaire; on trouve

$$\frac{dn}{dc} = 0,106 + 0,850 (1,502 - n_0).$$

Cette relation est très voisine de celle que nous avons établie pour le mélange benzène–méthanol.

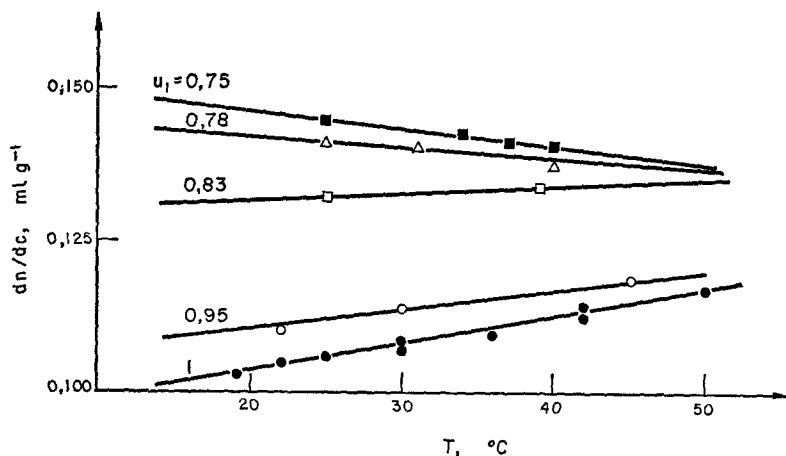
La variation thermique de la quantité  $(dn/dc)_k$  dans le mélange benzène–méthanol a été déterminée pour quatre compositions  $u_1$ , à savoir  $u_1 = 0,95$ – $0,83$ – $0,78$  et  $0,75$  ainsi que pour le benzène pur et les mélanges riches en benzène, on observe une augmentation linéaire du  $(dn/dc)_k$  avec la température; lorsque le mélange s'enrichit en méthanol, la pente de la droite représentative diminue, s'annule pour  $u_1 = 0,83$  puis devient négative pour  $u_1 = 0,78$ . Sur la Fig. 2 nous avons représenté la variation de la quantité  $d/dt (dn/dc)_k$  en fonction de la composition  $u_1$ ; on obtient pratiquement une droite dont la pente est égale à:  $-2,9 \times 10^{-3}$  ml. g<sup>-1</sup>. degrés<sup>-1</sup>. Un tel comportement dans la variation thermique de l'incrément d'indice en fonction de la composition du mélange de solvants, avec changement de signe, a déjà été signalé par Lange pour le PS dans les systèmes benzène–hexanol et benzène–éthanol.<sup>(6)</sup>

(2) *Influence de la masse moléculaire du polymère sur l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$ .* Dans un deuxième stade, nous avons examiné la variation éventuelle de l'incrément d'indice de réfraction avec la masse moléculaire du polymère. En effet, cette question est très importante, non seulement en diffusion de la lumière (détermination des masses moléculaires et de l'adsorption préférentielle) puisque l'incrément d'indice intervient au carré, mais aussi en chromatographie sur gel en phase liquide car les concentrations en polymère de chaque fraction sont détectées par réfractométrie différentielle.

TABLEAU 1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES MESURES DE  $dn/dc$  POUR LE SYSTÈME PS (3)-BENZÈNE (1)-MÉTHANOL (2), EN FONCTION DE LA FRACTION EN VOLUME  $u_1$  DE BENZÈNE ET DE LA TEMPÉRATURE  $t$ 

$t$	$dn/dc$ (ml g <sup>-1</sup> )						
	$u_1 = 1$	$u_1 = 0,95$	$u_1 = 0,85$	$u_1 = 0,83$	$u_1 = 0,80$	$u_1 = 0,78$	$u_1 = 0,75$
19		0,103*					
22	0,105		0,110				
25	0,106		0,114	0,127	0,132	0,136	0,141
30	0,105 <sub>s</sub>	0,107*					
31						0,141	
34							0,142 <sub>s</sub>
36		0,109 <sub>s</sub> *					
37							0,141
39				0,134			
40						0,137	0,140
42	0,114	0,112 <sub>s</sub> *					
45			0,118				
50	0,117						
$\frac{d(dn/dc)}{dt} 10^4$ :	4,5	2,8		0,60		-1,8	-3,1

\* Valeurs déterminées à partir des données de la diffusion de la lumière.

FIG. 1. Variation du  $dn/dc$  du PS en solution dans des mélanges benzène-méthanol, à différentes compositions en fonction de la température.

Certains auteurs ont observé des variations non négligeables du  $dn/dc$  pour le PS en solution dans le toluène et dans la butanone et ceci dans un domaine de masses relativement étendu<sup>(7)</sup> (2000 à 300.000). Notons que dans le cas du PS en solution dans la butanone, les résultats de Bodmann<sup>(8)</sup> montrent une très faible diminution de  $dn/dc$  dans le domaine des très petites masses moléculaires ( $\bar{M}_w \approx 2000$ ).

Une variation de l'incrément d'indice de réfraction en fonction de la masse moléculaire a également été observée pour le POE dans l'eau et le méthanol, pour des masses inférieures à 4000<sup>(9)</sup> ainsi que pour le polyéthylène dans l' $\alpha$ -chloronaphtalène pour des masses plus élevées ( $\bar{M}_w \leq 100.000$ ).<sup>(10)</sup>

Notre étude en fonction de la masse moléculaire a été effectuée pour deux solvants (benzène et dioxanne) et pour un mélange benzène-méthanol ( $u_1 = 0,8$ ) sur des échantillons de PS dont les masses

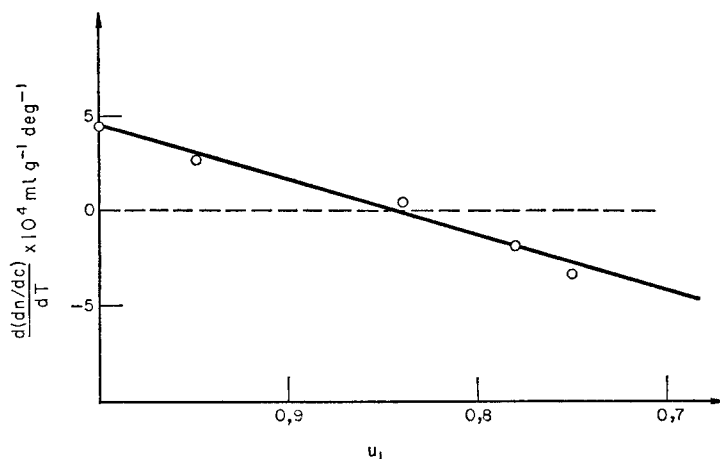


FIG. 2. Variation de la quantité  $d(dn/dc)/dT$  en fonction de la fraction en volume  $u_1$  de benzène pour le système PS-benzène-méthanol.

sont comprises entre 2000 et 170.000. Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la Fig. 3. Pour le PS en solution dans le benzène ( $n_o = 1,502$ ), nous obtenons la valeur classique de 0,106 pour des masses supérieures à  $10^4$ . Pour les faibles masses, l'incrément d'indice diminue avec la masse moléculaire; on a par exemple  $dn/dc = 0,100$ , pour  $\bar{M}_w = 2050$ . Dans le cas du mélange de solvants benzène-méthanol à  $u_1 = 0,8$  ( $n_o = 1,467$ ), on trouve un comportement pratiquement identique.

Avec le système PS-*p*-dioxanne ( $n_o = 1,428$ ), l'influence de la masse moléculaire n'est sensible que pour des masses moléculaires inférieures à 5000. Ce dernier comportement tend à se rapprocher de celui observé par Bodmann<sup>(8)</sup> dans la butanone ( $n_o = 1,3867$ ). Signalons enfin que pour le mélange benzène-méthanol, la variation de  $(dn/dc)_k$  avec la masse moléculaire du PS est bien trop faible pour permettre d'expliquer les variations du coefficient d'adsorption préférentielle observées par diffusion de la lumière.<sup>(11)</sup>

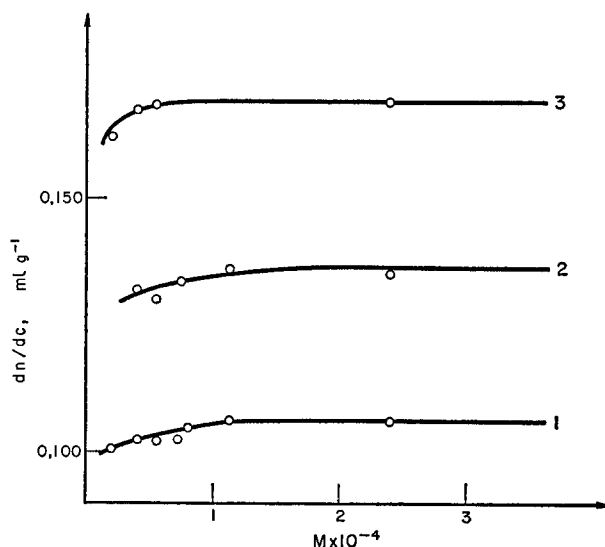


FIG. 3. Variation du  $dn/dc$  avec la masse moléculaire du PS en solution dans: (1) le benzène:  $(dn/dc)_\infty = 0,106$  ml/g; (2) le mélange benzène-méthanol ( $u_1 = 0,80$ ):  $(dn/dc)_\infty = 0,136$  ml/g; (3) le *p*-dioxanne:  $(dn/dc)_\infty = 0,168$  ml/g.

(3) *Détermination du volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  du polymère.* Nous avons également effectué quelques mesures de volumes spécifiques partiels  $\bar{v}_3$ , qui seront utiles par la suite. Nous avons conten-terons ici de donner ces résultats qui sont relatifs au PS et au POE dans les solvants uniques ou mélanges de solvants. Nous avons aussi examiné les variations de  $\bar{v}_3$  en fonction de la température pour le POE (Tableau 2). Toutes ces mesures ont été effectuées sur des solutions dont la concentration en poids varie entre 2 et 0,5 pour cent. Dans ces conditions on peut admettre une précision de l'ordre de deux millièmes. Les quelques valeurs de  $\bar{v}_3$  relatives au PS et au POE que nous donnons dans le Tableau 2 montrent une influence de la nature du solvant, cette influence étant plus marquée pour le POE que pour le PS.

TABLEAU 2. VOLUME SPÉCIFIQUE PARTIEL  $\bar{v}_3$  DU PS ET DU POE DANS QUELQUES SOLVANTS

Polymère	Solvant	$\bar{M}_w$	$t$	$\bar{v}_3$ (ml g <sup>-1</sup> )
PS	Benzène	80.000	25	0,918
	benzène-méthanol			
	( $u_1 = 0,78$ )	170.000	25	0,913
	( $u_1 = 0,75$ )	80.000	25	0,915
POE	Eau	13.800	21	0,829
		13.800	25	0,832
		13.800	30	0,838
	D.M.F.	13.800	25	0,848
	Méthanol	13.800	25	0,812

### C. Relation entre le volume spécifique partiel et l'incrément d'indice de réfraction

(1) *Cas des systèmes binaires polymère-solvant.* Au cours de ces dernières années, un certain nombre de travaux<sup>(12, 13)</sup> ont été consacrés à la relation entre le volume spécifique partiel du soluté et les propriétés optiques de la solution, à savoir: détermination du volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  à partir de l'incrément d'indice  $dn/dc$  ou inversement de la réfractivité spécifique partielle à l'aide de  $\bar{v}_3$ .

En effet la réfractivité spécifique  $R$  d'une solution peut s'écrire:

$$R = w_0 \bar{R}_0 + w_3 \bar{R}_3, \quad (1)$$

où  $w_0$  et  $w_3$  sont les fractions en poids des deux constituants (solvant et soluté),  $\bar{R}_0$  et  $\bar{R}_3$  étant définies comme des quantités partielles.

D'une manière générale, la réfractivité spécifique  $R$  peut se mettre sous la forme:

$$R = A(n) v,$$

où  $v$  est le volume spécifique de la solution et  $A(n)$  une quantité qui ne dépend que de l'indice de réfraction et dont l'expression est différente suivant que l'on utilise les relations de Lorentz-Lorenz (L-L), Gladstone et Dale (G-D), etc. . . . De même pour les quantités partielles, on peut poser:

$$\bar{R}_i = \bar{A}_i(n) \bar{v}_i,$$

où  $\bar{v}_i$  est le volume spécifique partiel de l'espèce  $i$ . En introduisant les différentes quantités du type  $R = A(n) v$  dans la relation (1) et en dérivant par rapport à la concentration  $c_3$  du polymère ( $c_3 = u_3/\bar{v}_3$ ,  $u_3$  étant la fraction en volume du polymère en solution), on obtient pour les solutions diluées ( $c_3 \rightarrow 0$ ):

$$\left( \frac{dn}{dc_3} \right)_{c_3 \rightarrow 0} = \left[ \frac{dA(n)}{dn} \right]_{n=n_0}^{-1} (\bar{A}_3 - A_0) \bar{v}_3. \quad (2)$$

Si l'on suppose maintenant que la réfractivité spécifique du polymère en solution  $\bar{R}_3$  est identique à celle du polymère à l'état pur  $R_3$ , on obtient finalement:

$$\text{avec la relation de Lorentz-Lorenz } \left[ A(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$$

$$\left( \frac{dn}{dc_3} \right)_{c_3 \rightarrow 0} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} \left( R_3 - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \bar{v}_3 \right) \quad (3)$$

et avec la relation de Gladstone et Dale [ $A(n) = n - 1$ ]

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = R_3 - (n_0 - 1) \bar{v}_3. \quad (4)$$

Il est donc possible dans ces conditions, de déterminer  $\bar{v}_3$  à partir des données expérimentales de  $dn/dc$ .

L'hypothèse suggérée par Heller<sup>(12)</sup> qui consiste à assimiler  $\bar{R}_3$  à  $R_3$  se justifie expérimentalement; en effet les valeurs de  $\bar{R}_3$  calculée par Bodmann<sup>(13)</sup> à partir des valeurs expérimentales de  $\bar{v}_3$  et de  $dn/dc$  pour les solutions de polyméthacrylate de méthyle et de PS dans différents solvants ne diffèrent que très faiblement de la valeur de  $R_3$  calculée à partir des données du polymère pur.

Pour notre part, nous avons comparé les valeurs de  $\bar{v}_3$  déterminées directement (par mesures de densités) avec celles que l'on obtient par réfractométrie en utilisant respectivement les relations (3) et (4). Cette étude a été faite non seulement pour le PS mais aussi pour le POE. Pour le PS pur ( $n_3 = 1,602$  à  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  et  $v_3 = 0,948$ )<sup>(14)</sup> on obtient respectivement:  $R_3^{(L-L)} = 0,3252$  et  $R_3^{(G-D)} = 0,5707$  avec les relations de Lorentz-Lorenz d'une part et Gladstone et Dale d'autre part.

Dans le cas du POE, on a à  $25^\circ$ :  $v_3 = 0,891$ <sup>(15)</sup> et  $n_3 = 1,4652$  (l'indice de réfraction  $n_3$  a été déterminé à l'état fondu entre  $40^\circ$  et  $55^\circ$  pour une masse de 2000 et extrapolé à  $25^\circ$ ). On obtient ainsi  $R_3^{(L-L)} = 0,3064$  et  $R_3^{(G-D)} = 0,415$ . Notons aussi que les réfractivité spécifiques  $R_3$ , calculées à  $40^\circ$  et à  $50^\circ$  sont identiques.

Le Tableau 3 résume l'analyse de cette étude comparative faite à l'aide d'un certain nombre de valeurs citées dans la littérature. D'une manière générale, pour ces deux polymères, les écarts observés entre les valeurs de  $\bar{v}_3$  calculées à partir des relations (3) et (4) et les valeurs expérimentales n'excèdent pas 1 pour cent, excepté toutefois pour le PS dans la butanone et le POE dans le DMF où l'écart

TABLEAU 3. VOLUMES SPÉCIFIQUES PARTIELS  $\bar{v}_3$  DE POLYMÈRES, CALCULÉS À PARTIR DES RELATIONS DE LORENTZ-LORENZ (3) ET DE GLADSTONE-DALE (4), EN UTILISANT LES VALEURS EXPÉRIMENTALES DE  $dn/dc$ ,  $n_0$  ET  $R_3$  ET VALEURS EXPÉRIMENTALES DE  $\bar{v}_3$  (EN  $\text{ml g}^{-1}$ )

Polymère	Solvant	$n_0$	$dn/dc$	$\bar{v}_3$ d'après (3)	$\bar{v}_3$ d'après (4)	$\bar{v}_3$ exp.
PS	Benzène	1,501 <sub>6</sub>	0,106	0,923 <sub>8</sub>	0,926 <sub>4</sub>	0,917 <sub>4</sub> *
						0,905†
						0,929‡
						0,918
	Toluène	1,496 <sub>3</sub>	0,111	0,922 <sub>9</sub>	0,926 <sub>2</sub>	0,916 <sub>8</sub> *
						0,913§
						0,914†
	Cyclohexane	1,425 <sub>7</sub>	0,169 <sub>5</sub>	0,921 <sub>8</sub>	0,942	0,929 <sub>1</sub> *
		1,427		0,918 <sub>6</sub>	0,938 <sub>4</sub>	
	<i>o</i> -Dioxanne	1,421 <sub>6</sub>	0,17 <sub>3</sub>	0,921 <sub>3</sub>	0,938 <sub>4</sub>	0,926 <sub>9</sub> *
POE	M.E.C.	1,377 <sub>8</sub>	0,217 <sub>5</sub>	0,897 <sub>8</sub>	0,934 <sub>8</sub>	0,933†
						0,907 <sub>7</sub> *
						0,909†

Résultats de: \*Schulz et Hoffman;<sup>(16)</sup> †Streeter et Boyer;<sup>(17)</sup> ‡Danes;<sup>(18)</sup> §Spencer et Gilmore;<sup>(19)</sup> ||Moldoran et Strazielle;<sup>(20)</sup> ¶Elias et Lys;<sup>(21)</sup> \*\*Strazielle;<sup>(22)</sup> †† Remp.<sup>(9)</sup>

peut atteindre 2,5 pour cent. Notons également que les valeurs de  $\bar{v}_3$  calculées soit à partir de la relation (3) ( $L-L$ ) soit de la relation (4) ( $G-D$ ) sont peu différentes ( $< 1$  pour cent) dans la mesure où la différence entre l'indice  $n_3$  du polymère et  $n_0$  du solvant n'excède pas 0,150; si  $n_3 - n_0$  est plus important, les valeurs de  $\bar{v}_3$  calculées en utilisant la relation (4) ( $G-D$ ) sont supérieures. Finalement la détermination de  $\bar{v}_3$  à partir des mesures de  $dn/dc$  [relation (3) ou (4)] semble parfaitement justifiée, surtout pour les solutions qui présentent des incréments d'indices  $n_3 - n_0$  compris entre 0,05 et 0,150. En d'autres termes, il paraît logique, compte tenu de la précision obtenue sur le  $dn/dc$ , d'ignorer les variations éventuelles de  $R_3$  avec le solvant, et nous avons utilisé par la suite cette méthode pour déterminer le volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  du polymère en solution dans les solvants binaires (influence de la composition du mélange et de la température).

(2) *Application aux systèmes ternaires.* Pour les systèmes ternaires polymère-mélange de solvants on peut écrire comme précédemment:

$$R = w_1 \bar{R}_1 + w_2 \bar{R}_2 + w_3 \bar{R}_3, \quad (5)$$

où les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux solvants. Un calcul analogue à celui réalisé pour les systèmes binaires conduit pour l'incrément d'indice de réfraction à composition constante à une expression identique à la relation (2) et valable pour la solution infiniment diluée:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_k = \left(\frac{dA}{dn}\right)_{n=n_0}^{-1} (\bar{A}_3 - A_0) \bar{v}_3 \quad (6)$$

où  $(dn/dc)_k$  représente l'incrément d'indice de réfraction à composition constante (c'est à dire en admettant la même composition pour le solvant du milieu ternaire et le solvant de référence; les autres quantités de la relation (6) ont la même définition que pour la relation (2), l'indice 0 étant maintenant relatif au mélange de solvants.

Dans le cas des mélanges de solvants, nous avons donc déterminé à partir des valeurs expérimentales de  $dn/dc$  à composition constante, les valeurs de  $\bar{v}_3$  du polymère non solvato à l'aide de la relation (6) en assimilant  $\bar{A}_3 \bar{v}_3$  à la réfractivité spécifique  $R_3$  du polymère. Les volumes spécifiques  $\bar{v}_3$  sont calculés à 25° soit suivant la relation de Lorentz-Lorenz soit suivant celle de Gladstone-Dale pour le PS dans les mélanges benzène-méthanol et benzène-cyclohexane ainsi que pour le POE dans le mélange méthanol-tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ) (Tableau 4). Les valeurs de  $dn/dc$  déterminées à 25° pour les systèmes PS-benzène-cyclohexane et POE-méthanol  $CCl_4$  sont données par ailleurs.<sup>(23, 20)</sup>

TABLEAU 4. VOLUMES SPÉCIFIQUE PARTIEL  $\bar{v}_3$  DE POLYMÈRES EN MÉLANGE DE SOLVANTS, CALCULÉS À PARTIR DE DONNÉES EXPÉRIMENTALES DE  $dn/dc$ , D'APRÈS LA LOI DE (L.L.) (3) ET (G.D.) (4)

Polymère	Solvant	$n_0$	$dn/dc$	$\bar{v}_3$ (L.L.) d'après (3)	$\bar{v}_3$ (G.D.) d'après (4)	$\bar{v}_3$ exp.
PS	Benzène (1)-cyclohexane (2)					
	$u_1$					
	0,75	1,482	0,124*	0,921 <sub>2</sub>	0,926 <sub>7</sub>	
	0,60	1,469 <sub>8</sub>	0,137	0,917 <sub>1</sub>	0,923 <sub>1</sub>	
	0,50	1,461	0,145	0,914 <sub>4</sub>	0,923 <sub>4</sub>	
	0,35	1,449	0,153	0,917 <sub>3</sub>	0,930 <sub>2</sub>	
	0,20	1,438 <sub>2</sub>	0,162	0,916 <sub>7</sub>	0,932 <sub>6</sub>	
	Benzène (1)-méthanol (2)					
	$u_1$					
	0,95	1,493	0,114	0,922 <sub>5</sub>	0,926 <sub>3</sub>	
	0,83	1,472	0,132	0,921 <sub>5</sub>	0,929 <sub>4</sub>	
	0,80	1,467	0,136	0,921 <sub>7</sub>	0,930 <sub>8</sub>	
	0,78	1,464	0,140	0,919 <sub>2</sub>	0,928 <sub>2</sub>	0,913
	0,75	1,458	0,144	0,920 <sub>6</sub>	0,931 <sub>6</sub>	0,915
POE	$CCl_4$ (1)-méthanol (2) <sup>(b)</sup>					
	$u_1$					
	0,75	1,426 <sub>2</sub>	0,066†	0,826 <sub>2</sub>	0,818 <sub>8</sub>	
	0,50	1,393 <sub>5</sub>	0,091	0,826 <sub>7</sub>	0,823 <sub>3</sub>	
	0,20	1,354 <sub>2</sub>	0,128	0,805 <sub>8</sub>	0,810 <sub>2</sub>	

\* Résultats de Strazielle et Benoît.<sup>(23)</sup>

† Résultats de Moldovan et Strazielle.<sup>(20)</sup>

On constate, en premier lieu, que le volume spécifique  $\bar{v}_3$  du PS dans les différents mélanges dont l'indice  $n_0$  est compris entre 1,50 et 1,44 présente une très faible variation suivant le solvant. De plus ces valeurs de  $\bar{v}_3$  sont tout à fait comparables à celles qui sont obtenues dans les solvants purs ( $0,917 < \bar{v}_3 < 0,923$  suivant la relation de L-L et  $0,923 < \bar{v}_3 < 0,932$  en utilisant la relation de G-D). Notons également une bonne concordance entre ces valeurs de  $\bar{v}_3$  calculées et les valeurs expérimentales que nous avons pu déterminer pour le mélange benzène-méthanol-PS (voir Tableau 4). On obtient qualitativement un résultat identique pour les solutions de POE; il faut remarquer toutefois, que les variations du volume spécifique  $\bar{v}_3$  du POE sont plus importantes suivant les solvants (solvants purs ou mélanges de solvants).

Puisque pour les systèmes ternaires, on peut, du fait de la solvation préférentielle, définir un incrément d'indice à composition constante ou à potentiel chimique constant, il serait intéressant de voir ce que devient la relation (6) dans ce deuxième cas et de relier ces deux grandeurs.

La solvation préférentielle modifie (à  $u_3$  constant) les compositions  $u_1'$  et  $u_2'$  des solvants dans la solution après dialyse (c'est à dire à l'équilibre du potentiel chimique des solvants entre la solution et le mélange binaire). On écrira pour les solutions infiniment diluées:<sup>(24)</sup>

$$u_1' = u_1(1 - c_3 \bar{v}_3) + \lambda c_3 \quad \text{et} \quad (7)$$

$$u_2' = u_2(1 - c_3 \bar{v}_3) - \lambda c_3,$$

où  $\lambda$  caractérise l'excès du solvant 1 au voisinage du polymère ( $\lambda$  qui est exprimé en  $\text{cm}^3$  de solvant 1 par gramme de polymère est facilement accessible par diffusion de la lumière);<sup>(5-25)</sup>  $u_1$  et  $u_2$  sont relatifs au solvant en équilibre thermodynamique avec la solution.

En introduisant ces dernières relations dans l'expression de la réfractivité  $R$  et après dérivation par rapport à  $c_3$ , on obtient quand  $c_3 \rightarrow 0$ :

$$\left(\frac{dn}{dc_3}\right)_\mu = \left(\frac{dA(n)}{dn}\right)_{n=n_0}^{-1} \left(\bar{A}_3 \bar{v}_3 - A_0 \bar{v}_3 + \frac{dA_0}{du_1} \lambda\right), \quad (8)$$

ou  $A_0$  est la quantité  $A(n)$  relative au mélange de solvants d'indice de réfraction  $n_0$ .

Cette dernière relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$\left(\frac{dn}{dc_3}\right)_\mu = \left(\frac{dA(n)}{dn}\right)_{n=n_0}^{-1} (\bar{A}_3 \bar{v}_3 - A_0 \bar{v}_3) + \lambda \frac{dn_0}{du_1}, \quad (9)$$

ou encore en tenant compte de la relation (6):

$$\left(\frac{dn}{dc_3}\right)_\mu = \left(\frac{dn}{dc}\right)_k + \lambda \frac{dn_0}{du_1}. \quad (10)$$

Nous retrouvons ici la relation établie antérieurement à partir des différentes théories de la diffusion de la lumière appliquées aux systèmes ternaires polymère-mélange de solvants.<sup>(2)</sup>

(2) *Variation thermique du volume spécifique  $\bar{v}_3$* . Dans la première partie de ce travail, nous avons déterminé la variation de l'incrément d'indice  $(dn/dc)_k$  avec la température pour le PS dans le mélange benzène-méthanol (avec  $1 > u_1 > 0,75$ ). A partir de cette variation thermique  $[d(dn/dc)]/[dt]$  il est possible de calculer en principe, la variation thermique du volume spécifique  $\bar{v}_3$  du polymère. En effet en dérivant la relation fondamentale entre  $dn/dc$  et  $\bar{v}_3$  [relations (3) et (4)] par rapport à la température on obtient:

$$(L-L) \quad \frac{d\bar{v}_3}{dt} = \frac{6n_0}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} \left\{ \frac{dn_0}{dt} \left[ \frac{3n_0^2 - 2}{n_0(n_0^2 + 2)} \cdot \frac{dn}{dc} - \bar{v}_3 \right] - \frac{d}{dt} \frac{dn}{dc_3} \right\} \quad (11)$$

$$(G-D) \quad \frac{d\bar{v}_3}{dt} = - \frac{1}{(n_0 - 1)} \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{dn}{dc_3} \right) + \bar{v}_3 \frac{dn_0}{dt} \right] \quad (12)$$

où  $n_0$ ,  $\bar{v}_3$  et  $dn/dc$  sont l'indice du solvant, le volume spécifique partiel du polymère et l'incrément d'indice de la solution pour une température donnée prise comme référence ( $25^\circ$  par exemple). Pour obtenir ces deux relations, nous avons supposé  $R_3$  constant, nous avons en effet vérifié que la réfractivité spécifique du POE ne variait pas avec la température, dans un domaine compris entre  $25$  et  $50^\circ$ . Ce même résultat est également obtenu pour le polybutadiène et le polyéthylène.<sup>(1b)</sup>

Nous donnons l'ensemble de ces résultats dans le Tableau 5. Pour le POE dans l'eau, nous avons

TABLEAU 5. DÉTERMINATION DE LA VARIATION DE  $(d\bar{v}_3/dt)$  À PARTIR DE DONNÉES EXPÉRIMENTALES DE  $d(dn/dc)/dt$  ET  $dn_o/dt$ , D'APRÈS LA LOI DE LORENTZ-LORENZ [RELATION (11)] ET DE GLADSTONE ET DALE [RELATION (12)]

Système polymère-solvant	$d(dn/dc)/dt$	$dn_o/dt$	$d\bar{v}_3/dt$ d'après (11)	$d\bar{v}_3/dt$ d'après (12)	$d\bar{v}_3/dt$ exp.	Ecart entre (11) et (12) (%)
POE-eau ( $n_o = 1,333$ )	$-2,1 \cdot 10^{-4}$ *	$-1,62 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	10
PS-benzène-méthanol						
$u_1 = 0,75$ ( $n_o = 1,458$ )	$-3,1 \cdot 10^{-4}$	$-5,70 \cdot 10^{-4}$	$15,5 \cdot 10^{-4}$	$18,25 \cdot 10^{-4}$		21
$u_1 = 0,83$ ( $n_o = 1,473$ )	$+0,6 \cdot 10^{-4}$	$-5,95 \cdot 10^{-4}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$9,35 \cdot 10^{-4}$		23
$u_1 = 0,95$ ( $n_o = 1,493$ )	$+2,8 \cdot 10^{-4}$	$-6,20 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$		24
PS-benzène ( $n_o = 1,502$ )	$+4,5 \cdot 10^{-4}$	$-6,35 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$		48

\* Résultat de Strazielle.<sup>(22)</sup>

également déterminé la variation de  $\bar{v}_3$  avec la température par des mesures de densité: on obtient expérimentalement  $d\bar{v}_3/dt = 10 \cdot 10^{-4}$ ; cette valeur est en accord avec celle que donne le calcul à partir des variations thermiques de  $dn/dc$ , en utilisant les relations (10) et (11) puisque l'on a respectivement:

$$\frac{d\bar{v}_3}{dt} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ (L-L) et } \frac{d\bar{v}_3}{dt} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ (G-D) (Fig. 4).}$$

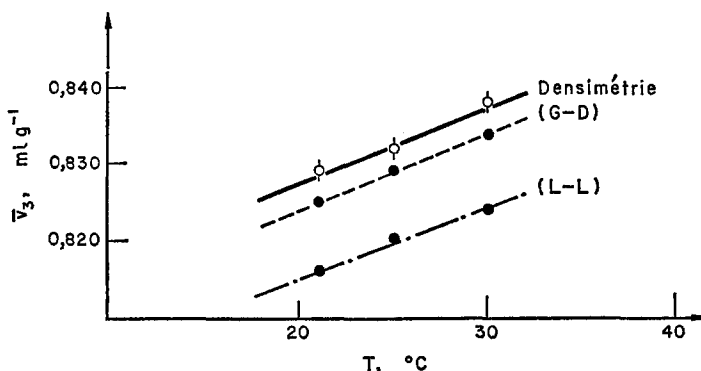


FIG. 4. Variation thermique du volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  du POE dans l'eau: ——— droite expérimentale; - - - - - variation calculée d'après (11) (L-L); - · - · - variation calculée d'après (12) (G-D).

Le système PS-benzène-méthanol présente une variation thermique du volume spécifique partiel  $d\bar{v}_3/dt$ , qui augmente de façon appréciable quand la teneur en méthanol augmente: c'est ainsi que l'on obtient respectivement:

$$\frac{d\bar{v}_3}{dt} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ et } 15,5 \cdot 10^{-4}$$

pour le benzène pur et pour le mélange benzène-méthanol ( $u_1 = 0,75$ ) [valeurs calculées à partir de la relation (10)]. On constate cependant que la variation thermique de  $\bar{v}_3$  est plus importante lorsque

l'on utilise la relation (12), mais que l'écart entre ces deux valeurs calculées, devient plus faible lorsque l'indice  $n_0$  du solvant diminue. En fait, le manque de résultats expérimentaux relatifs à la variation thermique de  $\bar{v}_3$  ne permet guère de donner une conclusion définitive, toutefois en tenant compte des résultats expérimentaux de Boyer et Spencer,<sup>(26)</sup> ( $d\bar{v}_3/dt = 2,5 \cdot 10^{-4}$  pour le PS dans le toluène), on peut montrer que la relation de Lorentz-Lorenz (11) rend compte d'une façon plus satisfaisante des résultats expérimentaux que la relation de Gladstone et Dale<sup>(12)</sup> puisque l'on obtient respectivement pour  $d\bar{v}_3/dt$  les valeurs  $3,8 \cdot 10^{-4}$  et  $5,4 \cdot 10^{-4}$ .

#### D. Influence de la masse moléculaire sur l'incrément d'indice de réfraction $dn/dc$

On peut essayer d'attribuer la variation de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$  avec la masse moléculaire à l'effet de cette dernière sur le volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$ , on écrit en effet souvent<sup>(16, 27)</sup>

$$\bar{v}_3 = \bar{v}_{3\infty} + \frac{k}{\bar{M}_n} \quad (13)$$

où  $\bar{v}_{3\infty}$  et  $\bar{M}_n$  sont respectivement le volume spécifique partiel pour une masse infinie et la masse moléculaire moyenne en nombre;  $k$  (en ml/mol) est une constante qui est fonction de la nature du solvant et des groupements terminaux du polymère.

Si nous supposons que la réfractivité spécifique  $R_3$  reste indépendante de la masse moléculaire en d'autres termes si l'on ne tient compte que de la variation de  $\bar{v}_3$  avec la masse moléculaire, on obtient:

$$\frac{dn}{dc_3} = \left( \frac{dn}{dc_3} \right)_\infty - \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0} \cdot \frac{k}{M} \quad \text{(Lorentz-Lorenz)} \quad (14)$$

et

$$\left( \frac{dn}{dc_3} \right) = \left( \frac{dn}{dc_3} \right)_\infty - (n_0 - 1) \frac{k}{M} \quad \text{(Gladstone-Dale)}, \quad (15)$$

ou  $(dn/dc)_\infty$  est l'incrément d'indice pour un polymère de masse moléculaire infinie.

Une étude de la variation du volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  avec la masse moléculaire a été réalisée récemment dans notre laboratoire.<sup>(28)</sup> Le paramètre  $k$  a été déterminé pour des PS de faible masse moléculaire en solution dans le benzène. Ces échantillons de polystyrène ont été initiés par les principaux catalyseurs de la polymérisation anionique (buthyl lithium, tétramère de l' $\alpha$  méthylstyrène . . .) et désactivés au méthanol. On a, par exemple,  $k = 40$  ml/mol pour le butyllithium et  $k = 15$  ml/mol pour le tétramère de l' $\alpha$  méthylstyrène.

Sur la Fig. 5, nous avons représenté la variation du  $dn/dc$  en fonction de  $1/M$  calculée à partir de la relation (15) pour  $k = 15$  ml/mol et  $k = 40$  ml/mol. Nous donnons également la variation expérimentale du  $dn/dc$  déterminée dans le benzène pour nos échantillons de PS qui sont principalement

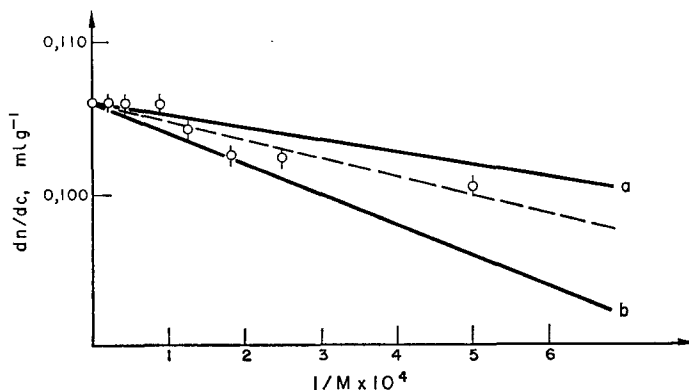


FIG. 5. Variation de l'incrément d'indice ( $dn/dc$ ) du PS en solution dans le benzène en fonction de la masse moléculaire: résultats expérimentaux. Valeurs calculées d'après la relation (15) avec  $k = 15$  (a) et  $k = 40$  (b).

obtenus en utilisant le  $\alpha$ -styrène de l' $\alpha$  méthylstyrène. La valeur de  $k$  déduite des résultats expérimentaux est de l'ordre de 22, cette valeur est assez proche de celle obtenue par la mesure directe de  $\bar{v}_3$  pour le PS initié par le même catalyseur.

En fait, la différence entre valeurs expérimentales et calculées peut s'expliquer par le fait que nous n'avons envisagé que l'effet de la masse moléculaire sur  $\bar{v}_3$ ; il y aurait lieu de tenir compte aussi des variations de la réfractivité spécifique  $R_3^{(27)}$  ou de la réfractivité spécifique partielle  $R_3^{(29)}$  avec la masse moléculaire:

$$R_3 = R_{3\infty} + \frac{k'}{M} \quad (16)$$

ce qui donnerait pour l'expression (15):

$$\left(\frac{dn}{dc_3}\right) = \left(\frac{dn}{dc_3}\right)_\infty + k'/M, \quad (17)$$

avec  $k'' = k' - (n_0 - 1)k$ , si l'on utilise la relation de Gladstone et Dale pour la réfractivité spécifique.

Pour la majorité des polymères et en particulier pour le PS, la valeur de  $k'$  n'est pas connue. Il est possible cependant de déterminer  $k'$  à l'aide de la relation (17) en connaissant  $k$  et les valeurs expérimentales du  $(dn/dc_3)$  en fonction de  $M$ : on obtient ainsi pour le PS en solution de benzène  $k' = 30$ . Cette dernière valeur caractérise l'influence de la masse moléculaire sur la réfractivité spécifique du polymère; elle n'est donnée qu'à titre indicatif et seule une étude systématique de la variation avec la masse moléculaire du volume spécifique  $\bar{v}_3$  et de l'incrément d'indice  $dn/dc$  dans différents solvants et pour des groupements terminaux de nature différente permettrait d'apporter des conclusions plus définitives.

## II. CONCLUSION

La détermination expérimentale de l'incrément d'indice  $(dn/dc)_k$  du PS dans les mélanges de solvants (influence de la composition du mélange, de la température et de la masse moléculaire du polymère) nous a permis de calculer le volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  du polymère en solution dans ces solvants mixtes. Cette étude a également été réalisée pour le POE dans quelques solvants purs ou mélanges de solvants. La relation entre  $\bar{v}_3$  et  $dn/dc$ , utilisée pour le calcul de  $\bar{v}_3$  prend des expressions différentes selon la formule de réfractivité adoptée (formules de Lorentz-Lorenz, Gladstone-Dale etc. . .). D'une manière générale, le volume spécifique partiel calculé à partir de la relation de Gladstone-Dale, est supérieur à  $\bar{v}_3$  donné par la relation de Lorentz-Lorenz, la différence étant d'autant plus sensible que l'indice du solvant est plus faible. On arrive à la même conclusion en ce qui concerne l'effet de la température.

Pour certains polymères comme le PS, les valeurs de  $\bar{v}_3$  calculées à partir de l'incrément d'indice de réfraction sont voisines de celles que l'on détermine par mesure de densité; de plus on observe une dépendance de la nature du solvant mais ces variations sont peu importantes par rapport à la valeur moyenne ( $\bar{v}_3 = 0,922$ ) calculée en utilisant la relation de Lorentz-Lorenz).

Le comportement du POE est différent; en effet pour ce polymère, le volume spécifique partiel  $\bar{v}_3$  qu'il soit calculé ou mesuré directement par densité varie beaucoup plus avec le solvant.

Ce dernier résultat montre en fait la limitation des relations de Gladstone et Dale que l'on utilise couramment vue sa simplicité pour déterminer l'incrément d'indice  $dn/dc$ .

En effet cette relation peut s'écrire:

$$\frac{dn}{dc} = (\bar{n}_3 - n_0) \bar{v}_3, \quad (18)$$

où  $\bar{n}_3$  est "l'indice de réfraction partiel" du polymère en solution [ $\bar{R}_3 = (\bar{n}_3 - 1) \cdot \bar{v}_3 \simeq R_3$ ]; en admettant que  $\bar{v}_3$  est constant suivant le solvant, on obtient une variation

linéaire du  $dn/dc$  avec l'indice  $n_o$ , d'où la possibilité d'obtenir graphiquement cette grandeur en connaissant l'indice  $n_o$  du solvant.

Une telle représentation est donnée sur la Fig. 6 pour le PS et le POE en solution dans les solvants purs et des mélanges de solvants. Pour le PS, il est possible d'obtenir une droite dont la pente conduit à  $\bar{v}_3 = 0,920$ , les points expérimentaux ne s'écartent

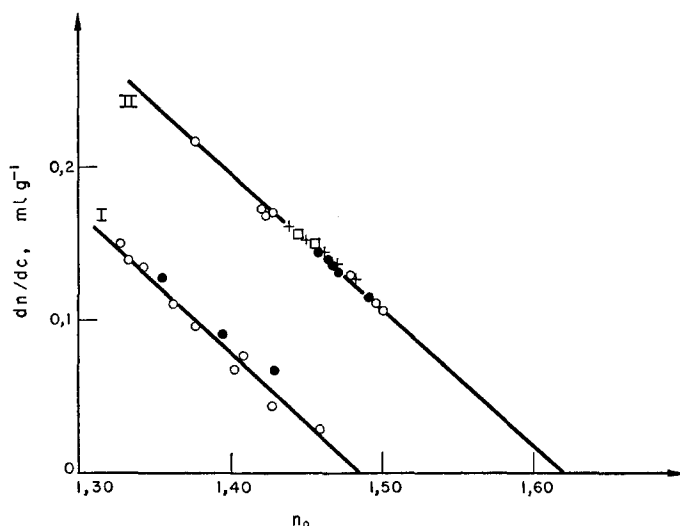


FIG. 6. (I) Variation de  $dn/dc$  du POE dans différents solvants avec l'indice  $n_o$  du solvant:  $\circ$  valeurs de  $dn/dc$  en solvant unique.  $\circ$  valeurs de  $dn/dc$  en solvant mixte (méthanol- $CCl_4$ ). (II) Variation de  $dn/dc$  du polystyrène dans différents solvants avec l'indice  $n_o$  du solvant:  $\circ$  valeurs de  $dn/dc$  en solvant unique. + valeurs de  $dn/dc$  dans le mélange benzène-cyclohexane.  $\circ$  valeurs de  $dn/dc$  dans le mélange benzène-méthanol.  $\square$  valeurs de  $dn/dc$  dans le mélange benzène-heptane.

que très peu de cette droite. Il en est tout autrement pour le POE, car les points expérimentaux s'écartent plus de la droite moyenne que ne la justifient les erreurs expérimentales. En d'autres termes, si dans certains cas (PS par exemple) on peut admettre la validité de la relation (18) et l'utiliser pour déterminer avec une précision satisfaisante l'incrément d'indice  $dn/dc$ , ceci n'est pas général et pour d'autres polymères comme le POE, une mesure directe est indispensable si l'on veut une bonne précision.

Nous pouvons noter enfin qu'il n'y a pas de différence systématique pour la mesure de  $(dn/dc)_k$  entre les solvants et les mélanges de solvants, alors que des différences importantes apparaissent dans le cas de l'incrément d'indice à potentiel chimique constant.

**Remerciements**—Les auteurs tiennent à remercier Mmes. F. Candau et J. François pour les données de densité qu'elles ont bien voulu leur communiquer ainsi que Monsieur le Professeur H. Benoît pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) (a) R. Chiang, in *Polymer Handbook* (Edited by J. Brandrup and E. H. Immergut). Wiley-Interscience, New York (1966); M. B. Huglin, *J. appl. Polym. Sci.* **9**, 4003 (1965).  
 (b) Chapter VI in *Polymer Handbook* (Edited by J. Brandrup and E. H. Immergut). Wiley-Interscience, New York (1966).
- (2) R. Ullman et H. Benoit, *J. Chim. phys.* **59**, 96 (1962).
- (3) J. Ehl, C. Loucheux, C. Reiss et H. Benoit, *Makromolek. Chem.* **75**, 35 (1964).
- (4) J. François, R. Clement et E. Franta, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **273**, 1577 (1971).
- (5) R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye et J. M. MacCartney, *J. chem. Phys.* **14**, 687 (1946).
- (6) H. Lange, *Kolloid Z.* **199**, 128 (1964).
- (7) E. M. Barral, M. J. R. Cantow et J. F. Johnson, *J. appl. Polym. Sci.* **12**, 1373 (1968).
- (8) O. Bodmann, cité par Heller.<sup>(12)</sup>
- (9) P. Rempp, *J. Chim. phys.* **54**, 421 (1957).
- (10) H. L. Wagner et C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci. A2*, **9**, 1763 (1971).
- (11) A. Dondos et H. Benoit, *Makromolek. Chem.* **133**, 119 (1970).
- (12) W. Heller, *J. Polym. Sci. A2*, **4**, 209 (1966).
- (13) O. Bodmann, *Makromolek. Chem.* **122**, 196 (1969).
- (14) T. L. Pugh et W. Heller, *J. Colloid. Sci.* **12**, 173, 294 (1957).
- (15) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Makromolek. Chem.* **99**, 160 (1966).
- (16) G. V. Schulz et M. Hoffmann, *Makromolek. Chem.* **23**, 220 (1957).
- (17) D. J. Streeter et R. F. Boyer, *Ind. Engng Chem.* **43**, 1790 (1951).
- (18) V. Z. Danes, *Kolloid Z.* **68**, 110 (1934).
- (19) R. S. Spencer et G. D. Gilmore, *J. appl. Phys.* **20**, 502 (1949).
- (20) L. Moldovan et C. Strazielle, *Makromolek. Chem.* **140**, 201 (1970).
- (21) H. G. Elias et H. Lys, *Makromolek. Chem.* **92**, 1 (1966).
- (22) C. Strazielle, *Makromolek. Chem.* **119**, 50 (1968).
- (23) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. phys.* **58**, 678 (1961).
- (24) W. R. Krigbaum et D. K. Carpenter, *J. Polym. Sci.* **14**, 241 (1954).
- (25) C. Strazielle et H. Benoit, *J. Chim. phys.* **58**, 675 (1961).
- (26) M. F. Boyer et R. S. Spencer, *J. Polym. Sci.* **3**, 97 (1948).
- (27) J. W. Lorimer et D. E. G. Jones, *Polymer* **13**, 52 (1972).
- (28) F. Candau et J. François, à paraître.
- (29) O. Bodmann, *Makromolek. Chem.* **122**, 210 (1969).

**Abstract**—The dependence on various parameters (temperature, volume fraction of one solvent in the mixture) of optical properties of polymer (refractive index and refractive index increment) in mixed solvents has been investigated.

The change of refractive index increment with molecular weight in single and mixed solvents has also been shown. From the experimental and also literature values of  $(dn/dc)$ , partial specific volumes ( $\bar{v}_3$ ) of polymers in solutions have been calculated according to different relations of specific refractivity (Lorentz-Lorenz and Gladstone-Dale equations). The calculated ( $\bar{v}_3$ ) values have been compared with experimental values and the accuracy of former relations has been discussed.

**Sommario**—La dipendenza su diversi parametri (temperatura, frazione di volume di un solvente nella miscela) di proprietà ottiche di polimero (indice rifrattivo e incremento di indice rifrattivo) in solventi misti è stata rintracciata.

Il cambiamento dell'indice rifrattivo di incremento rifrattivo relativo al peso molecolare in solventi misti singoli è anche stato dimostrato. Dai valori sperimentali ed anche letteratura di valori  $(dn/dc)$ , volumi parziali specifici ( $\bar{v}_3$ ) di polimeri in soluzione sono stati calcolati secondo diverse relazioni di refrattività specifica (equazioni Lorentz-Lorenz e Gladstone-Dale). I valori ( $\bar{v}_3$ ) calcolati sono stati comparati con valori sperimentali e l'esattezza di relazioni precedenti è stata discussa.

**Zusammenfassung**—Der Einfluß verschiedener Parameter (Temperatur, Volumenbruch eines Lösungsmittelgemisches) auf die optischen Eigenschaften (Brechungsindex und Brechungsinkrement) von Polymeren in binären Lösungsmittelsystemen wurde untersucht. Die Abhängigkeit der Brechungsinkremente vom Molekulargewicht im Bereiche kleiner Molekulargewichte wurde in einfachen und binären Lösungsmitteln bestimmt. Diese experimentellen  $(dn/dc)$ -Werte sowie Literaturwerte erlaubten uns, das partielle spezifische Volumen ( $\bar{v}_3$ ) des gelösten Polymeren mit Hilfe der verschiedenen Refraktionsformeln (Lorentz–Lorenz und Gladstone–Dale) auszurechnen. Die berechneten ( $\bar{v}_3$ )-Werte wurden mit experimentellen ( $\bar{v}_3$ )-Werten verglichen. Das erlaubt eine Diskussion der Genauigkeit der oben genannten Formeln.