

ETUDE DE COPOLYMERES SEQUENCES DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE UTILISES COMME AGENTS EMULSIFIANTS DU TYPE HUILE DANS HUILE—ASSOCIATIONS EN MILIEU SOLVANT SELECTIF

J. PERIARD et G. RIESS

Avec la collaboration technique de

M. J. NEYER-GOMEZ

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

(Received 30 January 1973)

Résumé—Les copolymères séquencés polystyrène-polyisoprène (Cop SI), dont les masses moléculaires sont comprises entre 20.000 et 50.000, sont étudiés en milieu solvant sélectif, hexane et DMF, par viscosimétrie, osmométrie et ultracentrifugation.

Le degré d'association ou de micellisation de ces copolymères peuvent être obtenus en comparant leurs caractéristiques dans ces solvants sélectifs à celles obtenues dans un solvant commun, le toluène.

Il devient possible de définir la composition du copolymère conduisant à un degré d'association minimum; dans le cas particulier des Cop SI il s'agit de copolymères comportant environ 45 per cent en poids de polystyrène.

Les Cop SI les moins associés dans les deux solvants hexane et DMF, sont les plus efficaces en tant qu'agents émulsifiants du type huile dans huile pour le système hexane-DMF.

DANS UN article précédent⁽¹⁾ nous avons montré que des émulsions du type huile dans huile peuvent être obtenues à l'aide de copolymères séquencés polystyrène-polyisoprène (Cop SI) en présence de deux solvants non miscibles: l'hexane et le diméthyl formamide (DMF), respectivement solvants sélectifs du polystyrène (PS) et du polyisoprène (PI).

Pour les émulsions obtenues à l'aide de copolymères de masse moléculaire faible ($20.000 < \bar{M}_n < 50.000$), d'importantes variations des propriétés physiques (stabilité, viscosité, dimensions de la phase dispersée) ont pu être notées en fonction de la composition du copolymère.

Nous avons remarqué en particulier que pour de tels copolymères, les émulsions sont d'autant moins stables que la teneur en PS du copolymère est élevée.

Pour expliquer la variation de l'efficacité des copolymères en tant qu'agents émulsifiants, nous avons ainsi émis l'hypothèse que ces copolymères pouvaient former des micelles dans une des phases de l'émulsion, c'est à dire se "solubiliser" par formation d'associations soit dans l'hexane soit dans le DMF.

Cette hypothèse semble d'autant plus justifiée, que ces copolymères de faibles masses moléculaires donnent des solutions limpides et isotropes en milieu solvant sélectif hexane ou DMF, alors que des copolymères de masses moléculaires plus élevées donnent naissance à des latex ou des suspensions.

Afin de pouvoir prévoir l'efficacité des copolymères séquencés en tant qu'agent émulsifiant du type huile dans huile, nous nous proposons dans cet article, d'étudier ce phénomène de micellisation relatif aux copolymères séquencés de faibles masses moléculaires en milieu solvant sélectif hexane ou DMF.

Par ailleurs, cette étude de la micellisation des copolymères, basée sur des mesures de viscosité, de pression osmotique et de vitesse de sédimentation, a été entreprise du

fait que de tels travaux sur le comportement des copolymères séquencés en milieu solvant préférentiel ou mixte ont été effectués jusqu'à présent essentiellement sur des produits de masse moléculaire élevée.⁽²⁻⁸⁾

1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les copolymères séquencés Cop SI ont été préparés par voie anionique à l'aide du butyl lithium dans le toluène.⁽¹⁾ Le Tableau 1 donne les caractéristiques de ces copolymères.

TABLEAU 1

No. Cop SI	PS fraction en masse de styrène	\bar{M}_n osmométrie
SI 37	0,25	30.800
SI 19	0,40	50.000
SI 3	0,44	33.000
SI 28	0,45	34.900
SI 21	0,53	21.000
SI 11	0,55	25.000
SI 10	0,60	36.000
SI 18	0,68	48.400
SI 9	0,72	44.000
SI 24	0,81	25.000

Par GPC on peut montrer que la plupart des copolymères ne contiennent pas d'homopolystyrène. Dans le cas où le copolymère en comporte, on le sépare par précipitation fractionnée à l'aide du couple benzène-hexane, pour lequel l'homopolystyrène précipite à $\gamma = 3$.

La viscosimétrie est la méthode la plus largement utilisée pour l'étude des solutions micellaires.^(9,10) Les mesures sont effectuées dans un viscosimètre du type Ubbelohde à 25°; la viscosité intrinsèque étant obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite du copolymère.

Les ultracentrifugations ont été effectuées au CRM de Strasbourg par Madame G. Pouyet que nous remercions vivement.

Enfin les mesures de pression osmotique en milieu DMF et hexane ont été effectuées avec un osmomètre Pinner et Stabin muni de membranes en cellophane préalablement conditionnées.

2. VISCOSITE

(1) Résultats expérimentaux

Les courbes de viscosité spécifique en fonction de la concentration en partant de concentrations en copolymères de 1 pour cent, sont dans le cas du copolymère de faibles masses extrapolables à concentration nulle, ce qui nous permet de déterminer une viscosité intrinsèque pour chaque copolymère en milieu hexane et DMF à 25°.

Le Tableau 2 donne ces valeurs de viscosités intrinsèques ainsi que celles déterminées dans le toluène.

Nous voyons dans ce tableau que la variation de la viscosité intrinsèque en milieu hexane ou DMF est essentiellement fonction de la composition du copolymère, les variations de masse moléculaire ayant une influence moindre.

Sur la Fig. 1 nous avons représenté la variation de la viscosité intrinsèque dans l'hexane en fonction de la composition du Cop SI et à titre de comparaison nous avons

fait figurer la courbe relative à la viscosité du tronc PI de chaque copolymère calculée avec la relation:

$$[\eta] = 2,94 \cdot 10^{-2} \bar{M}^{0,672}$$

établie expérimentalement à l'aide de la relation de Fixman–Stockmayer.⁽¹¹⁾ Il est ainsi possible d'évaluer qualitativement la contribution de la séquence PS du copolymère dans l'hexane.

TABLEAU 2

Cop no.	$[\eta]$ Hexane	$[\eta]$ DMF	$[\eta]$ Toluène
SI 19	26	—	49
SI 3	22	15	25,5
SI 21	14	7,5	21
SI 10	7	8	27
SI 11	10	4,5	23
SI 9	3	3,5	35
SI 24	—	12	19,5

Sur cette figure on peut noter que jusqu'à une teneur d'environ 50 pour cent en PS des copolymères, leur viscosité intrinsèque est voisine ou légèrement supérieure à celle de sa séquence PI; pour ces conditions on peut donc admettre une dispersion moléculaire.

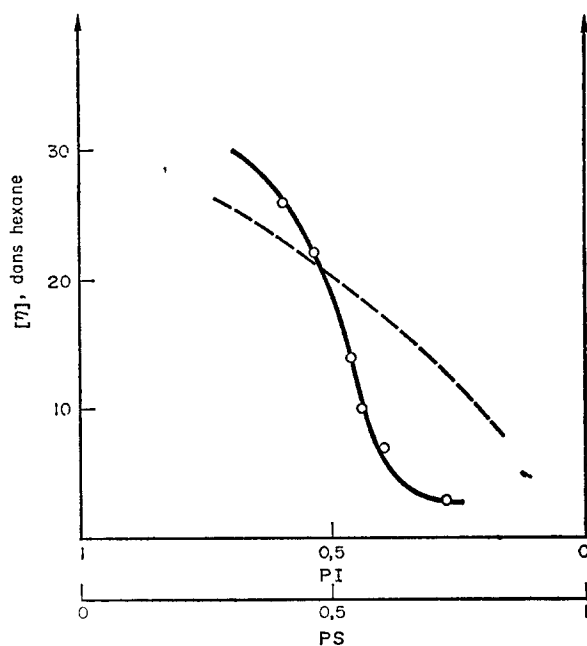


FIG. 1. Variation de la viscosité intrinsèque dans l'hexane des copolymères SI en fonction de la composition. —○—○— à 25°; ----- viscosité intrinsèque du tronc PI correspondant à chaque copolymère.

Pour des teneurs en PS supérieures à 50 pour cent, la viscosité du copolymère diminue fortement par rapport à celle de la séquence PI; comme parallèlement la constante de Huggins varie de 0,95 à 20,6, on peut en déduire qu'il y a formation d'une solution micellaire stable.

La Fig. 2 donne de la même façon la variation de la viscosité intrinsèque des copolymères dans le DMF ainsi que celle de la séquence PS correspondant à chaque copolymère.⁽¹⁶⁾ Dans le cas du DMF, les viscosités des copolymères sont inférieures à celles des séquences PS correspondantes; comme par ailleurs les constantes de Huggins sont très supérieures à 0,5, on peut encore admettre dans ce cas une association des copolymères sous forme de micelles.

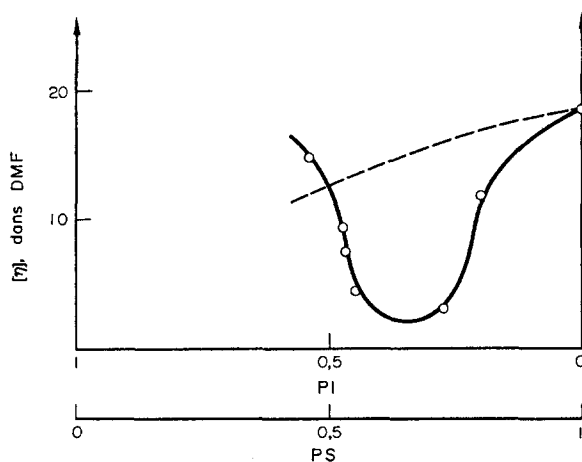


FIG. 2. Variation de la viscosité intrinsèque dans la DMF des copolymères SI en fonction de la composition. —○—○— à 25°; ----- viscosité intrinsèque de la séquence PS de chaque copolymère.

(2) Estimation du taux d'association

Pour préciser davantage cette association, et par ailleurs pour tenir compte de la légère variation des masses moléculaires des copolymères, nous avons calculé pour chaque copolymère le rapport:

$$\frac{(\eta)_{\text{Tot}} - (\eta)_{\text{Hex}}}{(\eta)_{\text{Tot}}} \cdot 10^2$$

où intervient la différence $[\eta]_{\text{Tot}} - [\eta]_{\text{Hex}}$ caractéristique du degré d'association du copolymère.

En divisant par ailleurs cette quantité par $[\eta]_{\text{Tot}}$, on obtient une variation relative qui permet de comparer l'association des copolymères en fonction de leur composition, tout en tenant compte des légères variations de masses moléculaires.

Dans la Fig. 3 nous avons porté les valeurs de ce rapport, relatif à l'hexane et au DMF, en fonction de la composition des copolymères.

On observe ainsi pour la courbe relative à l'hexane la présence d'un minimum d'association pour une composition de 44 pour cent de PS.

Lorsque la teneur en PS augmente, l'association croît, et reste plus élevée dans la DMF que dans l'hexane.

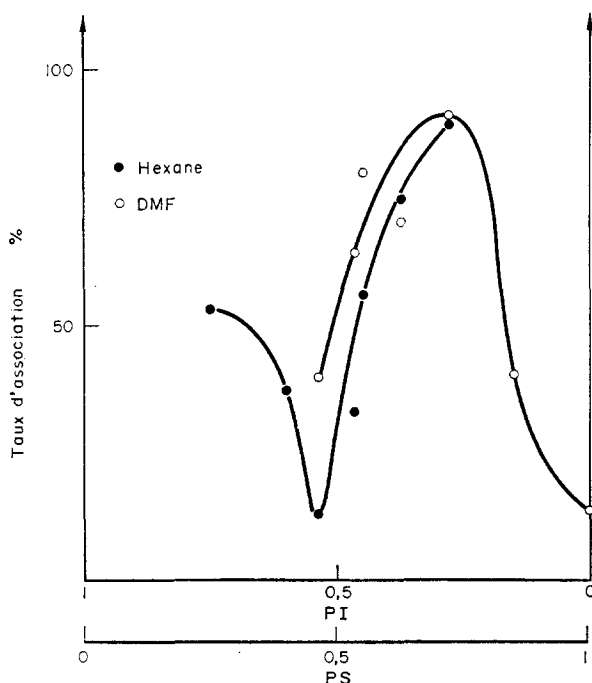


FIG. 3. Taux d'association en % des copolymères SI en fonction de la composition dans deux solvants sélectifs. —○— DMF; —●— hexane.

(3) Influence du solvant sur la séquence insoluble

Pour préciser davantage cette association, il serait intéressant de connaître la contribution de la séquence insoluble du copolymère, sur la viscosité de ce dernier, en essayant d'estimer un coefficient de contraction de la séquence insoluble, par analogie au coefficient d'expansion α .

Dans ce but, nous avons appliqué la méthode utilisée par Dondos pour l'étude des conformations de copolymères séquencés.⁽¹²⁾

Pour chaque copolymère et pour chaque séquence correspondante PS et PI du copolymère nous avons ainsi déterminé les viscosités intrinsèques dans le toluène: $(\eta_{\text{COP}})_{\text{Tol}}$, $(\eta_{\text{PI}})_{\text{Tol}}$ et $(\eta_{\text{PS}})_{\text{Tol}}$. En nous plaçant dans les conditions les plus proches possibles d'un solvant sélectif, nous avons déterminé par ailleurs la viscosité intrinsèque du copolymère $(\eta_{\text{COP}})_{\text{meI}}$ et de la séquence PI $(\eta_{\text{PI}})_{\text{meI}}$ dans un mélange 25% vol. toluène-75% vol. hexane, qui permet encore la dissolution des copolymères.

De la relation

$$\frac{(\eta_{\text{COP}})_{\text{meI}}}{(\eta_{\text{COP}})_{\text{Tol}}} = \frac{[x(\eta_{\text{PI}})_{\text{meI}}^{2/3} + (1-x)(\eta_{\text{PS}})_{\text{meI}}^{2/3}]^{3/2}}{[x(\eta_{\text{PI}})_{\text{Tol}}^{2/3} + (1-x)(\eta_{\text{PS}})_{\text{Tol}}^{2/3}]^{3/2}},$$

où x est la fraction molaire de PI dans le copolymère, on peut ainsi déduire $(\eta_{\text{PS}})_{\text{meI}}$ la viscosité intrinsèque de la séquence PS du copolymère dans un tel mélange de solvants; ce calcul n'est cependant applicable que pour une structure ségréguée du copolymère.⁽¹³⁾

Le coefficient α de "contraction" pour le PS dans le mélange de solvants est ensuite calculé par la relation.

$$\alpha_{\text{PS}} = \left[\frac{(\eta_{\text{PS}})}{(\eta_{\text{PS}})_{\theta}} \right]^{1/3},$$

où $(\eta_{\text{PS}})_{\theta}$ représente la viscosité de cette même séquence PS dans les conditions θ .

De la même façon, on peut arriver à α_{PI} en déterminant la viscosité intrinsèque du copolymère et de la séquence PS dans un mélange 25 % vol. toluène-75 % vol. DMF. Les valeurs ainsi obtenues pour α_{PS} et α_{PI} sont données par le Tableau 3.

TABLEAU 3

Cop	PS fraction en masse	α_{PS}	α_{PI}
SI 28	0,45	0,88	—
SI 21	0,53	0,87	0,56
SI 10	0,60	0,57	0,54
SI 18	0,68	0,62	0,38
SI 9	0,72	0,43	0,54
SI 24	0,81	1,04	0,41

En comparant les valeurs de α_{PS} et α_{PI} , on constate que la séquence PI est beaucoup plus contractée, c'est à dire beaucoup plus insoluble dans un milieu DMF-toluène, que ne l'est la séquence PS en milieu hexane-toluène. Ces indications confirment donc les résultats précédents, notamment ceux de la Fig. 3. On note également que les variations de α_{PS} suivent approximativement celles du taux d'association de la Fig. 3, en se rappelant que l'association du copolymère avec formation de micelles est facilitée pour des valeurs de α faibles.

3. ULTRACENTRIFUGATION

Une autre méthode qui permet de déterminer l'association des copolymères est l'ultracentrifugation. Les constantes de sédimentation ont été déterminées en opérant à des concentrations en polymère de 2 pour cent dans le toluène, le DMF et l'hexane.

Nous avons corrigé les résultats relatifs au DMF et l'hexane pour les ramener à des conditions identiques à celle du toluène, à l'aide de la relation:

$$s' = \frac{s\eta}{\eta'} \frac{1 - V'g}{1 - Vg},$$

où s est la valeur mesurée dans l'hexane ou la DMF; g la densité du copolymère; V, V' les volumes spécifiques; η, η' les viscosités des solvants.⁽¹⁴⁾

Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le Tableau 4.

Bien que ces valeurs des constantes de sédimentation soient obtenues par des concentrations en copolymères de 2 pour cent, on retrouve schématiquement le même

TABLEAU 4

Cop	S Toluène	S DMF	S Hexane
SI 9	0,8	97	87,5
SI 11	0,8	57	3,7

comportement des copolymères qu'en viscosimétrie: le Cop SI 9 est fortement associé dans les deux solvants, tandis que le Cop SI 11 est essentiellement associé en milieu DMF.

4. OSMOMETRIE

Une estimation du degré d'association des copolymères a également été obtenue en mesurant leurs pressions osmotiques Π dans l'hexane et le DMF; les Figs. 4 et 5 donnent ainsi les valeurs de Π/C en fonction de la concentration C .

L'extrapolation à concentration nulle de ces courbes étant difficile, nous nous sommes contentés de calculer une masse moléculaire apparente pour une concentration de 1 pour cent:

$$\bar{M}_{\text{Hex } C=1} \text{ et } \bar{M}_{\text{DMF } C=1}$$

Le Tableau 5 donne le rapport de cette masse apparente à la masse moléculaire vraie, obtenue dans le toluène et par extrapolation à concentration nulle $\bar{M}_{\text{Tol } C=0}$

TABLEAU 5

Cop	Fraction PS	$\bar{M}_{\text{Tol } C=0} \cdot 10^{-4}$	$\frac{M_{\text{Hex } C=1}}{M_{\text{Tol } C=0}}$	$\frac{M_{\text{DMF } C=1}}{M_{\text{Tol } C=0}}$
SI 19	0,40	5	4	—
SI 28	0,45	3,5	8,5	2,5
SI 11	0,55	2,5	4	5,2
SI 10	0,60	3,6	7	7
SI 9	0,72	4,4	11	6
SI 24	0,81	2,5	—	5,5

Les valeurs de ces rapports

$$\frac{M_{\text{Hex } C=1}}{M_{\text{Tol } C=0}} \text{ et } \frac{M_{\text{DMF } C=1}}{M_{\text{Tol } C=0}}$$

permettent donc d'estimer le degré d'association de ces copolymères à une concentration de 1 pour cent, soit dans l'hexane soit dans le DMF.

On peut ainsi noter que les copolymères SI 9, SI 10 et SI 24, riches en PS, sont fortement associés en milieu DMF, de plus leurs micelles sont stables vis à vis de la dilution (Fig. 4). Par contre les Cop SI 11 et SI 28, moins riches en PS, bien qu'également associés à une concentration de 1 pour cent, ont des micelles qui ont tendance

à se dissocier par dilution (Fig. 4). Dans l'hexane (Fig. 5) les résultats sont similaires, bien que la stabilité des micelles soit moins grande que dans le cas du DMF.

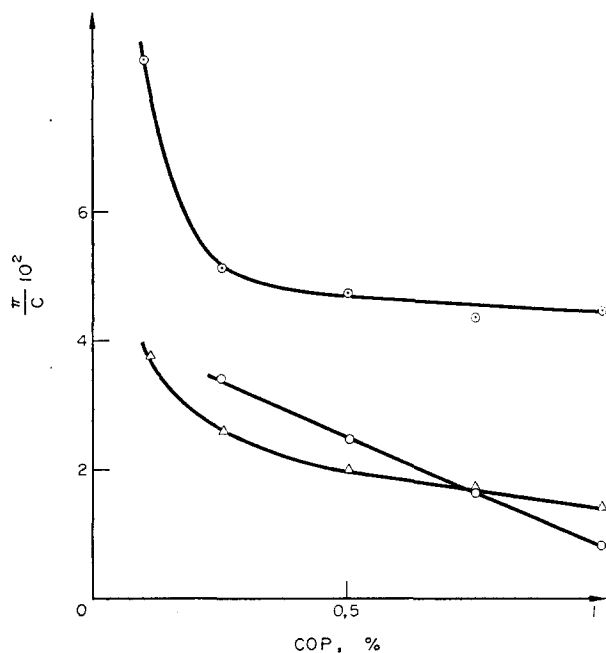


FIG. 4. Variation de Π/c en fonction de la concentration en % de Cop dans l'hexane à 25°. Δ SI 19; \circ SI 9; \circ SI 11.

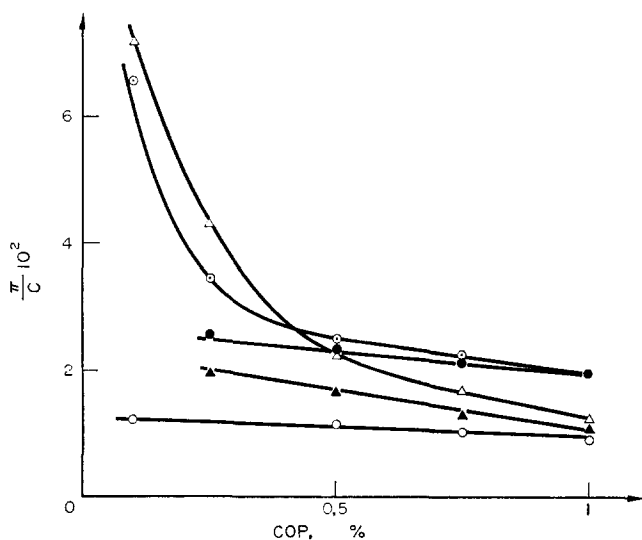


FIG. 5. Variation de Π/c en fonction de la concentration en % de Cop dans le DMF à 25°. \circ SI 9; \circ SI 11; Δ SI 10; Δ SI 28; \bullet SI 24

En comparant le comportement dans les deux solvants, il apparaît par osmométrie que les copolymères riches en PS donnent des micelles en milieu solvant sélectif, hexane ou DMF, contrairement aux copolymères riches en PI. Ces résultats recourent ceux acquis par viscosimétrie.

5. DISCUSSION

Il est apparu au cours de cette étude que l'association des copolymères dépend essentiellement de la composition du copolymère et de sa concentration.

Plus le copolymère est riche en PS, plus il a tendance à s'associer dans l'hexane et le DMF et dans ce cas les micelles formées seront stables vis à vis de la dilution.

Pour essayer d'expliquer cette dissymétrie du rôle des deux solvants, considérons les paramètres de solubilité⁽¹⁵⁾ de l'hexane du DMF et des copolymères séquencés Cop SI en admettant qu'ils sont compris entre celui du PS et celui du PI (Fig. 6).

On remarque ainsi que l'hexane est un bon solvant du PI ($\Delta\delta = 0,9$) tandis que le DMF est un solvant médiocre du PS ($\Delta\delta = 2,9$).



FIG. 6. Paramètres de solubilité des solvants et des polymères utilisés.

Parallèlement l'hexane est un non solvant du PS, moins efficace que ne l'est le DMF vis à vis du PI; ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus par mesure du taux de "contraction" (cf II, 3).

Ceci revient à dire que l'hexane, bon solvant du PI et mauvais précipitant du PS, donnera des micelles moins associées et moins stables que le DMF, la séquence PS étant peu contractée tandis que la séquence PI est fortement expansée.

Le DMF au contraire, solvant médiocre du PS et bon précipitant du PI, conduit à des micelles plus associées et plus stables que celles obtenues avec l'hexane, la séquence PI étant fortement contractée, tandis que la séquence PS est faiblement expansée.

6. APPLICATIONS AUX EMULSIONS

Les résultats ainsi obtenus permettent de définir la composition des copolymères de faible masse moléculaire ayant la meilleure efficacité en tant qu'agents émulsifiants pour le système hexane-DMF.

Il apparaît ainsi qu'une composition d'environ 45 pour cent en PS du copolymère est la plus favorable pour opérer l'émulsification des deux solvants DMF et hexane non miscibles. En effet pour cette composition nous avons un copolymère peu associé sous forme de micelles dans les deux solvants donc relativement efficace pour stabiliser l'interface hexane-DMF.

Cette conclusion qu'un copolymère séquencé, peu associé dans les deux solvants, est efficace en tant qu'agent émulsifiant, a été confirmée expérimentalement par l'étude des émulsions hexane-DMF.⁽¹⁾

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Periard, A. Banderet et G. Riess, *Polym. Lett.* **8**, 109 (1970); G. Riess, J. Periard et A. Banderet, *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymer*, p. 173. Plenum Press, New York (1971).

- (2) Y. Gallot, E. Franta, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sci.* **C4**, 473 (1964).
- (3) J. J. O'Malley et R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci.* **C24**, 179 (1968).
- (4) E. M. Fettes (Editor), *Chemical Reactions of Polymers*, p. 179. Interscience, New York (1968).
- (5) G. E. Molau et W. M. Wittbrodt, *Macromole* **1**, 260 (1968).
- (6) R. J. Ceresa, *J. Polym. Sci.* **C26**, 201 (1969).
- (7) Z. Tuzar et P. Kratochvil, *Makromolek. Chem.* **160**, 301 (1972).
- (8) J. R. Urwin et M. Girolamo, *Makromolek. Chem.* **150**, 179 (1971).
- (9) F. M. Merret, *J. Polym. Sci.* **24**, 467 (1957).
- (10) I. E. Climie et E. F. T. White, *J. Polym. Sci.* **47**, 149 (1960).
- (11) W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci.* **C1**, 137 (1963).
- (12) A. Dondos, P. Rempp et H. Benoit, *Makromolek. Chem.* **130**, 233 (1969).
- (13) M. Girolamo et J. R. Urwin, *Europ. Polym. J.* **7**, 693 (1971).
- (14) The Svedberg, *The Ultracentrifuge*, p. 55. Oxford University Press (1940).
- (15) J. Brandrup et E. H. Immergut, *Handbook of Polymer*. Interscience Publishers, New York (1956).
- (16) C. W. Tsimplis, B. Suryanarayanan et K. G. Mayhan, *J. Polym. Sci.* **A2**, 10, 1837 (1972).

Abstract—Polystyrene-polyisoprene blockcopolymers (Cop SI) of 20,000–50,000 molecular weight have been examined in solvents selective for each sequence (hexane and DMF) by viscometry, osmometry and ultracentrifugation. The degree of association or of micellisation can be obtained by comparing the characteristics of the copolymers in these selective solvents with those obtained in a common solvent e.g. toluene. A copolymer composition can be defined for which there exists a minimum of association. In the case of Cop SI, this minimum is at about 45 per cent weight polystyrene. The block-copolymers with the lowest degree of association, in both hexane and DMF, are the most efficient as oil-in-oil emulsifiers for the system DMF-hexane.

Sommario—Si sono esaminati dei copolimeri a blocco di polistirene-poliisoprene (Cop SI) con peso molecolare pari a 20.000–50.000, in solventi selettivi per ciascun sequenza (esano e DMF), mediante viscometria, osmometria e ultracentrifugazione. Si può ottenere il grado di associazione oppure di micellizzazione mettendo a raffronto le caratteristiche dei copolimeri in questi solventi selettivi con quelle ottenute in un solvente comune, come per es. toluene. Si può definire una composizione di copolimero per la quale esiste un minimo di associazione. Nel caso del Cop SI, tale minimo è di circa il 45% in peso di polistirene. I copolimeri a blocco con il più basso grado di associazione, sia nell'esano che DMF, sono i più efficienti come emulsionanti olio in olio per il sistema DMF-esano.

Zusammenfassung—Polystyrol-Polyisopren-Blockcopolymere (Cop SI) mit Molekulargewichten zwischen 20.000 und 50.000 wurden in selektiven Lösungsmitteln (Hexan und DMF) durch Viskosimetrie, Osmometrie und Ultrazentrifugation untersucht.

Der Assoziationsgrad und die Fähigkeit der Copolymeren zur Micellbildung können durch Vergleich ihrer Eigenschaften in selektiven und gemeinsamen Lösungsmitteln (Toluol) erhalten werden. Man kann dadurch die Copolymerenzusammensetzung definieren, die zum kleinsten Assoziationsgrad führt. Der Polystyrolanteil der Copolymeren SI betrug etwa 35 Gew-Prozent. Die in den zwei Lösungsmitteln Hexan und DMF am wenigsten assoziierten Copolymeren SI verhielten sich als die besten Öl/Öl Emulgatoren bei dem System Hexan-DMF.