

# RELATIONS ENTRE LE SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL $A_2$ ET LA MASSE MOLECULAIRE, DANS LE SYSTEME POLYSTYRENE-BENZENE

H. MAILLOLS,\* J. MAILLOLS,\* S. GROMB† et L. BARDET\*

\*Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, Institut de Pharmacie Industrielle, av. Charles Flahault, 34060 Montpellier Cédex, France

†Laboratoire de Chimie Physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

(Reçu le 5 decembre 1975)

**Résumé**—Nous présentons des résultats obtenus par osmométrie sur le système polystyrène-benzène à 24°C en fonction de la masse du polymère. La variation du second coefficient du viriel que l'on pouvait prévoir à partir de la théorie des solutions diluées de Flory et Krigbaum s'avère plus faible que celle obtenue par nos mesures de pression osmotique: cette différence est discutée. De plus en utilisant la méthode de Kurata, on détermine les dimensions non perturbées de la macromolécule. Enfin, on établit la loi de variation de la distance quadratique moyenne en fonction de la masse moléculaire de la chaîne pour les systèmes polystyrène-benzène.

## INTRODUCTION

L'importance des solutions macromoléculaires dans de très nombreux domaines n'est plus à souligner et de ce fait la connaissance du comportement des systèmes polymère-solvant revêt un intérêt primordial. Les interactions soluté-solvant sont ici relativement complexes et peuvent être scindées, en première approximation, en deux groupes: celui intéressant les interactions intermoléculaires, le second relatif aux processus intramoléculaires.

Les méthodes conventionnelles d'étude de ces phénomènes font appel dans le premier cas, aux mesures de diffusion de la lumière et de pression osmotique qui permettent la détermination du second coefficient du viriel et dans le second cas, à la viscosimétrie qui amène à l'évaluation du coefficient d'expansion moléculaire. Les deux paramètres que nous venons d'évoquer sont impérativement nécessaires à la connaissance de tout système. L'objet de ce mémoire a pour but de suivre leur évolution lors de la variation de la masse moléculaire et de tenter d'établir des corrélations entre ces différentes données de façon à rendre compte le plus exactement possible du comportement réel de la chaîne macromoléculaire au sein du solvant. Dans ce but, nous avons étudié le système polystyrène-benzène en utilisant des échantillons monodispersés de polymère de différentes masses moléculaires. L'essentiel de ce travail consiste en une étude, par osmométrie, de solutions benzéniques de polystyrène et en l'exploitation conjointe des résultats précédemment obtenus [1, 2] par viscosimétrie.

## I. DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES ET DES SECONDS COEFFICIENTS DU VIRIEL

### (1) Conditions expérimentales

Nous avons déterminé la masse moléculaire et le second coefficient du viriel  $A_2$  de nos échantillons de polystyrène

\* Nous remercions Monsieur C. Strazielle, Maître de Recherche au C.N.R.S. (C.R.M. Strasbourg) qui nous a fourni ces échantillons.

à la fois par osmométrie et par diffusion de la lumière.

Les mesures de pression osmotique ont été réalisées sur un osmomètre à membrane Hewlett-Packard modèle 501, à une température de 24°C. A cette même température, la diffusion de la lumière a été étudiée à l'aide du photogoniodiffusomètre Fica en lumière non polarisée et pour une longueur d'onde  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ .

Les échantillons de polystyrène\* utilisés sont parfaitement monodisperses; l'indice de polydispersité étant toujours inférieur à 1,2.

### (2) Résultats expérimentaux

(a) *Osmométrie*. Pour les solutions diluées de polymère, l'expression générale de la pression osmotique est de la forme:

$$(\pi/c) = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots), \quad (1)$$

avec  $A_1 = 1/M_n$ ,  $A_2$  et  $A_3$  étant les second et troisième coefficients du viriel.

Nos résultats nous ont amenés à constater que la contribution du troisième coefficient du viriel ne peut être négligée pour la détermination de  $M_n$  et de  $A_2$ .

Pour cela une relation entre  $A_2$  et  $A_3$  du type:

$$A_3/A_2^2 M = g \quad (2)$$

a été proposée par certains auteurs, Flory et Krigbaum [3] assimilant les molécules de soluté à des sphères rigides ont donné pour  $g$  la valeur 5/8. Cependant Stockmayer et Casassa [4] et Kurata [5] ont calculé la valeur du rapport  $g$  en fonction du coefficient d'expansion moléculaire et ont montré que dans le cas de bons solvants et dans un domaine de masses moléculaires très large,  $g$  pouvait être considérée comme une constante égale à 1/4.

La relation (1) s'écrit alors:

$$(\pi/c)^{1/2} = (\pi/c)_0^{1/2} [1 + (\Gamma_2/2)c], \quad (3)$$

en posant  $\Gamma_2 = A_2 M_n$ .

Ainsi la représentation de  $(\pi/c)^{1/2}$  en fonction de  $c$  (Fig. 1) est linéaire en nous limitant toutefois au domaine dans lequel le rapport  $(\pi/c)/(\pi/c)_0$  demeure inférieur à 3 [6]. Ceci permet d'atteindre  $(\pi/c)_0^{1/2}$  et

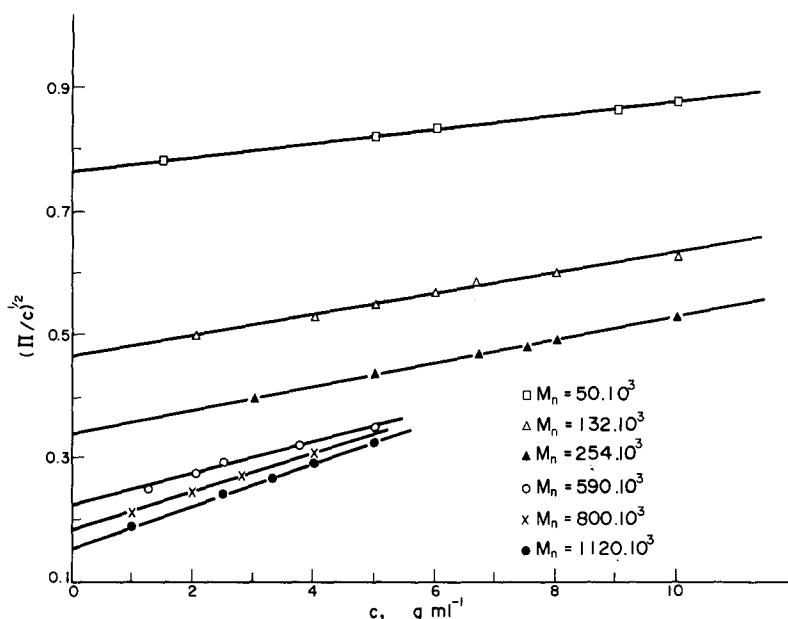


Fig. 1. Variation de  $(\pi/c)^{1/2}$  en fonction de  $C$  pour les divers échantillons de polystyrène étudiés.

$\Gamma_2$ , c'est-à-dire la masse moléculaire et le second coefficient du viriel.

(b) *Diffusion de la lumière.* L'expression générale de la diffusion de la lumière d'une solution diluée de polymère est:

$$Kc/R = 1/M_p + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 + \dots \quad (4)$$

avec

$$K = (2\pi^2 n_1^2 / \lambda_0^4 N) (\partial n / \partial c)^2, \quad (5)$$

où  $n_1$  est l'indice du solvant,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $(\partial n / \partial c)$  l'incrément d'indice de réfraction de la solution.

En tenant compte, comme dans le cas de la pression osmotique, du troisième coefficient du viriel, l'expression (4) s'écrit:

$$Kc/R = (1/M_p)(1 + 2\Gamma_2 c + 3g\Gamma_2^2 c^2) \quad (6)$$

soit

$$\frac{Kc}{R} = \left( \frac{Kc}{R} \right)_{c=0}^{\theta=0} (1 + 2\Gamma_2 c + 3g\Gamma_2^2 c^2). \quad (7)$$

En prenant pour  $g$  la valeur  $1/4$  et en se limitant au domaine où  $(Kc/R)^{\theta=0}_{c=0} / (Kc/R)^{\theta=0}_{c=0}$  reste inférieur à

4 [7], nous avons pu atteindre les valeurs de  $M_p$  et de  $\Gamma_2$ .

L'ensemble de ces résultats figure dans le Tableau 1.

L'examen de ce tableau montre la concordance des résultats obtenus par diffusiométrie et osmométrie, les coefficients  $\Gamma_2$  et par conséquent  $A_2$  variant avec la masse moléculaire. Pour étudier l'évolution du second coefficient du viriel nous n'utiliserons que les résultats obtenus par osmométrie.

## II. VARIATION DU SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL $A_2$ EN FONCTION DE LA MASSE MOLECULAIRE $M$

### (1) Exploitation directe des mesures d'osmométrie

Dans la théorie de Flory et Krigbaum, le second coefficient du viriel  $A_2$  s'exprime par la relation:

$$A_2 = N u / 2 M^2, \quad (8)$$

$N$  étant le nombre d'Avogadro et  $u$  le volume exclu par une macromolécule, ce dernier étant relié à la masse moléculaire; il s'ensuit que  $A_2$  est une fonction complexe de  $M$ .

Tableau 1. Résultats relatifs aux mesures de diffusion de la lumière et de pression osmotique de solutions diluées de polystyrène dans le benzène, à 24°C. ( $A_2$  est exprimé en  $\text{cm}^3 \text{ mole g}^{-2}$  et  $\Gamma_2$  en  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )

Diffusion de la lumière			Osmométrie		
$M_p \cdot 10^{-3}$	$\Gamma_2$	$A_2 \cdot 10^4$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$\Gamma_2$	$A_2 \cdot 10^4$
25			25	17,4	6,96
50,8	31	6,10	50	31	6,20
140	76	5,41	132	71	5,38
270			254	116	4,57
626	244	3,90	590	244	4,13
870	319	3,67	800	310	3,87
1357	476	3,55	1120	420	3,75

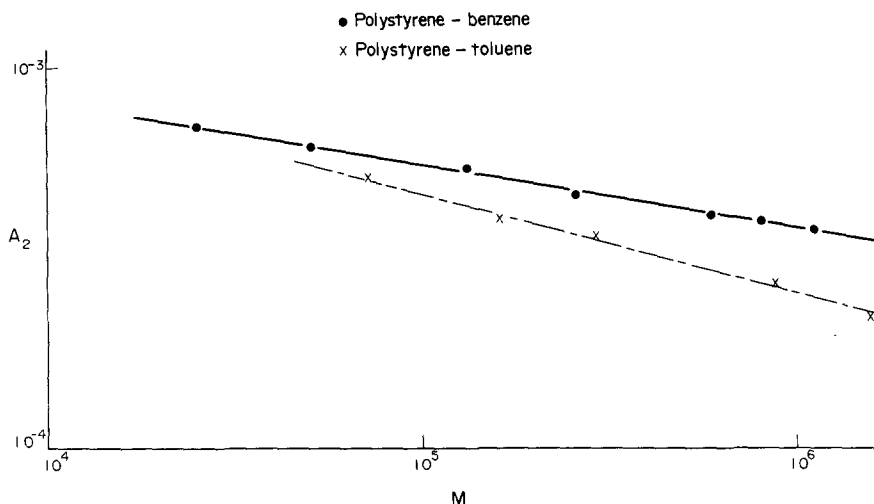


Fig. 2. Variation de  $\log A_2$  en fonction de  $\log M$  pour différents échantillons de polystyrène dans le benzène et dans le toluène.

Outer *et al.* [8] avaient trouvé expérimentalement que le second coefficient du viriel  $A_2$  était une fonction inverse de la masse moléculaire; Berry [9] retrouva cette évolution en étudiant le système polystyrène-*cis*-décaldène.

Par ailleurs les travaux de Krigbaum et Flory [10] ont conduit à une expression reliant  $A_2$  à la masse moléculaire, de la forme:

$$A_2 \sim M^{-0.7}. \quad (9)$$

Casassa [11] dans une étude sur les interactions thermodynamiques des solutions diluées de polymères a cependant souligné qu'aucune base théorique n'a été trouvée pour justifier cette équation.

Les points figuratifs (Tableau 1, Fig. 2) de la relation  $\log A_2 = \Phi(\log M)$  pour le système étudié polystyrène-benzène à 24°C, montrent que celle-ci est linéaire, ce qui conduit à:

$$A_2 = 0,004 M^{-0.17}. \quad (10)$$

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus également par osmométrie [12, 13] sur le système: polystyrène-toluène à 25°C. La variation de  $\log A_2$  en fonction de  $\log M$  obéit à une loi linéaire (Fig. 2) de même type qui conduit à la relation:  $A_2 = 0,009 M^{-0.26}$ . Ces derniers résultats ont aussi été obtenus en tenant compte de l'influence du troisième coefficient du viriel et en admettant pour  $g$  la valeur 1/4.

La valeur plus élevée de  $\gamma$  pour le toluène montre que celui-ci est un meilleur solvant que le benzène vis à vis du polystyrène [11]. Ceci s'accorde parfaitement avec la règle empirique de Magat relative aux paramètres de solubilité respectifs du soluté et du solvant. Il faut souligner que si les paramètres de solubilité des solvants peuvent être atteints avec une excellente précision, les valeurs proposées pour le polystyrène par différents auteurs [14, 15] présentent une assez grande disparité. Toutefois le chiffre généralement retenu ( $\delta = 8,8$ ) est beaucoup plus proche de celui du toluène que de celui du benzène.

Il nous a paru intéressant de comparer la variation du second coefficient du viriel  $A_2$  en fonction de la masse moléculaire  $M$  obtenue par osmométrie avec celle que nous pourrions suivre à partir des mesures de viscosité amenant à la détermination du coefficient d'expansion moléculaire.

(2) *Evaluation du second coefficient du viriel  $A_2$  à partir du coefficient d'expansion moléculaire*

La théorie des solutions macromoléculaires diluées de Flory et Krigbaum montre que le second coefficient du viriel  $A_2$  est relié au volume exclu par chaque chaîne de polymère [relation (8)]. Cette relation peut aussi s'écrire:

$$A_2 = (\bar{v}^2/v_1^0) (1/2 - \chi) F(X), \quad (11)$$

dans laquelle  $\bar{v}$  est le volume massique partiel du polymère,  $v_1^0$  le volume molaire du solvant,  $\chi$  le paramètre d'interaction thermodynamique polymère-solvant et  $F(X)$  une fonction définie par:

$$F(X) = 1 - \frac{X}{2^{3/2} \cdot 2!} + \frac{X^2}{3^{3/2} \cdot 3!} + \dots \quad (12)$$

avec

$$X = 2(1/2 - \chi)x^2 \frac{v_1^0}{N} \left( \frac{3}{4\pi R_G^2} \right)^{3/2}, \quad (13)$$

$x$  étant le nombre de segments de la macromolécule et  $R_G$  son rayon de giration.

On sait par ailleurs [16] que  $X$  peut s'exprimer très facilement en fonction du coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha_\eta$ :

$$X = 2(\alpha_\eta^2 - 1). \quad (14)$$

Le paramètre  $\chi$  et le volume massique partiel étant connus, la détermination de  $\alpha_\eta$  nous permettra donc d'évaluer la fonction  $F(X)$  et d'atteindre alors le second coefficient du viriel  $A_2$  [relation (11)].

Pour l'exploitation de cette relation, il faut admettre avec Casassa [11] que l'on peut considérer le paramètre  $\chi$  comme indépendant de la masse molé-

culaire. Nous avons retenu pour ce paramètre la valeur  $\chi = 0,440$  déterminée sur le système polystyrène-benzène [17] à 24°C.

D'autre part dans le domaine de masses que nous avons étudiées ( $M > 2 \cdot 10^4$ ) le volume massique partiel du polymère insensible à la variation de masse moléculaire est égal à  $\bar{v} = 0,918 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Le coefficient d'expansion moléculaire peut être déterminé à partir de la viscosité intrinsèque ( $\eta$ ) (loi de Fox et Flory):

$$(\eta) = (\eta)_0 \alpha_\eta^3, \quad (15)$$

où  $(\eta)_0$  est la viscosité intrinsèque dans les conditions  $\theta$  qui rappelons le, correspond à l'état non perturbé.

La détermination de  $\alpha_\eta$  pour chaque échantillon de polystyrène nécessite la connaissance de  $(\eta)$  et de  $(\eta)_0$ . Or les conditions  $\theta$  sont, pour le système polystyrène-benzène, inaccessibles expérimentalement en solvant unique, la température  $\theta$  étant de 100°K. Nous avons donc utilisé les résultats obtenus dans nos précédentes recherches [2] et avons ainsi obtenu:

$$(\eta) = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,708} \quad (16)$$

$$(\eta)_0 = 8 \cdot 10^{-4} M^{0,500}. \quad (17)$$

D'où:

$$\alpha_\eta^3 = 17,5 \cdot 10^{-2} M^{0,208} \quad (18)$$

La relation (18) s'écrit aussi:

$$\alpha_\eta = 0,56 M^{0,070}, \quad (19)$$

expression qui permet de calculer pour chaque masse moléculaire\*  $M$ , le coefficient d'expansion moléculaire (Tableau 2).

Nous avons également établi à partir des résultats de Flory sur le même système à 20°C l'expression:

$$\alpha_\eta = 0,46 M^{0,087}. \quad (20)$$

\* La masse moléculaire introduite dans ces relations est, en toute rigueur, la masse viscosimétrique. Cependant, en raison de la monodispersité de nos échantillons de polymère, les valeurs des masses moléculaires déterminées par diffusion de la lumière sont sensiblement les mêmes et ce sont donc ces dernières que nous utiliserons.

Tableau 2. Valeur du second coefficient du viriel

Osmométrie		Viscosimétrie		
$M_n \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$M_p \cdot 10^{-3}$	$\alpha_\eta$	$A_2 \cdot 10^4$
25	6,96	25	1,138	5,17
50	6,20	50,8	1,196	4,97
132	5,38	140	1,283	4,70
254	4,57	270	1,344	4,55
590	4,13	626	1,425	4,40
800	3,87	870	1,459	4,35
1120	3,75	1357	1,505	4,32

Les expressions de  $\alpha_\eta$  obtenues aux deux températures sont donc en excellent accord.

Les représentations graphiques de  $\log A_2$  en fonction de  $\log M$  relatives aux deux évaluations de  $A_2$  sont linéaires (Fig. 3).

### (3) Discussion

Les mesures de pression osmotique conduisent à la relation:

$$A_2 = 0,004 M^{-0,167} \quad (21)$$

alors que la viscosimétrie fournit une évaluation sensiblement différente:

$$A_2 = 0,001 M^{-0,054}. \quad (22)$$

Par ailleurs cette même technique [2] nous a permis d'atteindre en solvant unique, le coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha_\eta$  par les procédés graphiques de Flory-Fox-Schaeffgen et de Stockmayer-Fixman, et par là même d'évaluer le second coefficient du viriel  $A_2$ .

Nous avons respectivement obtenu: avec le procédé de Flory-Fox-Schaeffgen:

$$A_2 = 0,0007 M^{-0,041}$$

avec le procédé de Stockmayer-Fixman:

$$A_2 = 0,0008 M^{-0,050}.$$

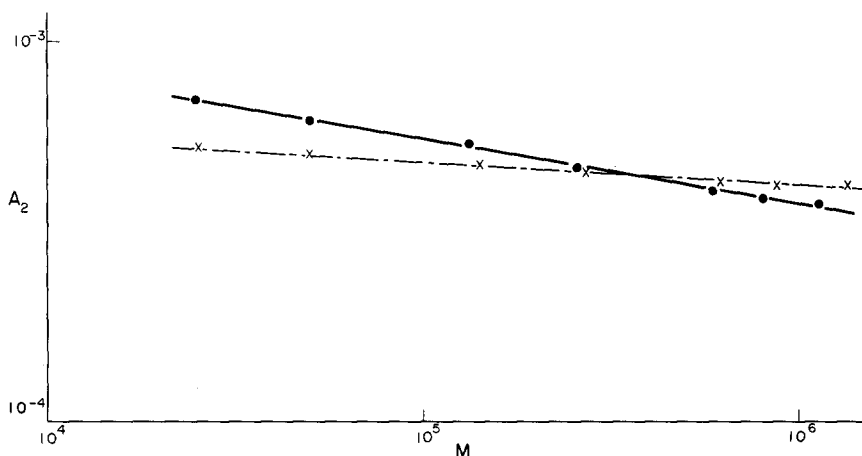


Fig. 3. Variation de  $\log A_2$  en fonction de  $\log M$  pour le polystyrène dans le benzène. Résultats expérimentaux provenant de l'osmométrie. Valeurs de  $A_2$  calculées à partir du coefficient d'expansion moléculaire.

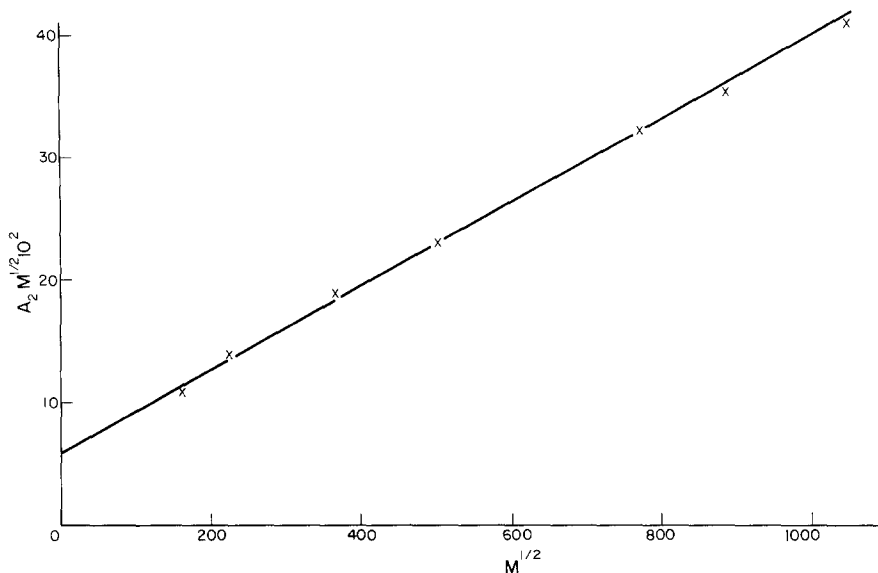


Fig. 4. Diagramme de Kurata pour le polystyrène dans le benzène.

Ces relations confirment l'écart considérable entre les résultats obtenus à partir de l'osmométrie et de la viscosimétrie.

Nous remarquons que le deuxième coefficient du viriel obtenu à partir des mesures de viscosité ne décroît pas suffisamment vite. Cette constatation est à rapprocher des résultats obtenus sur le système polystyrène-toluène à 30°C par Flory et Krigbaum [10] qui ont obtenu:

par osmométrie:

$$A_2 = 0,006 M^{-0,22}$$

par viscosimétrie à l'aide de Flory-Fox-Schaeffgen

$$A_2 = 0,0007 M^{-0,053}.$$

L'écart constaté chiffre les imperfections provenant, d'une part de l'insuffisance du facteur  $\alpha_\eta$  à traduire la conformation réelle des chaînes, d'autre part du caractère approché de la fonction  $F(X)$  à chiffrer les interactions entre macromolécules. A ceci se surajoute vraisemblablement, l'hypothèse de la valeur constante du paramètre  $\chi$  que nous avons admise dans ce travail. Cette approximation sera discutée ultérieurement.

Remarquons que l'exploitation des mesures viscosimétriques par les trois procédés que nous avons évoqués, conduit à des valeurs de  $A_2$  très voisines. L'utilisation de la relation (19) pour le déterminement du coefficient d'expansion moléculaire  $\alpha_\eta$  présente cependant, la plus grande simplicité.

### III. DETERMINATION DES DIMENSIONS NON PERTURBÉES ET DES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DES POLYMERES A PARTIR DE $A_2$ ET DE $M$

Kurata *et al.* [18] ont proposé une relation entre le second coefficient du viriel  $A_2$  et la masse moléculaire  $M$  pour déterminer les dimensions non perturbées:

$$A_2 M^{1/2} = 1,65 \cdot 10^{23} A^3 + 0,968 \cdot 10^{23} B M^{1/2}, \quad (23)$$

avec  $A = (\bar{L}_0^2/M)^{1/2}$ ,  $\bar{L}_0^2$  étant la distance quadratique moyenne du polymère à l'état non perturbé (dans les conditions  $\theta$ ) et  $B$  le coefficient de l'équation de Stockmayer et Fixman [19].

Le paramètre  $A$  peut être obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite  $A_2 M^{1/2} = f(M^{1/2})$ . La représentation obtenue (Fig. 4) correspond aux résultats issus de l'osmométrie, et conduisent par extrapolation à masse nulle à  $(\bar{L}_0^2/M)^{1/2} = 730 \cdot 10^{-11} \text{ cm g}^{-1/2}$ .\* On obtient ainsi:

$$\bar{L}_0^2 = 0,53 M \quad (24)$$

( $\bar{L}_0$  étant exprimée en Å).

Les distances quadratiques moyennes réelles des polymères sont reliées aux distances quadratiques moyennes non perturbées par l'expression

$$\bar{L}^2 = \alpha^2 \bar{L}_0^2, \quad (25)$$

avec

$$\alpha_\eta^3 = \alpha^{2,43}. \quad (26)$$

De plus pour une pelote, modèle adopté généralement pour le polystyrène, nous pouvons écrire que le carré du rayon de giration est proportionnel à la distance quadratique moyenne  $\bar{L}^2$  entre les deux extrémités de chaque chaîne

$$\bar{R}_G^2 = \bar{L}^2/6.$$

A partir de l'expression de  $\alpha_\eta$  en fonction de la masse moléculaire  $M$  [relation (19)], on parvient à:

$$\bar{L}^2 = 9,5 \cdot 10^{-2} M^{1,17}.$$

\* Rappelons que nos précédents travaux [2] nous avaient amenés par l'exploitation des diagrammes de Stockmayer-Fixman et de Flory-Fox-Schaeffgen à la détermination de ce même rapport pour lequel nous avons trouvé  $(660 \pm 10) \cdot 10^{-11} \text{ cm g}^{-1/2}$ .

On constate que la distance quadratique moyenne croît avec la masse moléculaire mais qu'elle n'est pas toutefois proportionnelle au nombre de segments de la macromolécule. La chaîne réelle, si l'on tient compte du volume exclu, n'obéit pas au processus de

Markoff. L'exposant dont est affectée la masse moléculaire est en excellent accord avec la proposition de Yamakawa [20] qui préconise l'intervalle de 1 à 1,20, cette limite supérieure correspondant aux très bons solvants.

Par conséquent l'utilisation de l'osmométrie par l'exploitation du diagramme de Kurata, présente l'intérêt primordial de permettre la détermination des dimensions non perturbées des polymères sans se placer dans les conditions  $\theta$ .

#### CONCLUSION

Ce travail nous a permis de relier le second coefficient du viriel  $A_2$  à la masse moléculaire  $M$  dans le cas des solutions très diluées. Il fallait évidemment tenir compte du volume exclu et pour cela évaluer la fonction  $F(X)$ ; ce but a été atteint par l'emploi de la relation simple (19) que nous avons établie:  $\alpha_{\eta} = 0,56 M^{0,070}$ .

Nous avons pu discuter l'écart constaté entre la mesure expérimentale de  $A_2$  par osmométrie ou diffusiométrie et son évaluation théorique:

$$A_2 = (\bar{v}^2/v_1^0) (1/2 - \chi) F(X).$$

En outre le diagramme de Kurata et la relation (19), nous ont amenés à chiffrer les coefficients  $D$  et  $\delta$  de l'expression  $\bar{L}^2 = DM^b$  reliant la distance quadratique moyenne à la masse moléculaire des échantillons.

L'ensemble de ces résultats et les conclusions qu'ils ont amenées soulignent à quel point l'établissement des relations entre les divers paramètres que nous avons étudiés:  $A_2$ ,  $M$ ,  $\alpha_{\eta}$  et  $\bar{L}^2$  est apte à fournir des renseignements de première importance pour la connaissance approfondie de tout système polymère-solvant.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. L. Bardet, H. Maillols et J. Maillols, *J. Chim. phys.* **71**, 223 (1974).
2. H. Maillols, Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Montpellier (1974).
3. P. J. Flory et W. R. Krigbaum, *J. chem. Phys.* **18**, 1086 (1950).
4. W. H. Stockmayer et E. F. Casassa, *J. chem. Phys.* **20**, 1560 (1952).
5. M. Kurata et W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **35**, 196 (1963).
6. W. R. Krigbaum et P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **9**, 503 (1952).
7. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chapitre VII. Cornell University Press, Ithaca (1953).
8. P. Outer, C. Ir. Carr et B. H. Zimm, *J. chem. Phys.* **18**, 830 (1950).
9. G. C. Berry, *J. chem. Phys.* **44**, 4550 (1966).
10. W. R. Krigbaum et P. J. Flory, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 1775 (1953).
11. E. F. Casassa, *Pure appl. Chem.* **31**, 151 (1972).
12. C. E. H. Bawn, C. Freeman et A. Kamaliddin, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 862 (1950); *ibid.* **46**, 1107 (1950).
13. C. E. H. Bawn et M. A. Wajid, *J. Polym. Sci.* **12**, 109 (1954).
14. K. W. Suh et D. H. Clarke, *J. Polym. Sci. A1* **5**, 1671 (1967).
15. J. M. G. Cowie, *J. Polym. Sci. C U.S.A.* **23**, 267 (1968).
16. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chapitre XII. Cornell University Press, Ithaca (1953).
17. L. H. Cragg, E. T. Dumitru et J. E. Simkims, *J. Am. chem. Soc.* **74**, 1977 (1952).
18. M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi et H. Yamakawa, *J. chem. Phys.* **41**, 139 (1964).
19. W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci., C U.S.A.* **1**, 137 (1963).
20. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Chapitre VII. Harper & Row, New York (1971).

**Abstract**—We present results obtained by osmometry on the polystyrene-benzene system at 24°C as a function of the polymer molecular weight. The variation of the second virial coefficient, as predicted by the Flory-Krigbaum theory of dilute solutions is lower than that obtained by our osmotic measurements: this difference is discussed. Using the Kurata method, we determined the unperturbed dimensions of the macromolecule. Lastly, we established the equation for the variation of the mean square distance with molecular weight for the polystyrene-benzene system.