

ETUDE VISCOSIMETRIQUE DU SYSTEME POLYSTYRENE-CYCLOHEXANE-ACETONE

H. MAILLOL¹, L. BARDET¹ et S. GROMB²

¹ Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie,
Institut de Pharmacie Industrielle, Avenue Charles Flahault,
34060 Montpellier Cédex, France and

² Laboratoire de Chimie Physique, Université des Sciences et Techniques du
Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

(Received 9 March 1978)

Résumé—L'étude viscosimétrique du système polystyrène-cyclohexane-acétone a été faite pour différents échantillons de polystyrène monodispersés dont les masses vont de 50000 à 870000 en faisant varier la composition du mélange de cosolvants. La viscosité intrinsèque (η), le coefficient d'interaction B et le paramètre K_θ passent par un maximum pour le mélange de composition équimoléculaire qui correspond aussi à la valeur maximale des fonctions thermodynamiques d'excès. La variation de K_θ et de B est discutée en fonction des paramètres d'interaction binaires χ_{ij} .

Il est bien connu que certains mélanges de deux non solvants d'un polymère peuvent solubiliser ce dernier et même, pour une certaine composition, se comporter comme un très bon solvant [1, 2].

Ces mélanges, appelés cosolvants, ont fait l'objet de nombreuses études par diffusion de la lumière [3-6] et par viscosimétrie [7]. Les recherches effectuées ont permis de suivre l'évolution du second coefficient du viriel A_2 , du coefficient d'adsorption préférentielle α_a et de la viscosité intrinsèque (η) avec la composition du mélange. Ces travaux montrent que A_2 et (η) passent par un maximum pour une certaine composition où le mélange se comporte alors comme un bon solvant.

Des systèmes de cosolvants contenant du polystyrène ont déjà été décrits, mais ne semblent pas avoir fait jusqu'à ce jour l'objet d'une étude systématique approfondie: PS-acétone-méthylcyclohexane [1], PS-nitrobenzène-acétone [8], PS-heptane-acétone [8], PS-cyclohexane-acétone [8, 9], PS-trans-décaline-cyclohexane [10].

Nous nous sommes intéressés plus spécialement au système polystyrène (3)-cyclohexane (1)-acétone (2) pour lequel Sarkar et Palit [8] ont montré qu'il existe une composition optimale pour laquelle la viscosité intrinsèque et le coefficient de dissymétrie présentent un maximum. Récemment Deb *et al.* [9] ont déterminé les valeurs des paramètres K_θ et B de l'équation de Stockmayer et Fixman mais seulement pour la composition du mélange de cosolvants correspondant au maximum de viscosité.

Tableau 1. Viscosités intrinsèques (η)/dl.g⁻¹ des solutions de polystyrène dans le mélange cyclohexane-acétone

| Fraction molaire d'acétone x_2 | $M_p = 50800$ | $M_p = 140000$ | $M_p = 270000$ | $M_p = 626000$ | $M_p = 870000$ |
|-------------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0,139 | 0,205 | 0,358 | 0,537 | 0,874 | 1,100 |
| 0,266 | 0,235 | 0,425 | 0,591 | 1,161 | 1,462 |
| 0,382 | 0,250 | 0,451 | 0,710 | 1,280 | 1,624 |
| 0,491 | 0,255 | 0,485 | 0,755 | 1,341 | 1,668 |
| 0,591 | 0,240 | 0,461 | 0,718 | 1,270 | 1,580 |
| 0,685 | 0,220 | 0,429 | 0,622 | 1,080 | 1,358 |
| 0,772 | 0,205 | 0,344 | 0,515 | 0,845 | 1,067 |
| 0,853 | 0,173 | 0,280 | 0,400 | 0,590 | 0,700 |

Nous avons effectué l'étude systématique de ce système par viscosimétrie pour différentes compositions de mélange cyclohexane-acétone pour suivre l'évolution des paramètres K_θ , B et χ . Les valeurs expérimentales de χ ont été ensuite confrontées à celles que l'on peut obtenir à partir de la théorie du "liquide unique" [11, 12].

I. PARTIE EXPERIMENTALE

Les échantillons de polystyrène étudiés ont des masses moléculaires M_p égales à 50800, 140000, 270000, 626000 et 870000, l'indice de polydispersité M_p/M_n est toujours inférieur à 1,2.

Les masses volumiques des solutions ont été mesurées à 25° avec un densimètre digital DMA 02C. Les résultats de ces mesures pour les mélanges cyclohexane-acétone sont donnés dans la Fig. 5 sous la forme du volume molaire d'excès v^F en fonction de la composition du mélange.

Les mesures de viscosité ont été réalisées à 25° à l'aide du viscosimètre automatique à capillaire FICA (viscomatic MS). Les viscosités intrinsèques ont été déterminées d'après l'équation de Solomon et Ciuta [13]

$$(\eta) = \frac{\sqrt{2}}{c} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} - \ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (1)$$

dans laquelle η et η_0 représentent respectivement les viscosités de la solution et du solvant. Les concentrations c sont de l'ordre de 0,15 g.dl⁻¹ de façon à respecter les conditions d'utilisation de l'équation (1). Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 1.

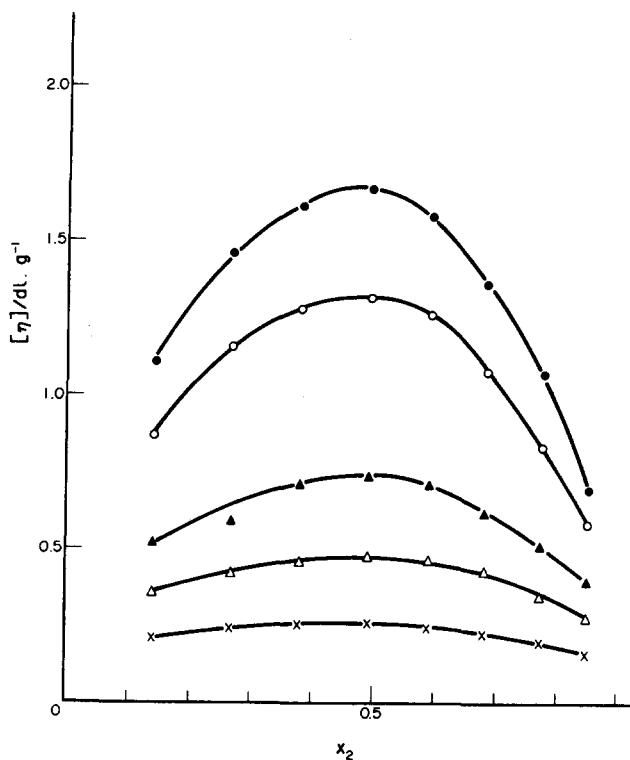


Fig. 1. Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la fraction molaire x_2 en acétone:
 $M_p = 867000$ —●, $M_p = 626000$ —○, $M_p = 270000$ —▲, $M_p = 140000$ —△, $M_p = 50800$ —×.

La Fig. 1 qui représente en fonction de la composition du mélange de cosolvants la viscosité intrinsèque, montre que celle-ci passe par un maximum d'autant plus accusé que la masse du polymère est grande. On voit que quelle que soit la valeur de la masse, le maximum a lieu pour une fraction molaire en acétone $x_2 = 0,450$, résultat en accord avec ceux de DEB ($x_2 = 0,42$) et de Palit ($x_2 = 0,50$).

La composition pour laquelle (η) est maximale correspond au mélange qui est, du point de vue thermodynamique, le meilleur solvant pour le polymère. Le pouvoir

solvant du mélange cyclohexane-acétone variant avec sa composition, il nous a paru intéressant de suivre l'évolution du paramètre d'interaction B et celle du terme K_θ , intervenant dans l'équation de Stockmayer et Fixman [14] modifiée par Yamakawa [15]:

$$(\eta)M^{-1/2} = K_\theta + 0,346 \Phi_0 BM^{1/2} \quad (2)$$

avec

$$K_\theta = \Phi_0 (\bar{L}_0^2/M)^{3/2} \text{ et } \Phi_0 = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ dl cm}^{-3} \text{ mole}^{-1} \quad (16)$$

Les Figs 2 et 3 représentent les variations de $(\eta)M^{-1/2}$

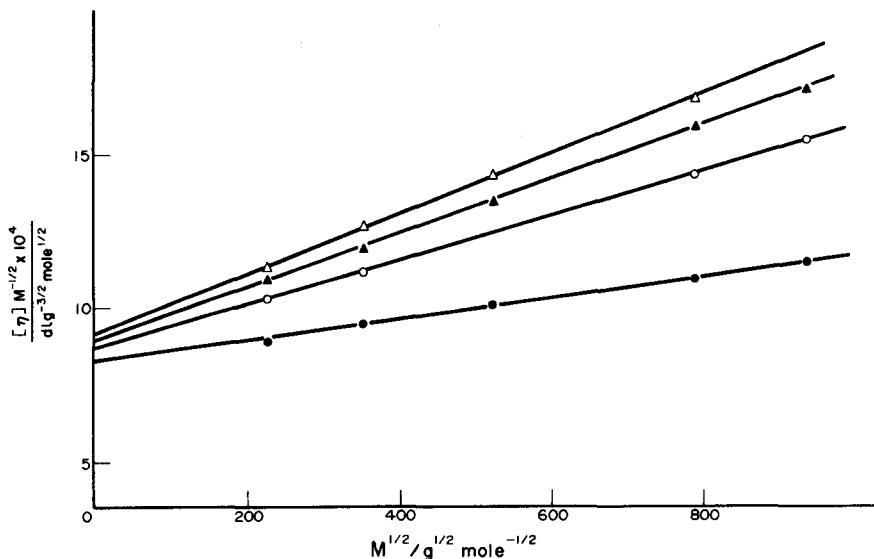


Fig. 2. Diagrammes de Stockmayer et Fixman pour les différentes compositions du mélange cyclohexane (1)-acétone (2): $x_2 = 0,139$ —●, $x_2 = 0,266$ —○, $x_2 = 0,382$ —▲, $x_2 = 0,491$ —△.

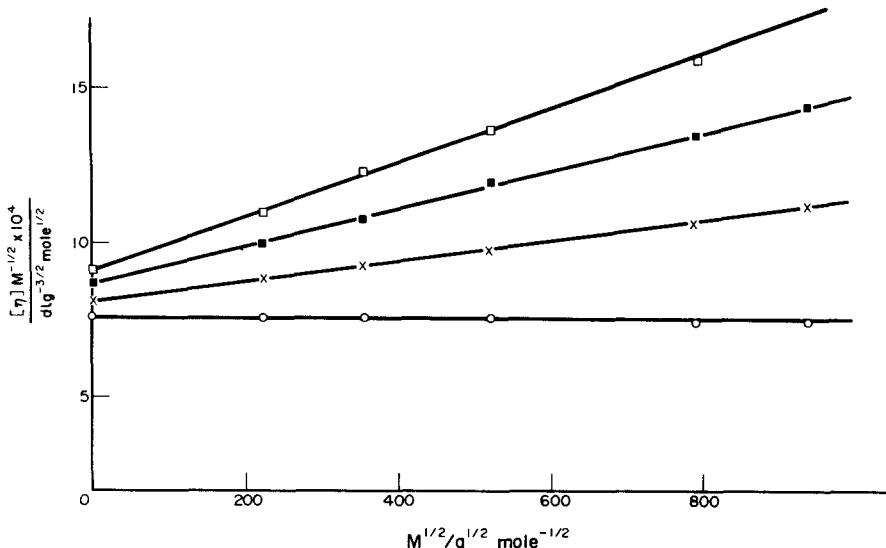


Fig. 3. Diagrammes de Stockmayer et Fixman pour les différentes compositions du mélange cyclohexane
(1)-acétone (2): $x_2 = 0,591$ —□, $x_2 = 0,685$ —■, $x_2 = 0,772$ —×, $x_2 = 0,853$ —○.

en fonction de $M^{1/2}$. Les droites obtenues permettent de déterminer K_θ et B à partir de l'équation (2). Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.

II. ETUDE DU PARAMETRE D'INTERACTION THERMODYNAMIQUE χ

1. Variation de χ avec la composition

En faisant l'hypothèse du "liquide unique", c'est-à-dire en supposant que le polymère est dissous dans un solvant de propriétés moyennes, il est possible d'exprimer très simplement le paramètre d'interaction χ du système [17, 18]:

$$B = \frac{2\bar{v}_3^2}{N_A v_{12}^0} (1/2 - \chi) \quad (3)$$

où \bar{v}_3 est le volume massique partiel du polymère, N_A le nombre d'Avogadro et v_{12}^0 le volume molaire du mélange de solvants:

$$v_{12}^0 = v_1^0 v_2^0 / (u_1 v_1^0 + u_2 v_2^0) \quad (4)$$

v_1^0 et v_2^0 étant les volumes molaires du cyclohexane et de l'acétone, $u_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2)$, $u_2 = \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2)$ où ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 sont les fractions volumiques du cyclohexane, de l'acétone et du polystyrène. Les valeurs de χ obtenues à partir des résultats expérimentaux à l'aide de l'équation (3) sont données sur le Tableau 2.

Tableau 2. Evaluation de K_θ et B pour les différents mélanges polystyrène (3)-cyclohexane (1)-acétone (2).

| x_2 | $K_\theta \cdot 10^4$ | | $B \cdot 10^{28}$ | χ |
|-------|--|---|-------------------|--------|
| | $\text{dl g}^{-3/2} \text{mole}^{1/2}$ | $\text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mole}^2$ | | |
| 0,139 | 8,4 | 3,9 | 0,486 | |
| 0,266 | 8,8 | 10,3 | 0,463 | |
| 0,382 | 9,0 | 12,5 | 0,457 | |
| 0,491 | 9,2 | 13,1 | 0,456 | |
| 0,591 | 9,1 | 11,7 | 0,463 | |
| 0,685 | 8,7 | 8,0 | 0,475 | |
| 0,772 | 8,1 | 4,4 | 0,487 | |
| 0,853 | 7,6 | 0 | 0,500 | |

La variation de χ (Fig. 4), présente un minimum pour une fraction molaire d'acétone $x_2 = 0,450$, ce qui confirme bien que le mélange est alors un très bon solvant pour le polymère. Pour cette composition, le mélange devient énergétiquement favorable à la linéarité de la macromolécule; un enrichissement de ce mélange en acétone (ou en cyclohexane) favorise les contacts intramoléculaires segment-segment au détriment des interactions polymère-mélange solvant: la chaîne se replie sur elle-même. Il s'ensuit donc une viscosité plus faible et une diminution du coefficient B caractérisant les interactions soluté-solvant.

Il est à noter que le système étudié comporte deux mélanges θ , l'un dont la composition est vraisemblablement très proche du cyclohexane pur, l'autre correspondant à la fraction $x_2 = 0,853$ pour laquelle $\chi = 0,500$.

2. Evaluation du paramètre d'interaction χ à partir des paramètres binaires χ_{ij}

En faisant l'hypothèse du "liquide unique", il est possible d'exprimer le paramètre χ du mélange ternaire en fonction des coefficients binaires χ_{ij} caractéristiques des interactions entre les constituants i et j [11, 12, 18]:

$$\chi = (v_{12}^0/v_1^0)(\chi_{13}u_1 + \chi_{23}lu_2 - \chi_{12}u_1u_2) \quad (5)$$

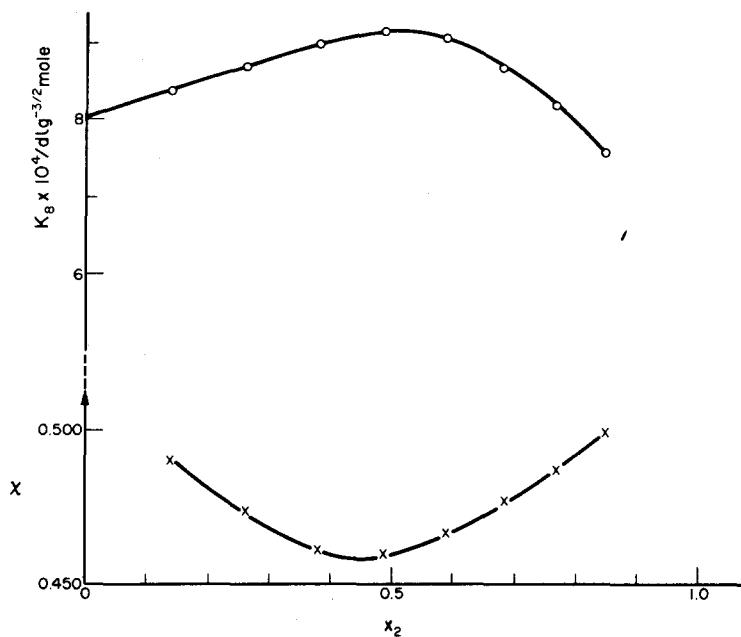
l étant le rapport des volumes molaires des solvants ($l = v_1^0/v_2^0$). La relation (5) montre qu'il est nécessaire que le paramètre χ_{12} soit positif pour qu'un mélange de non-solvants puisse se comporter comme un bon solvant.

Les coefficients binaires χ_{ij} peuvent s'exprimer en fonction des paramètres de solubilité suivant les équations suivantes [19, 20]:

$$\chi_{12,\delta} = v_1^0(\delta_1 - \delta_2)^2/RT \quad (6)$$

$$\chi_{i3,\delta} = 0,34 + v_i^0(\delta_i - \delta_3)^2/RT \quad (i = 1,2) \quad (7)$$

Le Tableau 4 donne les valeurs obtenues pour le paramètre χ en adoptant les valeurs suivantes des paramètres de solubilité [21, 22]: $\delta_1 = 8,18$; $\delta_2 = 9,75$;

Fig. 4. Variations des paramètres K_θ et χ en fonction de la composition.

$\delta_3 = 9,1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. On voit que les valeurs de χ calculées sont beaucoup plus faibles que les valeurs expérimentales et surtout, qu'elles présentent un minimum fortement décalé.

Nous avons pensé que ce désaccord important était sans doute dû au caractère polaire de l'acétone dont on n'a pas tenu entièrement compte dans l'évaluation des paramètres χ_{ij} . Nous avons donc calculé ces paramètres à l'aide des relations données par Blanks et Prausnitz [21]:

$$\chi_{12, \text{Prausnitz}} = v_1^0 A_{12}/RT \quad (8)$$

$$\chi_{i3, \text{Prausnitz}} = 0,34 + v_i^0 A_{i3}/RT (i = 1,2) \quad (9)$$

avec

$$A_{ij} = (\lambda_i - \lambda_j)^2 + (298/T) \times [(\tau_i - \tau_j)^2 - 2\psi_{ij}] \quad (i,j = 1,2,3; i < j) \quad (10)$$

Dans ces expressions, λ et τ représentent respectivement les parties non polaire et polaire du paramètre de solubilité ($\delta^2 = \lambda^2 + \tau^2$) et ψ_{ij} sont des coefficients fonction du produit $\lambda\tau$ qui tiennent compte des effets inductifs entre molécules polaires et non polaires. Les valeurs numériques de ces coefficients pour $T = 298$ sont rassemblées dans le Tableau 3 et les valeurs de χ obtenues dans le Tableau 4.

On voit que la concordance avec les résultats expérimentaux est nettement meilleure en particulier en ce qui concerne le domaine de composition où χ passe par un minimum. Il faut noter de plus que la valeur $\chi_{23, \text{Prausnitz}} = 0,776$ est bien plus cohérente car elle rend bien compte du fait que l'acétone est un non solvant pour le polystyrène [23]. La valeur $\chi_{12, \text{Prausnitz}} = 1,237$ est aussi nettement plus satisfaisante; en effet, il est possible de calculer χ_{12} , avec

Tableau 3

| | $\lambda/\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ | $\tau/\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ | $\Psi/\text{cal.cm}^{-3}$ |
|-----------------------------------|--|---|---------------------------|
| λ_1, τ_1 (cyclohexane) | 8,18 | 0 | Ψ_{12} |
| λ_2, τ_2 (acétone) | 7,58 | 6,13 | Ψ_{23} |
| λ_3, τ_3 (polystyrène) | 9,1 | 0 | Ψ_{13} |

Tableau 4. Comparaison des valeurs de χ expérimentales et calculées

| x_2 | χ_{exp} | $\chi_{\text{calc}} \text{ (Eqn 5)}$ | | |
|-------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|
| | | $\chi_{13, \delta} = 0,495$ | $\chi_{23} = 0,393$ | $\chi_{13} = 0,495$ |
| 0,139 | 0,486 | 0,442 | 0,495 | 0,428 |
| 0,266 | 0,463 | 0,441 | 0,495 | 0,390 |
| 0,382 | 0,457 | 0,373 | 0,495 | 0,376 |
| 0,491 | 0,456 | 0,353 | 0,495 | 0,384 |
| 0,591 | 0,463 | 0,343 | 0,495 | 0,410 |
| 0,685 | 0,475 | 0,340 | 0,495 | 0,455 |
| 0,772 | 0,487 | 0,344 | 0,495 | 0,515 |
| 0,853 | 0,500 | 0,355 | 0,495 | 0,590 |

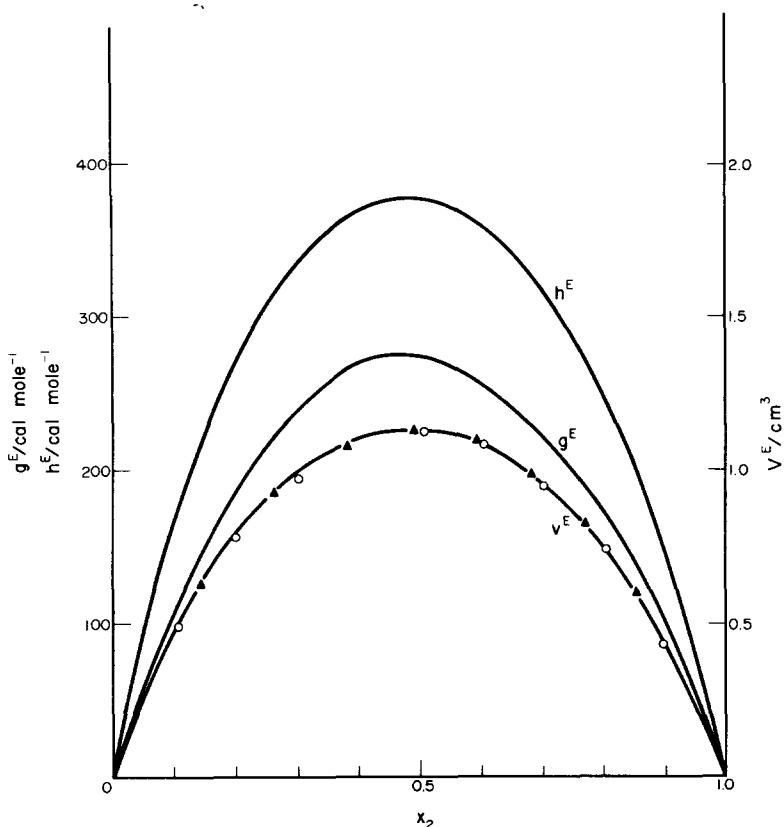


Fig. 5. Grandeur molaires d'excès du mélange cyclohexane-acétone: g^E (24); h^E (32); v^E : (33)—○, nos résultats—▲.

une bonne approximation, à partir des valeurs expérimentales de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E du système cyclohexane-acétone [24] par la relation [7]:

$$\chi_{12} = (x_1 \ln(x_1/u_1) + x_2 \ln(x_2/u_2) + g^E/RT)/x_1 u_2 \quad (11)$$

La valeur ainsi déterminée varie avec la composition entre $\chi_{12} = 2$ et $\chi_{12} = 3$.

Le désaccord signalé par Deb *et al.* [9] entre la variation du paramètre χ calculé et celle de (η) est peut-être dû à ce que ces auteurs négligent le rapport des volumes molaires des solvants et surtout à la valeur très faible $\chi_{12} = 0,254$ qu'ils ont utilisée.

III. VARIATION DES DIMENSIONS NON PERTURBÉES APPARENTES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MÉLANGE CYCLOHEXANE-ACETONE

Les dimensions non perturbées varient en fonction de la composition du mélange et présentent un maximum pour une fraction molaire d'acétone égale à 0,47 (Fig. 4), composition à laquelle la viscosité intrinsèque (η) est maximale.

Dans les solvants purs, la valeur de K_θ du polystyrène trouvée par différents auteurs [25-27] est comprise entre $7,9 \cdot 10^4$ et $8,2 \cdot 10^4$. Pour les mélanges dont la fraction molaire en acétone est inférieure à 0,853, les valeurs de K_θ "apparent" sont supérieures à celle trouvée dans les solvants purs. Ce résultat est en accord avec la valeur positive de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E et donc du paramètre χ_{12} con-

formément aux conclusions de Dondos, Rempp et Benoit [28, 29] et de Poulchy et Patterson [30].

Par contre, pour le mélange le plus riche en acétone ($x_2 = 0,853$), l'écart observé est négatif. Il est possible d'interpréter ce résultat en supposant que la valeur de K_θ du polystyrène dans l'acétone a une valeur inférieure à $8,0 \cdot 10^{-4}$. En effet, la variation de K_θ dans les solvants purs en fonction de la polarité du solvant a été signalée par Dondos et Benoit [31] et peut, peut-être, expliquer ce résultat.

En conclusion, l'étude viscosimétrique des solutions de polystyrène dans le mélange de cosolvants cyclohexane-acétone, montre que la viscosité intrinsèque (η) et le paramètre B passent par un maximum pour une composition correspondant à 50% molaire, composition pour laquelle les grandeurs molaires d'excès passent aussi par un maximum (Fig. 5); le mélange se comporte alors comme un bon solvant. A cette même composition, le paramètre K_θ est maximum; cette augmentation de K_θ , comparable aux résultats obtenus par d'autres auteurs [29], s'explique par le signe positif du paramètre χ_{12} .

Il est possible de prévoir le comportement de ce système en calculant le paramètre d'interaction χ du système ternaire à partir des paramètres χ_{ij} binaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. R. Palit, G. Colombo et H. Mark, *J. Polym. Sci.* **6**, 295 (1951).
2. K. Ishikawa et T. Kawai, *J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* **55**, 173 (1952).

3. Z. Tuzar et P. Kratochvil, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 3358 (1967).
4. J. M. G. Cowie, *Pure Appl. Chem.* **23**, 355 (1970).
5. P. Kratochvil et Z. Tuzar, *Chem. Zvesti* **25**, 190 (1971).
6. P. Kratochvil, *J. Polym. Sci. Symposium* **50**, 487 (1975).
7. A. Zivny, J. Pouchly et K. Solc, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 2753 (1967).
8. D. K. Sarkar et S. R. Palit, *J. Polym. Sci. Part C* **30**, 69 (1970).
9. P. C. Deb, J. Prasap et S. R. Chatterjee, *Makromolek. Chem.* **178**, 1455 (1977).
10. O. Kirihara, N. Kunahara et M. Kaneko, *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan* **18**, 37 (1975).
11. R. L. Scott, *J. chem. Phys.* **17**, 268 (1949).
12. J. Pouchly, A. Zivny et K. Solc, *J. Polym. Sci. Part C* **23**, 245 (1966).
13. O. F. Solomon et I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.* **6**, 683 (1962).
14. W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci. Part C* **1**, 137 (1963).
15. H. Yamakawa, *Chimie pure appl.* **31**, 179 (1972).
16. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper & Row, New York (1971).
17. A. Dondos et D. Patterson, *J. Polym. Sci. Part A2* **7**, 209 (1969).
18. L. Moldovan et C. Strazielle, *Die Makromolek. Chem.* **140**, 201 (1970).
19. W. R. Krigbaum et D. K. Carpenter, *J. Polym. Sci.* **14**, 241 (1954).
20. K. W. Suh et D. W. Liou, *J. Polym. Sci. Part A2* **6**, 813 (1968).
21. R. F. Blanks et J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.* **3**, 1 (1964).
22. C. Hansen et A. Beerbower, *Encyclopedia of Chemical Technology* "Supplément Kirk-Othmer", 2nd Edn. Wiley/Interscience, New York (1971).
23. C. Booth, G. Gee, M. N. Jones et W. D. Taylor, *Polymer* **5**, 353 (1964).
24. P. S. Puri, J. Polak et J. A. Ruether, *J. Chem. Eng. Data* **19**, 87 (1974).
25. H. Maillops, L. Bardet et S. Gromb, *Europ. Polym. J.* Sous presse.
26. A. Yamamoto, M. Fujii, G. Tanaka et H. Yamakawa, *Polymer J.* **6**, 799 (1971).
27. A. Dondos et H. Benoit, *Int. J. Polym. Mater.* **4**, 175 (1976).
28. A. Dondos, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part C* **30**, 9 (1970).
29. A. Dondos et H. Benoit, *Macromolécules* **6**, 242 (1973).
30. J. Pouchly et D. Patterson, *Macromolécules* **6**, 465 (1973).
31. A. Dondos et H. Benoit, *Macromolécules* **4**, 279 (1971).
32. Y. P. Handa et D. V. Fenby, *J. chim. Phys.* **72**, 1235 (1975).
33. N. Radojkovic, A. Tasic, D. Grozdanic, B. Djordjevic et D. Malic, *J. chem. Thermodynam.* **9**, 349 (1977).

Abstract—Determinations of viscosities have been made on the polystyrene–cyclohexane–acetone system for various monodisperse polystyrene samples with molecular weights between 50000 and 870000 and for various compositions of cosolvent mixtures. The intrinsic viscosity (η), the parameters B and K_θ exhibit maximum values at the equimolecular composition which also corresponds to the maximum values of the thermodynamic excess functions. The variations of K_θ and B are discussed in terms of the binary interaction parameters χ_{ij} .