

ADSORPTION PREFERENTIELLE DANS LE SYSTEME: POLYSTYRENE-ACETONE-CYCLOHEXANE

H. MAILLOLS¹, L. BARDET¹ et S. GROMB²

¹Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie,
Institut de Pharmacie Industrielle, Avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier Cedex, France et
²Laboratoire de Chimie Physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Received 5 October 1978)

Résumé—L'étude du système polystyrène-cyclohexane-acétone a été faite par diffusion de la lumière. L'adsorption préférentielle a été étudiée en fonction de la composition du mélange de cosolvants. Elle présente un point d'inversion pour $u_2 = 0.470$. Les résultats sont discutés en fonction des paramètres d'interaction binaires χ_{ij} , le paramètre d'interaction ternaire étant négligeable pour ce système.

Dans un récent travail [1], une étude viscosimétrique du système polystyrène-cyclohexane-acétone a permis de montrer que la viscosité intrinsèque est maximale pour une certaine composition du mélange de solvants pour laquelle les interactions soluté-solvant sont favorisées et où la chaîne macromoléculaire est la plus déployée.

Dans un tel système, il y a modification du mélange solvant au voisinage de la macromolécule, cette modification étant due à l'adsorption préférentielle de l'un ou l'autre des deux solvants par le polymère. Nous nous sommes proposés d'étudier ce phénomène d'adsorption préférentielle par la diffusion de la lumière.

Après avoir étudié l'influence de la masse moléculaire sur le coefficient d'adsorption préférentielle, nous en avons suivi son évolution lorsque le mélange s'enrichit en acétone et l'avons comparée à l'évolution théorique que l'on peut prévoir à partir des paramètres d'interaction thermodynamiques.

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées à 25° sur un photogoniiodiffusomètre Sofica en lumière non polarisée et pour la longueur d'onde de 5460 Å.

Les indices de réfraction ont été mesurés à 25° avec un réfractomètre d'Abbe; les incrément d'indice ont été déterminés à cette même température pour $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ avec un interféromètre de Rayleigh (Hilger and Watts).

Avant de présenter les résultats des mesures de diffusion de la lumière nous rappelerons que dans le cas de solvants

binaires, l'extrapolation des diagrammes de Zimm à angle nul et concentration nulle conduit à l'évaluation de la masse apparente M_p^* qui est généralement différente de la masse réelle M_p . Strazielle et Benoit [2] ont montré qu'il existait entre ces deux grandeurs une relation qui doit tenir compte de l'adsorption préférentielle:

$$M_p^* = M_p \left(1 + \lambda \frac{dn_{12}}{du_1} \right) \quad (1)$$

où λ est le coefficient d'adsorption préférentielle du solvant d'indice 1 (cyclohexane), dn/dc l'incrément d'indice de réfraction de la solution et dn_{12}/du_1 le gradient d'indice de réfraction du mélange de solvants en fonction de la fraction volumique du cyclohexane ($dn_{12}/du_1 = 0.067$).

Les résultats ainsi obtenus sur les différents échantillons de polystyrène étudiés sont présentés dans le Tableau 1.

II. VARIATION DU COEFFICIENT D'ADSORPTION PREFERENTIELLE AVEC LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYSTYRENE

La variation du coefficient d'adsorption préférentielle λ avec la masse moléculaire a été observée par différents auteurs [2-5] qui ont mis en évidence une diminution de λ quand la masse moléculaire augmente, cette diminution étant beaucoup plus importante dans le domaine des faibles masses moléculaires. Les résultats du Tableau 1 montrent que la variation est effective mais faible.

Tableau 1

Fraction molaire d'acétone x_2	dn/dc $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$M_p = 140.000$		$M_p = 270.000$		$M_p = 626.000$		$M_p = 870.000$	
		$M_p^* \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	λ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$M_p^* \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	λ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$M_p^* \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	λ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$M_p^* \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	λ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
0,266	0,192	133	-0,073	255	-0,081	585	-0,095	810	-0,100
0,382	0,202	135	-0,054	260	-0,056	600	-0,063	830	-0,070
0,491	0,207	153	0,140	290	0,112	662	0,087	915,5	0,080
0,591	0,214	158	0,200	298	0,161	675	0,123	934,5	0,116
0,684	0,220	153	0,149	290	0,119	666	0,103	918	0,089
0,772	0,225	149	0,106	283	0,080	650	0,064	900	0,057

La variation théorique de λ en fonction de M a été étudiée par Read [6]. A partir de la théorie proposée par Flory pour les mélanges ternaires, Shultz et Flory [7], ont donné l'expression de la fraction volumique de solvant en excès dans un élément de volume à l'intérieur de la pelote macromoléculaire. Cette fraction est évidemment reliée à l'adsorption préférentielle et Read a pu alors exprimer λ sous la forme :

$$\lambda = \bar{v}_3 u_1 u_2 B^{-1} \left[A - \frac{27(A+C)\bar{v}_3}{(2\pi)^{3/2} N_A} \left(\frac{M}{L_0^2} \right)^{3/2} \times \frac{1}{\alpha^3 M^{1/2}} + \dots \right]. \quad (2)$$

A, B, C sont des fonctions des paramètres d'interaction χ_{ij} et des fractions volumiques u_1 et u_2 des deux solvants, \bar{v}_3 est le volume massique partiel du polymère, $(L_0^2/M)^{3/2}$ est une constante indépendante de la masse du polymère.

L'expression (2) peut donc se mettre sous la forme :

$$\lambda = \lambda_x + \beta M^{-1/2} \quad (3)$$

En portant $\lambda M^{1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$, nous obtenons pour chaque fraction molaire d'acétone, des droites (Fig. 1) dont la pente et l'ordonnée à l'origine

Tableau 2.

x_2	$\lambda_x / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\beta / \text{cm}^3 \text{g}^{-1/2} \text{mol}^{-1/2}$
0,266	-0,084	12
0,382	-0,058	12
0,491	0,032	38
0,591	0,064	48
0,684	0,056	35
0,772	0,026	30

donnent λ_∞ et β . Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 2. On voit que dans le cas du système étudié, il n'est pas possible de négliger l'influence de la masse moléculaire sur le coefficient d'adsorption préférentielle.

III. VARIATION DU COEFFICIENT D'ADSORPTION PREFERENTIELLE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU SOLVANT

Etude expérimentale

Le coefficient λ_x varie en fonction de la composition du mélange cyclohexane-acétone et change de signe pour une fraction molaire en acétone égale à

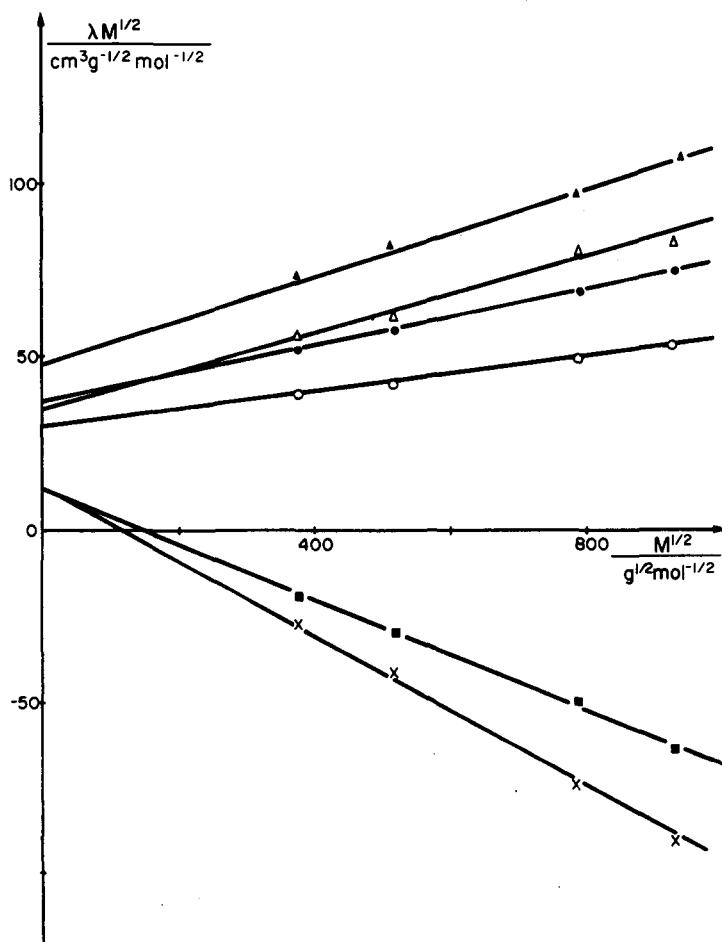


Fig. 1. Variation de $\lambda M^{1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$ pour les différentes compositions du mélange cyclohexane-acétone: $x_2 = 0,266$ — \times , $x_2 = 0,382$ —■, $x_2 = 0,491$ —●, $x_2 = 0,591$ —▲, $x_2 = 0,684$ —△, $x_2 = 0,772$ —○.

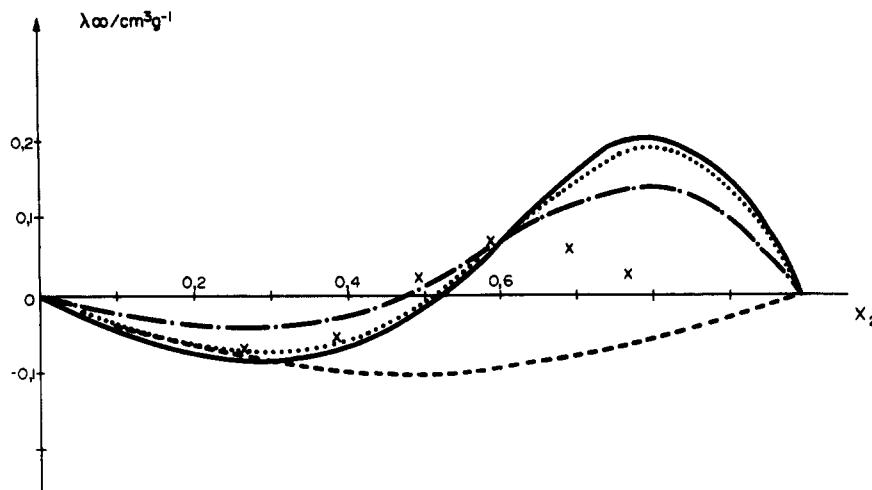


Fig. 2. Variation du coefficient d'adsorption préférentielle en fonction de la fraction molaire en acétone. Points expérimentaux \times . Courbe calculée avec $\chi_{ij,\delta}$ ---. Courbes calculées avec: χ_{ij} , Prausnitz et $\chi_{123} = 0$ —; χ_{ij} , Prausnitz et $\chi_{123} = 0,124$; χ_{ij} , Prausnitz et $\chi_{123} = 0,495$ ——.

0,470. Pour cette composition (Fig. 2) le polymère a la même affinité pour les deux composants du mélange et la composition du solvant est la même dans la gaine solvatante de la molécule de polymère que dans les régions plus éloignées. Au delà de $x_2 = 0,470$ le cyclohexane est adsorbé préférentiellement.

On remarque que l'adsorption préférentielle de l'un ou de l'autre des deux solvants n'est pas très importante. Ce résultat est à comparer à ceux obtenus pour le système polystyrène-bromosforme-benzène [8], alors que lorsque le polystyrène est dissous dans deux non-solvants, comme dans le cas du système polystyrène-methylcyclohexane-acétone [9], l'adsorption préférentielle peut être très élevée.

Evaluation du coefficient d'adsorption préférentielle à partir des paramètres d'interaction

A partir de la théorie de Stockmayer, Read [6] donne l'expression analytique de λ_x en fonction des paramètres d'interaction thermodynamiques et de la composition du mélange de solvants:

$$\lambda_x = \bar{v}_3 u_1 u_2 \frac{(\chi_{12} - \chi_{123})(u_2 - u_1) - \chi_{13} + l\chi_{23} + 1 - l}{lu_1 + u_2(1 - 2\chi_{12}u_1)} \quad (4)$$

où l est le rapport des volumes molaires des solvants 1 et 2, $l = v_1^0/v_2^0$; x_{ij} les différents paramètres d'interaction thermodynamiques binaires et χ_{123} le paramètre d'interaction ternaire.

Dans un précédent travail [1] nous avons mis en évidence l'influence du caractère polaire de l'acétone sur les paramètres χ_{12} et χ_{23} , les paramètres ainsi calculés par la méthode de Prausnitz permettant alors de prévoir le comportement du système ternaire. Nous avons donc repris ces valeurs ($\chi_{13} = 0,495$; $\chi_{23} = 0,776$; $\chi_{12} = 1,237$) pour calculer λ_x , en posant tout d'abord $\chi_{123} = 0$. Bien que l'accord avec l'expérience ne soit pas totalement satisfaisant (Fig. 2), on retrouve bien l'allure générale de la variation expérimentale, alors que la courbe obtenue avec les

paramètres $\chi_{ij,\delta}$ ($\chi_{12} = 0,453$ et $\chi_{23} = 0,393$) qui ne tiennent pas compte de la polarité de l'acétone ne rend pas compte du phénomène d'inversion.

Nous avons ensuite étudié l'influence du paramètre d'interaction ternaire χ_{123} sur l'évolution du coefficient d'adsorption préférentielle. Le paramètre χ_{123} a été évalué à partir de la relation proposée par Pouchly et Patterson [10]:

$$\chi_{123} = (\gamma/2)\chi_{12} \quad 0 < \gamma < 1 \quad (5)$$

Nous avons porté sur la Fig. 2 les courbes correspondant à $\gamma = 0,2$ ($\chi_{123} = 0,124$) et $\gamma = 0,8$ ($\chi_{123} = 0,495$); on constate que l'influence du paramètre ternaire est faible. Avec des systèmes différents, d'autres auteurs [11-13] sont arrivés à cette même conclusion.

L'étude thermodynamique de l'équilibre des solutions de polymère dans un mélange de solvants a été faite par Krigbaum et Carpenter [14]. Ces auteurs ont montré que lorsque $\chi_{13} < l\chi_{23} < \chi_{12}$, ce qui est le cas pour le système étudié, le coefficient d'adsorption préférentielle s'annule pour une composition déterminée du mélange solvant et que, d'une façon générale, le solvant adsorbé est celui dont la fraction volumique est la plus faible dans le mélange.

Cette théorie thermodynamique montre de plus que la composition pour laquelle le coefficient d'adsorption préférentielle est nulle, est donnée par:

$$(u_2)_{\lambda=0} = (1/2\chi_{12})(\chi_{12} + \chi_{13} - l\chi_{23} - (1 - l)) \quad (6)$$

Cette relation peut aussi être obtenue à partir de l'équation (4) en posant $\chi_{123} = 0$. Elle conduit pour le système étudié à $(u_2)_{\lambda=0} = 0,429$ soit $(x_2)_{\lambda=0} = 0,520$, valeur en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons essayé par ailleurs de retrouver les résultats expérimentaux du système polystyrène-methylcyclohexane-acétone [9] dans lequel l'adsorption sélective de l'acétone par le polystyrène est pratiquement inexiste. Les paramètres χ_{ij} calculés en tenant compte de la polarité de l'acétone [1] ($\chi_{13} = 0,695$, $\chi_{23} = 0,776$, $\chi_{12} = 2,15$) conduisent à $(u_2)_{\lambda=0} = 0,520$ au lieu de la valeur expérimentale 0,250. Ce

désaccord peut être dû soit à des valeurs incorrectes des paramètres χ_{ij} , soit au fait que l'on n'a pas tenu compte du paramètre ternaire χ_{123} . Or les valeurs de χ_{13} et χ_{23} supérieures à 0,5 paraissent correctes, le méthylcyclohexane et l'acétone étant des non-solvants du polystyrène. Quant à la valeur assez élevée $\chi_{12} = 2,15$, elle est cohérente avec celle déterminée à partir de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E [15] du système-méthylcyclohexane-acétone, calculée par la relation (11) de la référence [1]: $\chi_{12} \approx 4$. Il est donc possible que le paramètre ternaire ait une grande influence sur l'adsorption préférentielle de ce système. Nous avons déterminé la valeur du coefficient χ_{123} qui permet de trouver $(u_2)_{\lambda=0} = 0,250$ à partir de la relation:

$$(u_2)_{\lambda=0} = [1/2(\chi_{12} - \chi_{123})][(\chi_{12} - \chi_{123}) + \chi_{13} - l\chi_{23} - (1 - l)] \quad (7)$$

On trouve alors un paramètre ternaire χ_{123} égal à 2,32 qui correspond à une valeur $\gamma = 2$, exceptionnellement élevée.

Par conséquent, si dans le système polystyrène-cyclohexane-acétone que nous avons étudié, les interactions binaires seules suffisent à expliquer les résultats expérimentaux, le comportement du système polystyrène-méthylcyclohexane-acétone ne peut être décrit qu'en ajoutant un paramètre ternaire dont la valeur est particulièrement élevée.

CONCLUSION

Dans un travail précédent sur le système-polystyrène-cyclohexane-acétone, nous avons par des mesures de viscosité, déterminé le mélange cyclohexane-acétone qui se comporte comme un très bon solvant pour le polymère. Pour ce mélange, correspondant à $u_2 = 0,450$, la viscosité intrinsèque, les grandeurs molaires d'excès et les dimensions non perturbées (K_θ) passent par un maximum.

Par diffusiométrie, nous venons de mettre en évidence le mélange pour lequel l'adsorption préférentielle est nulle qui correspond à $u_2 = 0,470$.

Ces deux compositions coïncident approximativement, ce qui rejoint les résultats déjà obtenus sur des systèmes de cosolvants, tels que le système polyméthylméthacrylate-benzène-méthanol étudié par Kratochvil et Tuzar [16]. Comme l'ont montré Pouchly et Coll. [17] on ne peut avoir un accord absolu que si le rapport des volumes molaires des deux solvants est égal à 1.

Il faut souligner aussi que ces résultats sont à rapprocher de ceux de Dondos et Benoit [18] sur les systèmes polystyrène-cyclohexane-éthanol et poly(2

vinylpyridine)-éthanol-cyclohexane pour lesquels l'adsorption préférentielle est nulle lorsque les dimensions non perturbées sont maximales.

D'autre part, on a montré qu'il est possible de prévoir à partir des paramètres d'interaction binaires χ_{ij} , la composition du mélange pour laquelle l'adsorption préférentielle s'annule.

Par contre, les résultats obtenus par COWIE sur le système polystyrène-méthylcyclohexane-acétone, chimiquement très proche de celui que nous avons étudié présente un comportement très particulier. La variation de l'adsorption préférentielle ne peut dans ce cas être retrouvée qu'en introduisant un paramètre χ_{123} très élevé. De plus, il faut remarquer que le coefficient d'adsorption préférentielle de ce système s'annule pour une valeur $u_2 = 0,25$ très différente de $u_2 = 0,40$ correspondant aux maxima de viscosité [19] et d'enthalpie libre molaire d'excès [15]. Cette différence est trop importante pour être expliquée uniquement par le fait que le rapport des volumes molaires des solvants est différent de 1 ($l = 1,7$). En effet, dans le cas du système que nous avons étudié, la différence est pratiquement négligeable bien que l soit du même ordre de grandeur ($l = 1,5$).

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Maillois, L. Bardet et S. Gromb, *Europ. Polym. J.* **14**, 1015 (1978).
2. C. Strazielle et H. Benoit, *J. chim. phys.* **38**, 675 (1961).
3. A. Zivny, J. Pouchly et K. Solc, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 2753 (1967).
4. M. Hert, C. Strazielle et H. Benoit, *Makromolek. Chem.* **172**, 169 (1973).
5. I. Katime, P. Garro et J. M. Teijon, *Europ. Polym. J.* **11**, 881 (1975).
6. B. E. Read, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 382 (1960).
7. A. R. Shultz et P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **15**, 231 (1955).
8. J. M. G. Cowie, R. Dey et J. T. McCrindle, *Polym. J.* **2**, 88 (1971).
9. J. M. G. Cowie et J. T. McCrindle, *Europ. Polym. J.* **8**, 1185 (1972).
10. J. Pouchly et D. Patterson, *Macromolecules* **6**, 465 (1973).
11. J. M. G. Cowie, *Pure appl. Chem.* **23**, 355 (1970).
12. C. Strazielle et H. Benoit, *J. chim. Phys.* **58**, 678 (1961).
13. T. Yoshino et H. Tanzawa, *J. chem. Phys.* **36**, 2382 (1962).
14. W. R. Krigbaum et D. K. Carpenter, *J. Polym. Sci.* **14**, 241 (1954).
15. H. Renon, *Int. Data Series (A)* **1**, 6 (1974).
16. P. Kratochvil et Z. Tuzar, *Chem. Zvesti* **25**, 190 (1971).
17. J. Pouchly, A. Zivny et K. Solc, *J. Polym. Sci. C* **23**, 245 (1968).
18. A. Dondos et H. Benoit, *Macromolecules* **6**, 242 (1973).
19. S. R. Palit, G. Colombo et H. Mark, *J. Polym. Sci.* **6**, 295 (1951).

Abstract—The co-solvent system polystyrene-cyclohexane-acetone has been studied by the light-scattering technique. The selective adsorption parameter exhibits a dependence on solvent composition with the inversion point at $u_2 = 0,470$. The co-solvent behaviour is discussed in relation to the binary liquid interaction parameters χ_{ij} , the ternary interaction parameter being negligible for this system.