

Détermination de la Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères par une Simple Détermination de la Viscosité

O. F. SOLOMON et I. Z. CIUTĂ

Institut de Recherches Chimiques, Bucarest, Roumanie

Afin de déterminer la viscosité intrinsèque des solutions de polymères, on mesure la viscosité spécifique pour quelques valeurs de la concentration c , et on extrapole alors le tracé du diagramme η_{sp}/c par rapport à c , à la concentration zero.

Cette méthode tout en étant précise n'est cependant pas pratique car elle nécessite la détermination de la viscosité pour au moins trois concentrations des solutions. Pour cette raison, on a recherché des méthodes plus rapides qui permettent de déterminer la viscosité intrinsèque par une simple détermination de viscosité.

On peut citer toute une série d'équations empiriques qui montrent la façon dont varie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la concentration c de la solution, par exemple l'équation de Huggins¹:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1[\eta]^2c \quad (1)$$

ou l'équation de Schultz et Blaschke²:

$$[\eta] = \eta_{sp}/[c(1 + k\eta_{sp})] \quad (2)$$

Cette dernière n'est cependant pas satisfaisante car la constante k , tout en étant indépendante de la viscosité intrinsèque pour un système particulier polymère-bon solvant, à une température donnée, n'est constante que dans une étendue limitée de viscosité spécifique.

Govaerts et Smets⁴ proposent de remplacer k par $K - \eta_{sp}/150$. Hart³ met en discussion l'équation de Govaerts et Smets et montre que K est une fonction unique de la viscosité spécifique jusqu'aux valeurs élevées de celle-ci quand on utilise un bon solvant, et que K dépend peu de la viscosité intrinsèque quand on utilise un mauvais solvant.

On connaît aussi l'équation de Kraemer⁵:

$$\ln \eta_{rel}/c = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad (3)$$

ou bien la méthode graphique proposée par Hart³ qui utilise l'équation:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \cdot N / (\eta_{sp} + N) \quad (4)$$

Toutes ces équations résolvent le problème de la détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par une simple détermination de viscosité, connaissant une constante K qui dépend du système polymère-solvant considéré.

En étudiant les poids moléculaires de diverses solutions⁶ de caoutchouc de polyisoprène-*cis*-1, 4, ce qui a nécessité la détermination d'un grand nombre de viscosités intrinsèques, par extrapolation du tracé du diagramme η_{sp}/c par rapport à c , nous sommes arrivés à l'équation:

$$[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \quad (5)$$

où $[\eta]$ = viscosité intrinsèque, η_{sp} = viscosité spécifique, η_{rel} = viscosité relative, et c = concentration de la solution en g./100 ml.

Cette équation permet d'obtenir les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par une simple détermination de viscosité sans faire intervenir une constante qui dépende aussi du système polymère-solvant.

On peut démontrer que l'équation proposée est bien significative de la viscosité intrinsèque, c'est à dire qu'elle représente effectivement $\lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$. En effet si l'on développe en série $\ln \eta_{rel}$ on obtient:

$$\begin{aligned} \ln \eta_{rel} = \ln (1 + \eta_{sp}) &= \eta_{sp} - 1/2 \eta_{sp}^2 \\ &+ 1/3 \eta_{sp}^3 - \dots \end{aligned}$$

Si l'on utilise les premiers trois termes on peut négliger les suivants car pour de petites concentrations η_{sp} a des valeurs inférieures à 1—il résulte en remplaçant $\ln \eta_{rel}$ du radical par le développement en série:

$$\begin{aligned} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} &= \sqrt{\eta_{sp} - \eta_{sp} + 1/2 \eta_{sp}^2 - 1/3 \eta_{sp}^3} \\ &= \eta_{sp} \sqrt{1/2 - 1/3 \eta_{sp}} \end{aligned}$$

TABLEAU I

Système polymère-solvant	$[\eta]$, méth. graph.	$[\eta]$ calculé par eq. (5)	Index bibliograph.	$\Delta[\eta]$
Copolymères greffés de caoutchouc synthétique dans le toluène	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 1,52 \\ 1,16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 1,54 \\ 1,15 \end{array} \right.$	Symposium Macromol. Milan-Torino, 1954, p. 284	0
				0,02
				0,01
				0,01
Fraction de polyéthylène dans le <i>p</i> -xylène	0,54	0,52	<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)	0,02
Polystyrène dans le toluène	1,03	1,04	<i>Makromol. Chem.</i> , 35 , 78 (1960)	0,01
Polystyrène dans le benzène	1,09	1,10	<i>Makromol. Chem.</i> , 35 , 78 (1960).	0,01
Cellulose	$\left\{ \begin{array}{l} 1,32 \\ 2,12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,34 \\ 2,18 \end{array} \right.$	<i>J. Polymer Sci.</i> , 32 , 64 (1958)	0,02
Polystyrène dans le MEC *	0,82	0,85		<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)
Polystyrène dans le toluène	1,48	1,51	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)	0,03
Caoutchouc polyisoprène- <i>cis</i> -1,4			Notre étude	
Exp. 4	1,80	1,78		0,02
" 3	1,95	1,98		0,03
" 22	1,40	1,38		0,02
" 5	2,20	2,17		0,03
" 15	1,11	1,115		0,005

* MEC = méthyléthylcétone.

TABLEAU II

Système polymère-solvant	$[\eta]$, graph.	Conc., %	$[\eta]$, calculé	Index bibliograph.
Copolymères greffés de caoutchouc synthétique dans le toluène				<i>Symposium Macromol.</i> , Milan-Torino, 1954, p. 287
	0,80	0,2	0,806	
	0,80	0,4	0,80	
	0,80	0,6	0,81	
	1,51	0,2	1,55	
	1,51	0,4	1,54	
	1,51	0,6	1,53	
	1,16	0,2	1,15	
	1,16	0,4	1,14	
	1,16	0,6	1,19	
	Caoutchouc polyisoprène- <i>cis</i> -1,4			
Exp. 22	1,40	0,228	1,38	
	1,40	0,456	1,35	
	1,40	0,626	1,30	
Exp. 5	2,20	0,26	2,17	
	2,20	0,53	2,15	
	2,20	0,74	2,05	
Exp. 15	1,10	0,232	1,110	
	1,10	0,464	1,113	
	1,10	0,632	1,118	
Exp. 3	1,95	0,284	1,95	
	1,95	0,568	1,91	
	1,95	0,748	1,94	

(continued)

TABLEAU II (continued)

Système polymère-solvant	$[\eta]$, graph.	Conc., %	$[\eta]$, calculé	Index bibliograph.	
Cellulose				<i>J. Polymer Sci.</i> , 32 , 64 (1958)	
		1,32	0,19		1,34
		1,32	0,285		1,35
Polystyrène dans le toluène				<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)	
		1,48	0,2		1,51
		1,48	0,4		1,48
Polystyrène dans le MEC*				<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)	
		1,48	0,6		1,47
		0,82	0,2		0,83
Polyéthylène dans le p-xylène				<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)	
		0,82	0,4		0,85
		0,82	0,6		0,85
Polyéthylène dans le p-xylène				<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)	
		0,54	0,22		0,56
		0,54	0,44		0,52
		0,54	0,29		0,525
	0,54	0,88	0,49		

* MEC = méthyléthylcétone.

la formule (5) devient donc :

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \sqrt{2} \sqrt{1/2 - 1/3 \eta_{sp}} \quad (5)'$$

Quand $c \rightarrow 0$, $\eta_{sp} = (\eta_{rel} - 1) \rightarrow 0$, donc le deuxième terme du radical disparaît et nous avons, à la limite :

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$$

c'est à dire justement l'expression de la viscosité intrinsèque.

L'équation (5) proposée par nous, a été vérifiée dans de nombreux cas en recalculant une grande partie des viscosités intrinsèques obtenues par application de la méthode d'extrapolation au cas des solutions de caoutchouc de polyisoprène étudiées, et au cas d'autres systèmes polymère-bon solvant ou polymère-mauvais solvant, dont les données ont été extraites de la littérature scientifique.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque obtenues par la formule que nous avons proposée et les valeurs obtenues par la méthode d'extrapolation sont reportées dans le tableau I.

Au cas où, sur le diagramme, les points ne se situent pas exactement sur une droite, le tracé de la droite, qui par extrapolation donne la valeur de $[\eta]$, est alors subjectif et il est possible que les différences observées entre les valeurs que nous

avons obtenues par calcul et celles obtenues par extrapolation soient dues à cette cause.

Il est recommandé que la concentration de la solution de travail soit aux alentours de 0, 2% car dans ce cas les effets d'association des macromolécules sont réduits et nous nous situons ainsi dans les hypothèses faites pour l'équation (5).

Afin d'illustrer nos affirmations, nous avons calculé à l'aide de la formule (5) la valeur de $[\eta]$ pour trois concentrations différentes du même système, les valeurs obtenues pour $[\eta]$ aux concentrations autour de 0, 2% étant en général les plus proches des valeurs obtenues par extrapolation.

Ces valeurs figurent sur le tableau II.

Comme il ressort des données présentées, les valeurs de $[\eta]$ calculées à l'aide de la formule (5) concordent avec celles obtenues par extrapolation.

Dans les cas où de nombreuses déterminations de la viscosité intrinsèque sont nécessaires, l'utilisation de la formule (5) est tout indiquée.

Bibliographie

1. Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
2. Schulz, G. V., et Blaschke, F., *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130 (1941).
3. Hart, V. E., *J. Polymer Sci.*, **17**, 215 (1955).
4. Govaerts, R. et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **2**, 612 (1947).

5. Kraemer, E. O., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).

6. Solomon, O. F., et collab., *Rev. chim. (Bucarest)*, **12**, Nr. 5, 284 (1961).

Résumé

En étudiant les poids moléculaires du *cis*-1,4-polyisoprène les auteurs ont établi la formule: $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ avec la quelle on peut calculé la viscosité intrinsèque d'une seule détermination. La formula a été vérifiée pour différents systèmes polymères-solvants. Les valeurs obtenues pour $[\eta]$ aux concentrations autour de 0,2% étant en concordance avec les valeurs obtenues par extrapolation.

Synopsis

By studying the molecular weights of various solutions of *cis*-1,4-polyisoprene the authors arrived at the formula $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ which allowed the calculation of

the intrinsic viscosity of the polymer solutions by a single viscosity determination. The formula was verified for different systems of polymer-solvent and the values are in accord with those obtained by extrapolation. An operating concentration of about 0.2% is recommended.

Zusammenfassung

Die Verfasser studierten die molekularen Gewichte des *cis*-1,4-Polyisoprens und stellten die Formel: $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ mit deren Hilfe man die Viskositätszahl mittels einer einzigen Bestimmung erhalten kann, fest. Diese Formel wurde für verschiedene Systeme Polymere-Lösungsmittel geprüft. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den enigen durch Extrapolierung erhaltenen überein. Man schäg eine Arbeitskonzentration von ungf. 0,2% vor.

Received June 25, 1961