

The transition from linear polyelectrolyte to microgel polyelectrolyte is shown by a Fuoss plot of solution viscosities (Fig. 1). The ratio η_{sp}/c falls with increasing concentration for linear polymers and for those containing less than 0.10% divinylbenzene, and increases with increasing concentration for the swollen-sphere structures formed with 0.10% or more divinylbenzene.

Current studies, to be reported soon, are directed to the effects of nucleophile structure upon reactivity with PVBC, and to the kinetic character of these displacement reactions.

References

1. Fuoss, R. M., and U. P. Strauss, *J. Polymer Sci.*, **3**, 246 (1948).
2. Woermann, D., and F. T. Wall, *J. Phys. Chem.*, **64**, 587 (1960).
3. Narasaki, H., N. Ito, and H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, **82**, 1787 (1961).
4. Arcus, C. L., and N. S. Salomons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1515.
5. Jones, G. D., J. R. Runyon, and J. Ong, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 452 (1961).
6. McMaster, E. L., and S. C. Stowe (to Dow Chemical Co.), British Patents 792,859, 792,860, April 2, 1958.
7. Alfrey, T., Jr., A. Bartovics, and H. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2319 (1943).
8. Shashoua, V. E., and R. G. Beaman, *J. Polymer Sci.*, **33**, 101 (1958).

W. G. LLOYD
J. F. VITKUSKE

Polymer Research Laboratory
The Dow Chemical Company
Midland, Michigan

Received June 27, 1962

Anomalie de la Viscosité des Solutions de Polyisoprène *cis*-1,4 à de Faibles Concentrations

Le comportement des solutions de composés macromoléculaires, à de faibles concentrations, a été l'objet de nombreuses études.¹ Il y est question d'une concentration critique, c'est à dire d'une concentration au-dessous de laquelle les macromolécules ont la possibilité de se mouvoir de façon indépendante, la distance moyenne entre les molécules étant supérieure à leurs dimensions.

On a observé des anomalies dans la viscosité des solutions aux alentours de la concentration critique: la courbe η_{sp}/c par rapport à c , présente une inflexion aux faibles concentrations² (Fig. 1a) pour marquer ensuite, aux concentrations encore plus faibles, une croissance jusqu'à un certain point au delà duquel elle décroît à nouveau² (Fig. 1b).

Les anomalies de la viscosité des solutions de composés macromoléculaires ont été observées lors des déterminations de viscosité à l'aide de viscosimètres capillaires. Elles ont été expliquées, dans la plupart des cas, par l'adsorption du polymère sur les parois du capillaire, qui peut avoir deux effets: Le premier, le plus marqué, est celui qui conduit à une diminution de la concentration de la solution,

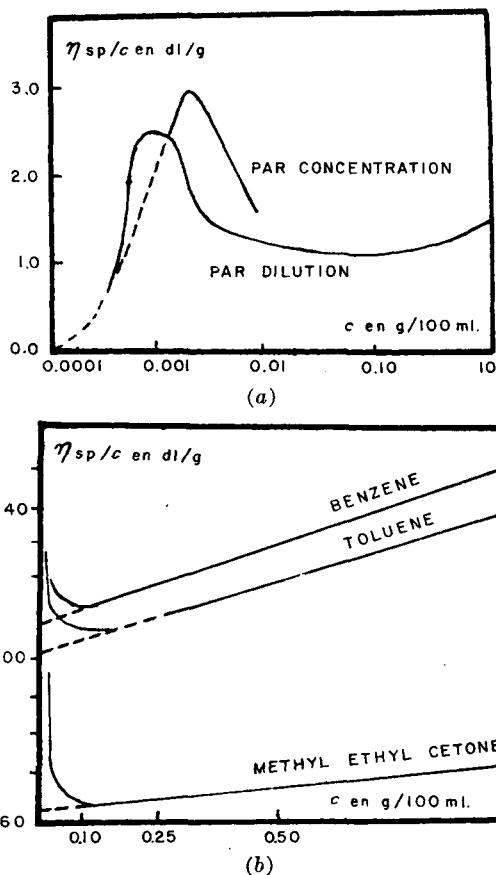


Fig. 1. Inflexion des courbes η_{sp}/c par rapport à c pour la polystyrène dans divers solvants, à de faibles concentrations (Streeter et Boyer²).

accompagnée d'une diminution correspondante du temps de chute. L'autre effet change plus la forme de la courbe η_{sp}/c aux faibles concentrations et est provoqué par la diminution du rayon du capillaire, due à la pellicule adsorbée. Si r est le rayon du capillaire et a l'épaisseur de la pellicule adsorbée, nous avons:³

$$\eta_{rel} = \eta_{rel}^* \left(\frac{r-a}{r} \right)^4$$

ou

$$\eta_{sp}^*/c = \eta_{sp}/c + 4a/rc (\eta_{sp}/c + 1)$$

qui, pour η_{rel} il peut s'écrire avec approximation:

$$\eta_{sp}^*/c = \eta_{sp}/c + 4a/rc$$

où η et η^* sont les viscosités vraies, respectivement celles qui ont été observées.

Pour des concentrations faibles, la valeur de c du dénominateur fait que la valeur du terme de correction soit plus grande et donc que les valeurs η_{sp}^*/c soient plus grandes que les valeurs de η_{sp}/c vraies.

Au cours de l'étude des poids moléculaires des solutions de polyisoprène *cis*-1,4 à l'aide de la méthode viscosimétrique,^{4,5} en utilisant un viscosimètre Höppler à bille, nous avons observé que la représentation graphique des courbes η_{sp}/c par rapport à c présentait une inflexion pour

les concentrations faibles, au-dessous de 0,1% (le domaine des concentrations étudiées était compris entre 0,001 et 0,0002 g/ml). Si l'on représentait graphiquement η_{sp}/c par rapport à c pour ces faibles valeurs de la concentration, les points s'alignaient sur une droite à pente négative (Fig. 2).

Des inflexions semblables ont été présentées par Streeter et Boyer² pour des solutions de polystyrène dans de bons ou de mauvais solvants, en travaillant avec des viscosimètres capillaires (Fig. 1a).

L'explication fournie à cette anomalie, dans le cas du viscosimètre capillaire, par l'adsorption du polymère sur les parois du capillaire qui provoquerait une diminution du diamètre du capillaire et par conséquent une augmentation du temps de chute, n'est plus valable dans le cas du viscosimètre à bille où cette adsorption, qui conduirait à la formation d'une pellicule d'une épaisseur de l'ordre de microns, même si elle avait lieu, n'aurait aucune influence sur la chute de la bille.

Il est donc probable qu'un autre phénomène, en dehors de l'adsorption, provoque cette anomalie de la viscosité, dans le cas des solutions diluées. Une explication plus plausible serait celle fournie par le phénomène de déroulement des molécules de polymère quand la solution est diluée au-dessous d'une certaine concentration, ce qui permettrait la libération des chaînes en unités cinétiques indépendantes et, dans la même mesure, l'extension des pelotes individuelles de molécules de polymère.

Comme dans le cas du viscosimètre capillaire (Fig. 3) les anomalies dans la représentation graphique des valeurs η_{sp}/c par rapport à c que nous avons observées, apparaissent seulement pour de grandes dilutions. En augmentant la concentration au-delà d'une certaine valeur (0,2 g/100 cm³), la représentation graphique prend un aspect normal (Fig. 4).

En utilisant trois solvants différents, le cyclohexane, le toluène et le tétrachlorure de carbone pour l'obtention de solutions de polyisoprène ayant une grande teneur en liaisons *cis*-1,4 (96%), on a obtenu des représentations graphiques différentes de celles obtenues dans le cas de solutions dans le toluène et le benzène pour un polyisoprène ayant une teneur plus faible en liaisons *cis*-1,4 (70%) (Fig. 5 et 6).

Dans le cas d'un polyisoprène à grande teneur en liaisons *cis*-1,4 (96%), le cyclohexane, solvant dépourvu de chaîne latérale, a un effet plus prononcé que le toluène, alors que pour un polyisoprène à plus faible teneur en liaisons *cis*-1,4 (70%), le toluène, solvant possédant une chaîne latérale, a un effet moins prononcé que le benzène.

On pourrait donc supposer que dans le cas d'une ressemblance entre la structure du polymère et du solvant, c'est à dire en présence ou en l'absence de chaînes latérales, l'anomalie de la viscosité serait plus prononcée.

Les résultats des travaux précédemment cités, de Streeter et Boyer,² qui montrent l'inflexion de la courbe η_{sp}/c par rapport à c pour le même polymère (polystyrène) dans divers solvants (Fig. 1a), viendraient aussi à l'appui de cette hypothèse.

On a toujours travaillé avec un viscosimètre Höppler, à la température de 25° C ± 0,005, grâce à un ultrathermostat Wöpser; la détermination des temps de chute s'effectuait à l'aide d'un chronomètre qui indiquait les dixièmes de seconde. Les solvants utilisés étaient chimiquement purs et les concentrations étaient déterminées avec une précision de trois décimales lorsqu'on exprimait la concentration

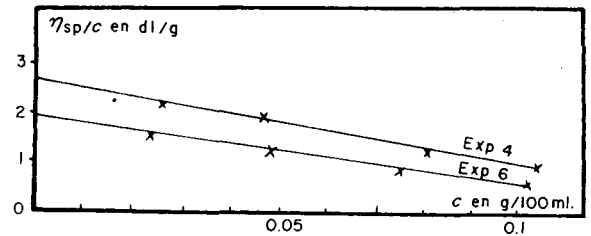


Fig. 2. Représentation graphique de η_{sp}/c par rapport à c pour la polyisoprène dans le toluène, à de faibles concentrations.

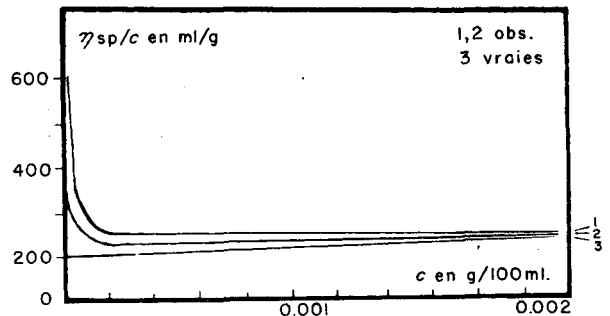


Fig. 3. Viscosité du polystyrène de $M_w = 800.000$ dans le toluène: valeurs vraies $\eta_{sp}/c = f(c)$: 3 et valeurs observées $\eta_{sp}/c = f(c)$: 1,2 (Öhrn³).

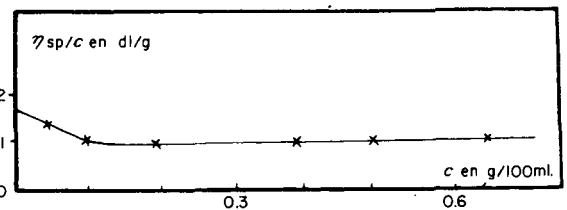


Fig. 4. Représentation graphique de η_{sp}/c par rapport à c pour la polyisoprène dans le toluène, pour un plus large domaine de concentrations.

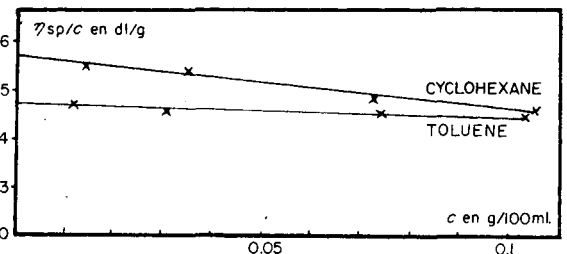


Fig. 5. Représentation graphique de η_{sp}/c par rapport à c pour la polyisoprène *cis*-1,4 96%, dans divers solvants.

en grammes dans 100 cm³ de solvant.

De l'analyse des données expérimentales présentées ci-dessus, il résulte que l'anomalie de la viscosité des solutions diluées de polyisoprène *cis*-1,4, que nous avons observée lorsqu'on utilise un viscosimètre à bille, pourrait être due

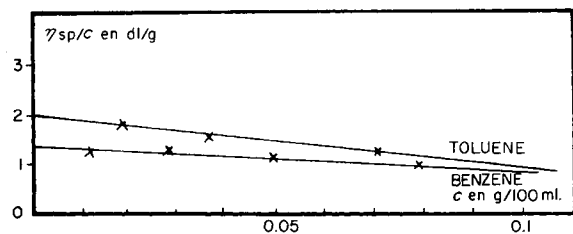


Fig. 6. Représentation graphique de η_{sp}/c par rapport à c pour la polyisoprène *cis*-1,4 70%, dans divers solvants.

à l'effet de la concentration critique sous laquelle les molécules de soluté subissent certaines modifications, qui sont influencées aussi par le système polymère-solvant utilisée.

Bibliographie

1. Claesson, S., *Macromol. Chem.*, **35**, 75 (1960).
2. Streeter, D. J., et R. F. Boyer, *J. Polymer Sci.*, **14**, 5 (1954).
3. O. E. Öhrn, *J. Polymer Sci.*, **17**, 137 (1955).
4. Solomon, O. F., et Collab., *Rev. chim. (Bucharest)*, **12**, nr. 5, 284 (1961).
5. Solomon, O. F., et I. Z. Ciută, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 683 (1962).

O. F. SOLOMON
I. Z. CIUȚĂ

Institut de recherches chimiques
Bucarest, Rumania

Received December 22, 1961

A Polyvinyl Chloride Electret

Surprisingly few studies of plastic electrets have been reported, although plastics with polar groups seem to be very suitable materials for the purpose. The dipoles are attached to long-chain molecules and their orientation in an electric field depends on cooperative motions of adjacent chain segments, especially when the polar groups are small and rigidly attached. It is known that the mobility of chain segments is very much reduced in the glassy state. This leads one to expect that plastics with polar groups, which have been cooled in a strong electric field from the rubbery state to well below the transition temperature T_g , should be stable electrets. This was indeed confirmed for nylon¹ and for polymethyl methacrylate (PMMA) thus far the most systematically studied plastic for this purpose.^{1,2} However, the effective surface charge density was unexpectedly small, of the order of 5×10^{-9} coul./cm.² In order to obtain data on a plastic with short sidegroups we prepared and studied polyvinyl chloride (PVC) electrets. PVC (Breon 101, Brit. Geon Ltd., prepared by the suspension method) was milled to sheets and molded to transparent plates (0.13 cm. thick) from which samples (3.5 cm. in diam.) were cut. The preparation of the electret

was similar to that described by Wieder and Kaufman.¹ The sample was placed in a thermoregulated sample holder which was connected to a d.c. current source of 1020 v., giving a field strength of 8 kv./cm. The temperature was raised at a heating rate of 4 deg./min. until a constant value of 120°C. was reached. The current during formation of the electret was recorded on a microammeter (Hewlett-Packard) in series with the sample holder. The thermal treatment and the current during formation are shown in Figure 1.

It has become customary to characterize electrets by two quantities. The first is the total charge displaced during formation, $Q = \int_0^\infty i_t dt$, where i_t is the transient current obtained after correction for the steady-state conduction current. For PMMA, Q was found¹ to be 4×10^{-2} . For PVC we find, from integration of the curve in Figure 1, that $Q = 10^{-2}$ coul., which is in the same order of magnitude.

The second quantity is the effective surface charge σ which is determined by the method of electrostatic induction.¹ The electret is placed in a condenser (without any applied field) of which one electrode is earthed. A second known condenser ($0.022 \mu f$) is connected in parallel to the sample holder. An electrometer (Keithly, Model 610 A) in parallel and a shorting switch complete the circuit. After opening the switch the nonearthed electrode is raised by means of an insulated screw. Since the other electrode is earthed, equal charges will be induced in the raised electrode and will develop over the known condenser. By measuring the voltage, the effective charge density is found from $\sigma = 0.022 \times 10^{-4} V/A$ coul./cm.² where A is the surface area of the electret. For PMMA a value $\sigma = 5.5 \times 10^{-9}$ coul./cm.² was reported.¹ For PVC we found $\sigma = 5 \times 10^{-10}$ coul./cm.² This was a heterocharge, which remained constant for 40 days and showed no indications of sign reversal.

Before discussing these values we shall try to evaluate the significance of the two quantities Q and σ . The dielectric displacement is given by the expression $D = \epsilon E = \epsilon_0 E + P$, where E is field strength, P is the polarization, ϵ is dielectric constant, and ϵ_0 is dielectric constant of vacuum. Combining this with the well-known relation $Q = CV = A\epsilon V/d$, we find for the total displaced charge in the electret during formation:

$$Q = (AV\epsilon_0/d) + AP \quad (1)$$

The first term on the right-hand side of eq. (1) results from the charging current of the empty condenser (this charging current is not shown in the figure). The second term results from the polarization of the medium.

Equation (1) allows one to estimate the maximum of Q , which should be recorded if all the dipoles were to become aligned in the field: $Q_{\max} = AP = AN\mu$. The dipole moment of a C—Cl group equals about 2 debyes, or 6.66×10^{-28} coul.-cm. With the assumptions that the specific gravity is 1 g./cm.³ and that per dipole there is one C₂H₃Cl group, $N = 10^{22}$ dipoles/cm.³. In our experiments $A = 9.6$ cm.². Making use of these data we find $Q_{\max} = 6.4 \times 10^{-6}$ coul. This value is much lower than the experimental one of $Q = 10^{-2}$ coul. In other words, dipole orientation could be responsible for at most about one hundredth of the