

## ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE DILUANTS SUR LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU POLYBUTADIÈNE ET DU POLYISOPRÈNE

PAUL TISSOT\* ET RUDOLF LENK\*\*

*Section de Chimie, Université de Genève, 30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4 (Suisse)*

(Reçu le 13 juin 1977)

### ABSTRACT

The experiments on absorption and desorption of some organic vapours in 1,4-*cis*-polybutadiene and 1,4-*cis*-polyisoprene together with the investigations of glass transition and melting temperature by differential thermal analysis have allowed us to demonstrate the effect of the CH<sub>3</sub>-group on the free volume in these elastomers.

### RÉSUMÉ

L'absorption et la désorption de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> dans du 1,4-*cis*-polybutadiène\* et du 1,4-*cis*-polyisoprène nous a permis de montrer l'influence du groupe –CH<sub>3</sub> sur le volume libre dans ces élastomères. Par analyse thermique différentielle de diverses concentrations de ces diluants, nous avons montré l'évolution des températures de transition vitreuse et de fusion cristalline.

### INTRODUCTION

L'étude de l'effet de diluants sur les propriétés des polymères présente un double intérêt, du point de vue théorique par l'apport qu'elle peut fournir à la connaissance du mouvement des segments de chaînes et du volume libre dans ces milieux, et du point de vue pratique, par exemple dans le domaine des plastifiants ou de la séparation des polymères par élution. De nombreux travaux ont été consacrés à cette étude<sup>1</sup>, principalement au moyen de mesure de viscosité, de diffusion et de variation de volume. Les propriétés thermiques, en particulier la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion cristalline ( $T_m$ ) sont également fortement influencées par la présence de diluant en solution dans les polymères; l'analyse thermique différentielle (ATD) est dans ce cas la méthode de choix pour l'étude de ces phénomènes<sup>2</sup>.

Nous présentons ici les résultats obtenus lors de l'absorption et la désorption

\* Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée.

\*\* Département de Chimie Physique.

de vapeurs de benzène et de cyclohexane dans du 1.4-*cis*-polybutadiène (PB) partiellement cristallisé et de vapeurs de benzène dans du 1.4-*cis*-polyisoprène (PIP) totalement amorphe. Ces deux élastomères ont été fournis par la Société Shell pour le PB (type BR 11) et la Société Goodyear pour le PIP (type Natsyn). L'influence de quantités croissantes de diluant sur  $T_g$  et  $T_m$  a été mesurée par ATD à basse température. Les résultats sont interprétés au moyen du concept du volume libre et comparés à ceux obtenus précédemment par résonance magnétique nucléaire (RMN) et relaxation de spins<sup>3</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Absorption et désorption des diluants*

Le polymère (PB et PIP) était disposé dans un creuset en aluminium, lui-même suspendu sous le plateau d'une microbalance électrique (Mettler H20 E), à l'intérieur d'un tube de Pyrex. La variation du poids de l'échantillon est enregistrée sur un enregistreur potentiométrique. Au moyen de vannes, de l'air saturé en benzène ou en cyclohexane lors de l'absorption, et de l'air sec lors de la désorption, était introduit dans le tube de Pyrex avec un débit de  $10 \text{ ml min}^{-1}$ . Le poids des échantillons était de 27,5 mg. Toutes les courbes d'absorption et de désorption ont été enregistrées pour une température de 20°C. L'air était saturé en benzène ou en cyclohexane par barbotage dans ces corps liquides à une température de  $18,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une pression partielle de  $68 \pm 1$  et  $72 \pm 1$  mm Hg pour  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  respectivement. La pression atmosphérique étant en moyenne de 733 mm Hg, la fraction molaire dans la phase gazeuse était de 0,093 pour  $\text{C}_6\text{H}_6$  et 0,098 pour  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

### *Analyse thermique différentielle*

Nous avons utilisé un thermoanalyseur (Mettler TA 1) équipé d'un four à circulation de vapeur d'azote, permettant d'atteindre une température de  $-150^\circ\text{C}$

TABLEAU I

ECHANTILLONS ÉTUDIÉS PAR ATD

<i>No. échantillon</i>	<i>Pds élastomère (mg)</i>	<i>Pds diluant (mg)</i>	<i>% Pds diluant</i>
1 (PB pur)	19,32	—	0
2 (PB- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	19,35	2,24	11,6
3 (PB- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	19,30	4,04	20,9
4 (PB- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	13,24	7,80	41,0
5 (PB- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	19,40	1,96	10,1
6 (PB- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	19,57	4,12	21,1
7 (PB- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	19,31	7,57	39,2
8 (PIP pur)	19,35	—	0
9 (PIP- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	19,55	1,59	8,1
10 (PIP- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	14,60	3,55	18,1
11 (PIP- $\text{C}_6\text{H}_6$ )	19,33	8,64	44,7

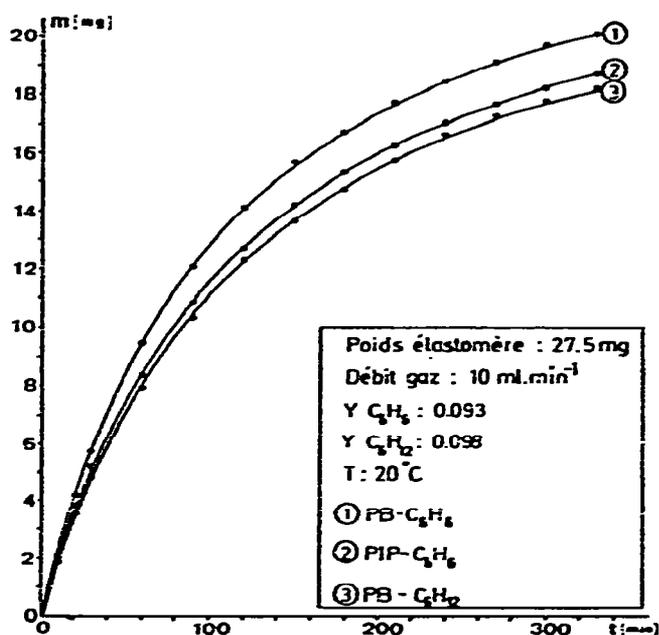


Fig. 1. Augmentation du poids de PB et PIP lors de l'absorption de  $C_6H_6$  et  $C_6H_{12}$ .

TABLEAU 2

VALEURS DE SATURATION

Polymère <sup>a</sup>	$C_6H_6$ absorbé		$C_6H_{12}$ absorbé	
	Poids (mg)	% pds	Poids (mg)	% pds
PB	27,05	98	20,5	75
PIP	22,0	80	—	—

<sup>a</sup> 27,5 mg

environ. Le taux de chauffage était de  $4^\circ C \text{ min}^{-1}$ . Les échantillons étaient disposés dans des creusets en aluminium et exposés aux vapeurs de  $C_6H_6$  et  $C_6H_{12}$  pendant des temps variables, à la température ordinaire. Les creusets étaient ensuite hermétiquement fermés, et l'étanchéité contrôlée par pesée après plusieurs jours. Nous avons ainsi préparé et analysé par ATD la série d'échantillons indiquée dans le Tableau 1.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La Fig. 1 représente la variation du poids en fonction du temps lors de l'absorption de  $C_6H_6$  et  $C_6H_{12}$  sur le PB et le PIP. Si l'on poursuit l'absorption, on observe après environ 20 h que le poids reste constant, ce qui correspond à la saturation du polymère en diluant. Les valeurs de saturation sont indiquées dans le Tableau 2.

Le benzène et le cyclohexane ont été choisis à cause de leur pression de vapeur

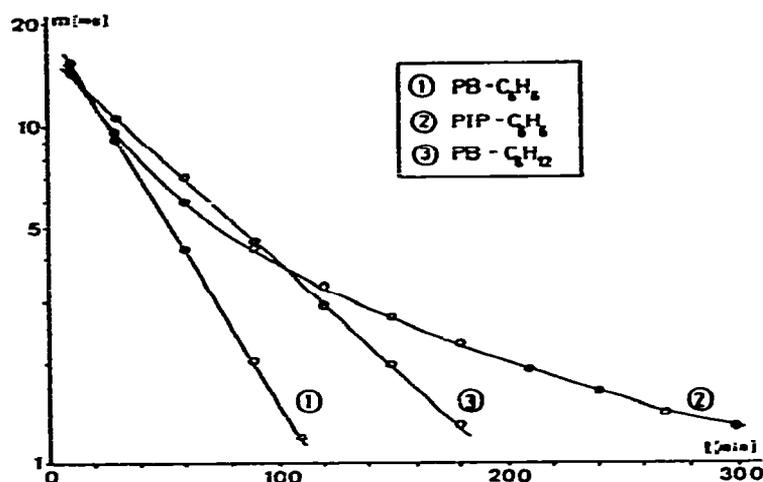


Fig. 2. Diminution du poids lors de la désorption de  $C_6H_6$  et  $C_6H_{12}$ .

proche (68 et 72 mm Hg respectivement à  $18,1^\circ C$ ) et de leur forme différente; le benzène étant une molécule plane contrairement au cyclohexane, leur comportement doit être assez différent. On observe effectivement une vitesse d'absorption plus lente du cyclohexane par rapport au benzène dans le PB (courbe 1 et 3, Fig. 1). Les valeurs de saturation sont également plus faibles pour  $C_6H_{12}$  (98 et 75% pour  $C_6H_6$  et  $C_6H_{12}$  dans PB (Tableau 2). D'autre part, la présence du groupe  $-CH_3$  dans le PIP doit diminuer le volume libre par rapport au PB<sup>3, 4</sup>. Ceci se traduit par une plus grande difficulté d'obtenir du PIP cristallisé, et une température  $T_g$  plus basse pour le PB, à cause de la plus grande possibilité de mouvement des segments de chaîne. On peut donc s'attendre à une diffusion plus lente et moins importante du benzène dans PIP que dans PB. C'est effectivement le cas (Fig. 1, courbe 1 et 2). On observe, entre les valeurs de saturation, une différence de 18% (Tableau 2) qui provient essentiellement de la présence du groupe  $-CH_3$  dans le PIP. Les courbes représentées sur la Fig. 1 sont reproductibles même après plusieurs cycles absorption-désorption.

Les variations de poids lors de la désorption sont indiquées sur la Fig. 2. La désorption de diluants dans le cas du PB suit une loi exponentielle (également observée pour toluène, *p*- et *m*-xylène, éthylbenzène), ce qui n'est pas le cas pour le PIP. Cette différence de comportement n'a pas pu être expliquée. Comme lors de l'absorption, l'influence de la structure du diluant est très nette (courbe 1 et 3, Fig. 2). L'influence du groupe  $-CH_3$ , présent dans le PIP, est également importante pour la vitesse de désorption (courbes 1 et 2).

Les courbes d'ATD obtenues avec les échantillons décrits au Tableau 1 sont représentées sur les Figs. 3, 4 et 5. Les courbes sont obtenues au chauffage; tous les phénomènes observés sont réversibles lors du refroidissement, avec un retard de  $15-20^\circ C$  pour la cristallisation et de  $2-3^\circ C$  seulement pour  $T_g$ . Dans le Tableau 3, nous avons rassemblé les températures moyennes obtenues par ATD.

Dans le système PB- $C_6H_6$ , on observe une diminution de  $T_g$  et  $T_m$ ; cette dimi-

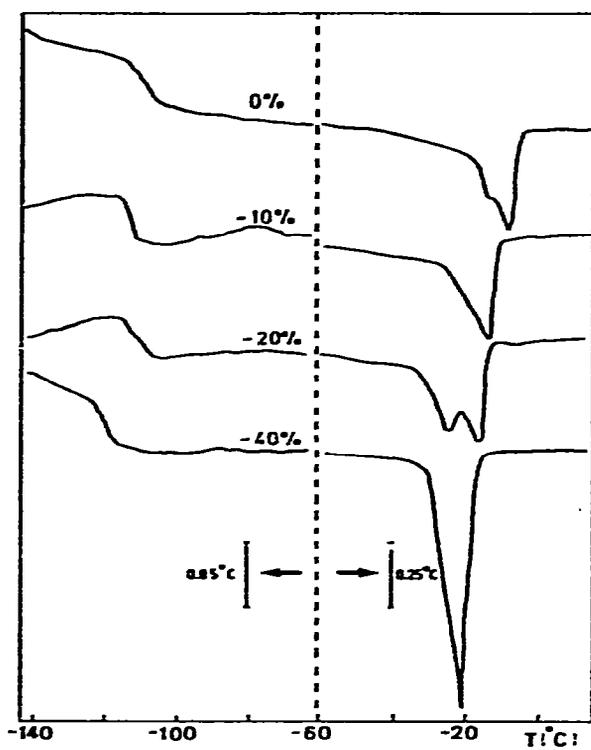


Fig. 3. ATD du système PB-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

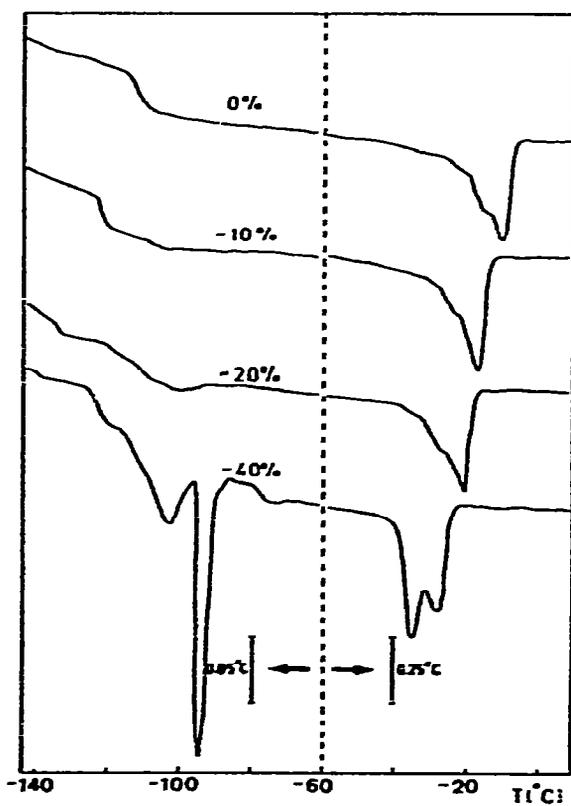


Fig. 4. ATD du système PB-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

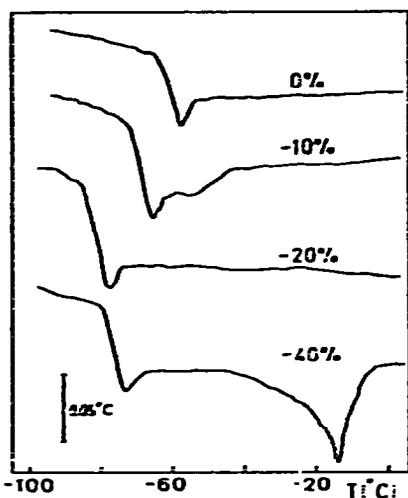
Fig. 5. ATD du système PIP-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

TABLEAU 3

 $T_g$  ET  $T_m$  OBTENUS PAR ATD

	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
PB pur	-110	-18
PB $\approx$ 10% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-114	-24
PB $\approx$ 20% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-116	-30
PB $\approx$ 40% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-121	-25
PB $\approx$ 10% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-120	-20
PB $\approx$ 20% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-130 <sup>(1)</sup>	-28
PB $\approx$ 40% C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-90	-35
PIP pur	-70	—
PIP $\approx$ 10% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-78	—
PIP $\approx$ 20% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-86	—
PIP $\approx$ 40% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-78	-20

nution est plus importante pour  $T_m$ . La surface du pic correspondant à la fusion augmente avec la quantité de benzène, ce qui semble indiquer que la présence de ce diluant favorise une cristallisation plus complète du polybutadiène en écartant les segments de chaînes.

Dans le système PB-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, on peut faire les mêmes remarques que précédemment. Cependant, il semble que  $T_g$  soit plus fortement abaissé par la présence de ce diluant, vraisemblablement à cause de son encombrement plus important. De plus, un pic endothermique apparaît vers -90°C pour une concentration de 40% en cyclohexane.

Enfin, le système PIP-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> montre également une diminution de  $T_g$  lorsque la concentration en diluant augmente. Le PIP étudié ne présentait aucun pic de fusion cristalline, même après plusieurs heures à basse température. Pour une concentration

de 40% en benzène, un pic apparaît vers  $-20^{\circ}\text{C}$ , qui pourrait correspondre à la fusion cristalline d'une faible partie du polymère qui aurait cristallisé grâce à la présence du diluant.

Nous constatons que tous ces résultats confirment, au moins qualitativement, les conclusions que nous avons développées dans les publications précédentes<sup>3</sup>: Le mouvement des petites molécules, des segments macromoléculaires, la coopérativité des chaînes et la capacité de cristallisation sont évidemment défavorisés par la présence du groupe  $\text{CH}_3$  dans le PIP, à cause de la diminution du volume libre  $v_1$ .

Le concept du volume libre  $v_1$ , établi pour les liquides<sup>5, 6</sup> a aussi été appliqué aux polymères<sup>7</sup>. Le volume libre représente la différence entre le volume à la température  $T$ ,  $v(T)$ , et le volume  $v(0)$ , extrapolé à la température de 0 K (sans le changement de phase)

$$v_1 = v(T) - v(0) \quad (1)$$

Il est évident que l'existence du volume libre entre les chaînes des élastomères influence sensiblement le transfert et la diffusion des petites molécules. Rappelons que le coefficient de diffusion,  $D$ , est donné par

$$D = \langle a^2 \rangle / 2\tau \quad (2)$$

où  $a$  est le déplacement élémentaire des molécules et  $\tau$  est l'intervalle temporel de ce déplacement.

La diffusion dans les polymères est étroitement liée avec la fréquence des sauts des segments qui sont à l'origine des transformations configurationnelles. Ces dernières ouvrent le passage pour le déplacement des petites molécules entre les chaînes. La continuité du volume libre facilite la création d'une certaine configuration à longue distance qui permet l'alignement partiel des chaînes, autrement dit, la cristallisation.

La restriction du volume libre dans le PIP due au groupe  $\text{CH}_3$ , diminue la fréquence des sauts des segments et la prolongation du temps de déplacement des lacunes entre les segments  $\tau_1$ . L'intervalle temporel  $\tau$ , qui figure dans l'expression (2), est étroitement lié avec le temps de déplacement  $\tau_1$ . Par conséquent, le coefficient de diffusion,  $D$ , diminue. D'autre part, la coopérativité des chaînes et la possibilité d'alignement est aussi restreinte par la diminution du volume libre. Pour cette raison, la cristallisation n'a pas lieu dans le PIP. Par contre, le gonflement de ce polymère avec 40% des petites molécules, écarte les segments à un tel point que les groupes  $\text{CH}_3$  ne gênent plus l'alignement des chaînes pour la cristallisation.

#### REMERCIEMENT

Nous remercions Mlle Tuyet Anh Thai qui a effectué une partie importante du travail expérimental.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New York, 1962.
- 2 C. B. Murphy, in McKenzie (ed.), *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, Vol. 1, p. 651, 1972.

- D. A. Smith, in McKenzie (ed.), *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, Vol. 2, p. 383, 1972.
- M. L. Dennis, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 7 (1963) 231.
- B. Kee, *J. Polym. Sci.*, 50 (1961) 79.
- B. See et Th. C. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10 (1966) 1625.
- 3 R. Lenk, *Mol. Phys.*, 21 (1971) 57.
- R. Lenk, *Adv. Mol. Relax. Processes*, 3 (1972) 3.
- R. Lenk, *Chimia*, 27 (1973) 363.
- R. Lenk, *Brownian Motion and Spin Relaxation*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- 4 F. N. Kelley et F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, 50 (1961) 549.
- 5 A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 22 (1951) 1471.
- 6 J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 380.
- 7 F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1850.