

ETUDE DES DIMENSIONS MOLECULAIRES DES POLYMERES DISSOUS DANS DES MELANGES BINAIRES DE SOLVANTS POLAIRES ET NON POLAIRES—I

POLYVINYL-2 PYRIDINE

F. VIRA, K. VIRAS, F. ARONI et A. DONDOS

Laboratoire de Chimie-Physique, Université d'Athènes, 13A, Rue Navarinou Athènes 144, Grèce

(Reçu le 16 avril 1974)

Résumé—Dans cet article nous étudions les dimensions moléculaires de la polyvinyl-2 pyridine en solution dans des mélanges binaires de solvants. Les mélanges de solvants sont constitués d'un solvant polaire et d'un solvant non polaire. Les mélanges utilisés sont: benzène-éthanol et benzène-chloroforme. La solvation préférentielle de la PV2P a été aussi étudiée dans ces mêmes mélanges.

Nous avons observé une transition conformationnelle de la PV2P qui s'accomplit dans un domaine de composition de chaque mélange. Cette transition se manifeste par une discontinuité sur l'évolution des dimensions non perturbées du polymère, sur les interactions à longue distance et sur sa solvation préférentielle. Nous avons attribué cette transition à l'existence de deux structures ordonnées du polymère stables avant et après le domaine de la transition.

INTRODUCTION

Les transitions conformationnelles des polymères synthétiques en solution ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux au cours de ces dernières années. Dans la plupart des cas le paramètre intensif appliqué au système était la température[1-7], dans d'autres, la composition du mélange de solvants[8-11].

Dans le travail présent, nous allons étudier une transition conformationnelle de la polyvinyl-2 pyridine, observée en faisant varier la composition du mélange de solvants et non plus la température comme il a été fait déjà pour ce même polymère[4,7].

PARTIE EXPERIMENTALE

La polyvinyl-2 pyridine (PV2P) utilisée tout au long de ce travail a été préparée par voie anionique en phase homogène et est donc considérée comme un polymère ne présentant pas une stéréoregularité notable. Le polymère a été soumis à une précipitation fractionnée à l'aide du couple THF (solvant)-n-heptane (précipitant). Les masses moléculaires moyennes en poids des fractions ont été déterminées par diffusion de la lumière en solution dans le THF et dans le méthanol. La viscosité intrinsèque a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre à écoulement capillaire sous pression constante. Nous avons répété quelques mesures plusieurs fois et nous nous sommes assurés que l'erreur sur la viscosité intrinsèque ne dépassait pas ± 1 pour cent. Les mélanges de solvants sont toujours préparés avant l'addition du polymère et leur composition est exprimée en pourcentage volumique.

RESULTATS

Dans ce travail, la polyvinyl-2 pyridine est étudiée, dans deux mélanges binaires de solvants. L'un des composants de ces mélanges est un solvant non polaire et mauvais solvant du polymère et l'autre un solvant polaire et très bon solvant du polymère. Les techniques de la viscosimétrie et de la diffusion de la lumière ont été utilisées pour l'étude de la PV2P en solution dans les mélanges binaires benzène-éthanol et benzène-chloroforme. Nous allons exposer les résultats obtenus dans chaque mélange séparément.

(a) Mélange benzène-éthanol

Dans un précédent travail, nous avons montré que le benzène est un solvant θ de la PV2P à 15°, et que le polymère présente une transition conformationnelle quand la température augmente. Par contre, quand la PV2P est dissoute dans l'éthanol, qui est un excellent solvant de la PV2P, nous n'observons pas cette transition. Cette différence de comportement entre les deux solvants nous a amenée à entreprendre l'étude des propriétés du polymère, dans le mélange, à composition variable, du benzène et de l'éthanol.

Nous avons effectué une étude systématique de la variation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'une série de fractions de PV2P en fonction de la composition du solvant binaire. Pour chacune de fractions nous avons déterminé $[\eta]$ à 25° et 40°. L'ensemble de résultats est donné dans la Fig. 1.

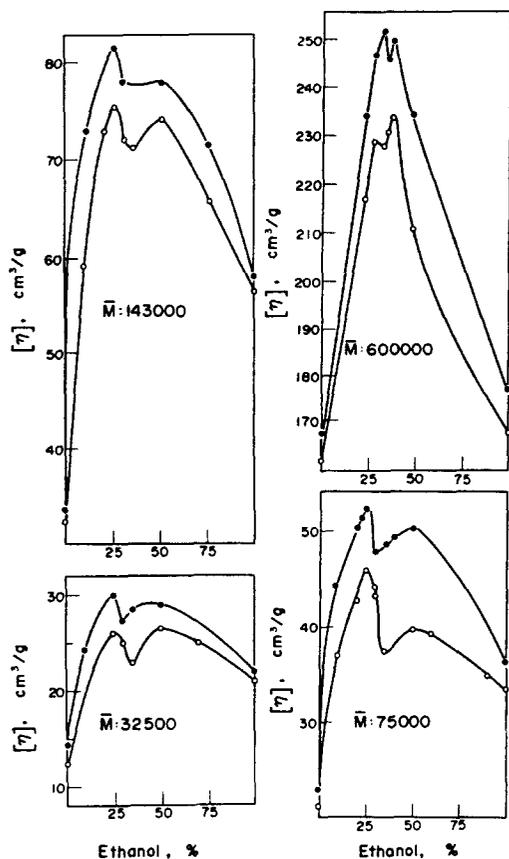


Fig. 1. Variation de $[\eta]$ pour quatre fractions de PV2P en solution dans le mélange benzène-éthanol en fonction de la composition du mélange. (● 25°, ○ 40°).

En utilisant la méthode proposée par Stockmayer et Fixman[12] nous avons déterminé la paramètre correspondant aux dimensions non perturbées de la macromolécule K_θ , $[K_\theta = [\eta]_0/M^{1.2}]$ et le paramètre caractérisant les interactions à longue distance B , $[B = 2v^2(1/2 - x)/\bar{V}_1 N_0]$ pour les chaînes de la PV2P en solution dans le benzène pur, dans l'éthanol pur et dans des mélanges de ces deux solvants de composition variable. En accord avec l'équation proposée par Stockmayer et Fixman,

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\phi_0 BM^{1/2},$$

nous avons porté $[\eta]/M^{1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$ pour les différentes fractions de la PV2P dans différents mélanges de solvants et nous avons obtenu, pour 25°, les droites que nous présentons sur la Fig. 2. Des droites analogues ont été obtenues à 40°.

L'évolution des dimensions non perturbées de la PV2P, obtenues par l'extrapolation des droites de la Fig. 2 à masse moléculaire nulle, en passant du benzène pur à l'éthanol pur, à 25° et 40°, est donnée sur la Fig. 3. Sur la Fig. 4 nous avons porté la variation du par-

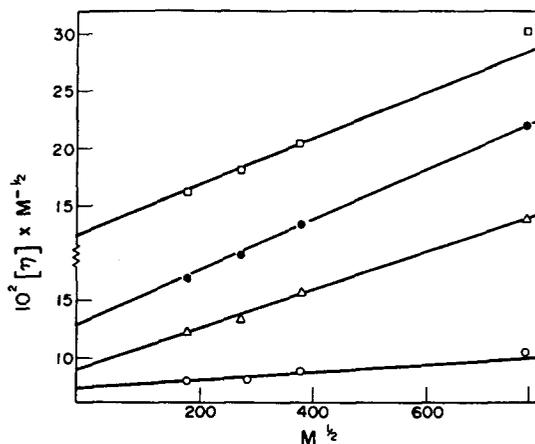


Fig. 2. Diagrammes Stockmayer-Fixman pour la PV2P en solution dans mélanges benzène-éthanol de compositions différentes. ($T = 25^\circ$) ○ 0 pour cent éthanol (100 pour cent benzène); ● 25 pour cent éthanol; □ 50 pour cent éthanol; △ 100 pour cent éthanol.

amètre B en fonction de la composition du mélange benzène-éthanol.

Tous ces résultats montrent qu'il y a une discontinuité dans l'évolution des dimensions de la PV2P quand nous passons du benzène pur à l'éthanol pur. Cette discontinuité est comparable à celle qui apparaît dans la courbe de variation de $[\eta]$ en fonction de la température et que nous avons mise en évidence dans le cas où la PV2P est dissoute dans le benzène pur [4,7].

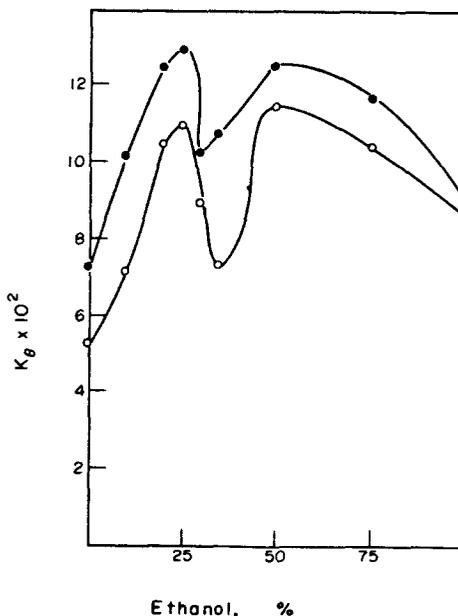


Fig. 3. Variation du paramètre de dimensions non perturbées K_θ de la PV2P en solution dans le mélange benzène-éthanol en fonction de la composition du mélange. (● 25°, ○ 40°).

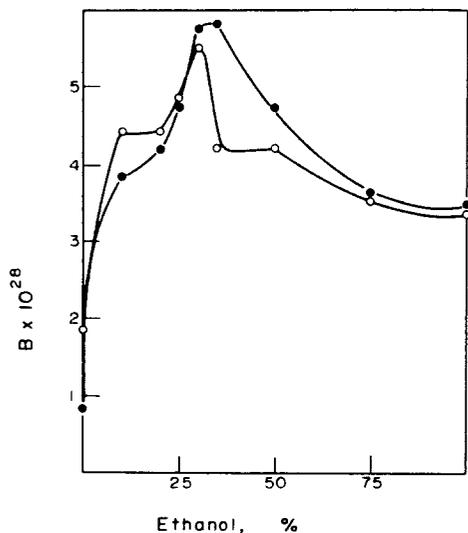


Fig. 4. Variation du paramètre B des interactions à longue distance de la PV2P en solution dans le mélange benzène-éthanol en fonction de la composition du mélange. (● 25 ; ○ 40).

De même que nous avons pu déterminer un domaine de température correspondant à une transition conformationnelle, nous montrons ici, l'existence d'un domaine de composition du mélange de solvants pour lequel les dimensions du polymère varient suivant un processus discontinue. Ce domaine se situe à des compositions légèrement différentes, suivant la température (Figs. 1, 3 et 4). Il faut signaler qu'un minimum des dimensions non perturbées correspond à un maximum du paramètre qui exprime les interactions à longue distance. La diminution brutale de K_0 coïncide avec une augmentation rapide des valeurs de B . En regardant la Fig. 1 on peut constater que la diminution, en pour cent, de $[\eta]$ au début du phénomène de la transition est plus importante dans le cas des faibles masses moléculaires. Cela signifie que le phénomène de la transition commence avec une diminution des dimensions non perturbées puisque nous connaissons que celles-ci s'expriment plus par la viscosité intrinsèque dans le cas des faibles masses moléculaires où les interactions à longue distance sont négligeables. Au contraire, pour les grandes masses moléculaires les variations de $[\eta]$ reflètent davantage les variations des interactions à longue distance. La Fig. 3 nous montre que le phénomène de la transition commence effectivement par une diminution des dimensions non perturbées.

Nous avons aussi étudié la PV2P dans le mélange benzène-éthanol à l'aide de la diffusion de la lumière. En appliquant la formule proposée par Strazielle et Benoit[13]

$$\bar{M}^* = \bar{M} \left[1 + \lambda' \left(\frac{dn}{d\phi_1} \frac{d\eta}{dc} \right)^2 \right],$$

nous avons pu calculer le coefficient de solvation préférentielle λ' . Nous avons:

$$\lambda' = \frac{x_1}{\bar{M}} \bar{V}_1,$$

dans les deux formules précédentes \bar{M} est la masse vraie du polymère, \bar{M}^* sa masse apparente trouvée dans un mélange considéré, dn/dc est l'incrément d'indice du polymère dans le même mélange. $dn/d\phi_1$ est la variation de l'indice du mélange de solvants en fonction de la composition du solvant auquel nous affectons l'indice 1, \bar{V}_1 le volume molaire du solvant 1 et x_1 le nombre de molécules de ce solvant qui se trouvent au voisinage de la chaîne en excès par rapport à la composition du solvant loin d'une macromolécule.

La Fig. 5 montre que l'éthanol est le solvant préférentiellement adsorbé sur la chaîne de la PV2P mais qu'une discontinuité dans l'évolution de λ' apparaît dans la même région de compositions du mélange benzène-éthanol pour laquelle nous avons déjà observé une discontinuité dans la variation des dimensions du polymère.

(b) Mélange benzène-chloroforme

La PV2P présente une grande affinité pour le chloroforme qui est plus polaire que le benzène. L'évolution des dimensions non perturbées de la PV2P, déterminées à partir des mesures de $[\eta]$ et de l'application de la méthode Stockmayer-Fixman, présente une discontinuité accusée comme dans le mélange précédent

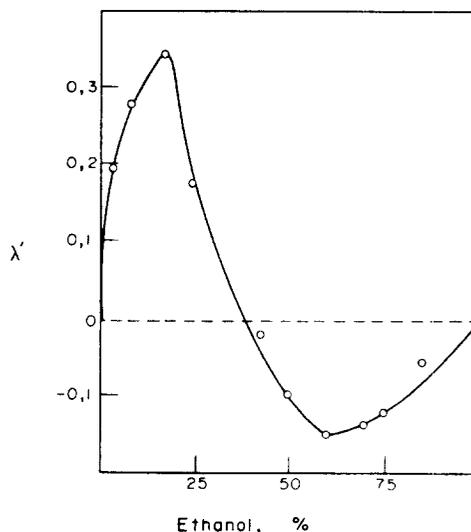


Fig. 5. Variation du paramètre de la solvation préférentielle λ' pour la PV2P (M : 147.000) en solution dans le mélange benzène-éthanol en fonction de la composition du mélange. ($T = 25$).

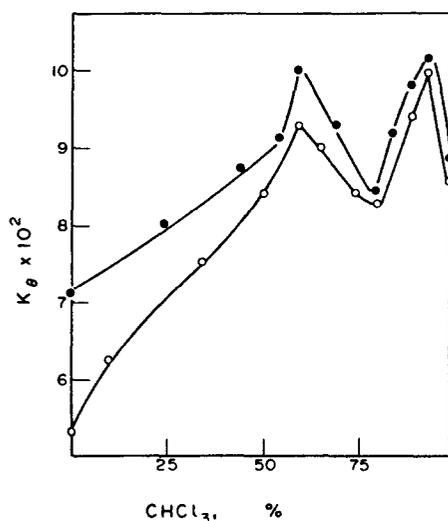


Fig. 6. Variation du paramètre K_θ de la PV2P en solution dans le mélange benzène-chloroforme en fonction de la composition du mélange. (● 25°, ○ 40°).

(Fig. 6). Signalons pourtant que la forme de la discontinuité est légèrement différente de celle observée dans le mélange benzène-éthanol (Fig. 3).

L'étude par diffusion de la lumière de la PV2P en solution dans le mélange benzène-chloroforme nous a permis de déterminer le coefficient de solvation préférentielle de ce polymère. L'ensemble de résultats est donné dans le Tableau 1 et l'évolution de λ' avec la composition du mélange est représentée sur la Fig. 7. Nous constatons que le chloroforme est préférentiellement adsorbé sur la PV2P sauf lorsque le mélange est très riche en chloroforme; le benzène est alors adsorbé préférentiellement sur le polymère.

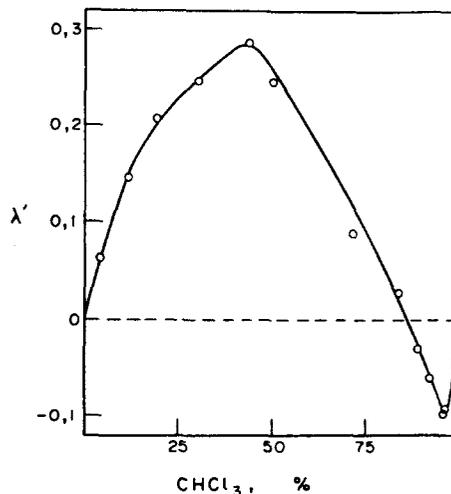


Fig. 7. Variation du paramètre λ' pour la PV2P (\bar{M} : 44.000) en solution dans le mélange benzène-éthanol en fonction de la composition du mélange. ($T = 25^\circ$).

DISCUSSION DES RESULTATS

A la lumière de ces résultats il apparaît que la PV2P ne présente pas, dans les deux mélanges étudiés, le même comportement que dans les mélanges que nous avons précédemment examinés. En effet, dans le mélange chloroforme-éthanol, il n'existe pas de discontinuité dans la variation des dimensions du polymère avec la variation de la composition du mélange de solvants [14,15]. Mais il faut remarquer qu'il s'agit d'un mélange de bons solvants alors que les mélanges utilisés dans le présent travail, benzène-éthanol et benzène-chloroforme sont de mélanges de bon et de mauvais solvants ou de mélanges d'un solvant polaire et d'un solvant non polaire.

L'anomalie observée pour la PV2P est cependant due exclusivement au polymère et non aux mélanges

Tableau 1. Résultats de la diffusion de la lumière pour le système PV2P- CHCl_3 -benzène ($\bar{M} = 44.000$. CHCl_3 solvant I. $dn/d\phi_1 = -0,0554$

CHCl_3 (volume)	dn/dc	\bar{M}^*	\bar{M}^*/\bar{M}	λ'
4	0,1038	41.000	0,932	+0,065
11	0,1070	37.500	0,852	+0,149
19	0,1112	35.400	0,804	+0,209
30	0,1164	34.400	0,782	+0,244
43	0,1229	33.400	0,759	+0,286
50	0,1260	35.000	0,795	+0,245
71	0,1363	41.000	0,932	+0,088
86	0,1435	44.800	1,018	+0,028
89	0,1448	45.000	1,022	-0,029
93	0,1465	46.200	1,050	-0,056
96	0,1480	47.400	1,077	-0,102
96	0,1483	47.300	1,075	-0,098

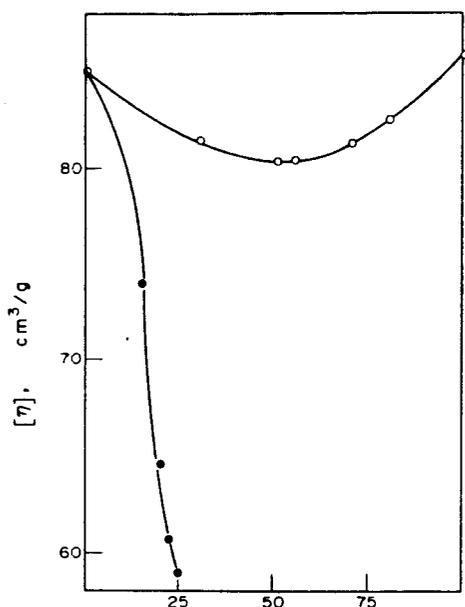


Fig. 8. Variation de $[\eta]$ pour une fraction de PS ($\bar{M} = 227.000$) en solution dans deux mélanges de solvants en fonction de la composition du mélange. (○ mélange benzène-chloroforme, ● benzène-éthanol, $T = 25^\circ$).

de solvants utilisés. En effet, en mesurant la variation de la viscosité intrinsèque du polystyrène, dans les mêmes mélanges de solvants nous n'avons pas observé de discontinuité dans la variation comme nous le montre la Fig. 8.

L'importance du solvant sur le phénomène de la transition de la PV2P est confirmée par les résultats de la solvation préférentielle. Nous avons en effet observé (Fig. 7) une discontinuité dans l'évolution des valeurs de λ' pour la même région de compositions du mélange benzène-éthanol pour laquelle nous observons la discontinuité de $[\eta]$, K_θ et B . La discontinuité sur les valeurs de λ' est moins accusée dans le mélange benzène-chloroforme. L'influence du solvant sur les conformations de la chaîne du polyoxyéthylène glycol est mise en évidence aussi à l'aide de mesures des spectres i.r. et NMR[9].

Le comportement de la PV2P dans le mélange benzène-chloroforme est aussi anormal d'un autre point de vue. En effet, ce mélange de solvants est caractérisé par une valeur d'enthalpie libre d'excès (ΔG^E) négative[16] et sur la base d'études antérieures concernant le comportement du PS dans ce mélange[17,18], nous pourrions attendre une déviation négative des valeurs de $[\eta]$ et K_θ quand on passe du benzène pur au chloroforme pur. Comme nous montre la Fig. 6 les valeurs de K_θ présentent une déviation positive et cela indique que la PV2P subit un changement fondamen-

tal de sa conformation quand nous passons d'un solvant à l'autre. La même anomalie de comportement a été observée récemment dans le cas de la polyvinylpyrrolidone[19].

L'ensemble de ces résultats expérimentaux et leur similitude avec ceux de l'étude de la transition de la PV2P, en solution dans un solvant unique, provoquée par la variation de la température, nous a incités à formuler l'hypothèse suivante sur l'explication du phénomène de la transition: la PV2P possédant un groupe latéral polaire, a tendance, quand elle se trouve dans un solvant non polaire, comme le benzène, à former des conformations "ordonnées" stables, dues aux interactions entre les noyaux pyridiniques latéraux[20]. La longueur des séquences "ordonnées" le long de la chaîne peut être très courte et peut aussi correspondre aux motifs monomériques présentant une certaine stéréoregularité qui est d'ailleurs possible même pour les polymères les plus amorphes. Quand nous augmentons progressivement la concentration du mélange en solvant polaire, nous atteignons une composition critique pour laquelle les séquences "ordonnées" disparaissent par suite de la destruction des liaisons entre groupes latéraux. Le phénomène se présente sous la forme d'un processus coopératif qui correspond à une diminution brutale des dimensions non perturbées des chaînes de la PV2P. En même temps les interactions entre les molécules du solvant polaire et les groupes latéraux remplacent les interactions entre ceux-ci. L'augmentation de la flexibilité de la chaîne et de son affinité pour le solvant doivent conduire à une augmentation du paramètre B que nous observons effectivement au début de la transition (Fig. 4).

Si l'on augmente encore la quantité du solvant polaire dans le mélange nous arrivons à une deuxième composition du mélange pour laquelle nous observons à nouveau une augmentation de la rigidité de la chaîne de la PV2P. Cela se manifeste par l'augmentation de K_θ et la diminution de B . Ici nous pouvons dire que nous avons la stabilisation d'une autre forme de séquences "ordonnées" favorisées par la nouvelle composition du mélange.

L'explication de la transition que nous avons proposée n'est pas éloignée de l'explication avancée par Utiyama et Tsunashima[8] selon laquelle le phénomène coopératif de variation des dimensions des polymères est dû à une rotation assez libre du groupe latéral de la chaîne. La diminution de l'énergie libre provoquée par la rotation du groupe latéral permet aux atomes du squelette d'obtenir des états conformationnels moins stables. Par la suite les groupes latéraux peuvent présenter des rotations encore moins restrictives et nous avons ainsi la diminution de la rigidité de la chaîne.

Nous espérons que des études de spectroscopie i.r. et NMR vont nous permettre de compléter ce travail par l'obtention de renseignements plus précis sur les interactions entre les groupes latéraux d'une part et les interactions entre groupes latéraux et molécules des solvants d'autre part.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Reiss et H. Benoît, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **253**, 268 (1961).
2. V. E. Eskin et L. Serdjuk, *J. Polym. Sci.* **C23**, 1309 (1968).
3. C. Noël, N. Platzer, L. Monnerie et J. J. Basselier, *J. Chim. phys.* **67**, 558 (1970).
4. A. Dondos, *Makromolek. Chem.* **135**, 181 (1970).
5. Karayannidis et A. Dondos, *Makromolek. Chem.* **147**, 135 (1971).
6. L. A. Utracki et R. Simha, *Makromolek. Chem.* **117**, 94 (1968).
7. A. Dondos, P. Rempp et H. Benoît, *Makromolek. Chem.* **171**, 135 (1973).
8. H. Utiyama et Y. Tsunashima, *J. chem. Phys.* **56**, 1626 (1972).
9. K. J. Liu et J. L. Parson, *Macromolecules* **2**, 529 (1969).
10. M. J. Blandamer, M. F. Fox, E. Powell et J. W. Stafford, *Makromolek. Chem.* **124**, 222 (1969).
11. A. Dondos, *Makromolek. Chem.* **162**, 113 (1972).
12. W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci.* **C1**, 137 (1963).
13. C. Strazielle et H. Benoît, *J. Chim. phys.* **58**, 675, 678 (1961).
14. A. Dondos, K. Viras et F. Aroni, *Europ. Polym. J.* **9**, 1051 (1973).
15. A. Dondos et H. Benoît, *Europ. Polym. J.* **6**, 1439 (1970).
16. J. A. Barker et F. Smith, *J. chem. Phys.* **22**, 375 (1954).
17. A. Dondos et D. Patterson, *J. Polym. Sci.* **A2,7**, 209 (1969).
18. A. Dondos et H. Benoît, *Europ. Polym. J.* **4**, 561 (1968).
19. C. Lety-Sistel, B. Sebillé et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.* **9**, 1297 (1973).
20. J. N. Murrell et V. M. S. Gill, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 402 (1965).

Abstract—We have studied the molecular dimensions of poly-2-vinylpyridine in solution in binary solvent mixtures consisting of a non polar and a polar component, viz. benzene-ethanol and benzene-chloroform. We have also studied the preferential solvation of the same polymer in the above mixtures using light scattering. We have observed a conformational transition of P2VP taking place in a composition region for each solvent mixture. This transition shows as a discontinuity in the unperturbed dimensions, in the long range interactions parameter and in the parameter of preferential solvation of the polymer. We think that this transition is related to the existence of two ordered structures of the polymer chain, one stable before and the other after the transition region.

Sommario—Abbiamo studiato le dimensioni molecolari della poli-2-vinilpiridina in soluzione in miscele binarie di solventi costituite da un componente polare e da uno no. cioè benzene-etanolo e benzene-cloroformio. Abbiamo pure studiato, mediante diffusione luminosa, la solvatazione preferenziale dello stesso polimero nelle miscele sopradette. Abbiamo osservato una transizione conformazionale di P2VP che ha luogo in una regione di composizione per ciascuna miscela di solvente. Questa transizione mostra una discontinuità nelle dimensioni non perturbate, nel parametro d'interazione a largo raggio e nel parametro di solvatazione preferenziale del polimero. Pensiamo che tale transizione sia in relazione con l'esistenza di due strutture ordinate della catena del polimero, una stabile prima della regione di transizione e l'altra dopo.

Zusammenfassung—Untersucht wurden die molekularen Dimensionen von Poly-2-vinylpyridin in Lösung von binären Lösungsmittelgemischen, einem unpolaren und einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Benzol-Äthanol und Benzol-Chloroform. Ebenso wurde die präferentielle Solvataion dieses Polymeren in den oben genannten Lösungsmittelgemischen mithilfe der Lichtstreuung untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß ein Konformationsübergang von P2VP stattfindet in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung der Lösungsmittel. Dieser Übergang zeigt eine Diskontinuität in den ungestörten Dimensionen, sowohl in dem Parameter, der die Wechselwirkung durch den Raum beschreibt, wie auch in dem Parameter der präferentiellen Solvataion des Polymeren. Wir nehmen an, daß dieser Übergang in Zusammenhang steht mit der Existenz von zwei geordneten Strukturen des Polymeren, von denen eine vor und eine nach diesem Übergang stabil ist.