

TRANSITION CONFORMATIONNELLE DU CHLORURE DE POLYVINYLE EN SOLUTION DANS DES MELANGES BINAIRES DE SOLVANTS POLAIRES ET NON-POLAIRES

A. MITSOU-CLAPPAS et K. VIRAS

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

(Reçu le 17 Août 1979)

Résumé—Dans cet article nous avons mis en évidence une transition conformationnelle du PVC en solution, qui s'accomplit dans un domaine de composition de chaque mélange constitué d'un solvant polaire (THF) et d'un solvant non-polaire (toluène ou dioxane 1,4 ou *n*-hexane).

Cette transition, qui exprime l'existence des deux structures ordonnées et stables du polymère avant et après le domaine de la transition, se manifeste par la discontinuité des valeurs expérimentales des viscosités intrinsèques et de l'intensité de la lumière diffusée, pendant les mesures des solutions du polymère en fonction de la composition du mélange de solvants.

Nous avons attribué cette transition tant à la polarité du PVC qu'au changement de la polarité du mélange de solvants, utilisée comme paramètre intensif, pendant l'addition du solvant non-polaire au solvant polaire.

INTRODUCTION

Dans une publication précédente [1] nous avons mis en évidence une transition conformationnelle du poly(méthyl méthacrylate) en solution dans des mélanges d'un solvant polaire et d'un solvant non-polaire. Des études similaires ont été réalisées dans de nombreux polymères synthétiques en solution, où, dans la plupart des cas, le paramètre intensif appliqué au système était la température [2-12] et dans d'autres la composition du mélange de solvants [13-19].

Dans le présent travail nous allons étudier une transition conformationnelle du PVC, ayant comme paramètre intensif non plus la température comme il a été fait déjà pour ce même polymère [8], mais la composition du mélange de solvants, ou autrement dit la polarité du solvant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les échantillons du PVC qui sont utilisés dans ce travail ont été préparés par polymérisation radicalaire à température basse et en phase homogène. Comme solvant nous avons utilisé le tétrahydrofurane (THF) et comme promoteur le benzoïl-péroxyde. Le polymère a été soumis à une précipitation fractionnée à l'aide du couple THF (solvant)/méthanol (précipitant). Les masses moléculaires moyennes en poids des fractions ont été déterminées par diffusion de la lumière en solution dans le THF, avec un photogoniométrique Sofica. L'application de la méthode de Mussa [20] nous a permis d'évaluer la polydispersité de chaque échantillon brut, qui est assez faible: ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$). Les solvants utilisés étaient des composés p.a. Merck et leurs mélanges sont toujours préparés avant l'addition du polymère. La composition des mélanges est exprimé en pourcentage volumique et ne dépasse pas 40% du solvant non-polaire, car après le polymère devenait insoluble. La viscosité intrinsèque a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre modifié Ubbelohde sous pression con-

stante, à 25° et exprimée en cm^3/g . Après plusieurs mesures nous avons constaté que nous avions une précision des valeurs des viscosités intrinsèques de 1%. Pour le calcul du deuxième coefficient de Viriel A_2 et de la solvation préférentielle, nous avons effectué des mesures de diffusion de la lumière et de réfractométrie à 25° et à une longueur d'onde $\lambda = 5461 \text{ \AA}$. Avant les mesures, les solutions du polymère ont été centrifugées pendant une heure à 14.000 c/min. Les appareils utilisés étaient un photogoniométrique Sofica, pour les mesures de la diffusion de la lumière, et un réfractomètre différentiel Brice-Phoenix pour la détermination des incréments d'indice $d\bar{n}/dc$ (c : concentration du polymère en g/cm^3).

RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude viscosimétrique et par diffusion de la lumière du PVC en solution dans des mélanges binaires de solvants nous a donné les résultats suivants.

1. Etude viscosimétrique

La variation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'une série des fractions du PVC en fonction de la composition du mélange de solvants est donnée, pour les trois systèmes de mélanges, dans les Figs 1, 2 et 3.

Nous avons constaté une discontinuité dans la diminution des valeurs de $[\eta]$ dans le même domaine des compositions, pour les systèmes THF-toluène et THF-dioxane 1,4 (étant donné que le toluène et le dioxane ont la même valeur de moment dipolaire [21]) et à des compositions moins riches en solvant non-polaire, pour le système THF-*n*-hexane. Cette anomalie, dans la variation de $[\eta]$, est analogue à celle observée par d'autres chercheurs [1, 13-18] et nous l'attribuons comme eux à l'existence d'une structure ordonnée A et d'une autre B, stables avant et après le domaine de la transition.

Fig. 1. Variation de $[\eta]$ pour cinq fractions de PVC en solution dans le mélange THF-toluène en fonction de la composition du mélange.

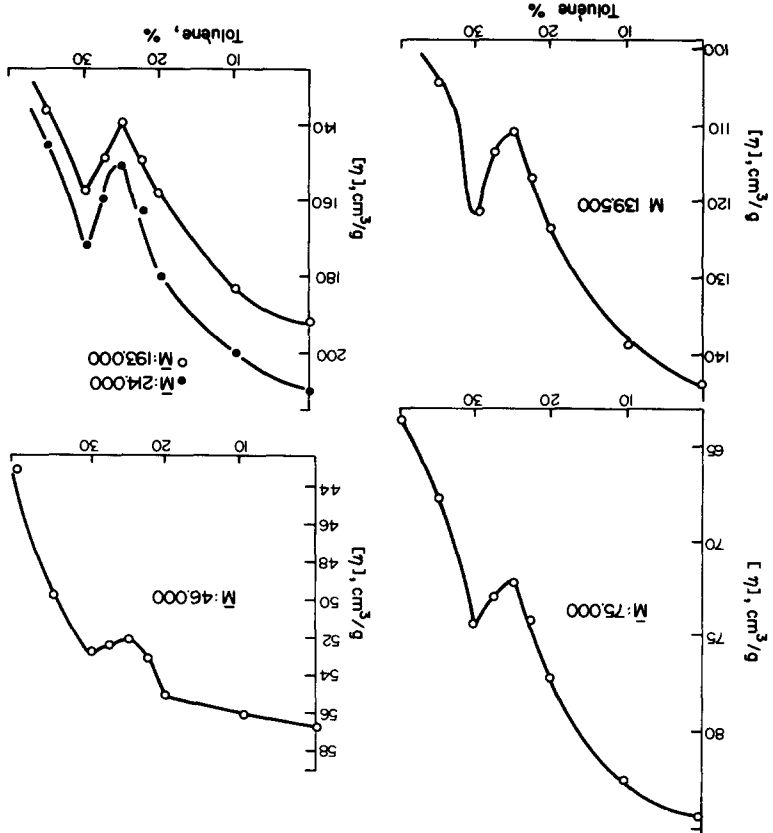
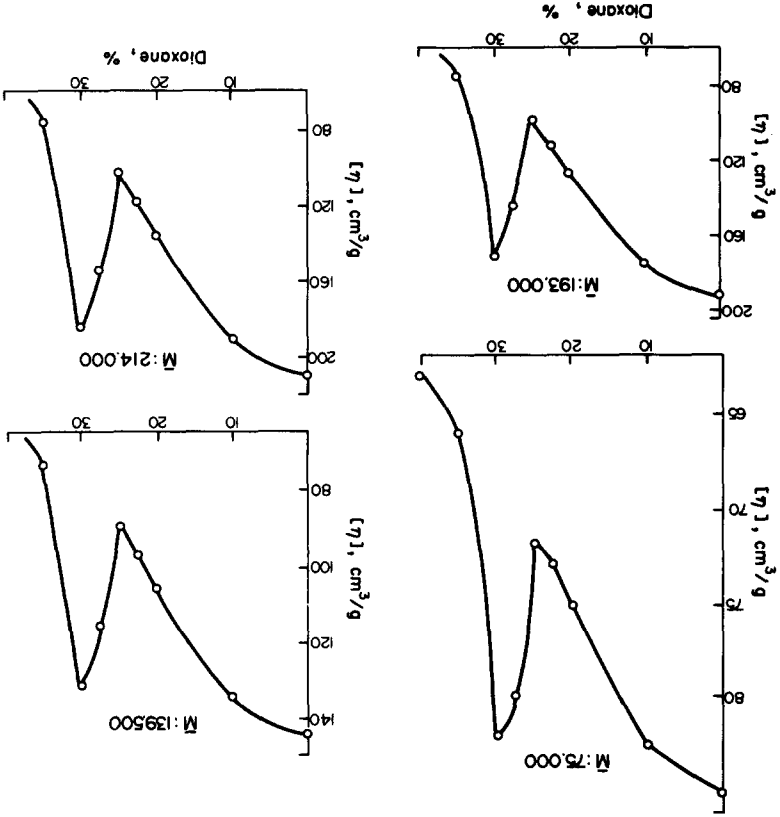


Fig. 2. Variation de $[\eta]$ pour quatre fractions de PVC en solution dans le mélange THF-dioxane 1,4 en fonction de la composition du mélange.



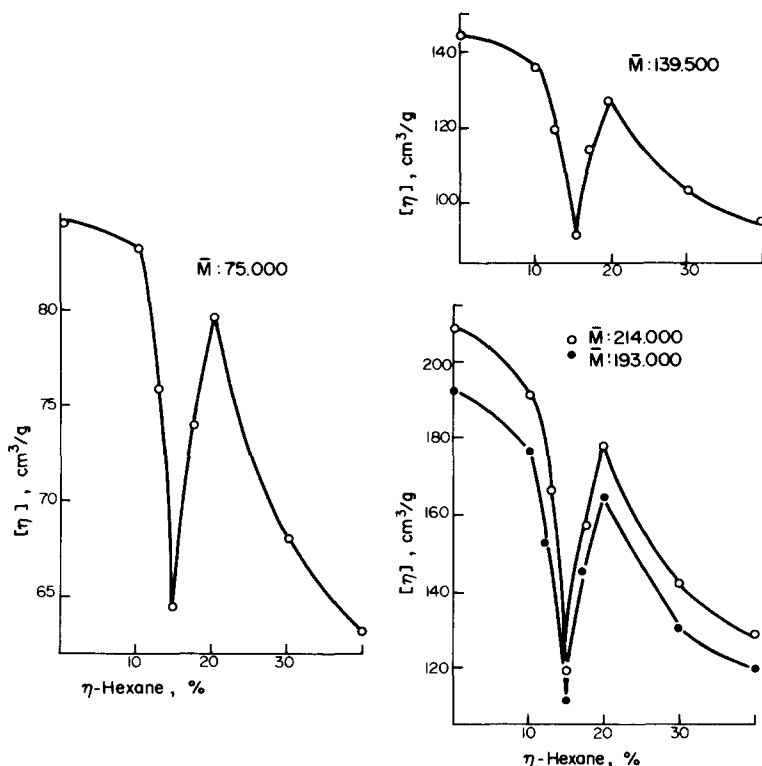


Fig. 3. Variation de $[\eta]$ pour quatre fractions de PVC en solution dans le mélange THF-*n*-hexane en fonction de la composition du mélange.

En accord avec l'équation proposée par Stockmayer-Fixman [22]:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0.51 \phi_0 BM^{1/2}$$

la variation du rapport $[\eta]/M^{1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$ se traduit en général par une ligne droite [23], dont l'extrapolation à masse moléculaire nulle conduit au paramètre des dimensions non-perturbées de la mac-

romolécule K_0 . La valeur $K_0 = 10.0 \times 10^2$ (Fig. 4) qui est définie lorsque le PVC se trouve dans le THF pur coïncide avec la valeur moyenne des résultats définis par différents chercheurs [24], et la grande pente de la ligne droite correspondante est due aux interactions spécifiques entre le PVC et le THF [25]. A partir des valeurs K_0 nous avons pu calculer les valeurs du coefficient de rigidité σ de la chaîne et la longueur de l'élément statistique Λ_0 (Tableau 1).

En plus de la pente des droites de Stockmayer-Fixman [22, 23] nous avons pu calculer le paramètre du volume exclu B (Fig. 5), caractérisant les interactions à longue distance. A partir des valeurs du paramètre B , nous avons calculé les valeurs du coefficient d'expansion viscosimétrique a_n (Tableau 1) [22, 26-29], qui exprime l'évolution de la chaîne macromoléculaire en solution.

En regardant les Figs 1, 2 et 3 on peut constater que l'augmentation de $[\eta]$ au début du phénomène de la transition est beaucoup plus marquée pour les hautes masses moléculaires. Cela signifie que le phénomène de la transition commence avec une diminution des dimensions non-perturbées (Fig. 4) et qu'il est masqué par l'expansion de la chaîne, comme nous montre a_n (Tableau 1), lorsque on a à faire à des poids moléculaires élevés [30]. L'augmentation des valeurs de K_0 avant le domaine de la transition est attribuée à la valeur positive d'enthalpie libre d'excès (ΔG^E) qui caractérise le mélange de solvants [31] et qui éloigne de plus en plus les extrémités libres de la chaîne [32].

On remarque qu'avant la transition, au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en solvant non-

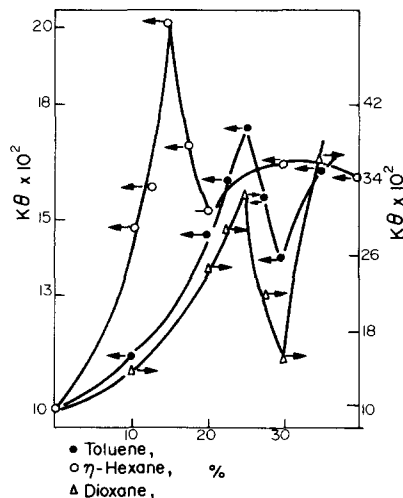


Fig. 4. Variation du paramètre de dimensions non perturbées K_0 du PVC en solution dans les mélanges: THF-toluène (●), THF-dioxane (Δ) et THF-*n*-hexane (○) en fonction de la composition du mélange.

Tableau 1. Variation du paramètre de la rigidité (σ), de l'élément statistique (Λ_0) et du coefficient viscosimétrique d'expansion (a_n) du PVC en solution dans des mélanges binaires d'un solvant polaire et d'un solvant non-polaire en fonction de la composition du mélange

Solvant non-polaire (%)	THF-toluène			THF-dioxane 1.4			THF- <i>n</i> -hexane		
	$\sigma \cdot 10^8$	Λ_0 (Å)	a_n	$\sigma \cdot 10^8$	Λ_0 (Å)	a_n	$\sigma \cdot 10^8$	Λ_0 (Å)	a_n
0.0	1.81	3.95	1.45	1.81	3.95	1.45	1.81	3.95	1.45
10.0	1.89	4.11	1.38	2.02	4.40	1.29	2.06	4.48	1.29
12.5							2.10	4.58	1.20
15.0							2.28	4.97	1.05
17.5							2.15	4.68	1.17
20.0	2.05	4.46	1.25	2.45	5.32	1.03	2.08	4.52	1.24
22.5	2.11	4.60	1.19	2.56	5.56	0.98			
25.0	2.17	4.73	1.15	2.68	5.83	0.93			
27.5	2.09	4.59	1.20	2.35	5.12	1.09			
30.0	2.02	4.39	1.25	2.08	4.52	1.25	2.13	4.65	1.15
35.0	2.13	4.63	1.15	2.76	6.00	0.88			
40.0							2.12	4.61	

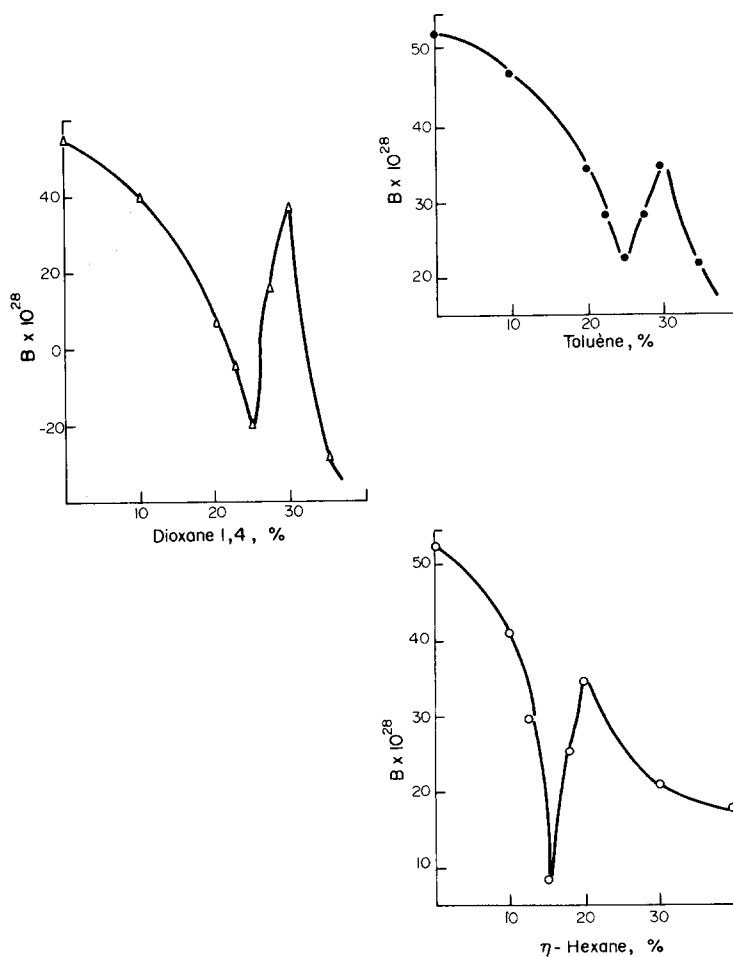


Fig. 5. Variation du paramètre B des interactions à longue distance du PVC en solution dans les mélanges: THF-toluène (\bullet), THF-dioxane 1,4 (Δ) et THF-*n*-hexane (\circ) en fonction de la composition du mélange.

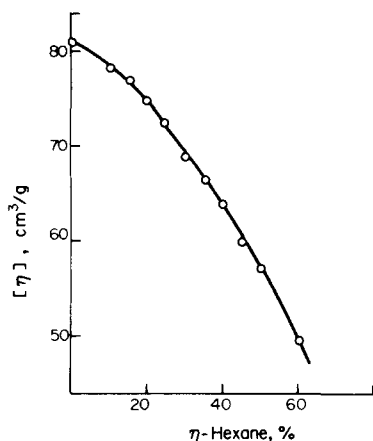


Fig. 6. Variation de $[\eta]$ pour une fraction de PS (M:227.000) en solution dans le mélange THF- η -hexane en fonction de la composition du mélange.

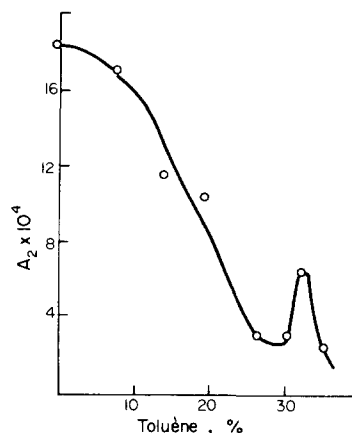


Fig. 8. Variation du deuxième coefficient de Viriel A_2 pour une fraction du PVC (M:46.000) en solution dans le mélange THF-toluène en fonction de la composition du mélange.

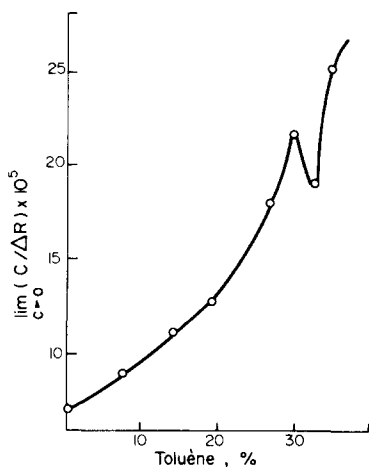


Fig. 7. Variation de $\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{C}{\Delta R} \right) \times 10^5$ en fonction de la composition du mélange THF-toluène pour une fraction du PVC (M:46.000).

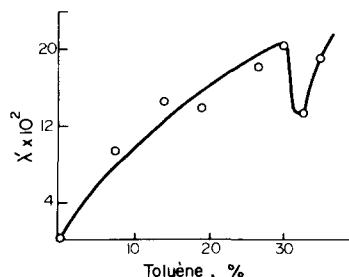


Fig. 9. Variation du paramètre de la solvation préférentielle λ' pour une fraction du PVC (M:46.000) en solution dans le mélange THF-toluène en fonction de la composition du mélange.

polaire, la chaîne se rétrécit (Fig. 5, Tableau 1.) étant donné que le nombre des liens électrostatiques entre les "dipôles-solvant" (THF) et les "dipôles-polymère" (PVC) diminue. Cette rétraction est accompagnée d'une augmentation de la rigidité de la chaîne et de l'élément statistique (σ et A_0 Tableau 1.). L'importance de la polarité du polymère sur le phénomène de la transition est essentielle. En effet, en mesurant la variation de la viscosité intrinsèque du polystyrène, dans le même mélange de solvants (THF-toluène), nous n'avons observé aucune discontinuité des valeurs mesurées (Fig. 6), donc aucune transition conformationnelle.

2. Etude par diffusion de la lumière

Nous aboutissons aux mêmes résultats en mesurant une fraction de PVC, de masse moléculaire 46.000, en solution dans le mélange THF-toluène par la méthode de diffusion de la lumière. Nous observons une augmentation de l'intensité de la lumière diffusée (Fig. 7) que nous l'attribuons à l'augmentation de la densité de la chaîne, ou autrement dit à sa rétraction,

étant donné que la masse du polymère demeure constante. Dans le domaine de la transition, l'intensité de la lumière diffusée diminue à cause de l'expansion de la chaîne. L'importance du solvant sur le phénomène de la transition conformationnelle est confirmée par les résultats du deuxième coefficient de Viriel A_2 (Fig. 8) et de la solvation préférentielle λ' (Fig. 9), où nous avons une discontinuité dans l'évolution des valeurs obtenues, comme nous l'avons eu pour les valeurs de $[\eta]$, K_θ , B, etc. La diminution des contacts polymère-solvant se voit par la diminution des valeurs de A_2 tandis que l'augmentation de λ' signifie que le polymère essaie d'absorber préférentiellement un plus grand pourcentage des molécules du bon solvant THF. Nous remarquons en plus, que la diminution de A_2 conduit à des valeurs proches de zéro, c'est à dire que l'addition du solvant non-polaire conduit vers des conditions θ , mais sans jamais y arriver à cause de la précipitation du polymère.

Nous espérons que des études de spectroscopie i.r. vont nous permettre de compléter ce travail pour l'obtention des renseignements plus précis sur la con-

formation de la chaîne, avant, pendant et après la transition.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Dondos, V. Havredaki et A. Mitsou, *Makromolek. Chem.* **176**, 1481 (1975).
2. C. Reiss et H. Benoît, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **253**, 268 (1961).
3. A. Dondos, *Makromolek. Chem.* **135**, 181 (1970).
4. C. Noël, N. Platzer, L. Monnerie et J. J. Basselier, *J. Chim. Phys.* **67**, 558 (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. M. Takeda et K. Iimura, *J. Polym. Sci.* **57**, 383 (1962).
9. C. Reiss, *J. Chim. Phys. Phys. Biol.* **63**, 1299 (1966).
10. A. Dondos et H. Benoît, *C.r. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, C* **271**, 1055 (1970).
11. I. Katime, A. Roig et P. Gutierrez Cabañas, *Eur. Polym. J.* **10**, 897 (1974).
12. V. E. Eskin et L. Serdjuk, *J. Polym. Sci. C* **23**, 1309 (1968).
13. F. Vira, K. Viras, F. Aroni et A. Dondos, *Eur. Polym. J.* **10**, 891 (1974).
14. H. Utiyama et Y. Tsunashima, *J. chem. Phys.* **56**, 1626 (1972).
15. K. J. Liu et J. L. Parson, *Macromolecules* **2**, 529 (1969).
16. M. J. Blandammer, M. F. Fox, E. Powell et J. W. Stafford, *Makromolek. Chem.* **124**, 222 (1969).
17. A. Dondos, *Makromolek. Chem.* **162**, 113 (1972).
18. L. Gargallo, *Makromolek. Chem.* **177**, 233 (1976).
19. I. Katime et C. Strazielle, *Makromolek. Chem.* **178**, 2295 (1977).
20. C. Mussa, *J. Polym. Sci.* **28**, 507 (1958).
21. C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure* McGraw-Hill, New York. (1955).
22. W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci. C* **137**, (1963).
23. J. M. G. Cowie, *Polymer* **7**, 487 (1966).
24. *Polymer Handbook (IV)*. Wiley New York (1966).
25. R. L. Adelman et I. M. Klein, *J. Polym. Sci.* **31**, 77 (1958).
26. M. Kurata, H. Yamakawa, *J. Chim. Phys.* **29**, 311 (1958); *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 94 (1958).
27. M. Fixman, *J. chem. Phys.* **23**, 1956 (1955).
28. M. Fixman, *J. chem. Phys.* **36**, 3123 (1962).
29. M. Kurata et W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym Forsch.* **3**, 196 (1963).
30. W. R. Krigbaum, F. Mark, J. G. Pritschard, W. L. Hunter et A. Ciferri, *Makromolek. Chem.* **65**, 101 (1963).
31. K. Geier et H. J. Bittrich, *Z. phys. Chem., Leipzig* **255**, 305 (1974).
32. A. Dondos et H. Benoît, *Eur. Polym. J.* **4**, 561 (1968).

Abstract—We have observed a conformational transition of PVC in solution taking place in a composition region for each mixture, of a polar solvent (THF) and a non-polar solvent (toluene, dioxane 1,4 or *n*-hexane). 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. The transition is indicated by a discontinuity of experimental values of the intrinsic viscosity and the intensity of scattered light measured for polymer solutions as a function of solvent composition. We have attributed this transition to the polarity of PVC, as indicated by the change of the polarity of solvent mixtures, used as an intensive parameter, during the addition of the non-polar solvent to the polar.