

INFLUENCE DE LA SOLVATATION PRÉFÉRENTIELLE SUR LES DIMENSIONS DES POLYMERES EN SOLUTION DANS DES MELANGES DE SOLVANTS

A. DONDOS, K. VIRAS et F. ARONI

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

(Reçu le 9 mars 1973)

Résumé—Dans cet article nous étudions la relation entre la viscosité intrinsèque des polymères et la composition des mélanges binaires de solvants dans lesquels se trouvent en solution. Les systèmes étudiés sont: polystyrène dans les mélanges binaires $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{heptane}$ et polyvinyl-2 pyridine dans le mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. La solvation préférentielle des polymères a été étudiée dans les mêmes mélanges.

Nous avons observé que près du point de précipitation, les fractions du PS de faible masse moléculaire sont plus expansées que les fractions de masse élevée. Cela a été expliqué à l'aide de la dépendance de la solvation préférentielle de la masse moléculaire du polymère.

Dans le cas du système polyvinyl-2 pyridine/ $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ où tous les deux solvants sont des bons solvants du polymère nous avons aussi une influence de la solvation préférentielle sur les dimensions des chaînes macromoléculaires. En tenant compte la solvation préférentielle on peut faire coïncider la forme de la courbe qui nous donne l'incrément de $[\eta]$ avec la forme de la courbe théorique calculée à partir des valeurs de G^E du mélange.

INTRODUCTION

UNE ÉTUDE systématique de la solvation préférentielle du polystyrène en solution dans des mélanges binaires solvant-précipitant a montré que le coefficient de la solvation préférentielle λ' dépend de la masse moléculaire du polymère.⁽¹⁾ Le phénomène est d'autant plus important que l'on se rapproche davantage du point de précipitation. Le coefficient λ' dépendant de la masse moléculaire du polymère, nous avons été amenés à admettre que la solvation préférentielle ne concerne pas seulement le voisinage immédiat de la chaîne mais qu'elle provoque un changement de la composition du mélange solvant-précipitant dans l'ensemble du volume occupé par la pelote moléculaire. Cette modification de la composition du mélange solvant-précipitant à l'intérieur de la molécule se manifeste par une différence observée entre les interactions intra- et intermoléculaires du polymère.⁽²⁾

Par ailleurs, la variation de la composition du mélange de solvants au voisinage de la chaîne macromoléculaire, due à la solvation préférentielle, entraîne une modification des dimensions non perturbées du polymère. Le coefficient des dimensions non perturbées K_θ ne correspond pas à la composition initiale du mélange de solvants, mais à une composition différente due à la solvation préférentielle.⁽³⁾ Remarquons ici que K_θ dépend considérablement de la composition du mélange des solvants⁽⁴⁻⁶⁾ de la même manière que les dimensions globales de la chaîne.^(7,8)

Dans le présent article, nous allons montrer que les interactions à longue distance des polymères sont aussi affectées par la solvation préférentielle. La valeur très élevée de λ' que nous observons pour les polymères de petite masse moléculaire conduit à une expansion supplémentaire de ceux-ci par rapport aux polymères de grande masse

moléculaire. Ce phénomène est d'autant plus important que l'on se rapproche davantage du point de précipitation des polymères.

Nous allons montrer que la solvation préférentielle peut modifier également les dimensions d'un polymère, même quand celui-ci est dissout dans un mélange binaire de bons solvants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les deux polymères utilisés dans ce travail, le polystyrène (PS) et la polyvinyl-2 pyridine (PV2P), sont préparés par voie anionique à basse température. Cette méthode de préparation nous permet de considérer nos produits comme polymères linéaires. Ceux-ci ont été soumis à une précipitation fractionnée. Les fractions du PS ont été étudiées par chromatographie sur gel (GPC); leur indice de polydispersité (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ne dépasse pas la valeur de 1,2. La polydispersité de la PV2P est faible ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$) et a été déterminée à l'aide de la méthode de Mussa.⁽⁹⁾

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement capillaire sous pression constante. Des séries de mesures successives nous ont permis d'évaluer l'erreur sur $[\eta]$ à ± 1 pour cent.

Les masses moléculaires en poids ont été déterminées par diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil FICA. Nous avons mesuré la solvation préférentielle de nos échantillons à l'aide du même appareil, en utilisant la méthode proposée par Strazielle et Benoit.⁽¹⁰⁾ Cette méthode consiste à déterminer la masse moléculaire apparente du polymère, quand celui-ci se trouve en solution dans des mélanges binaires de solvants. On applique ensuite la relation suivante qui relie la masse apparente \bar{M}^* à la masse vraie \bar{M} ,

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

dans laquelle dn/dc est l'incrément d'indice du polymère dans le mélange de solvant considéré et $dn/d\phi_1$ est la variation de l'indice du mélange de solvant en fonction de la composition en volume du solvant auquel nous affecton l'indice 1. La quantité λ' est le coefficient de la solvation préférentielle et est définie par la relation:

$$\lambda' = \frac{x_1}{\bar{M}} \bar{V}, \quad (2)$$

où \bar{V} est 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 de la macromolécule.

Les mesures de λ' et de $[\eta]$ ont été effectuées à 25°.

RESULTATS ET DISCUSSION

(a) PS dans des mélanges solvant-précipitant

Le système tétrachlorure de carbone (solvant)-méthanol (précipitant) est utilisé d'abord comme solvant binaire du PS. Dans des mélanges de composition variable (exprimée en volume pour cent) nous avons effectué des mesures de viscosité intrinsèque en utilisant différentes fractions de PS. Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 1. Sur le même figure sont données les masses moléculaire en poids des fractions.

Par la suite, ces résultats ont été utilisés pour tracer les diagrammes de Stockmayer-Fixman,⁽¹¹⁾ en portant, pour certaines compositions du mélange binaire CCl_4 -méthanol, le rapport $[\eta] \bar{M}^{-1}$ en fonction de \bar{M}^{\pm} . Les points pour chaque composition du mélange solvant-précipitant se placent bien sur des droites et ceci confirme la validité de la théorie de Stockmayer et Fixman pour nos systèmes (Fig. 2). La valeur élevée de l'extrapolation des droites correspondant à $\bar{M} = 0$ (K_θ) pour les mélanges contenant peu de méthanol, ainsi que la diminution de cette valeur près du point de précipitation, sont en accord avec notre étude précédente.⁽³⁾

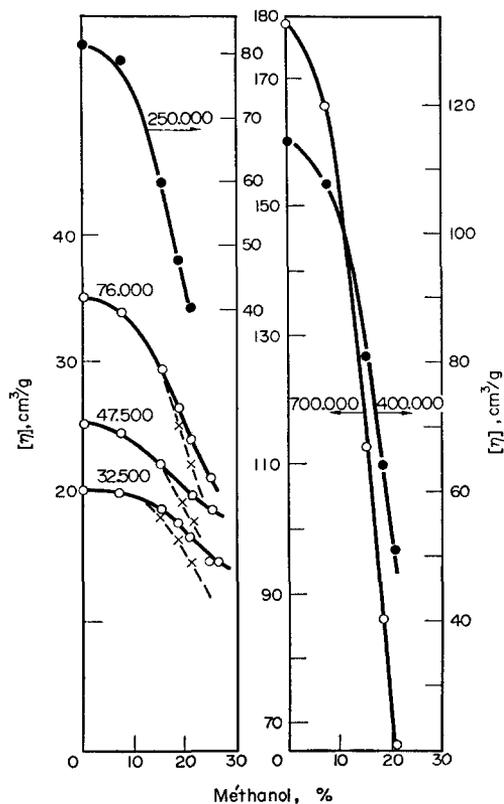


FIG. 1. Variation de $[\eta]$ pour 6 fractions de PS en solution dans le mélange $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ en fonction de la composition du mélange, exprimée par le pourcentage en volume du CH_3OH .

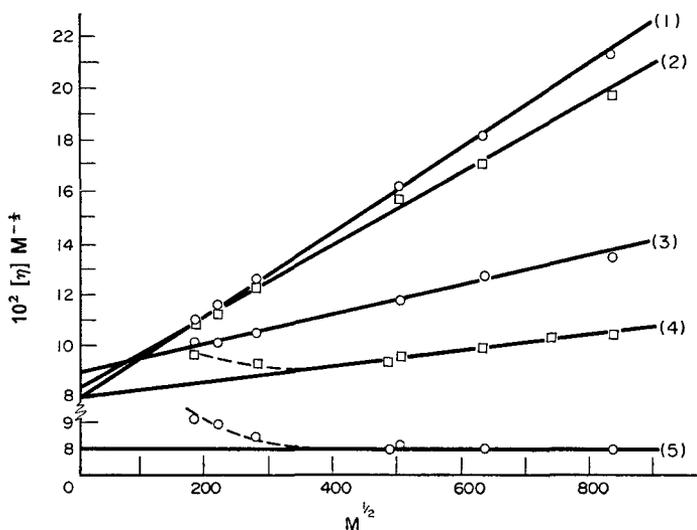


FIG. 2. Diagrammes de Stockmayer-Fixman relatifs au PS en solution dans les mélanges $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ de composition variable. (1) 0% CH_3OH , (2) 7,5% CH_3OH , (3) 15% CH_3OH , (4) 18,5% CH_3OH , (5) 21% CH_3OH .

On constate pourtant que, pour les faibles masses moléculaires, le rapport $[\eta] \bar{M}^{-1}$ se situe au dessus de la droite obtenue avec les masses élevées, quand nous nous trouvons près du point de précipitation (18,5 pour cent et 21 pour cent méthanol). La déviation est d'autant plus importante que la masse moléculaire de la fraction devient plus faible (Fig. 2). Ceci signifie qu'au dessus d'une certaine masse moléculaire, l'expansion de la chaîne est constante mais qu'en dessous de cette masse, l'expansion devient de plus en plus importante.

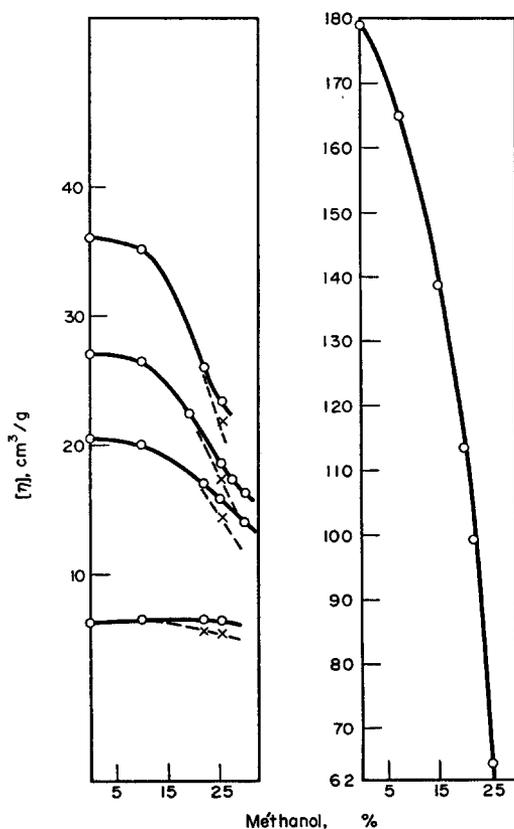


FIG. 3. Variation de $[\eta]$ pour 5 fractions de PS en solution dans le mélange benzène/ CH_3OH en fonction de la composition du mélange.

Dans le cas des petites masses, si l'on utilise les valeurs du rapport $[\eta] \bar{M}^{-1}$ obtenus par extrapolation de la droite correspondant aux grandes masses, on peut calculer les valeurs théoriques de viscosité $[\eta]_{(\text{calc})}$ (courbes en pointillé de la Fig. 1).

Sur la Fig. 3, nous représentons la variation de $[\eta]$ pour cinq fractions de PS en solution dans des mélanges benzène-méthanol. Les valeurs de $[\eta]$ placées sur les courbes en pointillé sont aussi calculées à partir des diagrammes Stockmayer-Fixman obtenus avec les grandes masses moléculaires. Les résultats obtenus avec le PS, dans le mélange benzène-méthanol, sont semblables à ceux obtenus dans le mélange CCl_4 -méthanol: il existe dans le domaine des faibles masses moléculaires

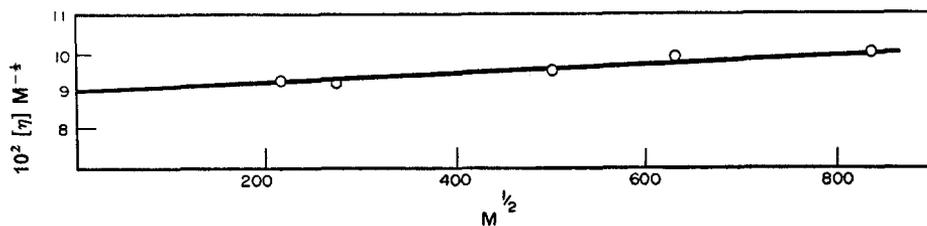


FIG. 4. Diagramme de Stockmayer-Fixman relatif au PS en solution dans le mélange benzène/heptane contenant 50% d'heptane en volume.

près du point de précipitation du polymère une expansion supplémentaire des chaînes macromoléculaires.

Par contre, cette expansion n'est pas observée pour un PS de faible masse dissous dans le couple benzène (solvant)-n-heptane (précipitant). Tous les points de la Fig. 4 se placent effectivement sur la même droite du diagramme Stockmayer-Fixman. La faible pente de la droite nous indique que les conditions expérimentales sont proches des conditions θ du polymère. Ceci est confirmé par la composition du mélange (50 pour cent en volume d'heptane) voisine de celle à laquelle le deuxième coefficient du viriel du PS est nul (56 pour cent d'heptane) dans le même système.⁽¹²⁾

Pour les trois couples de solvants utilisés ici nous avons une valeur d'énergie libre d'excès de mélange (G^E) positive⁽¹³⁻¹⁵⁾ et conformément aux études antérieures^(7,8) nous avons un accroissement positif de $[\eta]$ par rapport à la valeur pondérale, calculée avec les valeurs trouvées dans les solvant pur et dans le mélange le plus riche en précipitant (Figs. 1 et 3).

Dans un travail, déjà publié,⁽¹¹⁾ nous avons montré que λ' variait considérablement avec la masse moléculaire du polymère (pour la même composition du mélange binaire) et que cette variation apparaissait seulement pour les mélanges riches en précipitant. Plus précisément, comme nous le montre la Fig. 5, λ' augmente quand la masse diminue mais au dessus d'une certaine valeur de la masse moléculaire, λ' reste constant

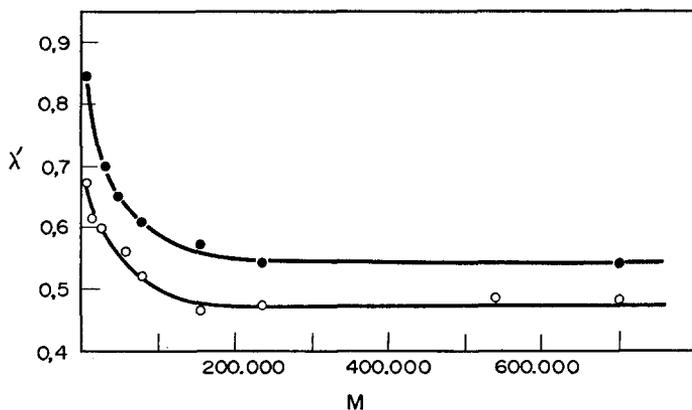


FIG. 5. Variation de λ' avec la masse moléculaire du PS dans deux mélanges binaires. ●, 79% CCl_4 /21% CH_3OH ; ○, 74,5% benzène/25,5% CH_3OH .

Il suffit de comparer les résultats de la solvation préférentielle à ceux de la viscosité pour constater une relation directe entre les déviations observées pour λ' et pour $[\eta]$. Cette relation va nous permettre d'expliquer les déviations de $[\eta]$ observées dans ce travail.

La variation de λ' avec la masse moléculaire est attribuée au fait que la solvation préférentielle, près du point de précipitation du polymère, n'affecte pas seulement le voisinage immédiat de la chaîne macromoléculaire mais l'ensemble du volume occupé par celle-ci.⁽¹⁾ La chaîne macromoléculaire se trouve donc en solution dans un mélange de solvants plus riche en bon solvant que le mélange préparé et dans lequel est dissous le polymère (composition analytique).

Une valeur de λ' d'une fraction de faible masse moléculaire, supérieure à la valeur constante de λ' mesurée pour les grandes masses, entraîne pour cette fraction une composition "intérieure" du mélange plus riche en bon solvant que celle relative aux grandes masses. Par conséquent, la fraction de faible masse moléculaire doit être plus expansée que les fractions de masse élevée et c'est bien ce que nous observons.

L'existence d'une composition "intérieure" différente de la composition analytique (ou composition "extérieure") du mélange de solvants quand le polymère se trouve près du point de précipitation, même dans un domaine de grandes masses moléculaires, est confirmée par l'existence de deux conditions theta: conditions θ intramoléculaires et conditions θ intermoléculaires.⁽²⁾

Dans les cas où nous n'avons pas de variation notable de λ' avec la masse moléculaire nous n'observons pas de déviation de $[\eta]$ pour les fractions de faible masse moléculaire. Plus précisément cela arrive dans les cas où le PS est dissous dans des mélanges de faible pourcentage en précipitant (Fig. 2) et dans le cas du même polymère dissous dans le mélange benzène-heptane (Fig. 4).

Nous avons enfin calculé l'incrément de la viscosité $[\eta] - [\eta]_{\text{calc.}} / [\eta]_{\text{calc.}} = \Delta[\eta]$ pour les fractions du PS de faible masse moléculaire et pour différentes compositions du mélange solvant-précipitant. Nous avons comparé cette valeur à l'incrément du coefficient de la solvation préférentielle $\lambda' - \lambda'_{\text{const.}} = \Delta\lambda'$ ($\lambda'_{\text{const.}}$ est la valeur de λ' pour les grandes masses moléculaires) (Fig. 5). Pour éliminer l'effet de la masse sur l'incrément de la viscosité, nous avons divisé pour obtenir la valeur de $\Delta[\eta]$ par $[\eta]_{\text{calc.}}$. La comparaison doit donc se faire avec $(\lambda' - \lambda'_{\text{const.}})$ puisque par définition λ' est donné par unité de masse moléculaire [Eqn. (2)].

L'existence de la relation directe entre l'incrément de la viscosité et celui de λ' est illustrée sur la Fig. 6. En portant en effet $\Delta[\eta]$ en fonction de $\Delta\lambda'$ nous obtenons une droite qui passe par l'origine et dont la pente est égale à l'unité. Nous pouvons donc dire que les déviations observées pour les valeurs de $[\eta]$ relatives à des PS de faible masse moléculaire près du point de précipitation sont dues uniquement aux valeurs supplémentaires de λ' trouvées pour les mêmes masses moléculaires dans les mêmes mélanges solvant-précipitant.

(b) PV2P dans des mélanges de bons solvants

Même dans le cas où nous ne sommes pas près du point de précipitation du polymère et où nous n'avons pas une composition "intérieure" du mélange de solvants différente de la composition "extérieure" nous pouvons constater une influence de la solvation préférentielle sur les interactions à longue distance de la chaîne macromoléculaire. Considérons maintenant la polyvinyl-2 pyridine en solution dans des

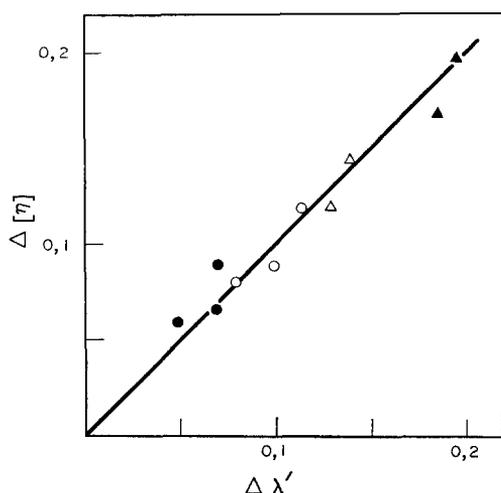


FIG. 6. Relation entre l'incrément du coefficient de la solvatisation préférentielle et l'incrément de la viscosité (voir texte) pour les faibles masses moléculaires du PS près du point θ .
 ▲, $\bar{M} = 4.500$; △, $\bar{M} = 32.000$; ○, $\bar{M} = 47.500$; ●, $\bar{M} = 76.000$.

melanges binaires, constitués de chloroforme et d'éthanol qui sont deux bons solvants de ce polymère.

Dans un article précédent, nous avons étudié la viscosité intrinsèque de la PV2P dans le mélange CHCl_3 -éthanol et nous avons attribué l'incrément positif de la viscosité, par rapport à la valeur pondérale calculée à partir des valeurs de $[\eta]$ mesurées dans les solvants purs, à l'énergie libre d'excès (G^E) positive du mélange de solvants.⁽⁸⁾ L'équation proposée pour calculer la viscosité, en se basant sur les valeurs de G^E , nous donne des valeurs de $\Delta[\eta]_{\text{calc}}$, qui sont en accord avec le signe de la déviation et le signe de la variation thermique de la viscosité, mais nous n'avons pas un accord quantitatif entre $\Delta[\eta]_{\text{calc}}$ et $\Delta[\eta]_{\text{mes}}$: en se basant sur les valeurs de G^E données par Barker et Smith pour le mélange CHCl_3 -éthanol⁽¹⁶⁾ et en appliquant la formule suivante, que nous avons proposée dans notre article précédent⁽⁸⁾ nous obtenons pour l'incrément $\Delta[\eta]_{\text{calc}}$, la courbe A de la Fig. 7.

$$\Delta[\eta]_{\text{calc.}} = \frac{1,02 \bar{v}^2 \Phi_0 \bar{M}}{N_0} \cdot \frac{G^E(\phi_2)}{\bar{V}RT}$$

Dans cette formule \bar{v} est le volume spécifique du polymère, Φ_0 la constante de Flory, \bar{M} la masse moléculaire du polymère, \bar{V} le volume molaire du solvant, $G^E(\phi_2)$ l'énergie libre d'excès du mélange de solvants de composition en volume ϕ_2 et N_0 le nombre d'Avogadro.

La courbe B de la même Fig. 7 est tracée avec les valeurs mesurées de la viscosité.

On constate que non seulement nous n'avons pas un accord quantitatif entre les valeurs calculées et mesurées mais encore que la forme de deux courbes est différente.

Abordons à présent d'étude de la solvatisation préférentielle de la PV2P dans ces mêmes mélanges de solvants. Nous avons appliqué l'Eqn. (1) aux résultats de la diffusion de la lumière et nous avons ainsi calculé le coefficient de la solvatisation préférentielle λ' . L'ensemble des résultats figure au Tableau 1.

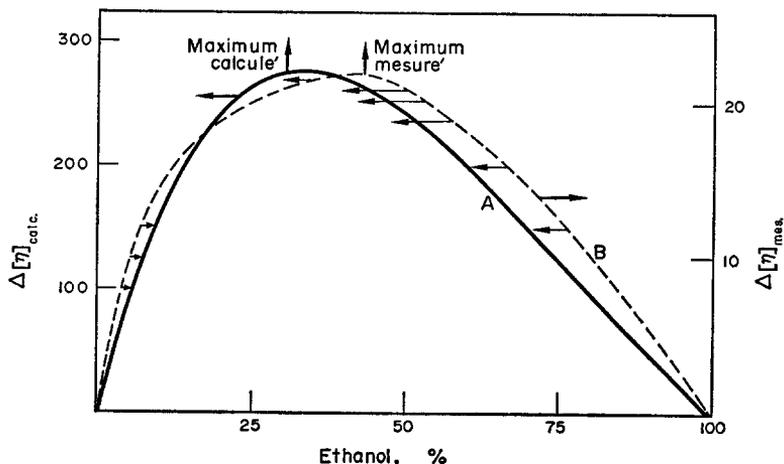


FIG. 7. Variation de l'incrément de la viscosité de la PV2P ($\bar{M} = 150.000$) en fonction de la composition du mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. —, Courbe calculée à partir des valeurs de G^E du mélange de solvants; - - -, courbe expérimentale.

On observe ici une inversion de la solvation préférentielle. Pour les compositions du mélange pauvres en éthanol, ce solvant s'absorbe préférentiellement (Tableau 1, Fig. 8). Pour une composition du mélange contenant 20 pour cent environ d'éthanol, nous avons annulation de la solvation préférentielle et finalement pour les compositions contenant plus que 20 pour cent d'éthanol nous avons solvation préférentielle de la chaîne par le chloroforme (Tableau 1, Fig. 8). Signalons ici que le phénomène de l'inversion de la solvation préférentielle a été souvent observé, surtout dans le cas des polymères polaires.⁽¹⁷⁻²⁰⁾

TABLEAU 1. RESULTATS DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE POUR LE SYSTEME PV2P- CHCl_3 -ÉTHANOL. (PV2P, $\bar{M}_w = 45.000$) (CHCl_3 SOLVANT 1)

% Ethanol (volume)	dn/dc	\bar{M}^*	\bar{M}^*/\bar{M}_w	λ'
11	0,1576	41.500	0,922	-0,057
19	0,1637	45.000	1,000	0,000
26	0,1688	49.500	1,100	+0,075
40	0,1784	55.000	1,222	+0,172
52	0,1865	58.000	1,288	+0,231
74	0,2020	54.500	1,211	+0,186
89	0,2130	50.000	1,111	+0,105
96	0,2183	47.000	1,044	+0,043

Pour faire coïncider la forme de la courbe B, qui nous donne $\Delta[\eta]_{\text{mes}}$, avec la forme de la courbe théorique A (Fig. 7) il faut dans le cas de mélanges contenant moins de 20 pour cent d'éthanol, déplacer les points de la courbe B vers les compositions plus riches en éthanol. Pour les mélanges contenant plus de 20 pour cent d'éthanol, par

contre, les points expérimentaux doivent être déplacés vers les compositions moins riches en éthanol. Ce déplacement est schématisé par les flèches sur la Fig. 7.

Les valeurs et le signe de λ' que nous avons auparavant discutés peuvent fournir une explication du déplacement qu'il faut effectuer pour faire coïncider les formes des courbes A et B. En dessous de la composition à laquelle λ' s'annule, le voisinage immédiat de la chaîne est plus riche en éthanol que la composition analytique; le changement de composition influe sur les valeurs de $[\eta]$ et les points expérimentaux doivent se déplacer vers les compositions plus riches en éthanol. Il faut supposer un comportement contraire pour les compositions contenant plus de 20 pour cent d'éthanol. Pour les compositions comprises entre 40 pour cent et 65 pour cent d'éthanol

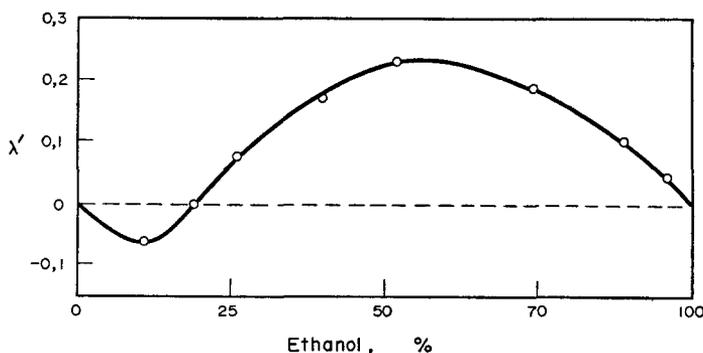


FIG. 8. Variation du coefficient de la solvatation préférentielle de la PV2P ($\bar{M} = 45.000$) en fonction de la composition du mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, dans lequel le polymère se trouve en solution.

nous devons avoir le plus grand déplacement des points expérimentaux vers les compositions les moins riches en éthanol. Ce déplacement est nécessaire pour faire coïncider les maximum des courbes expérimentales et théoriques. Or c'est dans ce domaine que nous avons la plus grande solvatation préférentielle de la chaîne par le chloroforme (Fig. 8). En conclusion, nous pouvons affirmer, à la lumière des résultats présentés ici, que la solvatation préférentielle joue un rôle sur les interactions à longue distance des polymères, expérimentées dans ce travail par leur viscosité intrinsèque.

Quand la solvatation préférentielle modifie la composition du mélange de solvants dans l'ensemble du volume de la macromolécule, cette influence est facile à interpréter puisque deux segments éloignés de la chaîne macromoléculaire traversent, avant de se rapprocher, une composition du mélange de solvants déterminée par la solvatation préférentielle.

Dans le cas où la solvatation préférentielle affecte seulement le voisinage immédiat de la chaîne, il est normal de supposer que ce changement entraîne également une modification des interactions entre deux segments éloignés de la chaîne macromoléculaire.

Remerciements—Les mesures de la diffusion de la lumière ont été effectuées au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg. Le Directeur du Centre M. H. Benoit est vivement remercié pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Dondos et H. Benoît, *Makromolek. Chem.* **133**, 119 (1970).
- (2) A. Dondos et H. Benoît, *J. Polym. Sci.* **B7**, 335 (1969).
- (3) A. Dondos et H. Benoît, *Macromolecules* (sous press).
- (4) A. Dondos et H. Benoît, *Europ. Polym. J.* **4**, 561 (1968).
- (5) A. Dondos et H. Benoît, *Europ. Polym. J.* **6**, 1439 (1970).
- (6) A. Dondos et H. Benoît, *Macromolecules* **4**, 279 (1971).
- (7) A. R. Shultz et P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **15**, 231 (1955).
- (8) A. Dondos et D. Patterson, *J. Polym. Sci.* **A2,7**, 209 (1969).
- (9) C. Mussa, *J. Polym. Sci.* **28**, 507 (1958).
- (10) C. Strazielle et H. Benoît, *J. Chim. phys.* **58**, 675 et 678 (1961).
- (11) W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci.* **C1**, 137 (1963).
- (12) J. M. G. Cowie et S. Bywater, *J. Macromol. Chem.* **1**, 581 (1966).
- (13) G. Scatchard, S. E. Wood et M. Mochel, *J. Am. chem. Soc.* **68**, 1960 (1946).
- (14) G. M. Wilson, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 127 (1964).
- (15) I. Brown et A. H. Ewald, *Aust. J. scient. Res.* **A4**, 198 (1951).
- (16) J. A. Barker et F. Smith, *J. chem. Phys.* **22**, 375 (1953).
- (17) B. Chaufer, B. Sebillé et C. Quivoron, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **C274**, 764 (1972).
- (18) J. Pouchly, A. Zivny et K. Solc, *J. Polym. Sci.* **C23**, 245 (1968).
- (19) Z. Tuzar et al. H. C. Beachell, *J. Polym. Sci.* **B9**, 37 (1971).
- (20) J. M. G. Cowie, R. Dey et J. T. McCrindle, *Polym. J.* **2**, 88 (1971).

Abstract—We have studied the dependence of the intrinsic viscosity number of polymers on the composition of binary solvents. The systems studied are: polystyrene in $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ and C_6H_6 /heptane and poly-2-vinylpyridine in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. We have also studied, for the same systems, preferential solvation of the polymers, using light scattering.

We have observed that, near the θ point, short polystyrene chains exhibit a higher expansion than long chains. This was explained in terms of the dependence of preferential solvation on molecular weight.

For the system poly-2-vinylpyridine/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CHCl}_3$, we have established the viscosity increment dependence on solvent composition. The curve describing this increment differs markedly from the theoretical curve based on G^E values (excess free energy) of the solvent mixture. However, taking into consideration the process of preferential solvation, the experimental curve can be corrected and becomes very similar in shape to the theoretical curve but there still remains a quantitative difference between the two curves.

Sommario—Abbiamo studiato la dipendenza del numero di viscosità intrinseca di polimeri sulla composizione di solventi binari. I sistemi studiati sono: polistirene in $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ e C_6H_6 /eptano e poli-2-vinilpiridina in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Mediante diffusione luminosa, per i medesimi sistemi abbiamo pure studiato la solvatazione preferenziale dei polimeri.

Abbiamo osservato che, vicino al punto θ , le catene corte di polistirene mostrano un'espansione maggiore di quella delle catene lunghe. Lo si è spiegato con la dipendenza della solvatazione preferenziale dal peso molecolare.

Per il sistema poli-2-vinilpiridina/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CHCl}_3$, abbiamo stabilito la dipendenza dell'incremento di viscosità sulla composizione del solvente. La curva che descrive tale incremento differisce notevolmente dalla curva teorica basata sui valori G^E (energia libera in eccesso) della miscela del solvente. Comunque, tenendo in considerazione il processo della solvatazione preferenziale, si può correggere la curva sperimentale che diventa così molto simile in forma alla curva teorica, pur rimanendo tra le due una certa differenza quantitativa.

Zusammenfassung—Untersucht wurde von uns die Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Zusammensetzung eines binären Lösungsmittelgemisches an den Systemen Polystyrol in $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ und C_6H_6 /Heptan sowie Poly-2-vinylpyridin in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Mit Hilfe der Lichtstreuung wurde an denselben Systemen ebenfalls die preferentielle Solvation untersucht.

Nahe dem θ -Punkt zeigen kurze Polystyrolketten eine größere Expansion als längere Letten. Diese Erscheinung wird mit der Abhängigkeit der preferentiellen Solvation vom Molekulargewicht erklärt.

Für das System Poly-2-vinylpyridin/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CHCl}_3$ wurde die Beziehung zwischen Vis-

kositätsinkrement und Lösungsmittelzusammensetzung aufgestellt. Die Kurve zur Beschreibung des Inkrementes weicht deutlich von der theoretischen Kurve für die Lösungsmittelmischungen aufgrund der G^E -Werte ab. Unter Berücksichtigung der preferentiellen Solvation kann die experimentelle Kurve korrigiert werden und ähnelt dann sehr der theoretischen Kurve, wobei allerdings ein quantitativer Unterschied bestehen bleibt.