

# Quelques récents aspects de la chimie physique des copolymères en solution diluée

Hiroshi INAGAKI et Yoji MURAKAMI\*

(Inagaki Laboratory)

Received May 1, 1967

## Abstract

The primary purpose of this article is to discuss whether the theories of the excluded volume effect established for the homopolymers are still valid in the case of copolymers. On the basis of some recent results obtained with some random and block copolymers of styrene and methyl methacrylate, we report how this problem was solved. In the second part, we suggest a possible relation between the sequence length distribution and the thermodynamic behavior of copolymers in solution.

## Résumé

Le premier but de cet article est de discuter si les théories de l'effet de volume exclu, établies pour les homopolymères, sont valables dans le cas des copolymères. Sur la base de quelques résultats récents, obtenus avec des copolymères statistiques et en bloc de poly-(styrène-méthacrylate de méthyle), nous rappelons ensuite comment ce problème fut résolu. Dans la deuxième partie, nous démontrons la possible relation entre la distribution des longueurs consécutives et le comportement thermodynamique des copolymères en solution.

## 1. Introduction

Des méthodes semi-empiriques ont été développées récemment pour l'estimation des dimensions de la chaîne non-perturbées des homopolymères sur la base des relations entre le poids moléculaire et la viscosité intrinsèque<sup>1)2)</sup>. La question était de prouver si ces méthodes étaient applicables dans le cas des copolymères également. Nous considérons d'abord les difficultés expérimentales que l'on rencontre dans l'estimation du poids moléculaire et du rayon de giration de la chaîne.

Le poids moléculaire peut être déterminé en général par la mesure d'une propriété colligative d'une solution diluée, par la mesure de la diffusion de la lumière ou encore de l'équilibre de sédimentation. Ces deux dernières techniques sont compliquées du fait qu'un copolymère en général n'est homogène ni de par son poids moléculaire, ni de par sa composition chimique<sup>3)</sup>. À l'exception du cas des copolymères statistiques préparés dans des conditions azéotropes, le poids moléculaire et le rayon de giration, obtenus selon les formules classiques, ne sont

\* 稲垣 博, 村上洋二

que des grandeurs apparentes<sup>4,5,6)</sup>.

Les difficultés dans l'interprétation des résultats, obtenus par la diffusion de la lumière ou par l'équilibre de sédimentation<sup>7)</sup>, sont dues à la différence des indices de réfraction et des volumes partiels spécifiques entre les différents types de monomères. Ceci implique non seulement les difficultés dans l'estimation des vraies grandeurs, mais encore celles venant du manque de précision expérimentale dans le cas des copolymères. Comme nous l'avons mentionné, le problème majeur est de prouver si les théories de l'effet de volume exclu, dérivées pour les homopolymères, sont valables dans le cas des copolymères en solution diluée.

Le deuxième problème traite l'influence de la distribution des longueurs consécutives des chaînes sur la dimension non-perturbée et les propriétés thermodynamiques de la solution. Il est facile aujourd'hui de préparer une série d'échantillons de copolymères de composition monomérique donnée, mais de poids moléculaire différent ou *vice versa*. Il n'est pas facile, d'autre part, à partir d'une paire de monomères d'obtenir trois séries d'échantillons copolymériques de longueur consécutive très différente, c'est-à-dire copolymères alternatifs, statistiques et en bloc. Cette difficulté est due au fait que les paramètres de copolymérisation,  $r_1$  et  $r_2$ , ne dépendent presque pas des conditions de préparation, telles que la température, la pression et le solvant utilisé.

Dans le présent article, nous nous limiterons à discuter d'une part la validité de la théorie de l'effet de volume exclu dans le cas des copolymères, d'autre part les influences de la distribution des longueurs consécutives. Sur la base de quelques résultats récents obtenus avec des copolymères statistiques et en bloc de poly(styrène-méthacrylate de méthyle), nous rappellerons comment ce premier problème a été résolu et nous montrerons la possible relation entre la distribution des longueurs consécutives et le comportement thermodynamique des copolymères en solution.

## 2. Comportement des copolymères statistiques dans un bon solvant

Nous avons mesuré avec soin la viscosité intrinsèque et la pression osmotique de trois séries de copolymères statistiques de styrène (ST) et de méthacrylate de méthyle (MMA) dans le toluène, le malonate de diéthyle et le chlorure de n-butyle<sup>8)</sup>. Le pourcentage de styrène, c'est-à-dire 0,3, 0,5 et 0,7 (fractions molaires) était le même dans chaque série, mais les poids moléculaires étaient différents. Dans ce qui suit, ces séries seront désignées par les abréviations SM 3, SM 5 et SM 7 en fonction des fractions molaires de styrène. Les détails sont donnés dans le tableau 1.

Les résultats de nos mesures sont exprimés graphiquement suivant la relation de Mark-Houwink-Sakurada entre la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et le poids moléculaire moyen en nombre  $M_n$

$$[\eta] = K' M_n^{\nu} \quad (1)$$

permettant l'évaluation de la constante  $K'$  et de la grandeur exponentielle  $\nu$ . L'équation de Stockmayer-Fixman<sup>9)</sup>

$$[\eta]/M^{1/2} = K + 0,51\phi_0 BM^{1/2} \quad (2)$$

permet en outre l'évaluation des constantes  $K$  et  $B$ , où  $\phi_0$  est la constante de viscosité de Flory à la température  $\theta^{(10)}$  (la plus récente valeur de  $\phi_0$  est celle de Fixman, c'est-à-dire  $2,68 \times 10^{-23}$  c.g.s.<sup>11)</sup>). Dans l'équation (2), la constante  $K$  est exprimée en fonction du carré moyen  $\langle R^2 \rangle_0$  entre les extrémités de la chaîne

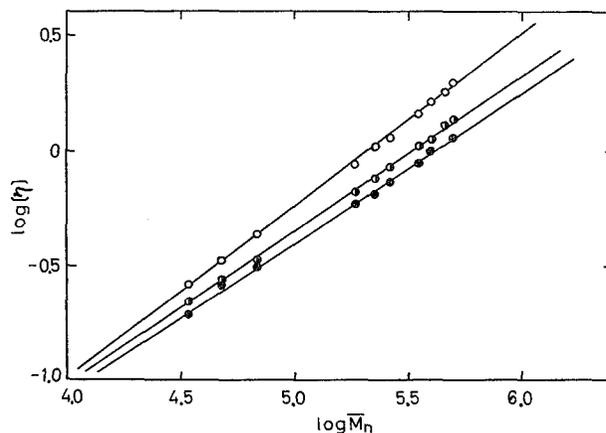


Fig. 1 Valeurs de  $\log [\eta]$  en fonction de  $\log M_n$  pour la série des échantillons de copolymères statistiques poly (styrène-méthacrylate de méthyle), SM 5. Les viscosités intrinsèques ont été déterminées à 30°C dans le toluène (○), le chlorure de n-butyle (◐) et le malonate de diéthyle (●) respectivement. Les poids moléculaires moyens en nombre ont été obtenus par osmométrie dans le chlorure de n-butyle.

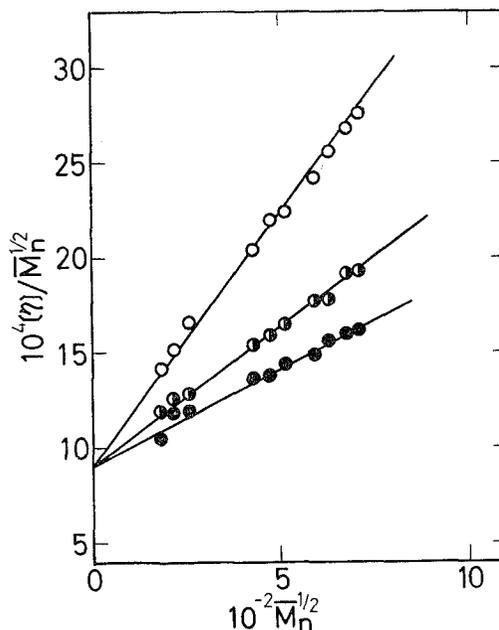


Fig. 2 Représentations selon l'équation de Stockmayer et Fixman avec les données de  $[\eta]$  et  $M_n$  dans différents solvants (voir fig. 1)

non-perturbée, c'est-à-dire

$$K = \phi_0 (\langle R^2 \rangle_0 / M)^{3/2} = \phi_0 A^3 \quad (3)$$

tandis que la constante  $B$  indique l'interaction (à longue distance) entre chaînons éloignés.

À titre d'exemple, nous avons donné les résultats de ces calculs pour les série de SM 5 dans les figures 1 et 2. Les valeurs de  $K$ ,  $B$  et  $\nu$  sont résumées dans la tableau 1. Quand le toluène est choisi pour les mesures de viscosité, nos valeurs démontrent clairement que  $\nu$  est pratiquement indépendant de la composition moyenne des copolymères, c'est-à-dire quand le solvant est un bon solvant pour les deux composantes monomériques. Ce comportement a été observé dans le cas des copolymères de styrène et d'acrylate de méthyle. Du point de vue pratique, nous pouvons conclure de ces résultats qu'en général la relation  $[\eta]-M$  est valable pour

Tableau 1. Valeurs de  $K$ ,  $B$  et  $\nu$  pour les copolymères statistiques de poly(styrène-méthacrylate de méthyle).

Solvant	Échantillon	$K \times 10^3$	$B \times 10^{-28}$	$\nu$
Toluène	SM 3	0.86	15.7	0.75 <sub>0</sub>
	SM 5	0.90	17.5	0.74 <sub>6</sub>
	SM 7	0.88	17.4	0.76 <sub>0</sub>
Malonate de diéthyle	SM 3	0.86	8.8	0.70 <sub>8</sub>
	SM 5	0.90	6.5	0.65 <sub>3</sub>
	SM 7	0.88	4.9	0.61 <sub>9</sub>
Chlorure de n-butyle	SM 3	0.86	5.8	0.63 <sub>5</sub>
	SM 5	0.90	9.3	0.66 <sub>6</sub>
	SM 7	0.88	9.6	0.68 <sub>0</sub>

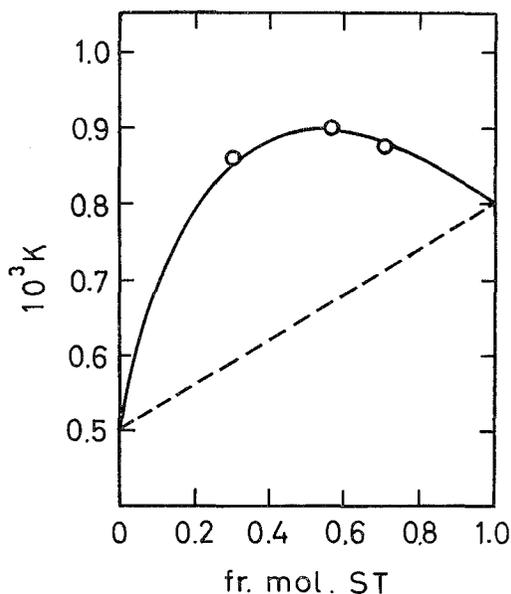


Fig. 3 Valeurs de  $K$  en fonction de la fraction molaire en styrène pour trois séries d'échantillons de copolymères statistiques, SM 3, SM 5 et SM 7.

n'importe quel copolymère quand cette relation est connue pour chacun des constituants monomériques, ceci bien sûr si les mesures ont été faites dans un bon solvant en même temps pour chacun des homopolymères.

D'autre part, le tableau 1 nous montre que la valeur de  $K$ , pour une série d'échantillons copolymériques de composition donnée, est indépendante de la nature du solvant mais semble dépendre de la composition moyenne de copolymères. La figure 3 illustre bien le fait que les valeurs de  $K$  sont maximales dans la région de 0,5 (contenu de styrène), cette observation étant en parfait accord avec celle de Utiyama obtenue à l'aide du poids moléculaire moyen (masse)<sup>12)</sup>. À cette étape, il n'est pas certain aujourd'hui si la valeur de  $K$  évaluée à partir de l'équation (2) et valable pour les homopolymères seulement, est proportionnelle à la dimension nonperturbée du copolymère. Nous assumerons la validité de cette équation pour les systèmes des copolymères dans la discussion qui suit. Ce problème sera discuté finalement dans la partie suivante de cet article.

### 3. Interactions supplémentaires à courte distance entre atomes du squelette

Il y a environ dix ans, Stockmayer *et al.* ont proposé une simple relation pour les dimensions non-perturbées  $A^2$  d'un copolymère binaire

$$A^2 = \omega(A^2)_a + (1-\omega)(A^2)_b \quad (4)$$

$\omega$  étant la fraction de masse d'un échantillon monomérique d'un copolymère donné et les suffices  $a, b$ , dénotant les caractéristiques des homopolymères parents. Comme nous l'avions déjà remarqué, les valeurs dans la fig. 3 dévient sensiblement des valeurs théoriques obtenues à l'aide de l'équation (4). Cette observation suggère la présence d'interactions supplémentaires à courte distance entre monomères nonidentiques d'une chaîne consécutive (dans ce cas, ST et MMA)<sup>8)</sup>.

La présence de ces interactions a été signalée par Shimura *et al.* dans le cas de copolymères statistiques de ST et d'actylonitrile<sup>13)</sup>. À ce point de vue, l'équation (4) devrait être modifiée en considérant les interactions supplémentaires à courte distance. En conséquence, la dimension non-perturbée d'une chaîne de copolymère peut être décrite, à titre provisoire, par six différents paramètres. Chaque paramètre est attribué à l'un des six différents types de triades, en assumant que la conformation d'une unité monomérique dépend au moins des conformations de deux unités monomériques dans le voisinage l'une de l'autre<sup>8)</sup>. Une discussion plus détaillée à ce sujet sera publiée dans le plus proche avenir<sup>8)</sup>.

Nomura et Iwachido ont récemment observé la présence d'interactions supplémentaires à courte distance dans le cas de copolymères statistiques de ST et d'acrylate de méthyle (MA)<sup>14)</sup>. Il semble être permis de conclure ici que ces interactions sont associées à tous ces copolymères statistiques. Très récemment, Matsuda dans notre laboratoire a réexaminé les résultats expérimentaux que nous avons mentionnés, et il semble aujourd'hui qu'il n'y ait point d'interactions supplémentaires à courte distance dans ce système<sup>15)</sup>. Les valeurs expérimentales de  $[\eta]$  et  $M$  obtenues par ces auteurs correspondent bien à celles de Matsuda. Pour la détermination de la valeur de  $K$ , d'autre part, elles obéissent à l'équation semi-empirique de Berry<sup>16)</sup>

$$[\eta]/M^{1/2} = 1,40K + 0,30KBA^{-3}M^{1/2}. \quad (5)$$

L'équation (5) a été dérivée dans l'espoir d'éliminer le défaut de l'équation (2), c'est-à-dire que pour une série de valeurs obtenues dans un solvant,  $[\eta]/M^{1/2}$  n'est pas une fonction linéaire de  $M^{1/2}$  mais dévie considérablement vers le bas dans la région des grandes valeurs de  $[\eta]/M^{1/2}$ .<sup>16,17</sup> Malgré tout, l'équation (5) surestime la valeur de  $K$ , ce qui a pu se passer dans le cas de Nomura et Iwachido.

En outre, Matsuda a employé une autre équation semi-empirique de Inagaki *et al.* à ses propres résultats et à ceux de Nomura et Iwachido. L'équation était dérivée par la combinaison de l'équation de Ptitsyn de l'effet du volume exclu<sup>18</sup> avec la relation semi-empirique entre les deux facteurs d'expansion  $\alpha_\eta$  et  $\alpha$  pour le rayon hydrodynamique et la distance entre les extrémités de la chaîne respectivement, c'est-à-dire  $\alpha_\eta^3 = \alpha^{5/2}$ , qui a été suggérée d'abord par Yamakawa et Kurata<sup>19</sup>. Cette combinaison donne

$$([\eta]/M^{1/2})^{4/5} = 0,786K^{4/5} + 0,950K^{4/5}z^{*1/3}M^{1/3} \quad (6)$$

avec

$$z^* = 0,330B \cdot A^{-3} \quad (7)$$

pour une grande valeur de  $\alpha$  étant probablement  $\alpha$  plus grand que 1,4<sup>20</sup>. Quelques résultats obtenus de cette façon sont donnés dans la fig. 4, où les valeurs obtenues dans le benzène et la butanone pour une série d'échantillons de fraction molaire 0,8 en styrène sont tracées graphiquement selon l'équation (6). Les valeurs de  $K$  obtenues à l'aide de l'équation (6) sont plus petites que celles obtenues à l'aide de l'équation (5), ce qui nous incite à admettre la quasi absence d'interactions

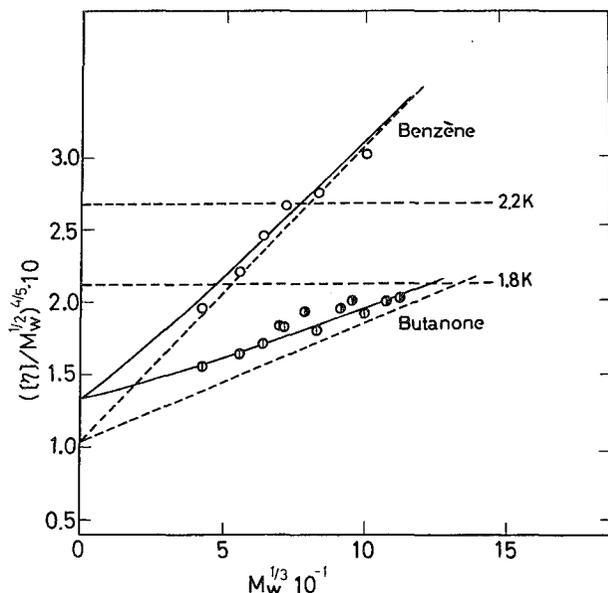


Fig. 4 Représentations graphiques selon l'équation (6) avec les données de  $[\eta]$  et  $M_n$  obtenues par Nomura et Iwachido (●) et par Matsuda (○ et ⊙) pour les copolymères statistiques poly(styrène-acrylate de méthyle) ayant la fraction molaire de 0,8 en styrène.

supplémentaires à courte distance dans le cas des copolymères statistiques de ST et de MA. En conséquence, il n'est pas clair aujourd'hui si les interactions supplémentaires sont spécifiques et générales pour les copolymères statistiques.

#### 4. Les états $\theta$ des copolymères statistiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons spécialement pour les états  $\theta$  des copolymères statistiques. Nous démontrons ici que le concept bien établi dans le cas des homopolymères de la température  $\theta$  est valable également pour des solutions de copolymères statistiques. Notre premier problème fut de trouver des solvants  $\theta$ , si possible purs, pour les copolymères statistiques de ST et MMA. Le seul solvant pur mentionné avait été le cyclohexanol<sup>20)</sup>. D'autres solvants ont été examinés dans notre laboratoire, et Ohnuma a trouvé que des éthers d'alcool qui ne dissolvent pas le polystyrène et très mal le polyméthacrylate de méthyle, étaient intéressants en tout que solvants  $\theta$ <sup>21)</sup>.

Nous avons examiné ensuite la dépendance de  $[\eta]$  du poids moléculaire à la température  $\theta$ , ce qui revient à dire la nature indépendante de  $[\eta]_{\theta}/M^{1/2}$  en fonction du poids moléculaire,  $[\eta]_{\theta}$  représentant la viscosité intrinsèque à la température  $\theta$ . Le cyclohexanol et le 2-éthoxyéthanol étaient les solvants  $\theta$  de nos mesures. La figure 5 illustre les résultats obtenus dans ces solvants pour trois séries de copolymères statistiques, c'est-à-dire SM 3, SM 5 et SM 7 à l'aide de l'équation (2). À titre de comparaison, nous avons indiqué également les dates obtenues dans le toluène qui est bon solvant. Les courbes obtenues dans ce dernier solvant sont légèrement concaves vers le bas, particulièrement dans la région des

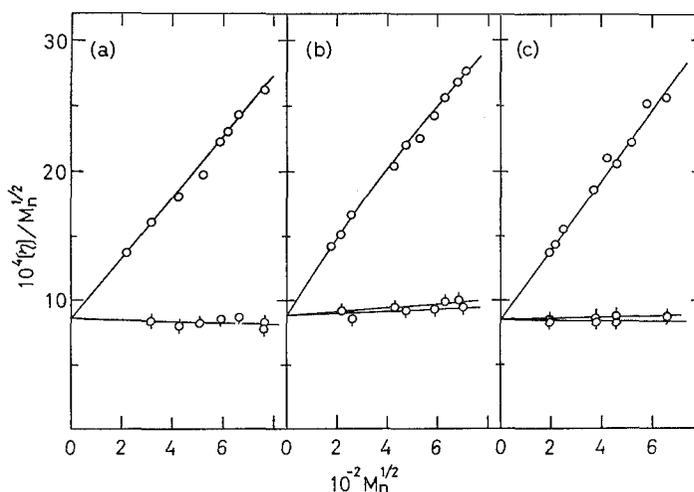


Fig. 5 Valeurs de  $[\eta]/M_n^{1/2}$  en fonction de  $M_n^{1/2}$  pour trois séries d'échantillons de copolymère statistique poly(styrène-méthacrylate de méthyle) dans différents solvants : la fig. (a) montre les dates pour SM 3 dans le toluène à 30,0°C (○), dans le 2-éthoxyéthanol à 40,0°C (δ) et dans le cyclohexanol à 68,0°C (▽); le fig. (b), les dates pour SM 5 dans le toluène à 30,0°C (○), dans le 2-éthoxyéthanol à 60,0°C (δ) et dans le cyclohexanol à 64,0°C (▽) et la fig. (c), pour SM 7 dans le toluène à 30,0°C (○), dans le 2-éthoxyéthanol à 72,0°C (δ) et dans le cyclohexanol à 64,0°C (▽).

grands poids moléculaires. Il est possible, néanmoins, d'extrapoler les points expérimentaux de la région des petits poids moléculaires, et les valeurs de  $K$  ainsi obtenues sont en bon accord avec celles obtenues dans les solvants  $\theta$  (cf. fig. 5).

On démontre que les valeurs de  $[\eta]/M^{1/2}$  sont pratiquement indépendantes de  $M^{1/2}$  à la température  $\theta$  ou dans son voisinage, ce qui nous incite à admettre que le concept de l'état  $\theta$  est valable également dans le cas des copolymères statistiques. Ceci revient à dire que les copolymères statistiques en solution se comportent comme des chaînes *gaussiennes* à la température  $\theta$ . Il est évident de même que les équations pour la détermination des valeurs de  $K$  sont applicables dans le cas des copolymères statistiques.

### 5. La température $\theta$ et la distribution des longueurs consécutives

Dans le paragraphe précédent, nous avons noté que l'un des facteurs majeurs responsable des interactions supplémentaires à courte distance d'un copolymère était dû aux séquences monomériques différentes, c'est-à-dire à la distribution des longueurs consécutives, l'autre facteur étant la configuration stéréochimique locale. On ne s'attend pas en effet à ce que la température  $\theta$  d'une solution de copolymère dépende de la distribution des longueurs consécutives. Nous avons observé que les températures  $\theta$  de différents échantillons de différentes tacticités de polypropylène variaient parallèlement avec les configurations stéréochimiques locales, ceci dans un solvant  $\theta$ , l'acétate d'isoamyle<sup>22)</sup>.

Kotaka *et al.* ont déterminé les températures  $\theta$  des échantillons de copolymères statistiques, SM 3, SM 5 et SM 7 et de quelques échantillons de copolymères en bloc, poly (styrène-méthacrylate de méthyle)<sup>21)</sup>, préparés par polymérisation anionique<sup>23)</sup>. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2. Il apparaît qu'en général les copolymères en bloc sont moins solubles que les copolymères statistiques dans un même solvant  $\theta$  donné. Dans le 2-éthoxyéthanol, les échantillons de copolymère

Tableau 2. Températures  $\theta$  pour les copolymères statistiques et les homopolymères parents

Échantillon	Composition (Mol. % ST)	$M_n \times 10^{-4}$	Température $\theta$ (°C)	
			2-EE <sup>(a)</sup>	CHL <sup>(b)</sup>
PMMA	0	7,21	soluble	79,4
Copolymères statistiques				
SM 3-7	28,5	35,4	40,0	68,2
SM 5-6	55,2	35,0	58,4	61,3
SM 7-3	69,4	34,2	72,8	63,0
Copolymères en bloc				
20 B	35,9	15,7	69,5	80,5
15 B	48,6	31,7	81,0	81,3
16 B	72,4	39,2	non-soluble	84
11 B	84,6	19,3	non-soluble	84
PST	100	20,6	non-soluble	81,8

(a) 2-éthoxyéthanol

(b) Cyclohexanol

en bloc contenant plus que 0,5 de ST deviennent insolubles, tandis que leur température  $\theta$  dans le cyclohexanol se trouve élevée de plusieurs degrés. Cette observation suggère que la température  $\theta$  dépend étroitement de la distribution des longueurs consécutives.

À titre d'exemple, nous montrons que les échantillons SM 3-7 et 15B (copolymère en bloc) dont le pourcentage de styrène est à peu près le même, différent de par leur distribution des longueurs consécutives. Dans le 2-éthoxyéthanol, on observe une différence de 20°C pour leur température  $\theta$ , c'est-à-dire 58,4° et 81,0°C étant les températures  $\theta$  de SM 3-7 et 15 B respectivement. En conséquence, on s'attend ici à ce que la température  $\theta$  soit changée d'une façon détectable en passant d'une distribution de séquence statistique à une distribution de séquence en bloc.

En se servant d'un solvant comme le cyclohexanol, qui est un solvant  $\theta$  pour l'un et l'autre des homopolymères parents, les températures  $\theta$  étant proches l'une de l'autre, la température  $\theta$  restera pratiquement indépendante de la composition moyenne dans certaines limites et sera délimitée uniquement par la distribution des longueurs consécutives. Notre recherche est poussée dans cette direction.

Au Dr. Werner Koch, qui a corrigé ce manuscrit, nous adressons nos chaleureux remerciements pour ses efforts.

### Références

- (1) M. Kurata et W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., **3**, 196 (1963).
- (2) H. Inagaki, H. Suzuki et M. Kurata, J. Polymer Sci., **C15**, 409 (1966).
- (3) W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **13**, 199 (1945).
- (4) W. H. Stockmayer, L. D. Moore, Jr., M. Fixman et B. N. Epstein, J. Polymer Sci., **16**, 517 (1955).
- (5) W. Bunshuk et H. Benoit, Canad. J. Chem., **36**, 1616 (1958).
- (6) H. Benoit, Ber. Bunsengesell. f. physik. Chem., **70**, 286 (1966).
- (7) T. Kotaka et H. Inagaki, résultat non-publié
- (8) T. Kotaka, Y. Murakami et H. Inagaki, J. Phys. Chem. (sous presse)
- (9) W. H. Stockmayer et M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137 (1963).
- (10) P. J. Flory et T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1904 (1951).
- (11) C. W. Pyun et M. Fixman, J. Chem. Phys. **42**, 3838 (1965); **44**, 2107 (1966).
- (12) H. Utiyama, Thèse de l'Université de Kyoto (1963).
- (13) Y. Shimura, I. Mita et H. Kambe, Polymer Letters, **2**, 403 (1964).
- (14) H. Nomura et T. Iwachido, Rapport lu au Congrès International Macromoléculaire, Tokyo et Kyoto (1966) N° 2-3-17.
- (15) H. Matsuda, K. Yamano et H. Inagaki, résultats non-publiés.
- (16) G. C. Berry, J. Chem. Phys., **44**, 4550 (1966).
- (17) H. Inagaki, H. Suzuki, M. Fujii et T. Matsuo, J. Phys. Chem. **70**, 1718 (1966).
- (18) O. B. Ptitsyn, Vysokomol. Soed., **3**, 1973 (1961).
- (19) H. Yamakawa et M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 78 (1958).
- (20) D. Froelich et H. Benoit, Makromol. Chem. **92**, 244 (1966).
- (21) T. Kotaka, H. Ohnuma et Y. Murakami, J. Phys. Chem. **70**, 4099 (1966).
- (22) H. Inagaki, T. Miyamoto et S. Ohta, J. Phys. Chem., **70**, 3420 (1966).
- (23) M. Szwarc, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., **2**, 275 (1960).