

ETUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE DES SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES MOYENNEMENT CONCENTREES

H. BENOIT et C. PICOT

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, France

INTRODUCTION

Alors que l'étude des solutions diluées de macromolécules a fait jusqu'à présent l'objet d'un nombre considérable de travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux, le domaine intermédiaire c'est-à-dire celui où il faut tenir compte des interactions moléculaires et de leurs influences, aussi bien sur les dimensions des molécules que sur les propriétés thermodynamiques des solutions est beaucoup moins connu. Ce fait est lié à la difficulté du problème aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique. Du point de vue théorique d'abord, il semble bien que l'application des méthodes basées sur un développement des fonctions thermodynamiques en fonction de la concentration, se heurte aux mêmes difficultés que la théorie de l'effet de volume. Les calculs deviennent vite très compliqués et l'on n'est jamais très sûr de la rapidité de convergence des séries ainsi obtenues. Si l'on se place au point de vue de l'expérimentateur, on constate que la viscosité élevée des solutions est une gêne considérable, aussi bien pour les mesures de diffusion de la lumière que de pression osmotique, et que seules les mesures de tension de vapeur paraissent réalisables, malheureusement elles ne sont pas très précises.

Le travail que je vais vous présenter est un essai de détermination des dimensions moléculaires en solution concentrée, basé sur l'analogie entre ce phénomène et la diffraction des rayons X aux petits angles. Des travaux bien connus^{1,2} montrent dans le cas des rayons X, que la queue de la courbe représentant l'intensité diffusée en fonction de l'angle est peu sensible aux effets de concentration. Cette courbe est en effet la transformée de Fourier de la fonction radiale de distribution entre particules; elle correspond aux distances entre éléments voisins, distances qui sont peu affectées par les interactions intermoléculaires. Ce fait a été mis en évidence de façon précise par Fournet dans le cas des sphères. Il est aussi à la base de la théorie de Porod et Debye qui permet l'analyse des systèmes à deux densités. On sait, en effet, que dans ce cas, l'analyse du diagramme de diffusion montre que l'intensité décroît comme h^{-4} en posant $h = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$ avec λ : longueur d'onde de la lumière utilisée et θ : angle entre le faisceau incident et diffusé. Le coefficient numérique permet de déterminer le rapport S/V , c'est-à-dire la surface spécifique de l'échantillon. Si nous appliquons ce raisonnement à une suspension de sphères dont la concentration est variable, on voit que quelle que soit cette dernière, on obtient toujours la valeur de S/V donc le rayon des sphères, c'est-à-dire les dimensions moléculaires.

Le même raisonnement s'applique au cas des molécules filiformes; si ces dernières ne se placent pas de façon rigoureusement parallèles et à très courte distance, on aura, quelle que soit la concentration, une décroissance de l'intensité en h^{-1} aux grands angles et le coefficient numérique permettra de déterminer la masse par unité de longueur des particules dissoutes, c'est-à-dire une caractéristique moléculaire.

On sait que le traitement classique de Debye³ montre que la lumière diffusée par une chaîne gaussienne est aux grands angles proportionnelle à h^{-2} et que le coefficient de proportionnalité permet de définir la quantité $b^2 = (\overline{L^2}/N)$ en appelant $\overline{L^2}$ l'écart quadratique moyen des extrémités de la chaîne et N le degré de polymérisation. Il a été montré^{4, 5} que ce résultat est indépendant de la polydispersité, de la présence de ramifications et de boucle, si l'on admet toujours l'hypothèse gaussienne. Il était intéressant de voir si ce résultat était aussi indépendant de la concentration.

Dans une première partie, nous étudierons ce problème d'un point de vue théorique, tandis que dans la seconde partie, nous examinerons une série de résultats expérimentaux obtenus avec des solutions de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Formule générale

Nous assimilerons chaque molécule à un ensemble de N centres diffusants identiques de masse m_0 et nous supposerons que nous avons ν macromolécules. Une extension du procédé utilisé par Debye⁶ et classique dans le domaine des rayons X, conduit à écrire pour la différence entre la constante de Rayleigh de la solution et celle du solvant:

$$\Delta R = K' \left\{ \nu \sum_i \sum_j \cos h \overrightarrow{r_{i1j1}} \cdot \vec{\sigma} + \nu (\nu - 1) \sum_i \sum_j \cos hr_{i1j2} \overrightarrow{\sigma} \right\} \quad (1)$$

Dans cette expression $\vec{\sigma}$ est le vecteur unitaire porté par la bissectrice extérieure de l'angle formé par le faisceau incident et le faisceau diffusé, $\overrightarrow{r_{i1j1}}$ est le vecteur joignant deux centres diffusants d'une même molécule, $\overrightarrow{r_{i1j2}}$ celui qui joint un centre d'une molécule 1 à celui d'une molécule 2. Les sommes s'étendent aux N centres diffusants d'une molécule. Les barres indiquant qu'il faut prendre la moyenne de ces expressions sur toutes les configurations et positions relatives de deux molécules, enfin la quantité K' est définie par

$$K' = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 m_0^2 (1 + \cos^2\theta) = K \frac{m_0^2}{N_A}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide, n_0 l'indice du solvant, dn/dc l'incrément d'indice relatif au soluté dans le solvant considéré, m_0 la masse de l'unité diffusante M/N où M est la masse du polymère. Le premier terme correspond à l'intensité diffusée par une molécule unique, nous l'appellerons $N^2P(\theta, c)$ car la forme des molécules dépend de

la concentration. Pour évaluer le deuxième terme, nous introduirons les centres des gravité des molécules 1 et 2 et nous poserons

$$\overrightarrow{M_{i_1} M_{j_2}} = \overrightarrow{M_{i_1} G_1} + \overrightarrow{G_1 G_2} + \overrightarrow{G_2 M_{j_2}}$$

soit

$$\overrightarrow{r_{i_1 j_2}} = \overrightarrow{\rho_{i_1}} + \overrightarrow{l_{12}} + \overrightarrow{\rho_{j_2}}$$

avec des notations évidentes.

Si l'on admet maintenant l'indépendance statistique des orientations de ces trois vecteurs, on démontre facilement que

$$\overline{\cos h \overrightarrow{r_{i_1 j_2}} \cdot \overrightarrow{\sigma}} = \frac{\overline{\sin h \rho_{i_1}}}{h \rho_{i_1}} \frac{\overline{\sin h l_{12}}}{h l_{12}} \frac{\overline{\sin h \rho_{j_2}}}{h \rho_{j_2}}$$

On introduit maintenant la fonction radiale de distribution $g(l)$ des centres de gravité G et on obtient, en supposant que le volume diffusant est unitaire et en appelant c la concentration.

$$\Delta R = KcM \left\{ P(\theta, c) + \frac{(\nu - 1)}{N^2} \left(\sum_i \frac{\overline{\sin h \rho_i}}{h \rho_i} \right)^2 \int_0^\infty [1 - g(l)] \frac{\sin hl}{hl} 4\pi l^2 dl \right\} \quad (2)$$

Pour simplifier l'écriture, on négligera 1 devant ν et on posera :

$$\Gamma(c) = \frac{N_A}{M} \int_0^\infty [1 - g(l)] 4\pi l^2 dl$$

$$Q(\theta, c) = \int_0^\infty [1 - g(l)] \frac{\sin hl}{hl} 4\pi l^2 dl \int_0^\infty [1 - g(l)] 4\pi l^2 dl$$

et

$$R(\theta, c) = \frac{1}{N^2} \left(\sum_i \frac{\overline{\sin h \rho_i}}{h \rho_i} \right)^2$$

ce qui conduit à l'expression finale :

$$\Delta R = KcM [P(\theta, c) - cR(\theta, c) Q(\theta, c) \Gamma(c)] \quad (3)$$

où $P(\theta, c)$ est le facteur de diffusion relatif à une molécule unique. $R(\theta, c)$ est le carré de l'amplitude diffusée par une molécule normé à l'unité pour $\theta = 0$ et $Q(\theta, c)$ est une fonction angulaire de corrélation égale à l'unité pour $h = 0$.

La signification physique de $\Gamma(c)$ est facile à mettre en évidence. En effet, si nous faisons $h = 0$, nous obtenons :

$$\Delta R = K c M [1 - c \Gamma(c)] \quad (4)$$

alors que la théorie classique⁷ nous conduit à écrire :

$$\frac{Kc}{\Delta R} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (4')$$

on a donc :

$$\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 = \frac{1}{M} \{1 - c \Gamma(c)\}^{-1} = \frac{1}{M} + c \frac{\Gamma(c)}{M} + \dots$$

Pour obtenir cette formule, nous avons supposé qu'il n'y avait aucune corrélation entre les orientations de deux molécules dont les centres de gravité sont à une distance l , nous avons aussi supposé que la quantité dn/dc était indépendante de la concentration.

Remarquons que notre résultat est très similaire à une formule proposée par Flory et Bueche⁸. Enfin pour se ramener à l'approximation de B. Zimm⁹, il faut supposer Γ constant, les termes de rang supérieur négligeables et écrire $R(\theta, c) Q(\theta, c) = P^2(\theta, c)$ ce qui, a priori ne paraît pas évident.

Application à la diffusion de chaînes dans le cas de l'approximation gaussienne

Supposons qu'à toutes concentrations, les molécules restent gaussiennes. On peut calculer de façon rigoureuse $P(\theta, c)$ et $R(\theta, c)$ ^{7, 10} et on obtient ainsi :

$$\Delta R = KcM \left\{ \frac{2}{u^2} (u - 1 + e^{-u}) - \frac{\pi}{u} e^{-(u/6)} \operatorname{Erf} f \left(\frac{\sqrt{u}}{2} \right) Q(\theta, c) \Gamma(c) \right\} \quad (5)$$

$$\text{avec } u = \frac{h^2 b^2 N}{6} \text{ et } \operatorname{Erf} f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

On voit, qu'aux grandes angles, c'est-à-dire pour les grandes valeurs de u , le deuxième terme est négligeable à condition que $Q(c, \theta)$ et $\Gamma(c)$ restent finis; on aura donc comme comportement asymptotique de R

$$\Delta R = KcM \left(\frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} \right) \quad (6)$$

Il est évident que $Q(\theta)$ qui représente la variation de l'amplitude diffusée par l'ensemble des centres de gravité moléculaires en fonction de l'angle reste fini et tend vers zéro quand u augmente. De même par définition, $\Gamma(c)$ ne devient pas infini. L'expression du comportement asymptotique doit donc être générale; elle montre, comme nous l'avions suggéré que les interactions intermoléculaires sont sans action dans le domaine des grands angles.

Ce résultat doit cependant être utilisé avec circonspection. En effet, on

comprend très bien sa validité dans le cas de molécules compactes où les distances intermoléculaires sont toujours plus élevées que les distances intramoléculaires. Comme les chaînes peuvent très bien s'interpénétrer, on ne peut plus affirmer avec autant de certitude l'invariance du comportement asymptotique quand on augmente la concentration. Le seul but de ce calcul était de montrer que cette hypothèse paraît vraisemblable.

Extension au cas des polymères en bon solvant

Bien qu'en première approximation le modèle de la chaîne de Gauss représente raisonnablement les résultats obtenus, même en bon solvant, différents auteurs ont proposé des raffinements de la théorie qui permettent de rendre qualitativement compte de "l'effet volume"¹¹⁻¹³. Comme il ne s'agit là que de petites corrections qui n'affectent que les valeurs de $P(\theta, c)$ et $R(\theta, c)$ dont nous nous sommes servis explicitement, il semble bien que le résultat démontré dans le cas des chaînes de Gauss se conserve dans le cas des bons solvants.

METHODE EXPERIMENTALE

Choix des polymères

Afin d'utiliser les considérations théoriques que nous venons de rappeler, il était essentiel de disposer de polymères de grandes masses moléculaires. Il faut en effet que les dimensions moléculaires soient aussi élevées que possible pour que l'on puisse atteindre le comportement asymptotique de $P^{-1}(\theta, c)$. De plus, il est évident que la densité des pelotes diminuant quand la masse augmente, les effets de concentration apparaîtront pour des valeurs de cette dernière d'autant plus basses que la masse est plus élevée.

Nous avons choisi pour cette étude les deux polymères les plus classiques et les mieux connus, à savoir le polystyrène (P.S.) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMM). De grandes masses ont été obtenues en fractionnant et en isolant les fractions de tête d'auto-polymères. Les caractéristiques de ces échantillons, mesurées par diffusion de la lumière à faible concentration sont rassemblées dans le *Tableau 1*:

Tableau 1.

<i>Polymère</i>	<i>Solvant</i>	$M_w \times 10^{-6}$	R_z (Å)	$A_2 \text{ cm}^3/\text{g} \times 10^4$
Polystyrène	Benzène	7,5	2.200	2,84
	M.E.C.	7,8	1.460	0,38
	Cyclohexane 34,6°C	7,3	990	0
Poly(méthacrylate de méthyle)	M.E.C.	1,8	710	2,8
	Heptanone-4 à 39°C	—	398	0

Choix des solvants

Pour mettre en évidence l'effet du solvant, nous avons étudié l'échantillon de P.S. dans le benzène et la méthyle-éthyle cétone (M.E.C.) qui sont de bons solvants de ce polymère et dans le cyclohexane qui est un solvant "théta" à 34,6°C. De même, nous avons étudié le P.M.M. dans la M.E.C. puis dans l'heptanone-4 à 39°C.

Appareil de mesures utilisé

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un photogoniométrique Wippler et Scheibling (Sofica) à température ordinaire (22°) pour les solvants tels que le benzène et la M.E.C. et à 34,6°C et 39°C respectivement pour le cyclohexane et l'heptanone-4. Ces températures sont maintenues constantes au 1/10^{ème} de degré à l'aide d'un thermostat auxiliaire. La longueur d'onde utilisée a été celle de la raie verte du mercure (5460 Å).

Préparation des solutions

Les études de solutions de P.S. et de P.M.M. ont porté sur des domaines de concentrations de 0,05 à 1,5 et 2 g/100 cm³ respectivement. Une solution diluée (concentration de l'ordre de 0,05 g/100 cm³) préalablement centrifugée est introduite dans une cellule de diffusion de la lumière, spécialement construite pour qu'il soit possible d'évaporer le solvant. Les différentes concentrations ainsi obtenues par évaporation sont ensuite évaluées par pesées. Un extrait sec sur la solution finale nous a permis de vérifier l'exactitude de ces déterminations.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION

Résultats généraux

L'ensemble des résultats est reporté sur les Figures 1-5 où nous avons porté $KC/I - I_0$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour les différentes concentrations. $I - I_0$ est la différence des mesures expérimentales de l'intensité diffusée par la solution de polymère et de l'intensité diffusée par le solvant pur. Cette quantité est reliée à ΔR par la relation

$$\Delta R = \frac{I - I_0}{I_B} R_B \frac{n_0^2}{n_B^2}$$

où I_B est l'intensité de référence diffusée par le benzène, R_B le rapport de Rayleigh du benzène, n_0 et n_B les indices du solvant et du benzène.

La courbe la plus basse correspond aux résultats extrapolés à concentration nulle suivant la méthode de Zimm. L'allure des courbes relatives aux solutions de P.S. dans le benzène et la M.E.C. ainsi qu'au P.M.M. dans la M.E.C. est tout-à-fait semblable. Aux faibles concentrations, les courbes sont pratiquement rectilignes. Elles présentent cependant une légère concavité vers le bas qui peut être attribuée à l'effet de volume. Cet effet a déjà été mis en évidence par Loucheux, Weill et Benoit¹³. Quand la concentration augmente, la partie initiale correspondant aux grands angles, tout en se déplaçant vers le haut, garde à première vue, la même pente. En solvant "théta", c'est-à-dire dans le cas du P.S. dans le cyclohexane et du PMM dans l'heptanone-4, les courbes sont totalement différentes, elles restent linéaires et parallèles dans les domaines de concentrations étudiés.

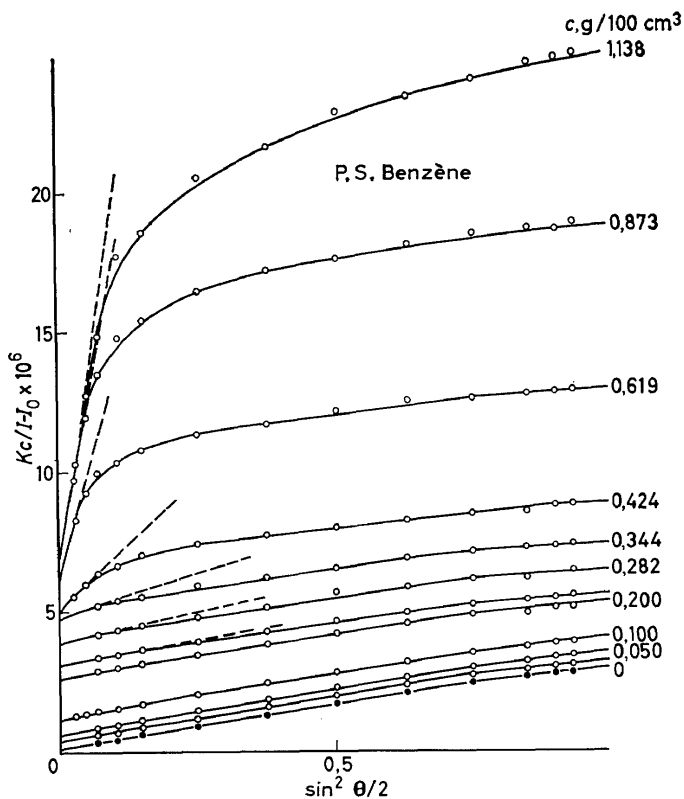


Figure 1. Système P.S.—Benzène. Variation de $Kc/I - I_0$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ à différentes concentrations

Etude du comportement asymptotique

à concentration nulle—Il est toujours délicat de parler de comportement asymptotique de courbes expérimentales, car on n'est jamais sûr d'avoir atteint l'asymptote. Cependant, si l'on considère les résultats extrapolés à concentration nulle, on sait que l'asymptote permet de déterminer M_w/M_n si l'on admet qu'il n'y a pas de ramifications. On trouve ainsi 1,9 pour le P.S. et 1,8 pour le P.M.M., ces résultats semblent tout-à-fait raisonnables.

Connaissant le rayon de giration, on peut calculer $u = (h^2 b^2 N/6)$ et on constate que pour les derniers points expérimentaux e^{-u} est de l'ordre de 10^{-5} , quantité négligeable devant l'unité. On est donc certain d'être sur l'asymptote dans un large domaine d'angles dans le cas des solvant "théta". Dans le cas des bons solvants, Loucheux, Weill et Benoît¹³, ainsi que Ptitzyn¹¹ ont montré qu'on obtenait une asymptote rectiligne en portant $Kc/\Delta R$ en fonction $(\sin^2 \theta/2)^{3/2(a+1)}$ où a est l'exposant de M dans la loi de Mark-Houwink. En utilisant cette représentation, on obtient des points mieux alignés que sur le graphique original. Nous avons pris la valeur $a = 0,67$ pour le P.S. dans le benzène. Enfin, on sait que connaissant la pente asymptotique, on peut calculer l'écart quadratique $\overline{L^2}$.

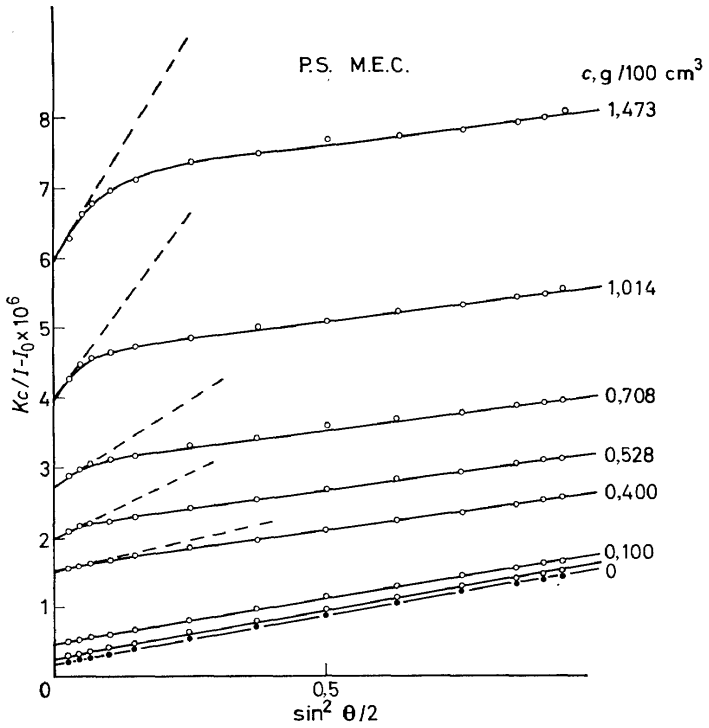


Figure 2. Système P.S.—M.E.C. Variation de $Kc/I - I_0$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ à différentes concentrations

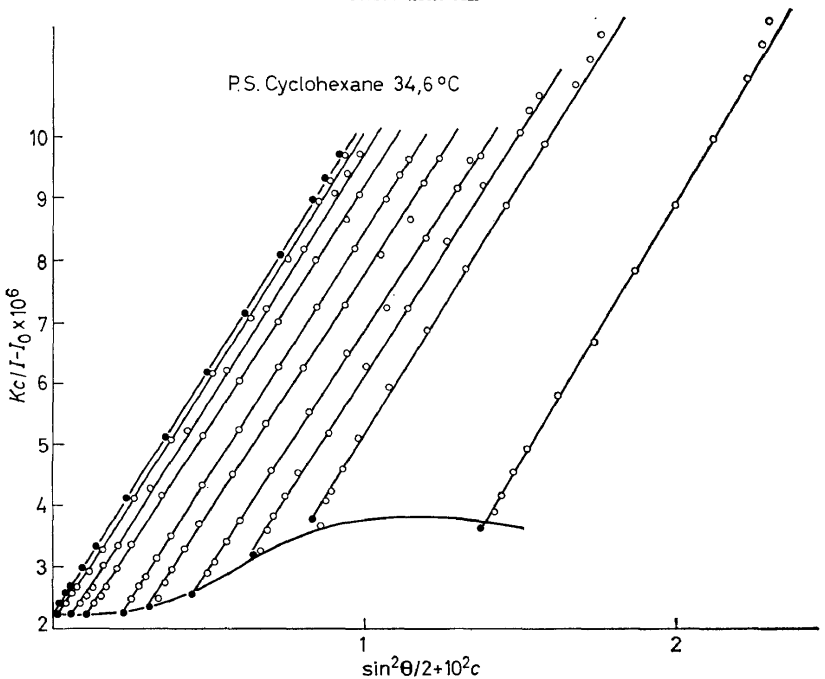


Figure 3. Diagramme de Zimm du système P.S.—cyclohexane à 34,6°C

SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES CONCENTREES

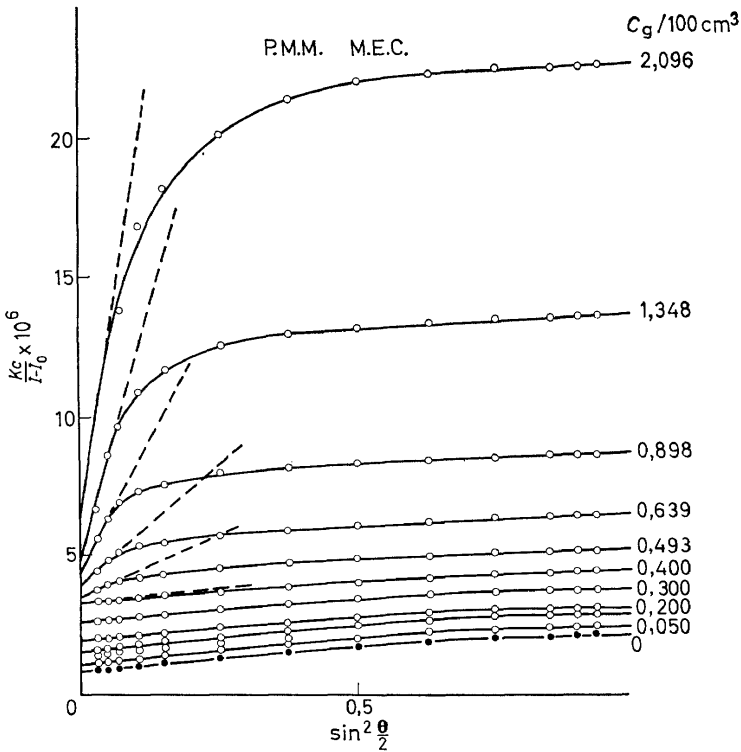


Figure 4. Système P.M.M.—M.E.C. Variation de $Kc/I - I_0$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ à différentes concentrations

Variation de la pente asymptotique avec la concentration—Si les dimensions moléculaires sont indépendantes de la concentration et si nos résultats théoriques sont exactes, la pente de l'asymptote ne doit pas varier en fonction de la concentration, c'est ce que l'on observe effectivement en solvant "théta" (voir Figures 3 et 5). Par contre, en bon solvant, cette pente diminue régulièrement quand la concentration augmente. En gardant toujours le même terme correctif α , ce qui n'est pas rigoureux, mais légitime, étant donné l'ordre de grandeur de cette correction, nous avons pu tracer les courbes de variation de $(\overline{L^2})^{1/2}$ en fonction de la concentration dans les différents cas considérés (Figure 6). Cette méthode permet donc de mesurer le coefficient d'expansion $\alpha^2 = \overline{L^2}/\overline{L_0^2}$ où $\overline{L_0^2}$ est la valeur de l'écart quadratique moyen en solvant "théta" en fonction de la concentration. Elle fournit des résultats qui semblent raisonnables et qui montrent une décroissance de α quand la concentration augmente. Le domaine de concentration dans lequel nous avons travaillé est beaucoup trop limité pour que l'on puisse tirer de ces résultats une indication sur la valeur de α quand on a affaire à un polymère pur. Ces résultats semblent en tout cas montrer qu'il est peu probable que le paramètre α devienne inférieur à 1, contrairement à ce qu'avait prédit une première étape de la théorie de Fixman^{14, 15}.

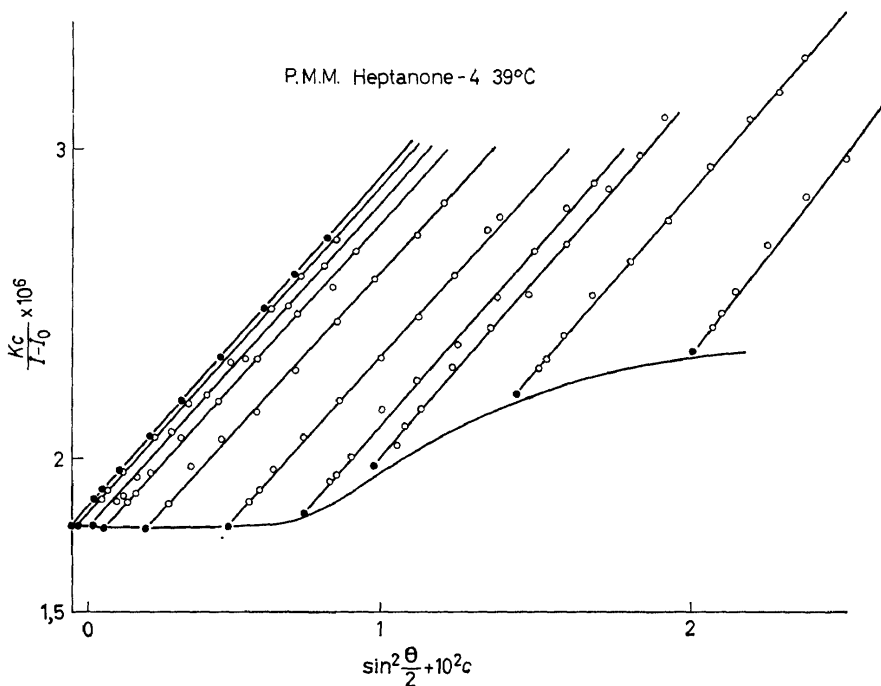


Figure 5. Diagramme de Zimm du système P.M.M.—Heptanone-4 à 39°C

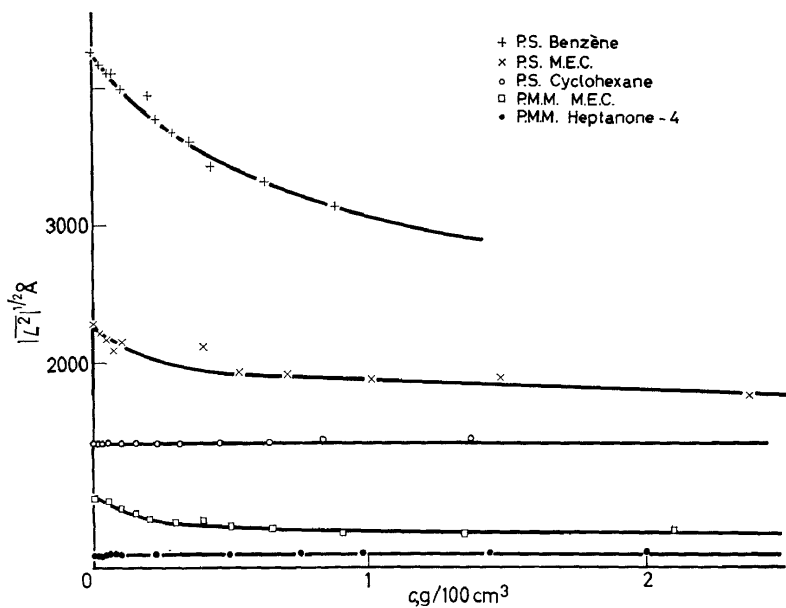


Figure 6. Variation de $(\overline{L^2})^{1/2}$ en fonction de la concentration pour les cinq systèmes étudiés

Etude de l'ordonnée à l'origine de l'asymptote—Si l'on pousse les considérations théoriques que nous avons développées à leurs limites, on s'aperçoit que le terme correspondant à l'ordonnée à l'origine de l'asymptote devrait être indépendant de c . Or, ceci n'est absolument pas vérifié et un examen rapide des courbes le montre rapidement. Tout se passe comme si l'importance de ce terme dans l'expression de l'intensité diffusée diminuait quand la concentration augmente. Pour expliquer ce résultat, il faut admettre qu'à côté des phénomènes que nous venons de décrire en termes de molécules se superpose une diminution générale de l'intensité liée, peut-être, à l'augmentation de l'indice moyen du milieu dans lequel se trouve un élément de chaîne. Il est bien connu en effet, que lorsque le polymère est pur, l'intensité lumineuse diffusée est beaucoup plus faible et ne dépend pas de l'angle. Ce serait vraisemblablement l'amorce de cette situation qui entraînerait la variation observée. Il se pourrait que la diminution de la pente que nous avons mise en évidence soit liée à une variation globale de l'intensité. Il semble cependant que l'interprétation que nous avons donnée soit correcte.

Etude de l'intensité diffusée à angle nul

Comme nous disposons de résultats dans un grand domaine d'angles et de concentrations, il était intéressant de voir ce que permettait d'obtenir la

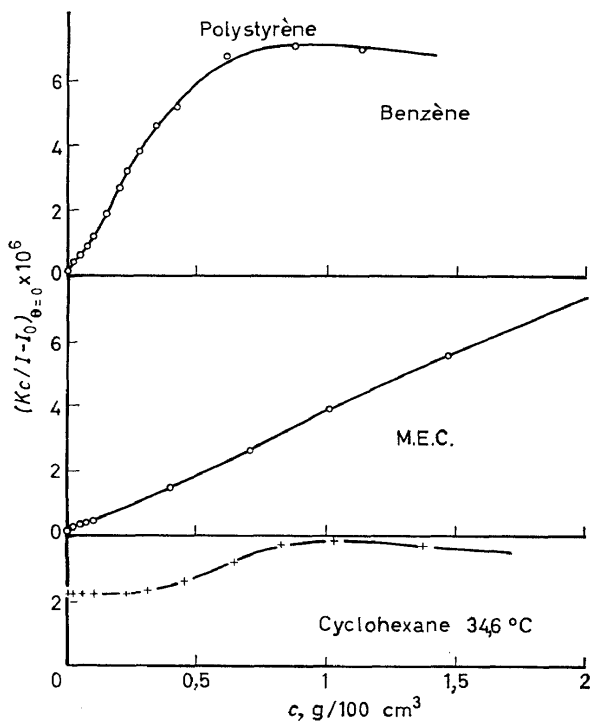


Figure 7. Variation de $(Kc/I - I_0)_{\theta=0}$ en fonction de la concentration pour les systèmes: P.S. Benzène, P.S.—M.E.C., P.S.—cyclohexane à 34,6°C

valeur de l'intensité diffusée extrapolée à angle nul qui n'est fonction que des paramètres thermodynamiques définissant le système.

Nous avons vu qu'à angle nul, la formule se réduisait à :

$$\frac{KC}{\Delta R} = \frac{1}{M} + \frac{c\Gamma(c)}{M} = \frac{1}{M} 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (4'')$$

expression qui n'est autre que la succession des termes du viriel.

Les Figures 7 et 8 représentent la variation de cette quantité pour les différents systèmes étudiés. Aux faibles concentrations et pour de bons solvants du PS et du PMM, on observe bien une croissance correspondant aux premiers termes du viriel. Les courbes semblent ensuite atteindre une

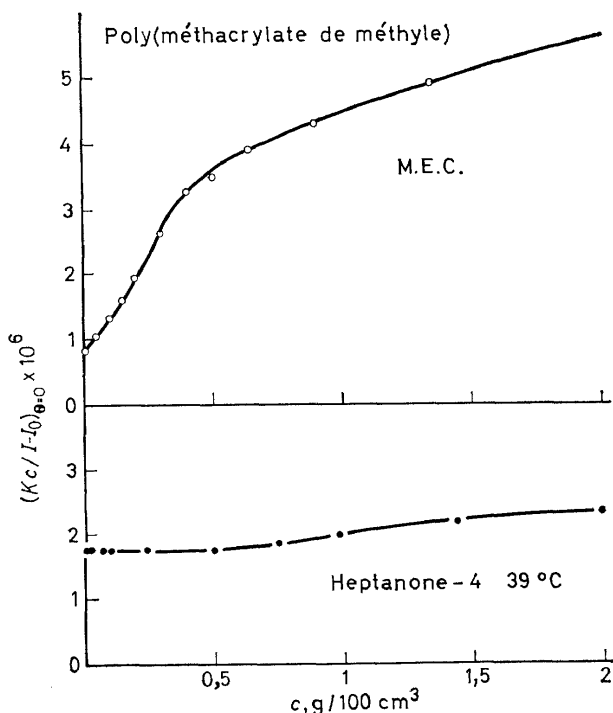


Figure 8. Variation de $(Kc/I - I_0)_{\theta=0}$ en fonction de la concentration pour les systèmes: P.M.M.—M.E.C., P.M.M.—Heptanone-4 à 39°C

limite supérieure qui est tout-à-fait compatible avec la théorie de Fixmann¹⁶.

Dans le cas des solvants "théta" le second coefficient du viriel A_2 est nul, mais les termes supérieurs se manifestent assez rapidement.

La détermination de ces courbes étant rendue douteuse par le manque de précision des mesures aux petits angles de diffusion, nous avons refait le même type d'expérience avec un PS de petite masse moléculaire ($M_w = 50.000$) en utilisant les mesures faites à $\theta = 90^\circ$. Les courbes de variation du viriel pour les différents solvants employés présentent la même allure que celles décrites précédemment.

Etude de la valeur absolue de l'intensité diffusée à angle fixe

Au lieu d'utiliser la représentation de Zimm on peut utiliser la méthode préconisée par Debye et Bueche¹⁷, qui consiste à reporter les valeurs de ΔR en fonction de c . Ces auteurs ont montré qu'en utilisant l'expression du potentiel chimique proposée par Flory et Huggins¹⁸, cette quantité devait passer par un maximum pour une valeur de c_m dépendant uniquement du poids moléculaire et égale à $c_m = (\bar{V}_2/\bar{V}_1)^{-1}$ en appelant \bar{V}_2 le volume molaire du polymère et \bar{V}_1 le volume molaire du solvant.

Comme l'extrapolation à $c = 0$ est incertaine, nous avons tracé le réseau de courbes ΔR en fonction de c pour différentes valeurs de θ . Les Figures 9 et 10 donnent les résultats obtenus pour le PS dans le benzène et dans le cyclohexane. Pour le premier système considéré, on voit apparaître à tout

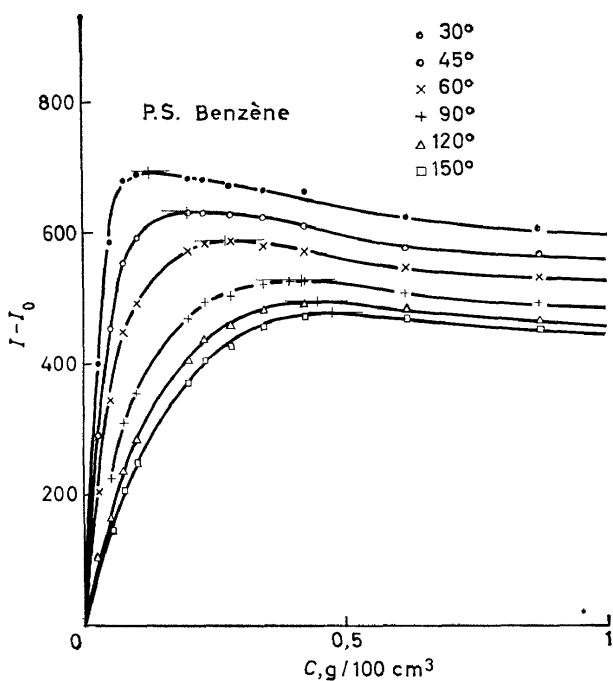


Figure 9. Système P.S.—Benzène. Variation de $I - I_0$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs d'angles de diffusion

angle un maximum bien caractérisé dépendant de celui-ci. L'extrapolation à angle nul conduit à une valeur de c_m très inférieure à celle prévue par la théorie de Debye et Bueche qui est de l'ordre de 0,37 g/100 cm³.

Le système P.S. Cyclohexane donne lieu à une variation de ΔR ne présentant pas de maximum en fonction de c dans le domaine de concentrations étudié. On voit donc qu'il est difficile d'utiliser la théorie de Debye pour mesurer les poids moléculaires.* Il nous a paru intéressant de montrer

* Une étude similaire a été effectuée par A. Tager et ses collaborateurs²¹; leurs résultats sont similaires aux nôtres.

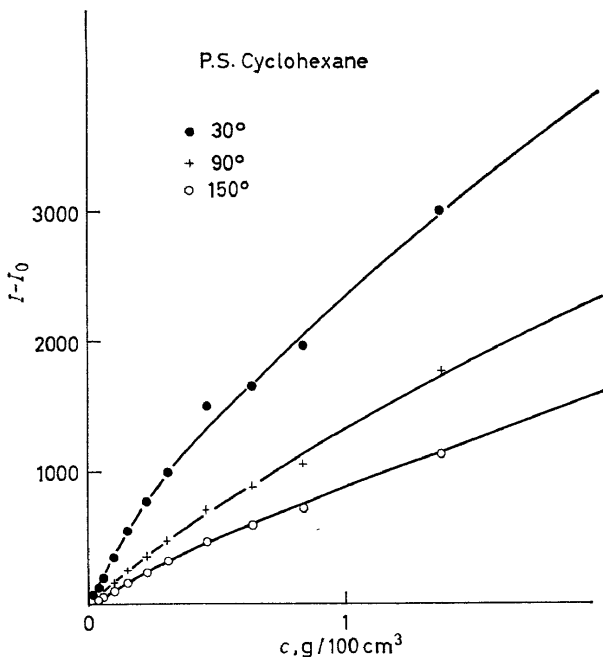


Figure 10. Système P.S.—cyclohexane à 34,6°C. Variation de $I - I_0$ en fonction de la concentration pour différentes valeurs d'angles de diffusion

que le maximum observé dans les bons solvants était un phénomène normal qui s'interprétait facilement même en négligeant les variations de $\Gamma(c)$ avec c ainsi que celles de $P(\theta, c)$, de $R(\theta, c)$ et de $Q(\theta, c)$. Si, en effet, on dérive par rapport à c l'expression (3), on constate que c_m est donné par la relation.

$$c_m = \frac{P(\theta, c)}{4A_2MR(\theta, c).Q(\theta, c)}$$

Nous pouvons ainsi constater que :

(i) Si l'on admet que A_2 dépend peu de M , c_m est inversement proportionnel à la masse moléculaire, ce qui est en accord avec la théorie de Debye.

(ii) Lorsque θ tend vers zéro, $P(\theta, c)$ et $R(\theta, c)$ tendent à devenir identiques puisque le premier terme de leur développement en fonction de $\sin^2 \theta/2$ est égal au rayon de giration des molécules. Comme $Q(\theta, c)$ tend vers 1 par valeurs inférieures, il faut que c_m soit une fonction croissante de l'angle d'observation, résultat que nous retrouvons bien expérimentalement (Figure 9).

(iii) Enfin, dans le domaine des faibles concentrations, c_m est inversement proportionnel à A_2 qui caractérise la qualité du solvant utilisé. Ceci implique que le maximum des courbes ΔR se déplace vers les concentrations plus élevées quand la qualité du solvant diminue. Nos expériences confirment cette remarque. Dans le cas des solvants "théta", le maximum n'est pas encore atteint pour les concentrations les plus élevées que nous ayons utilisées.

Etude du rayon de giration

Différentes théories^{8, 19, 20} ayant été proposées pour interpréter les variations du rayon de giration avec la concentration, il était intéressant de voir comment elles permettaient d'interpréter nos résultats.

Rappelons tout d'abord que lorsqu'on développe l'équation (3) en fonction de $\sin^2 \theta/2$, on obtient en posant

$$Q(\theta) = 1 - \frac{h^2 \overline{R_c^2}}{3} H(c)$$

et en appelant $\overline{R_c^2}$ le rayon de giration moléculaire à concentration c :

$$\Delta R = KcM \left\{ 1 - c\Gamma(c) - \frac{h^2}{3} \overline{R_c^2} [1 - c\Gamma(c)(1 + H(c))] \right\} \quad (7)$$

Cette expression s'obtient facilement si l'on se rappelle que $P(\theta, c)$ et $R(\theta, c)$ ont dans leurs développements limités un terme en $\sin^2 \theta/2$ identique^{7, 10}

Si l'on norme à l'unité l'intensité extrapolée à c et θ nuls, on définit un rayon de giration apparent par la formule:

$$\overline{R_{ap}^2} = \overline{R_c^2} \{1 - c\Gamma(c) (1 + H(c))\}$$

Les auteurs^{8, 19, 20} qui se sont attachés à obtenir la valeur exacte du premier terme du développement de R_{ap}^2 en fonction de c , c'est-à-dire la valeur de la quantité $H(o)$, trouvent que le produit $\Gamma(o) (1 + H(o))$ est positif, ce qui indique une diminution du rayon de giration avec la concentration. Si l'on se rappelle que d'après nos résultats antérieurs $\overline{L^2}$ donc $\overline{R^2}$ diminuent avec la concentration, on voit qu'il y a superposition de ces deux effets qui agissent dans le même sens.

Nous avons reporté sur les *Figures 11 et 12* les mesures expérimentales des variations de R_{ap} en fonction de la concentration. On voit qu'aux faibles concentrations, R_{ap} ne varie pratiquement pas lorsque c augmente. De façon plus précise, et ceci uniquement dans le cas de bons solvants, on observe cependant une légère diminution, 5 pour cent environ, qui est de l'ordre de la précision des mesures. Pour de plus grandes valeurs de la concentration, R_{ap} croît ensuite d'autant plus rapidement que le polymère se trouve dans un meilleur solvant. Ainsi nous voyons que les théories des auteurs cités plus haut^{8, 19, 20} sont limitées à un domaine de concentrations très restreint et que l'effet qu'elles mettent en évidence est à peine mesurable, les termes supérieurs du développement de $H(c)$ devenant très rapidement prépondérants.

Dans le cas des solvants "théta", nous observons comme le prévoit la théorie, une invariance de R_{ap} dans un large domaine de concentrations. Il est intéressant de constater que R_{ap} reste constant dans un domaine de concentrations plus grand que la quantité $Kc/\Delta R$ extrapolée à angle nul, ce qui montre que les interactions se manifestent plus rapidement sur les coefficients du viriel que sur les dimensions moléculaires.

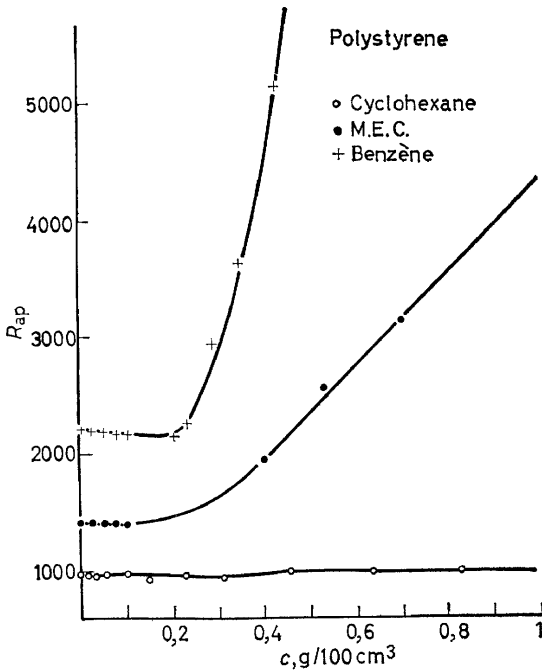


Figure 11. Variation de la quantité R_{ap} , en fonction de la concentration pour les systèmes: P.S.—Benzène, P.S.—M.E.C., P.S.—cyclohexane à $34,6^\circ\text{C}$

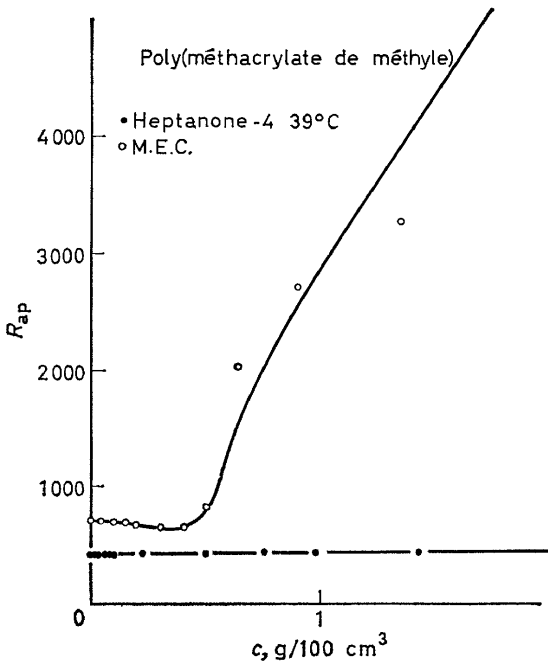


Figure 12. Variation de la quantité R_{ap} , en fonction de la concentration pour les systèmes: P.M.M.—M.E.C. et P.M.M.—Heptanone —4 à 39°C

CONCLUSION

Les considérations théoriques que nous venons de développer ainsi que les exemples expérimentaux que nous avons utilisés montrent toutes les difficultés que présente l'étude des solutions de polymères dès que l'on s'écarte de la dilution infinie. Il semble pourtant qu'il s'agisse là d'un domaine intéressant dont l'étude mérite d'être approfondie. Si les quelques résultats que nous avons apportés incitent d'autres chercheurs à étudier ce domaine, nous avons atteint le but que nous nous étions proposé.

Bibliographie

- ¹ A. Guinier, et G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York (1955).
- ² S. Flugge. *Handbuch der Physik* **32**, 238 (1957).
- ³ P. Debye. *J. Appl. Phys.* **15**, 338 (1944).
- ⁴ H. Benoît. *J. Polymer Sci.* **11**, 507 (1953).
- ⁵ H. Benoît. *C.R. Acad. Sci.* **240**, 533 (1955).
- ⁶ P. Debye. *Physik. Z.* **28**, 135 (1927).
- ⁷ P. Debye. *J. Phys. Colloid Chem.* **51**, 18 (1947).
- ⁸ P. J. Flory, et A. M. Bueche. *J. Polymer Sci.* **27**, 219 (1958).
- ⁹ B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.* **16**, 1093 (1948).
- ¹⁰ H. Benoît, et M. Godstein. *J. Chem. Phys.* **21**, 947 (1953).
- ¹¹ B. O. Pützyn. *J. Phys. Chem. URSS* **31**, 1091 (1957).
- ¹² H. Benoît. *C.R. Acad. Sci.* **245**, 2244 (1957).
- ¹³ C. Loucheux, G. Weill et H. Benoît. *J. Chim. Phys.* **55**, 540 (1958).
- ¹⁴ M. Fixman. *J. Polymer Sci.* **47**, 91 (1960).
- ¹⁵ M. Fixman. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **89**, 677 (1961).
- ¹⁶ M. Fixman. *J. Chem. Phys.* **33**, 370 (1960).
- ¹⁷ P. Debye, et A. M. Bueche. *J. Chem. Phys.* **18**, 1423 (1950).
- ¹⁸ P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953).
- ¹⁹ A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.* **27**, 1014 (1957).
- ²⁰ H. Yamakawa. *J. Chem. Phys.* **34**, 1360 (1961).
- ²¹ A. A. Tager, V. M. Andreeva et E. M. Evsina. *Vysokomol. soed.* **6**, 1901 (1964).