

**PROPRIETES STRUCTURALES DE COPOLYMERES BISEQUENCE
ET TRISEQUENCE LINEAIRES ET DE LEUR HOMOLOGUE
CYCLIQUE EN SOLUTION DILUEE**
**STRUCTURAL PROPERTIES OF LINEAR DIBLOCK AND TRIBLOCK COPOLYMERS
AND THEIR CYCLIC HOMOLOGOUS IN DILUTE SOLUTION**

A. BENSAFI, S. KHALDI, L. BOUZINA, M. BENMOUNA¹

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Départements de Physique et de Chimie,
Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Bel Horizon, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algérie.
E-mail: bensafi.abdelhamid@caramail.com

¹⁾ Max-Planck Institut für Polymerforschung, Postfach 3148, W-6500 Mainz, Germany.

SUMMARY

The structural properties of linear block copolymers in solution aroused a considerable interest and are the subject of many theoretical and experimental investigations. However, their cyclic counterparts received only a limited attention from researchers mainly because of difficulties related to their synthesis with high-molecular weights and a low polydispersity. This study was justified by the relatively recent light scattering measurements carried out by Amis et al. on a cyclic diblock copolymer and its linear triblock counterpart made up of polystyrene (PS) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS). In this work, the adopted theoretical approach is based on the random phase approximation when the polymeric systems under study are placed in similar conditions of temperature, concentration, composition and mass than those covered experimentally by Amis and others. The main objective of this study is intended to present a theoretical formalism allowing a systematic analysis of the scattering data, relating to block copolymers of arbitrary architectures, and to suggest some indications relating to their treatment. In terms of thermodynamic and structural properties, the results obtained reveal differences between the two types of copolymers. In particular, contrary to what was brought back by Amis and his collaborators, the discrepancies, shown between the radii of gyration of linear block copolymers and their cyclic counterpart, being sufficiently large, it should be possible to highlight them in experiments by light scattering.

RESUME

Les propriétés structurales de copolymères séquencés linéaires en solution ont suscité un intérêt considérable et fait l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales. Cependant, leurs homologues cycliques n'ont retenu l'attention que d'un nombre limité de chercheurs principalement du fait de difficultés liées à leur synthèse avec des poids moléculaires élevés et une faible polydispersité. Cette étude a été motivée par des mesures de diffusion de lumière relativement récentes réalisées par Amis et al. sur un copolymère biséquence cyclique et son homologue triséquence linéaire constitué de polystyrène (PS) et de poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Dans ce travail, l'approche théorique adoptée est basée sur l'approximation de la phase aléatoire en plaçant les systèmes polymériques considérés dans des conditions de température, de concentration, de composition et de masse similaires à celles couvertes expérimentalement par Amis et autres. L'objectif premier de la présente étude consiste à présenter un formalisme théorique permettant une analyse systématique de données de diffusion, relatives à des copolymères séquencés d'architectures arbitraires, et de suggérer quelques indications concernant le traitement de celles-ci. En termes de propriétés thermodynamiques et structurales, les résultats obtenus révèlent des écarts entre les deux types de copolymères. En particulier, contrairement à ce qui a été rapporté par Amis et ses collaborateurs, les différences, relevées entre les rayons de giration de copolymères séquencés linéaires et de leur homologue cyclique, étant suffisamment importantes, il devrait être possible de les mettre en évidence expérimentalement par diffusion de lumière.

1. INTRODUCTION

Depuis plus de deux décennies, les propriétés de diffusion de copolymères séquencés linéaires en solution font l'objet d'études actives tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Cependant, les polyméristes ont accordé peu d'attention à leurs homologues cycliques, en raison principalement de difficultés liées à leur synthèse avec des

poids moléculaires élevés et une faible polydispersité.¹⁻¹³

A titre d'exemple, l'ADN, qui est un polymère cyclique bien documenté dans la littérature, revêt un caractère important du fait de ses applications potentielles et de son rôle dans l'organisation des cellules vivantes.

De telles structures polymériques suscitent un intérêt fondamental non seulement parce qu'elles constituent un

modèle macromoléculaire simple susceptible d'élucider les concepts de base de la physique des composés macromoléculaires mais aussi parce qu'elles existent souvent en l'état dans la nature sous la forme de polymères biologiques tels que les polypeptides, les polysaccharides et les macromolécules d'ADN.¹⁴⁻²² Récemment, l'étude de ces systèmes semble être relancée par des travaux sur la base des progrès réalisés dans celle de leurs homologues linéaires et des efforts méritoires sont consentis pour tenter de mieux comprendre leurs propriétés structurales par les techniques de diffusion de lumière et de neutrons.⁹⁻²³

A ce point de vue, Amis et ses collaborateurs¹¹ ont fait état de mesures relativement récentes de diffusion de lumière élastique effectués avec deux types de copolymères, de même masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 4.31 \times 10^4$ g/mol, constitués de séquences de PS et de PDMS, en solution diluée dans le cyclohexane. Le premier correspond au copolymère triséquencé linéaire PDMS-PS-PDMS dans lequel la séquence centrale représente 1/3 du poids de la chaîne totale et celles extrémales englobent ensemble les deux tiers restants; le second, dont le premier est son précurseur, est le copolymère biséquencé cyclique PDMS-PS, de même composition, obtenu par cyclisation bout à bout du premier copolymère. Les mesures ont été réalisées dans le domaine de température variant de 35°C à 12°C et dans le régime dilué correspondant à des concentrations en polymère comprises entre 0.05 et 30 mg/l.

Avant d'analyser le comportement expérimental de ces deux systèmes, il est important de rappeler que la température θ du PS linéaire dans le cyclohexane est estimée à 34.5°C, tandis que celle du PDMS, d'architecture similaire, dans le même solvant se situe au voisinage de -81°C; dans ces conditions, à 34.5°C, le cyclohexane est un solvant θ pour le PS mais il constitue un bon solvant pour le PDMS.

De plus, les indices de réfraction de ce dernier et du cyclohexane étant sensiblement égaux, le cyclohexane est par suite isoréfractif avec le PDMS, soit $v_{PDMS} = 0$, et les séquences de PDMS ne sont alors pas visibles dans les expériences de diffusion de lumière si bien que l'intensité diffusée est totalement due à celles de PS. Les mesures rapportées par Amis et Hodgson¹¹ ne semblent pas être suffisamment précises pour déceler des différences entre les rayons de giration apparents des deux types de copolymères. En effet, les résultats obtenus suggèrent que, dans les limites de la précision expérimentale, le même rayon de giration caractérise les deux copolymères en dépit de leur différence architecturale.

Dans ce qui suit, nous présenterons un formalisme théorique susceptible de rendre compte de façon systématique des mesures de diffusion de lumière réalisées sur des copolymères d'architectures arbitraires. En outre, il offre un cadre approprié à même de faciliter une comparaison rigoureuse entre données de systèmes similaires et de ceux étudiés par Amis et al.¹¹ Pour être complet, nous avons inclus le cas du copolymère biséquencé linéaire PDMS-PS, de même composition et de même poids moléculaire que les systèmes considérés par Amis et coll.¹¹ Cependant, nous nous bornerons à examiner

les effets d'architecture de chaîne et de concentration sur le rayon de giration de chacun des trois copolymères étudiés.

2. EFFETS D'ARCHITECTURE DE CHAÎNE ET DE CONCENTRATION SUR LE RAYON DE GIRATION APPARENT

L'analyse de la dépendance angulaire de l'intensité diffusée par les systèmes considérés suggère d'introduire les informations liées à l'architecture de la chaîne et de considérer explicitement chacun des trois copolymères.

Pour ce faire, les facteurs de forme appropriés doivent être introduits par l'intermédiaire des éléments $S_{0aa}(Q)$, $S_{0bb}(Q)$ et $S_{0ab}(Q)$ de la matrice des fonctions de structure interne.

Pour des raisons de commodité, nous avons eu recours à la notation suivante:

$$D(x) = (2/x^2)(e^{-x} + x - 1) \quad (1)$$

où $D(x)$, représentant le facteur de forme d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée, est la fonction classique de Debye; nous avons, par ailleurs, fait usage des quantités $H(x)$ et $C(x, \nu)$ exprimées respectivement suivant les relations:

$$H(x) = (1 - e^{-x})/x \quad (2a)$$

et

$$C(x, \nu) = \frac{2}{\sqrt{x}} e^{-x/4} \int_{\nu}^{\sqrt{x}/4} e^{-t^2} dt \quad (2b)$$

Soulignons que, par ailleurs, la fonction $H(x)$ apparaît souvent dans les expressions des facteurs de forme de copolymères séquencés Gaussiens, alors que $C(x, \nu)$ représente une fonction qui intervient lorsqu'on traite des polymères cycliques; cette dernière quantité peut être écrite en fonction de l'intégrale de Dawson²⁵ et reliée au facteur de forme d'un homopolymère cyclique décrit par la fonction de Casassa²⁶ $C(\alpha, 0)$, avec $\alpha = Q^2 S_{g0}^2$, S_{g0} étant le rayon de giration d'une chaîne linéaire Gaussienne non perturbée.

Dans le cas d'une chaîne linéaire Gaussienne, en l'absence de volume exclu, on retrouve le résultat classique donné par la relation:

$$S^2_{gr}(T=\theta) = Z a^2 / 12 = S^2_{gl}(T=\theta) / 2 \quad (2c)$$

Outre ces notations, les quantités suivantes sont également employées:

$$\alpha_{ac} = x \alpha_c \quad (3a)$$

et

$$\alpha_{bc} = (1-x) \alpha_c / 2 \quad (3b)$$

où $x = Z_{ac} / Z_c$ désigne la composition du copolymère en monomères A, tandis que la quantité α_c s'exprime suivant la relation $\alpha_c = Q^2 Z_c a^2 / 6$, dans laquelle $Z_c = Z_{ac} + Z_{bc}$ correspond au degré de polymérisation du copolymère

biséquencé, Z_{ac} et Z_{bc} étant ceux des séquences respectives A et B; nous admettons, par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle les monomères A et B sont caractérisés par la même longueur statistique a .

Une fois ces simplifications introduites, on peut immédiatement écrire les facteurs de forme pour chacun des trois systèmes.

2.1 Cas du Copolymère Triséquencé Linéaire BAB

Ce système est caractérisé par les facteurs de forme suivants:

$$P_{ac}(Q) = D(\alpha_{ac}) \quad (4a)$$

$$P_{bc}(Q) = [D(\alpha_{bc}) + e^{-\alpha_{ac}} H^2(\alpha_{bc})] / 2 \quad (4b)$$

$$P_{abc}(Q) = H(\alpha_{ac}) H(\alpha_{bc}) \quad (4c)$$

2.2 Cas du Copolymère Biséquencé Linéaire BBA

Il faut noter que la lettre B est reproduite ici deux fois pour souligner que la séquence B (PDMS) représente le double de celle située, de part et d'autre de la séquence centrale, dans le premier système. Ceci apparaît clairement, à travers le facteur 2 placé en avant de α_{bc} , dans les expressions des facteurs de forme $P_{ac}(Q)$, $P_{bc}(Q)$ et $P_{abc}(Q)$; dans ces conditions, les facteurs de forme du présent système s'écrivent:

$$P_{ac}(Q) = D(\alpha_{ac}) \quad (5a)$$

$$P_{bc}(Q) = D(2\alpha_{bc}) \quad (5b)$$

$$P_{abc}(Q) = H(\alpha_{ac}) H(2\alpha_{bc}) \quad (5c)$$

2.3 Cas du Copolymère Biséquencé Cyclique BBA

S'agissant du présent système, les facteurs de forme, très différents de ceux décrivant les chaînes linéaires car ils font intervenir des intégrales de Dawson qui doivent être évaluées numériquement, s'expriment comme suit:

$$P_{ac}(Q) = [(x-0.5)/x] C[\alpha_c, (0.5-x) \alpha_c^{1/2}] + [(1-x)/x] H[\alpha_c x(1-x)] \quad (6a)$$

$$P_{bc}(Q) = [(0.5-x)/(1-x)] C[\alpha_c, (x-0.5) \alpha_c^{1/2}] + [x/(1-x)] H[\alpha_c x(1-x)] \quad (6b)$$

$$P_{abc}(Q) = \frac{C(\alpha_c, 0) - x^2 P_{ac}(Q) - (1-x)^2 P_{bc}(Q)}{2x(1-x)} \quad (6c)$$

où les quantités α_c et Z_c sont données par les équations respectives:

$$\alpha_c = Q^2 Z_c a^2 / 6 \quad (7a)$$

et

$$Z_c = Z_{ac} + Z_{bc} \quad (7b)$$

En nous contentant des termes en Q^2 du développement en série des facteurs de forme écrit aux petites valeurs de q et en adoptant la notation expérimentale, l'équation, exprimant l'intensité diffusée, peut s'écrire sous la forme:

$$Kx^2 C/I(Q) = 1/M + 2A_{2app} C + (1/3) Q^2 S_{gapp}^2 \quad (8)$$

où le rayon de giration apparent S_{gapp} dépend de la structure du copolymère considéré et le second coefficient du viriel A_{2app} représente la moyenne pondérée de ceux indiqués par A_{2ij} ($i, j = a, b$).

2.4 Cas du Copolymère Triséquencé Linéaire

En se contentant des deux premiers termes du développement des facteurs de forme de ce copolymère, aux petites valeurs q , il vient:

$$P_{ac}(Q) = 1 - (xQ^2/3) S_{g0}^2 \quad (9a)$$

$$P_{bc}(Q) = 1 - (1+x/2)(Q^2/3) S_{g0}^2 \quad (9b)$$

$$P_{abc}(Q) = 1 - (1+x)(Q^2/4) S_{g0}^2 \quad (9c)$$

$$\Delta P(Q) = P_{ac}(Q) P_{bc}(Q) - P_{abc}^2(Q) = (Q^2/6) S_{g0}^2 \quad (9d)$$

En combinant l'équation (8) et celles exprimant les facteurs de forme du présent système, on obtient:

$$KMCx^2/I(Q) = 1 + A + B + 2C + [x + (B+C)(x-3-B-C)/2] (Q^2 S_{g0}^2) / 3 \quad (10a)$$

où les quantités A, B et C sont définies par les relations:

$$A = 2A_{2aa} MC$$

$$B = 2A_{2bb} MC$$

$$C = 2A_{2ab} MC$$

D'une manière générale, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme:

$$KMCx^2/I(Q) = KMCx^2/I(Q=0) + (1/3) Q^2 S_{gapp}^2 \quad (10b)$$

Le rapprochement des équations (10a) et (10b) conduit à l'expression du rayon de giration apparent:

$$S_{gapp}^2 / S_{g0}^2 = x + [(B+C)(x-3-B-C)] / 2 \quad (11)$$

2.5 Cas du Copolymère Biséquencé Linéaire

Dans ce cas, aux petites valeurs de q , les facteurs de forme s'expriment comme suit:

$$P_{ac}(Q) = 1 - (xQ^2/3) S_{g0}^2 \quad (12a)$$

$$P_{bc}(Q) = 1 - (1-x)(Q^2/3) S_{g0}^2 \quad (12b)$$

$$P_{abc}(Q) = 1 - (Q/2)S_{g0} \quad (12c)$$

tandis que la quantité $\Delta P(Q)$ s'écrit alors :

$$\Delta P(Q) = P_{ac}(Q)P_{bc}(Q) - P_{abc}^2(Q) = (2/3)Q^2S_{g0}^2 \quad (12d)$$

En s'appuyant sur un raisonnement analogue à celui adopté dans le cas du premier système, il vient:

$$S_{gapp2}/S_{g0} = x + 2(B+C) - [x - (3/2) - B - C] \quad (13)$$

2.6 Cas du Copolymère Biséquencé Cyclique BBA

En procédant de manière identique pour ce système, nous obtenons les résultats suivants:

$$S_{gapp2}/S_{g0} = x - (x/2)(1+4C) - B(1-x) + C(1+3x) \quad (14)$$

avec $S_{g0} = (Zca/6)^{1/2}$.

Outre la température et la concentration, une analyse comparative des équations (11), (13) et (14), exprimant les variations du rapport S_{gapp2}/S_{g0} en fonction du paramètre $A_0 = C/Ca^*$, montre que le rayon de giration est fortement affecté non seulement par l'architecture du copolymère mais aussi par sa concentration ; en effet, pour $A_{2bb}/A_{2aa} = 3$ et $A_{2ab}/A_{2aa} = 2.1$, celles, représentant les deux copolymères linéaires, illustrent une diminution importante du rapport S_{gapp2}/S_{g0} , avec le paramètre A_0 , tandis que celle, se rapportant à leur homologue cyclique, décroît très lentement. Ces différences entre le copolymère cyclique et ses précurseurs linéaires sont très importantes et, en principe, il devrait être possible de les observer par des mesures de diffusion de lumière.

CONCLUSIONS

Cette étude se veut une contribution à la présentation d'un formalisme simple, basé sur la RPA, qui fournit certaines indications sur les propriétés structurales de copolymères séquencés linéaires en solution et de leurs homologues cycliques.

Ce formalisme peut être aussi mis à profit pour caractériser des systèmes d'architectures arbitraires.

Les facteurs de structure ont été calculés en utilisant l'équation généralisée, pour les systèmes à plusieurs constituants, obtenue par Benoît,²³ qui est une généralisation de l'approximation de simple contact de Zimm ou une adaptation de l'approximation de la phase aléatoire aux mélanges à plusieurs constituants en présence d'un solvant de faible poids moléculaire. Le calcul de ces facteurs nous a permis de relever non seulement l'effet de la présence des séquences de PDMS invisibles mais aussi les différences dues à la cyclisation de la chaîne de copolymère linéaire suite à la réunion de ses deux bouts de chaîne.

Dans la limite thermodynamique, nous avons obtenu un résultat qui ne reflète pas explicitement l'architecture de la chaîne et dépend essentiellement des paramètres

thermodynamiques tels que les seconds coefficients du viriel. Par ailleurs, dans le domaine des faibles valeurs du vecteur d'onde q , nous avons obtenu l'écart quadratique moyen du rayon de giration apparent qui caractérise les trois systèmes. Ce paramètre géométrique reflète fortement l'architecture des chaînes et fait apparaître des différences substantielles suivant qu'on considère les deux copolymères linéaires ou leur homologue cyclique. L'effet de cyclisation est illustré à travers le facteur, bien connu, $\sqrt{2} = S_{gl}(T=\theta)/S_{gr}(T=\theta)$. En outre, du fait non seulement de la présence des séquences de PDMS et de PS dans les chaînes mais aussi de l'écart substantiel entre leurs températures θ , les résultats observés révèlent des différences importantes quand on les compare à ceux rapportés pour des homopolymères. Par ailleurs, les différences entre leurs paramètres thermodynamiques et, en particulier, le glissement de la température θ des chaînes cycliques vers une valeur plus faible que celle de leurs homologues linéaires, affectent fortement le rayon de giration apparent.

En substance, le travail entrepris fournit un support théorique à même de permettre une étude des propriétés structurales de copolymères cycliques en solution et une comparaison avec les données obtenues dans le cas des copolymères linéaires correspondants. Cette étude a été suscitée par les expériences relativement récentes de diffusion de lumière réalisées par Amis et autres¹¹ sur le copolymère linéaire PDMS-PS-PDMS en solution diluée dans le cyclohexane et son homologue cyclique placés dans les mêmes conditions de composition, de température, de concentration et de poids moléculaire. Le formalisme théorique présenté, à cet effet, nous a permis de faire un certain nombre de suggestions concernant le traitement des données. Il y a lieu de souligner qu'en termes de propriétés thermodynamiques et structurales, la température critique du copolymère triséquencé linéaire semble se situer à 20°C et, probablement, en dessous de 12°C pour son homologue cyclique.

Une telle transition de phases n'est pas prise en compte dans les calculs effectués dans le cadre du présent modèle basé sur une approximation de champ moyen.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et à témoigner de ma profonde reconnaissance à Mr. le Professeur M. Benmouna pour avoir suggéré le présent travail et bénéficié de ses compétences en physique des polymères.

Mes remerciements s'adressent également à la Direction de la Recherche Scientifique (DRS) du MESRS pour avoir financé ce travail dans le cadre du budget alloué au projet de recherche CNEPRU (E1301/08/99). Mr. le Professeur M. Benhamou, Président de la SMPP et Directeur du Laboratoire de la Physique des Polymères et Phénomènes Critiques (Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II, Casablanca, Maroc) est vivement remercié pour son hospitalité et ses discussions fructueuses en marge de la Deuxième Rencontre de la Physique des Polymères qui s'est tenue les 1 et 2 Novembre 2001 à Marrakech (Maroc).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Leibler, L. *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
- [2] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y, 1979; *J. Phys. (Paris)* 1970, 31, 235.
- [3] Balsara, N. P.; Stepanek, P.; Lodge, T. P.; Tirrell, M. *Macromolecules* 1991, 24, 6227.
- [4] Borsali, R.; Benoît, H.; Legrand, J. F.; Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M.; Farago, B. *Macromolecules* 1989, 22, 4119.
- [5] Benmouna, M.; Benoît, H.; Borsali, R.; Duval, M. *Macromolecules* 1987, 20, 2620.
- [6] Hammouda, B. *Adv. Polym. Sci.* 1993, 106, 87.
- [7] Duval, M.; Picot, C.; Benmouna, M.; Benoît, H. *J. Phys. France* 1988, 49, 1963.
- [8] Akcasu, Z. *Dynamic Light Scattering*, Wyn Brown (ed.), Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [9] Ionesco, I.; Picot, C.; Dupplexis, R.; Duval, M.; Benoît, H.; Lingelser, J. P.; Gallot, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 1033.
- [10] Amis, E. J.; Hodgson, D. F. *Polym. Prep.* 1991, 32, 617.
- [11] Amis, E. J.; Hodgson, D. F.; Wu, W. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 2049.
- [12] Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoît, H. *J. Phys. II, France* 1993, 3, 1041.
- [13] Rabin, I.; Marko, J. F. *Macromolecules* 1992, 25, 1503.
- [14] Weil, R.; Vinograd, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A)* 1963, 50, 730.
- [15] Candau, F.; Rempp, P.; Benoît, H. *Macromolecules* 1972, 5, 627.
- [16] Hadziioannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brinke, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 493.
- [17] Burchard, W. *Cyclic Polymers*, Chapter 2, Semlyen, J. A. Editor, Elsevier, London, 1986.
- [18] Higgins, J. S.; Dodgson, K.; Semlyen, J. A. *Polymer* 1979, 20, 553.
- [19] Edwards, C. J.C.; Stepto, R. F. T. *Cyclic Polymers*, Chapter 4, Semlyen, J. A. (Editor), Elsevier, London, 1986.
- [20] McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolecules* 1987, 20, 498.
- [21] Yin, R.; Hogen-Esch, T. E. *Polym. Prep.* 1992, 33, 239.
- [22] Strazielle, C.; Benoît, H. *Macromolecules* 1975, 8, 203.
- [23] Higgins, J. S.; Benoît, H. *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [24] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [25] Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*, AMS 555, NBS. Also, Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. W. *Tables of Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York, 1965.
- [26] Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 605.