Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Relaxation diélectrique dans les solutions de hauts polymères
Autor: Brouckere, L. de / Mandel, M.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738740

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Relaxation diélectrique dans les solutions de hauts polymères

L. DE BROUCKERE et M. MANDEL, Bruxelles

Les résultats expérimentaux obtenus à ce jour [1] pour les courbes de dispersion de la constante diélectrique de solutions de hauts polymères portant des dipôles dans la chaîne latérale, montrent, malgré le manque de précision des mesures, l'existence d'un spectre des temps de relaxation très étendu. Ce spectre peut être caractérisé par le facteur α de Fuoss et Kirkwood [2], défini par la relation

$$\alpha = 2 \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \tag{1}$$

où ε''_m est la valeur de ε'' au maximum de la courbe des pertes. La valeur de α varie généralement entre 0.5 et 0.8 et croît avec la température. Le temps de relaxation moyen que l'on peut déduire de ces courbes de dispersion, avec une imprécision d'environ 20%, est de l'ordre de 10^{-8} sec. et semble pratiquement indépendant du poids moléculaire, du moins à partir d'un certain degré de polymérisation. Il est beaucoup plus faible que celui que l'on attendrait pour l'orientation de la macromolécule tout entière, mais plus grand que celui d'une unité monomère. Il dépend de la nature du polymère et du solvant et varie avec la température et probablement aussi avec la concentration du polymère. Si l'on compare les enthalpies d'activation, que l'on peut calculer à partir de ces temps de relaxation moyens, pour différents polymères dans le même solvant et à des concentrations identiques, on trouve qu'elles diffèrent peu, même pour des polymères à comportement aussi différent que le polyméthacrylate de méthyle et l'acétate de polyvinyle [3].

Il n'y a pas d'espoir à l'heure actuelle de pouvoir élaborer une théorie tout à fait rigoureuse qui permette d'interpréter les résultats en tenant compte entre autre de tous les types d'interaction. Même si l'on considère

qu'en première approximation les macromolécules se comportent comme indépendantes les unes des autres, la description complète du mouvement du dipôle de la macromolécule en fonction des mouvements individuels de chaque monomère ou autre sous-unité et du mouvement global de la macromolécule tout entière, reste extrêmement compliqué. On est obligé, de ce fait, à recourir à des modèles simplifiés.

Le modèle le plus perfectionné est celui employé par Kuhn [4]. Considérant la macromolécule comme formée d'un assemblage d'unités statistiques, cet auteur étudie le mouvement de diffusion de la macromolécule, fixée en son centre, d'une configuration donnée vers sa configuration d'équilibre en absence de champ électrique. Ce mouvement se décompose en un mouvement de diffusion de la chaîne tout entière et en tous les mouvements possibles des chaînons statistiques compris entre le centre et l'extrémité de la chaîne. La théorie conduit à une expression très compliquée pour le temps de relaxation et sa valeur moyenne. Elle introduit un certain nombre de paramètres qui ne peuvent être qu'estimés très approximativement.

Kirkwood et Fuoss [5] ont traité ce problème comme celui d'un mouvement brownien rotatoire. Négligeant les interactions entre les segments de la chaîne macromoléculaire, ces auteurs trouvent une courbe de distribution de temps de relaxation symétrique et un temps de relaxation moyen proportionnel au degré de polymérisation. Cette théorie a été étendue par Kirkwood et Hammerle [6] pour tenir compte de l'interaction hydrodynamique des segments. Ce raffinement modifie l'expression pour le temps de relaxation moyen qui ne dépend plus que de la racine carrée du degré de polymérisation. Il semble toutefois que ces résultats soient incompatibles avec l'expérience.

Van Beek et Hermans [7] d'une part et Zimm [8] d'autre part ont utilisé plus récemment un modèle proposé par Rouse pour interpréter les courbes de dispersion de ces solutions. La chaîne est divisée en sous-molécules suffisamment petites pour pouvoir s'orienter dans le champ et suffisamment longues pour pouvoir admettre une distribution gaussienne des monomères. Pour des macromolécules ayant des dipoles situés dans la chaîne, le temps de relaxation moyen est égal au temps de relaxation d'une sous-molécule et indépendant de la masse moléculaire.

Les trois théories ont toutes un point en commun: bien que leur modèle soit extrêmement grossier et néglige un grand nombre d'effets qui peuvent être importants, les calculs sont très compliqués et introduisent un certain

nombre de paramètres mal définis. Ces théories ne peuvent rendre compte de l'influence *spécifique* du solvant. Elles exigent la constance de produit du temps de relaxation et de la fluidité du solvant et supposent donc l'identité des enthalpies d'activation du processus d'orientation du solvant et de la viscosité du solvant. Ces prévisions ne sont pas vérifiées par l'expérience.

C'est pourquoi nous avons proposé récemment [3] un modèle, du type à « barrière de potentiel » qui, par des traitements mathématiques très simples, conduit à une interprétation raisonnable des résultats expérimentaux existants. Il utilise les idées fondamentales du modèle de Kuhn et fait appel à un raisonnement utilisé par Fröhlich pour un cas légèrement différent.

Considérons une macromolécule divisée en segments statistiques et fixons-la dans une configuration donnée, déterminée par un champ électrique appliqué. Si nous maintenons le segment central dans cette position mais laissons revenir chaque moitié de la macromolécule à une configuration d'équilibre en coupant le champ extérieur, le mouvement qui apparaîtra résultera de la superposition du mouvement de chaque segment et de l'ensemble de la macromolécule. Nous admettrons que ces segments statistiques qui sont indépendants les uns des autres dans la distribution d'équilibre, ne le sont plus en ce qui concerne ce mouvement d'ensemble. Chaque segment doit surmonter une barrière de potentiel qui dépend de sa position dans la chaîne. Si nous numérotons les segments à partir du segment fixe, l'énergie associée au mouvement de la ième unité sera $\Delta H_0^* + v_i$; ΔH_0^* est l'énergie d'activation nécessaire pour permettre à un segment tout à fait libre d'effectuer une rotation d'une position d'équilibre à une autre (énergie qui ne dépend que de l'interaction entre un segment et le solvant) et v_i est l'énergie d'activation associée à la barrière de potentiel de la rotation empêchée dans la chaîne macromoléculaire.

Cette énergie v_i tend d'une part vers 0 si i tend vers n (n étant le nombre de segments statistiques dans une demi-chaîne macromoléculaire), d'autre part vers une valeur constante v_0, pratiquement indépendante de la masse moléculaire, au moins pour des chaînes suffisamment longue quand i tend vers zéro. Chaque demi-molécule est donc assimilable d'un ensemble de n unités, plus ou moins indépendantes, dont les énergies d'activation de rotation s'étagent régulièrement entre ΔH_0^* et $\Delta H_0^* + v_0$. Un problème analogue a été résolu par Fröhlich [9]. Si l'on applique son raisonnement à notre situation, on trouve que le temps de relaxation déduit du maximum

de la courbe des pertes est donné par

$$\tau_m = (\tau_0 \, \tau_1)^{1/2} \tag{2}$$

avec les définitions

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu} \, e^{\Delta H_0^*/kT} \tag{3}$$

$$\tau_1 = \tau_0 \, e^{v_0/kT} \tag{4}$$

$$\tau_i = \tau_0 \, e^{v_i/kT} \tag{5}$$

ν est un facteur de fréquence qui contient une contribution entropique.

τ_0 doit être indépendant de la masse moléculaire du polymère. Par contre τ_1 peut dépendre faiblement du degré de polymérisation à travers v_0, mais cette dépendance doit disparaître pour des valeurs élevées du degré de polymérisation. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

On peut montrer que la valeur de α qui mesure l'applatissement de la courbe des pertes diélectriques par rapport à la courbe idéale de Debye, est liée à v_0 à travers la relation

$$\alpha = 2 \frac{kT}{v_0} \left[\mathrm{tg}^{-1} \, e^{v_0/2kT} - \mathrm{tg}^{-1} \, e^{-v_0/2kT}\right] \tag{6}$$

On peut donc déduire des valeurs de α, l'énergie d'activation de la barrière de potentiel de la rotation empêchée pour des hauts polymères en solution. Malheureusement, on ne peut pas déterminer la valeur numérique de α avec une bonne précision. Toutefois, il résulte des résultats expérimentaux que l'ordre de grandeur de cette énergie d'activation est la même pour tous les polymères étudiés dans les mêmes conditions et d'une valeur approximativement égale à celle associée à la rotation empêchée d'une liaison C-C dans une chaîne carbonnée ordinaire. On trouve de plus que les valeurs de v_0 déterminées expérimentalement pour l'acétate de polyvinyle, sont systématiquement plus faibles que celles trouvées pour le polyméthacrylate de méthyle dans les mêmes conditions. Ceci est en parfait accord avec le fait bien connu que la chaîne polyvinylique est beaucoup plus souple que la chaîne méthacrylique.

L'interprétation des résultats par cette théorie montre également que ΔH_0^* qui elle est du même ordre de grandeur que pour la viscosité du solvant décroit avec la concentration en polymère. Ceci est probablement dû au fait que le polymère détruit partiellement la structure locale du solvant et que cette destruction est beaucoup plus marquée dans les solutions les plus

oncentrées. Il en résulterait qu'il est plus facile pour une unité macromoléculaire d'effectuer une rotation si la structure locale est déjà perturbée. Ceci est confirmé par le fait que l'entropie d'activation de ce processus semble également être une fonction décroissante de la concentration.

Le modèle extrêmement simple que nous proposons ici pour interpréter la relaxation des hauts polymères en solution, implique que cette propriété est déterminée aussi bien par la mobilité de la chaîne macromoléculaire que par la structure de la solution. Il serait donc intéressant de vérifier s'il n'existe pas une certaine corrélation entre l'influence du solvant sur la dispersion diélectrique et celle sur la constante diélectrique statique [10]

Université libre de Bruxelles,
Faculté des Sciences.

BIBLIOGRAPHIE

1. DE BROUCKÈRE, L. et al., *Bull. Soc. Chim. belges*, *61*, 261 (1952); *64*, 669 (1955); *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *75*, 355 (1956).
2. FUOSS, R. M. et J. G. KIRKWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, *63*, 385 (1941).
3. DE BROUCKÈRE, L. et M. MANDEL, *Advances in Chemical Physics* (1956), à paraître.
4. KUHN, W., *Helv. Chim. Acta*, *33*, 2057 (1950).
5. KIRKWOOD, J. G. et R. M. FUOSS, *J. Chem. Phys.*, *9*, 329 (1941).
6. HAMMERLE, W. G. et J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, *23*, 1743 (1955).
7. VAN BEEK, L. et J. J. HERMANS, *J. Polym. Sci.*, *23*, 211 (1957).
8. ZIMM, B. H., *J. Chem. Phys.*, *24*, 269 (1956).
9. FROHLICH, H., *Theory of Dielectrics* (Oxford, 1949).
10. MANDEL, M., *J. Polym. Sci.*, *23*, 241 (1957).