Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 13 (1960)

Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Détermination de la courbe de distribution des longueurs des bâtonnets macromoléculaires en solution par absorption diélectrique

Autor: Marchal, E. / Marchal, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738548

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: 16.07.2025

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

Détermination de la courbe de distribution des longueurs des bâtonnets macromoléculaires en solution par absorption diélectrique.

par E. Marchal et J. Marchal

Centre de Recherches sur les macromolécules, rue Boussingault 6, Strasbourg

---

Le poly-L-γ-glutamate de benzyle [4] et la poly-DL-phénylalanine [5] en solution diluée dans le chroroforme sont assimilables à des bâtonnets. Nous avions signalé au précédent colloque Ampère [1] que cette propriété, due à la configuration polypeptidique hélicoïdale des polymères, permet d'expliquer l'existence de l'absorption dipolaire dans ces solutions pour des fréquences inférieures à quelques MHz. Nous avions admis [1-3], en première approximation, l'existence de deux mécanismes d'absorption caractérisés chacun par un seul temps de relaxation, le premier correspondant aux rotations des bâtonnets autour d'un axe transverse et le deuxième autour d'un grand axe moyen.

Nous allons interpréter maintenant nos résultats expérimentaux en faisant intervenir une distribution de temps de relaxation. Au lieu de partir d'une forme à priori de celle-ci, nous la calculerons à partir des courbes de dispersion diélectrique, sans aucune hypothèse préalable. Dans cet exposé nous appliquerons cette méthode tout à fait générale au cas des solutions diluées d'échantillons de polypeptides en forme de bâtonnets dont on sait, par le mécanisme de polymérisation anionique et par d'autres études physicochimiques, que la distribution des masses moléculaires est continue et assez resserrée autour de la valeur moyenne. Nous montrerons que les spectres d'absorption expérimentaux s'interprètent totalement en tenant compte de la polydispersité en masse, c'est-à-dire en longueur, de nos échantillons de polymères en introduisant uniquement le premier mécanisme d'absorption envisagé précédemment. Un exemple sera fourni par l'étude d'un échantillon de poly-DL-phénylalanine.

Etude théorique : Rappelons que, dans le cas où l'absorption correspond à la rotation de bâtonnets identiques en solution suffisamment diluée, la

variation de la partie réelle ε' du pouvoir inducteur spécifique est donnée par la formule:

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\Delta \varepsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

où $\Delta\varepsilon_0$ et τ sont explicités par les relations:

$$\Delta \varepsilon_0 = \frac{4 \pi N}{3} \frac{d_s}{M} w \frac{\mu^2}{3 k T} \frac{(\varepsilon_s + 2)^2}{3} \# C^{te}. \frac{w \mu^2}{M}$$

w: fraction en poids du soluté

$$\tau = \frac{\pi \eta_s}{6 k T} \frac{l^3}{(ln\, 2p - 0{,}8)} \qquad \text{d'après Burgers [6]}$$

l : longueur des bâtonnets
p: allongement des bâtonnets
η_s: viscosité du solvant à la température T° K.

La généralisation au cas de l'absorption diélectrique dans les solutions de bâtonnets peu polydispersés qui constituent nos échantillons de polypeptides est particulièrement simple car le degré de polymérisation n des macromolécules est, d'une part, suffisamment grand pour que M et μ soient proportionnels à n et varie, d'autre part, dans des limites assez rapprochées pour que τ soit pratiquement proportionnel à n^3: on obtient ainsi:

$$\Delta \varepsilon' = A \sum_{n=1}^{\infty} w(n)\, n \frac{1}{1 + \omega^2 B^2 n^6}$$

$w(n)$: fraction en poids du soluté de degré de polymérisation n

$$M = m_0 n \qquad l = l_0 n \qquad \mu = \mu_0 n . \qquad \tau = Bn^3$$

En caractérisant la polydispersité des échantillons par une fonction continue en nombre $f(n)$ telle que $f(n)\, dn$ soit le nombre de molécules dont le degré de polymérisation est compris entre n et $n + dn$, les expressions de $w(n)$ et de $\Delta\varepsilon'$ deviennent:

$$W(n) = \frac{w\, n\, f(n)\, dn}{\int_0^\infty n\, f(n)\, dn}$$

$$\Delta\varepsilon' = \frac{A\, w \int_0^\infty \frac{n^2 f(n)\, dn}{1 + \omega^2 B^2 n^6}}{\int_0^\infty n\, f(n)\, dn}$$

$$\frac{\Delta \varepsilon'}{\Delta \varepsilon_0} = \frac{\int_0^\infty \frac{n^2 f(n)\, dn}{1 + \omega^2 B^2 n^6}}{\int_0^\infty n^2 f(n)\, dn}$$

Montrons qu'il est possible de déterminer commodément $f(n)$ en utilisant les propriétés des produits de composition. Pour cela, posons:

$$x = \frac{n}{n_0} \quad (n_0 \text{ est un nombre arbitraire})$$

et introduisons la fonction $\psi(x)$ telle que:

$$\psi(x)\, dx = f(n)\, dn$$

Avec la notation: $\langle x^2 \rangle = \int_0^\infty x^2 \psi(x)\, dx$,
on obtient:

$$\frac{\Delta \varepsilon'}{\Delta \varepsilon_0} = \frac{1}{\langle x^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{x^2 \psi(x)\, dx}{1 + \omega^2 K x^6} \qquad K = B^2 n_0{}^6$$

En multipliant les deux membres de cette équation par $\omega^{2/3}$, on obtient une fonction $\varphi(s) = \frac{\Delta \varepsilon'}{\Delta \varepsilon_0} \omega^{2/3}$ qui s'annule pour $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$. Effectuons le nouveau changement de variables:

$$\omega = e^{s/2} \text{ et } x = e^{-t/6}$$

En posant:

$$g(t) = \frac{1}{6} e^{-t/6} \psi(e^{-t/6})$$

$$h(s - t) = \frac{e^{\frac{s-t}{3}}}{1 + K e^{s-t}}$$

on obtient l'équation ayant la forme classique d'un produit de composition:

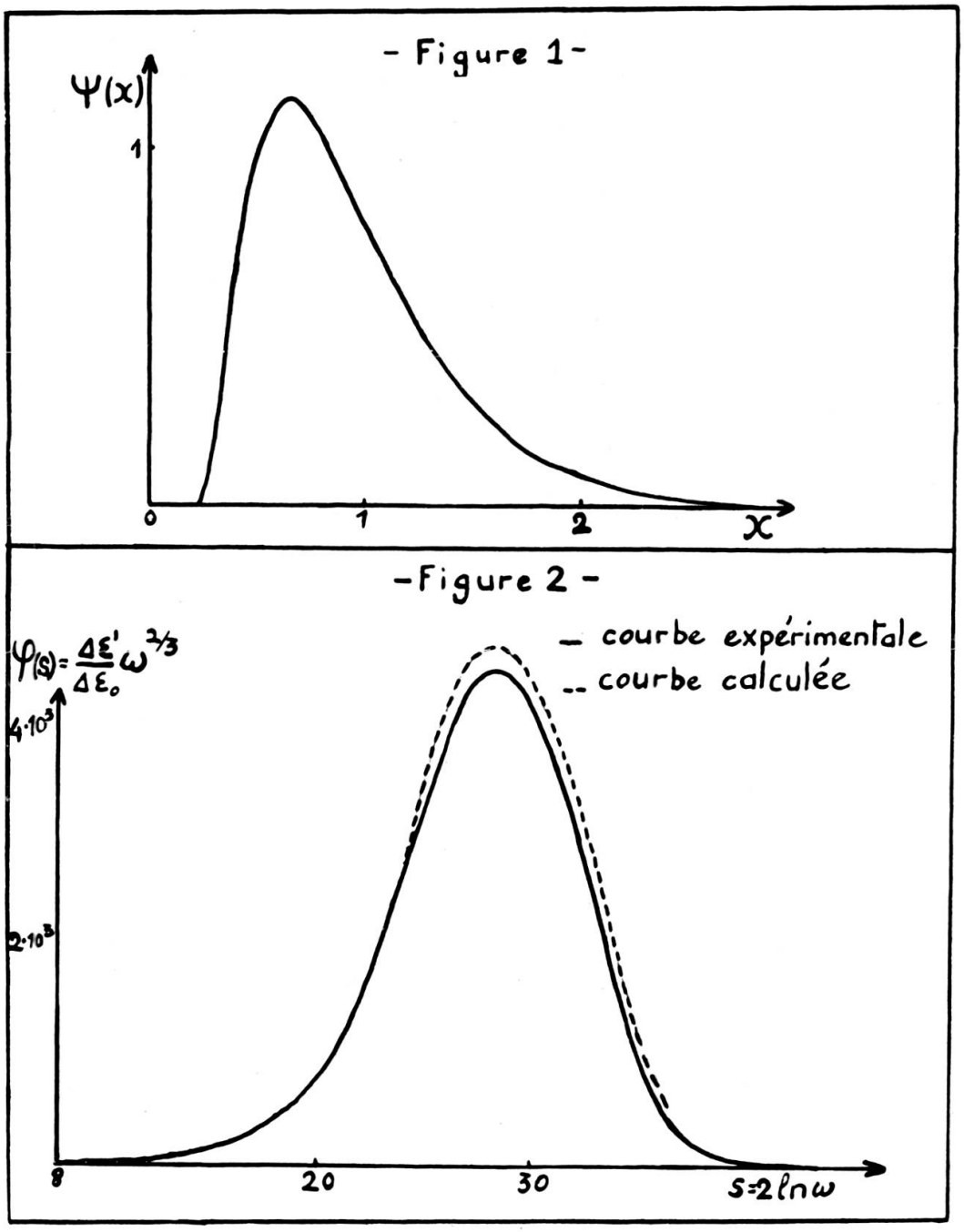
$$\varphi(s) = \frac{1}{\langle x^2 \rangle} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)\, h(s - t)\, dt$$

dans lequel la fonction $g(t)$ est inconnue.

Rappelons qu'en faisant intervenir les transformées de Fourier: $\Phi(r)$, $G(r)$, $H(r)$ de $\varphi(s)$, $g(t)$ et $h(s)$, on obtient [7]:

$$\Phi(r) = \frac{1}{\langle x^2 \rangle} G(r)\, H(r)$$

Par une nouvelle transformation de Fourier du quotient $\frac{\Phi(r)}{H(r)}$, on obtient finalement $g(t)$ et par suite la fonction $\psi(x)$. Nous montrerons dans l'exemple ci-dessous que n_0 peut être déterminé si la masse moléculaire de



l'échantillon est connue et qu'il est alors possible de tracer la courbe de distribution $f(n)$ *.

* On peut calculer de la même manière la fonction de distribution en poids. On utilisera la fonction $\varphi(s) = \frac{\Delta \varepsilon'}{\Delta \varepsilon_0} \omega^{1/3}$

Application: Nous avons utilisé cette méthode pour interpréter les spectres d'absorption que nous avions obtenus [3] pour les solutions d'un échantillon de poly-DL-phénylalanine de masse moléculaire en poids $M_p = 81.000$ dans le chloroforme + 0,5% de formamide qui détruit les agrégats.

La courbe de distribution $\psi(x)$ a été obtenue en calculant les transformées de Fourier au moyen des bandelettes de Beevers et Lipson [8]: cette courbe est donnée par la figure 1. L'utilisation des bandelettes introduit certaines erreurs qui apparaissent sur la figure 2 où nous avons comparé la courbe expérimentale $\varphi(s)$ et la courbe recalculée en utilisant la fonction $\psi(x)$. L'écart entre les deux courbes n'est notable que dans la région des faibles degrés de polymérisation sans toutefois dépasser 10%. La critique de ce procédé de calcul a été exposée en détail par M. Daune [9]. L'utilisation d'un calculateur électronique fournirait, si nécessaire, de meilleurs résultats. Signalons que les points figurant sur la courbe expérimentale $\varphi(s)$ au-delà de 2 MHz n'ont pas été mesurés directement. Nous les avons calculés en utilisant les valeurs de la fonction $\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon_0} = f(\frac{1}{\omega^2})$ extrapolée linéairement vers zéro. On remarque en effet que si $\frac{1}{\omega^2 B^2 n^6} \ll 1$, l'expression de $\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon_0}$ peut s'écrire:

$$\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon_0} \# \frac{1}{\omega^2 B^2} \frac{\int_0^\infty \frac{f(n)\,dn}{n^4}}{\int_0^\infty n^2 f(n)\,dn}$$

Connaissant $\psi(x)$ nous pouvons caractériser la polydispersité de notre échantillon de polymère en calculant la valeur du rapport $\frac{\overline{M_p}}{\overline{M_n}} = \frac{\overline{x_p}}{\overline{x_n}}$ des masses moléculaires en poids et en nombre définies par:

$$\overline{M_p} = \frac{m_0 \int_0^\infty n^2 f(n)\,dn}{\int_0^\infty n f(n)\,dn} \text{ et } \overline{M_n} = \frac{m_0 \int_0^\infty n f(n)\,dn}{\int_0^\infty f(n)\,dn}$$

Par intégration graphique nous avons trouvé $\frac{M_p}{M_n} = 1,2$. Cette valeur, bien que faible, correspond à la limite supérieure de la polydispersité de nos échantillons car nous avons choisi intentionnellement comme exemple

celui dont l'étalement des spectres d'absorption paraît être le plus prononcé. Ce résultat est en bon accord avec ce que le mécanisme anionique de la polymérisation des polypeptides laisse prévoir.

Pour obtenir la courbe de distribution des degrés de polymérisation $f(n)$, nous devons calculer au préalable la valeur de n_0 qui dépend de la valeur arbitraire donnée à K pour pouvoir tracer la courbe $h(s - t)$. La valeur M_p de la masse moléculaire étant fournie par l'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions de l'échantillon, nous obtiendrons n_0 d'après la relation:

$$n_0 = \frac{\overline{n_p}}{\overline{x_p}} = \frac{\overline{M_p}}{m_0\,\overline{x_p}}$$

après avoir calculé $\overline{x_p}$ par intégration graphique. Dans l'exemple présent, on avait donné à K, pour faciliter les calculs, la valeur $3{,}2 \,.\, 10^{-13}$ pour laquelle les fonctions $\varphi(s)$ et $h(s - t)$ ont leur maximum pour la même valeur de s. La valeur de $\overline{x_p}$ étant égale à 1,13, celle de n_0 est environ 486.

Nous avons obtenu finalement la contribution $l_0 = 0{,}6_2$ Å de chaque unité monomère à la longueur des bâtonnets en remplaçant dans l'expression de K:

$$K = \left[\frac{\pi\,\eta_s\,l_0^3\,n_0^3}{6\,k\,T\,(ln\,2p - 0{,}8)}\right]^2$$

n_0 et l'allongement p des bâtonnets par leur valeur. La valeur 28,3 de p avait été calculée dans un travail précédent [3] en interprétant la viscosité intrinsèque du polymère d'après la formule de Simha. Comme nous pouvions le prévoir, cette nouvelle valeur de l_0 est plus faible que la valeur $0{,}9_6$ Å obtenue en négligeant l'effet de la polydispersité.

Nous n'étions plus en mesure, avant ce colloque, de reconsidérer de la même manière l'ensemble des résultats expérimentaux fournis par l'étude de nos divers échantillons de poly-DL-phénylalanine et de poly-L-γ-glutamate de benzyle. L'exemple que nous avons détaillé montre l'intérêt de la méthode proposée pour étudier les échantillons polydispersés de bâtonnets macromoléculaires en solution. Il permet aussi d'affirmer que nous devrons tenir compte de la polydispersité dans l'interprétation ultérieure de nos résultats en diminuant par conséquent l'importance que nous avions donnée à la contribution du deuxième mécanisme d'absorption. Il faudra vraisemblablement faire appel à d'autres techniques expérimentales pour préciser l'importance réelle de ce deuxième mécanisme.

Les auteurs remercient M. Sadron, directeur du Centre de recherches sur les macromolécules de Strasbourg pour l'intérêt constant qu'il porte à leurs travaux.

Ils expriment leur gratitude à M. Daune qui leur a suggéré de traiter ce problème en utilisant les propriétés des produits de composition et les a fait bénéficier de son expérience dans cette façon d'étudier les phénomènes de relaxation. Ils tiennent aussi à remercier M. Benoît qui leur a prodigué de précieux conseils au cours de cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. MARCHAL, E. et J. MARCHAL, Colloque Ampère, Londres, *Arch. Sc. Genève*, 1959, *12*, 24.
2. —— et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1958, *248*, 100.
3. —— et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1960, *250*, 2197.
4. DOTY, P., A. M. HOLTZER, J. H. BRADBURY et E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, *76*, 4493.
   ——, J. H. BRADBURY et A. M. HOLTZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, *78*, 947.
5. LAPP, Ch. et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1958, *247*, 86.
   —— et J. MARCHAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1959, *248*, 2351.
6. BURGERS, J. M., Verband der Kon. Nederl. Akad. v. Wetensch., Afd. Natuurk. (Eerste Sectie), *Dl.*, *16*, n° 4, chap. 3, p. 15.
7. MORSE and FESHBACH, *Methods of Theoretical Physics*. McGraw Hill Book Co., 1953, p. 465.
8. BEEVERS, C. A., H. LIPSON, *Acta Cryst.*, 1952, *5*, 673.
9. DAUNE, M., thèse, Strasbourg, 1958.
   —— et L. FREUND, *J. Polymer Sc.*, 1957, *23*, 115.