

La corrélation de l'absorption mécanique, diélectrique et paramagnétique nucléaire pour certains polymères

Autor(en): **Powles, J.G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 5: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739037>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La corrélation de l'absorption mécanique, diélectrique et paramagnétique nucléaire pour certains polymères

par J. G. POWLES

Physics Department, Queen Mary College, University of London

1. Introduction

Il est bien connu que dans les solides moléculaires la réorientation des molécules ou des parties des molécules par l'agitation thermique peut conduire à une absorption d'énergie mécanique ou diélectrique dans une région plus ou moins restreinte de fréquences et qui est fonction de la température. Ceci est décrit ordinairement par une (ou peut-être plusieurs) fréquence critique ν_M ou ν_D selon le cas; ou bien par un temps de relaxation τ_M et τ_D ou $\tau_M = 1/2\pi\nu_M$ etc. On essaie d'habitude d'expliquer la grandeur et la variation de ν_M et de ν_D en fonction de la liberté de déplacement ou de réorientation des groupements qui composent le solide. Il y a un effet semblable pour la résonance paramagnétique nucléaire pour laquelle on peut observer, soit une variation de la largeur de la raie d'absorption, soit une variation du temps de relaxation, spin-réseau, T_1 . Les deux effets sont liés à une (ou plusieurs) fréquence caractéristique ν_C , ou bien à un temps de corrélation τ_C , qui aura une interprétation très semblable à celle de ν_M et de ν_D .

En général, on s'attend à une corrélation entre ces trois quantités ν_M , ν_D et ν_C dérivées de l'expérience, parce que souvent les trois effets sont des manifestations différentes du même phénomène, c'est-à-dire des mouvements moléculaires. A part cette corrélation générale, il y aura des différences de détail et les renseignements donnés par les trois études nous amèneront à une connaissance plus profonde du comportement fondamental des solides. Les trois quantités ν_M , ν_D et ν_C ne sont pas identiques même pour le même processus de base, mais elles seront toutes du même ordre de grandeur.

Dans le cas de l'absorption mécanique des solides, il est souvent difficile de décider de l'origine moléculaire de l'absorption sauf dans des cas spéciaux,

quelques exemples en sont discutés ci-dessous. On n'a pas eu grand succès jusqu'à ce jour dans l'interprétation de la valeur de ν_M et la grandeur de l'absorption qui lui est associée par des mouvements moléculaires particuliers. Il est probable que la valeur de l'énergie d'activation tirée de la variation de ν_M avec la température est la donnée la plus précieuse dans ce cas. Il existe en général de grandes difficultés à faire des mesures sur une gamme très large de fréquences, surtout pour les fréquences de plus de quelques megahertz.

Pour l'absorption diélectrique, il est évidemment nécessaire que l'entité qui se déplace porte un moment dipolaire. Ceci nous permet, dans un cas favorable, d'identifier la partie de la molécule qui se déplace ou même la manière suivant laquelle le déplacement s'effectue. D'autre part, l'étude d'un solide par son absorption diélectrique est souvent inutile en raison de l'absence d'un groupement polaire, surtout dans le cas où les propriétés du solide étudié sont déterminées par la facilité de déplacement ou de réorientation d'un groupement non polaire. La nécessité de mesurer à la fréquence ν_D même est cause de maintes difficultés expérimentales.

L'absorption paramagnétique nucléaire est également sensible aux déplacements moléculaires si ceux-ci entraînent le déplacement de noyaux qui ont un moment magnétique convenable. Il est possible, en principe, de déterminer *a)* l'entité qui se déplace, puisque les groupements de noyaux différents donnent des signaux caractéristiques; *b)* la vitesse ou la probabilité de déplacement en fonction de la température, puisque la largeur de la raie de résonance et le temps de relaxation, spin-réseau, dépendent de la vitesse de réorientation ou de déplacement; et *c)* la forme du déplacement, puisque celle-ci détermine la forme de la raie de résonance dans le cas où le mouvement est suffisamment rapide pour diminuer la largeur de la raie. Néanmoins, il n'est pas fréquent que tous ces renseignements soient tirés des résultats expérimentaux sans ambiguïté. Un avantage de cette méthode est que l'on peut, en principe, mesurer ν_C pour une gamme très vaste de fréquence avec un seul dispositif expérimental.

On peut penser qu'une comparaison des résultats expérimentaux des trois méthodes, absorption mécanique, diélectrique et paramagnétique nucléaire, nous donnera des renseignements extrêmement précieux pour l'explication des propriétés des solides pour autant que ces propriétés dépendent de la liberté de mouvement des molécules ou des atomes constituants. Ceci est particulièrement valable pour les hauts polymères et nous discutons maintenant l'application de ces hypothèses

à trois polymères pour lesquels la méthode est particulièrement fructueuse.

2. Polyisobutylène (PIB)

L'absorption mécanique dans ce corps a été beaucoup étudiée [1]. La propriété la plus frappante est le changement de propriétés mécaniques, verre-caoutchouc, qui se manifeste en augmentant la température lorsqu'on traverse une valeur voisine de -50°C . Cet effet a été étudié d'une manière précise par mesure de l'absorption mécanique à une fréquence d'environ 200 Hertz et l'on a trouvé [1] une région d'absorption importante à -40°C .

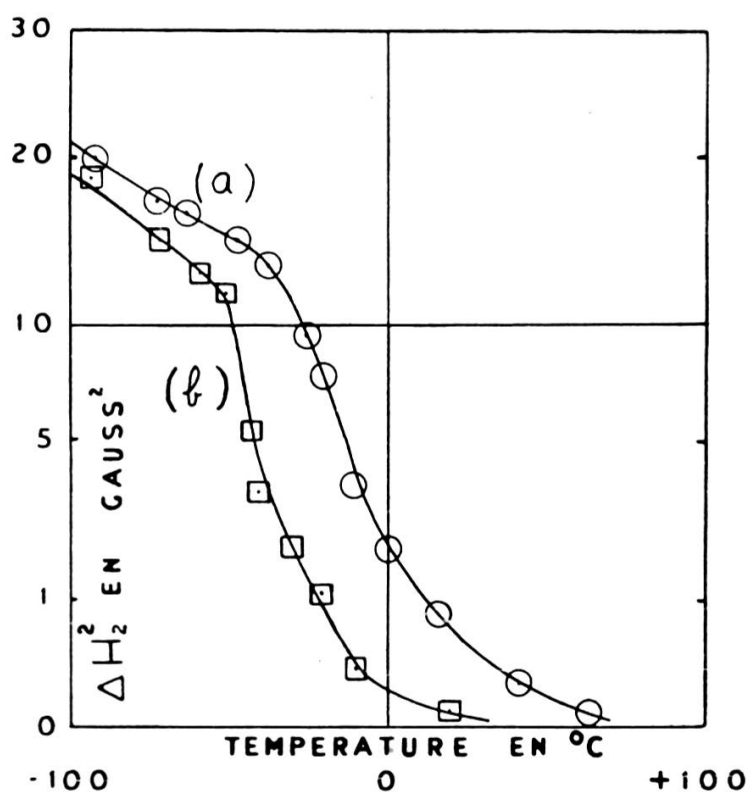


Fig. 1.

Variation du deuxième moment ΔH_2^2 avec la température pour

- a) polyisobutylène pur,
- b) polyisobutylène avec du benzène dissout.

Les propriétés diélectriques de ce corps ne sont pas intéressantes puisque la molécule est non polaire.

L'absorption paramagnétique nucléaire est discutée en détail ailleurs [2] et nous nous bornons ici à la relation de ces mesures avec les propriétés

mécaniques. Il est bien connu que l'on doit s'attendre à une diminution de la largeur de la raie de résonance quand la fréquence de variation de la distance entre les noyaux résonants, ou bien de l'orientation de leur direction mutuelle, est de l'ordre de grandeur de la largeur de la raie exprimée en fréquence. Si la largeur de la raie est δH gauss, cette fréquence est donnée par $\delta\nu = (\mu/Ih) \delta H$ ou μ est le moment dipolaire magnétique du noyau, I son spin, h , constante de Planck.

Pour δH de quelques gauss, $\delta\nu$ est de l'ordre de 10^4 Hertz. On sait donc qu'à la température de décroissance de la largeur de la raie, ν_C est de l'ordre de 10^4 Hertz. De plus, la variation de la largeur de la raie avec la température donne la variation de ν_C pour une gamme de température, selon une formule du type,

$$\delta H^2 / \delta H_{\max}^2 = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{\delta\nu}{\nu_C}$$

De cette manière nous avons trouvé pour le PIB (voir la fig. 1 (a) qui exprime ΔH^2 , une mesure de la largeur moyenne de la raie) dans la gamme de température de -25°C à 50°C . que

$$\nu_C = 1,9 \times 10^{13} \exp - 10,2 \times 10^3/RT$$

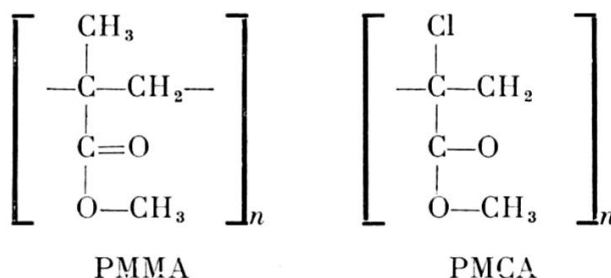
Si ν_C continue à varier de la même manière en dehors de cette gamme de température, on peut prédire que ν_C est égal à 187 Hertz à -40°C . Cette valeur est en très bon accord avec les mesures d'absorption mécanique ($\nu_M = 200$ Herz à -40°C) et nous permet de supposer que les deux phénomènes sont deux manifestations du même processus moléculaire. Il est presque évident que nous avons affaire à des déplacements des chaînes, c'est-à-dire de plusieurs monomères plutôt que d'une petite partie de la chaîne moléculaire. La valeur de $10,2 k$ cal/mole est raisonnable pour un processus de ce type. Selon la théorie d'Eyring [3] on a $\Delta S = 6,1$ cal/deg pour l'entropie d'activation. Ceci est en bon accord avec l'hypothèse que les deux effets sont liés au déplacement de plusieurs monomères, le raisonnement étant le même que pour les propriétés diélectriques [4]. Il est intéressant aussi de noter l'effet d'un agrandissement limité du polymère par le benzène. Pour le polyisobutylène agrandi par le benzène ayant 4.88 monomères de PIB pour une molécule de benzène ΔH^2_2 est donné par la courbe (b) de la figure 1. Cette faible quantité de benzène a pour effet d'abaisser la température de décroissance de la largeur de la raie de résonance d'environ 30° . Ceci s'explique par une augmentation de la

liberté de déplacement des chaînes en présence des molécules de benzène. Il y a en même temps une augmentation de ΔS à 22.3 cal/degré qui est aussi en accord avec cette interprétation. D'autre part on s'attend à une diminution de la fréquence critique d'absorption mécanique correspondante (ν_M), mais il n'existe pas encore de mesures.

Nous avons donc une liaison très claire entre les résultats mécaniques et paramagnétiques nucléaires pour ce corps. Les mesures du temps de relaxation spin-réseau, T_1 , en cours dans ce laboratoire, nous permettra d'étendre notre connaissance de ν_C à une plus grande gamme de température et nous permettra, en outre, de mesurer des propriétés mécaniques dans des bandes de fréquences pour lesquelles il est en ce moment très difficile d'opérer par l'expérience mécanique directe.

3. *Le polyméthyl-métacrylate (PMMA) et le polyméthyl- α -chloroacrylate (PMCA)*

Pour ces deux polymères il existe des mesures mécaniques [5], diélectriques [5] et paramagnétiques nucléaires [6].



Le rapprochement entre les mesures mécaniques et diélectriques a été discuté déjà par Deutsch, Hoff et Reddish [5], et nous nous bornons ici à l'interprétation des résultats nouveaux fournis par la résonance paramagnétique nucléaire, et à un bref exposé des conclusions tirées des mesures mécaniques et diélectriques.

On a trouvé dans ces corps deux régions d'absorption α et β . Le processus α est associé avec l'amollissement des polymères et donc avec une liberté de déplacement considérable des chaînes. Le processus β a été interprété comme lié à la liberté de déplacement du groupe carbomethoxy. Les résultats sont rassemblés dans les figures 2 et 3. Les valeurs de δH et ΔH^2_2 comme fonction de la température dans la région intéressante sont données dans les figures 4 et 5. La diminution de la largeur de la raie se

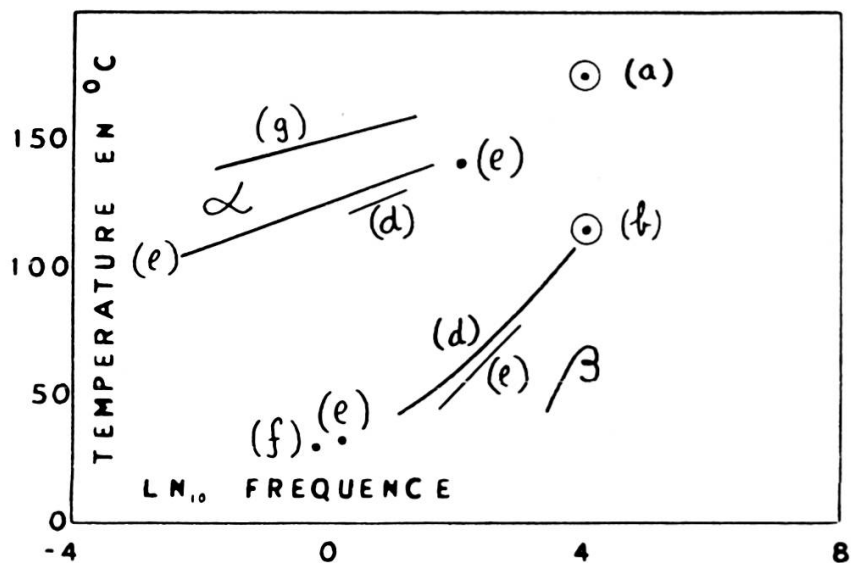


Fig. 2.

Carte des absorptions pour PMMA.

- a) et b) paramagnétisme nucléaire,
- d) diélectrique, réf. 5,
- e) mécanique, réf. 5,
- f) mécanique, réf. 7.

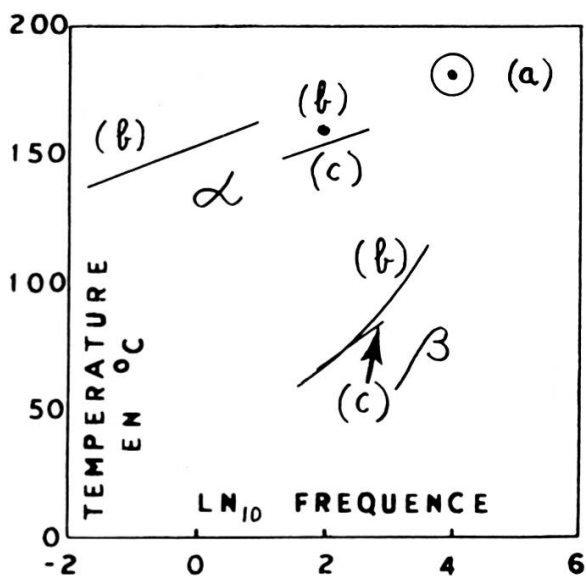


Fig. 3.

Carte des absorptions pour PMCA.

- a) paramagnétisme nucléaire,
- b) mécanique, réf. 5,
- c) diélectrique, réf. 5.

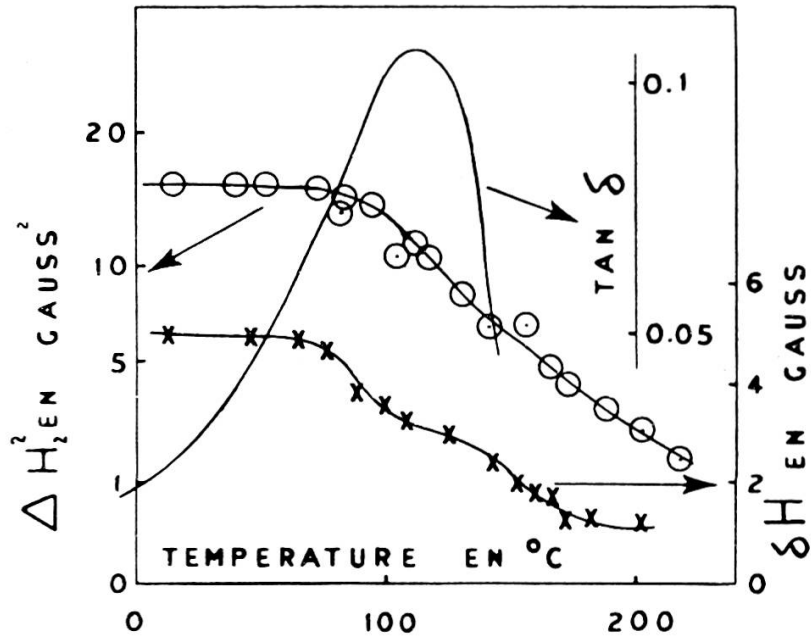


Fig. 4.

Valeurs de δH , ΔH^2 et $\tan \delta$ diélectrique à 10^4 Hertz pour le PMMA.

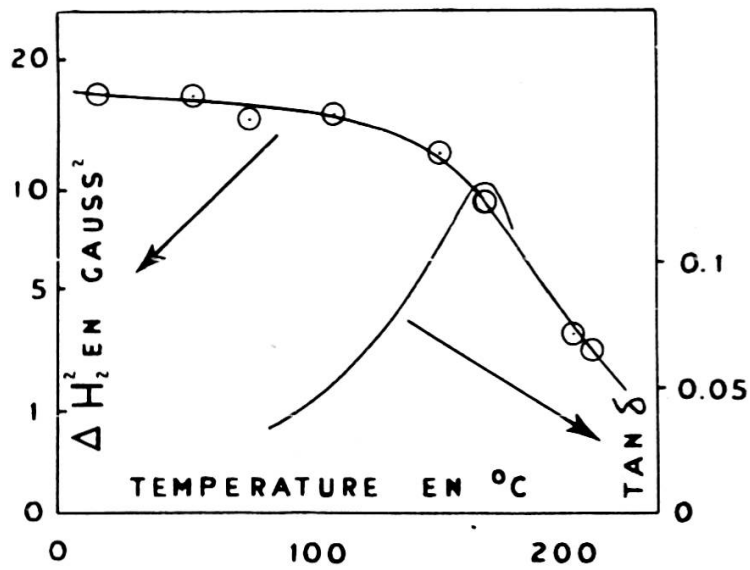


Fig. 5.

Valeurs de ΔH^2 et $\tan \delta$ diélectrique à 10^4 Hertz pour le PMCA.

trouve dans la région où ν_C est de l'ordre de 10^4 Hertz. Il est possible dans le cas de PMMA de distinguer deux régions de diminution de δH et celles-ci donnent les deux points (a) et (b) de la figure 2. Ceci est donc en bon

accord avec l'extrapolation des résultats mécaniques et diélectriques. Le maximum de $\tan \delta$ à 10^4 Hertz sur la figure 4 est évidemment associé avec la première diminution de δH et ces deux variations sont liées au processus β . Il semble que les processus de base qui entraînent les trois types d'absorption sont les mêmes. Il existe néanmoins des différences de détail qui sont discutées ailleurs [6], et qui résultent du fait qu'un mouvement moléculaire quelconque n'aura pas tout à fait la même importance pour l'une ou pour l'autre méthode. De cette manière les résultats des trois types de mesures ne sont pas simplement une confirmation les uns des autres et on trouve que ce sont surtout les différences qui nous permettent de tirer des renseignements qu'il n'est pas possible d'obtenir avec un seul type de mesure.

Dans le cas de PMCA (fig. 5), il n'est pas possible de distinguer les deux processus α et β et ceci résulte bien des résultats antérieurs. A une fréquence de 10^4 Hertz la température est telle que les deux processus sont confondus (fig. 3). Nous montrons aussi sur la figure 5 les valeurs de $\tan \delta$ diélectrique à 10^4 Hertz et on peut penser que le processus diélectrique le plus fort n'est associé qu'avec une partie de la diminution de la largeur de la raie, c'est-à-dire avec le processus β . Encore une fois nous remarquons que les mesures de T_1 , nous permettront d'étendre la gamme effective de fréquences de mesures.

Ces résultats, très préliminaires, nous montrent que l'étude des solides, et non seulement des polymères, par l'ensemble de ces trois méthodes dont deux sont l'objet de ce colloque, constitue un moyen extrêmement prometteur.

BIBLIOGRAPHIE

1. THOMAS, P. A. et D. W. ROBINSON, *Brit. J. App. Phys.*, 6, 41, 1955, et la bibliographie là-dedans.
2. POWLES, J. G., *Proc. Phys. Soc.*, 1956, à paraître.
3. GLASSTONE, LAIDLER et EYRING, *Theory of the Rate Process*, McGraw-Hill, 1941.
4. KAUTZMANN, W., *Rev. Mod. Phys.*, 14, 12, 1942.
5. DEUTSCH, K., E. A. W. HOFF et W. REDDISH, *J. Polymer Sci.*, 8, 565, 1954, et la bibliographie là-dedans.
6. POWLES, J. G., *J. Polymer Sci.*, à paraître.
7. LETHERSICH, W., *British J. App. Phys.*, 1, 294, 1950.