Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Propriétés diélectriques de solutions d'acide polymethacrylique
Autor: Mandel, M. / Jenard, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738857

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: 01.07.2025

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

Propriétés dielectriques de solutions d'acide polymethacrylique

par M. Mandel et A. Jenard *
Faculté des Sciences, Université de Bruxelles

Nous avons entrepris l'étude de l'incrément et de la dispersion de la constante diélectrique des solutions aqueuses d'acide polyméthacrylique en fonction de divers paramètres: masse moléculaire, concentration, degré de neutralisation, force ionique et nature des petits ions présents. Nous nous limiterons ici à un échantillon d'acide polyméthacrylique (PMAA) de masse moléculaire viscosimétrique [1], 450.000 à une concentration 5.10^{-3} N, dont nous avons étudié la constante diélectrique (C.D.) en fonction du degré de neutralisation α, de la nature des petits ions présents dans la solution et de leur concentration.

Les mesures ont été faites au pont de Schering, modifié selon Mandel et Jung [2], à l'aide d'une cellule à distance interélectrode variable [3]. La gamme de fréquences couverte s'étend de 10 à 700 kHz.

Il apparaît immédiatement que l'incrément de la C.D. dépend fortement de α ainsi que de la nature et de la concentration des cations en solution.

Si l'on étudie, à une fréquence située au bas de la gamme étudiée, la C.D. de la solution de PMAA en fonction de α (neutralisation par KOH), on trouve que la C.D., qui pour $\alpha = 0$ vaut pratiquement celle de l'eau, croît avec le degré de neutralisation selon une courbe qui présente un maximum pour α voisin de 0,8. Si au cours de la neutralisation on maintient la force ionique constante, tout au moins en ce qui concerne les petits ions, la croissance de la C.D. est monotone et beaucoup moins rapide, pour α variant de 0 à 1. Si pour $\alpha = 1$ on continue d'ajouter des ions K^+ (excès de KOH ou KCl), la C.D. décroît. Ces résultats sont à rapprocher de la variation de la viscosité spécifique de solutions identiques en fonction des mêmes paramètres [4].

* Aspirant au Fonds national de la recherche scientifique de Belgique.

Si à une solution de PMAA neutralisée par KOH on ajoute des quantités croissantes de différents électrolytes forts, on observe une série de phénomènes spécifiques. L'incrément diélectrique décroît monotonement avec la concentration ionique en KCl ou en $CuCl_2$, plus lentement pour le premier; il commence par croître, passe par un maximum, et décroît ensuite pour les chlorures alcalino-terreux mais d'une façon différente selon leur masse atomique. Au fur et à mesure que l'on monte en fréquence, ces variations s'atténuent progressivement en même temps que la C.D. diminue.

Le domaine de dispersion pour toutes les solutions étudiées s'étend au-delà de la gamme de longueurs d'onde explorée. La fréquence critique de dispersion semble généralement en dehors de la gamme. Ces courbes de dispersion n'obéissent pas parfaitement à l'équation simple de Debye. Il s'en suit que, pour autant qu'on puisse attribuer cette dispersion à une relaxation dipolaire (et non à un effet de Debye-Falkenhagen de l'atmosphère ionique), il soit nécessaire de tenir compte d'un spectre de temps de relaxation. Il est de ce fait très difficile d'évaluer la fréquence critique ainsi que la constante diélectrique statique. Il n'est pas possible, d'autre part, d'envisager d'étendre la gamme de fréquences étudiées vers le bas, étant donné le faible angle de déphasage de ces solutions (voisin de 1 degré, 40 minutes au minimum à 10 kHz).

Nous nous sommes, pour le moment, limités sinon à évaluer la valeur absolue, tout au moins à apprécier le sens des variations de la C.D. statique et du temps de relaxation en fonction des paramètres étudiés; cela en extrapolant nos résultats au moyen d'une courbe de relaxation de Debye, passant entre les points expérimentaux. Les résultats obtenus de cette façon confirment les conclusions qualitatives que l'on peut déduire de diagrammes à trois dimensions (C.D., log. fréquence et α — ou concentration ionique). La variation de la C.D. statique a la même allure que celle de la C.D. aux plus basses fréquences étudiées. La C.D. extrapolée à fréquence infinie est toujours une fonction croissante de α et une fonction décroissante de la force ionique. Pour $\alpha > 0$ et des forces ioniques pas trop élevées, elle est toujours supérieure à la C.D. statique de l'eau, ce qui laisse supposer l'existence d'un deuxième domaine de dispersion situé aux fréquences plus élevées, domaine qui pourrait être celui exploré par Allgén et Roswall [5].

Quant au temps de relaxation, sa variation est parallèle à celle de la C.D. statique.

L'appréciation quantitative est difficile et demande à être encore développée. Toutefois on peut affirmer que le moment moyen des molécules et

les caractéristiques dynamiques de celui-ci, en ce qui concerne les solutions de PMAA, sont liés au degré d'expansion de la chaîne et à l'importance de son cortège ionique, degré d'expansion croissant avec la charge du poly-ion, décroissant avec la force ionique. Toutefois l'effet spécifique des cations, probablement lié à des phénomènes d'association, peut lui, s'expliquer par deux actions distinctes mais ne s'excluant pas mutuellement: la première rattachée aux variations dimensionnelles de la chaîne, la deuxième à la formation d'ions dipolaires, dont le moment dépend des dimensions du cation. Les ions cuivriques, dont il est connu qu'ils forment de véritables chélates avec les poly-acides, ne présenteairent pas ce dernier effet.

(Les conclusions de ces mesures semblent être en désaccord avec les résultats de de Brouckère et Vos [6]. Ceci est probablement attribuable à une correction inadéquate des effets d'électrode chez ces auteurs.)

BIBLIOGRAPHIE

1. Arnold, R. et J. T. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, *69*, 192 (1950).
2. Mandel, M. et P. Jung, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, *61*, 553 (1952).
3. —— et A. Jenard, *Bull. Soc. Chim. Belg.* à paraître.
4. Gregor, H. P., D. H. Gold et M. Frederick, *J. Pol. Sci.*, *23*, 467 (1957).
5. Allgén et S. Roswall, *J. Pol. Sci.*, *12*, 229 (1954).
6. de Brouckère, L. et G. Vos, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, *64*, 24 (1955).