Les propriétés du polyisobutylène gonflé : étudié par résonance nucléaire

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

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 6: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **29.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738790

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Les propriétés du polyisobutylène gonflé, étudié par résonance nucléaire

par J. G. Powles
Physics Department, Queen Mary College, University of London

Nous avons étudié l'absorption paramagnétique nucléaire du polyisobutylène (PIB) gonflé par le benzène et le tétrachlorure de carbone et nous présentons ici les résultats préliminaires. Ces résultats doivent être considérés en relation avec des mesures sur des solutions diluées de PIB dans le CCl_4 [1]. Il existe donc maintenant des mesures pour le système PIB-CCl_4 pour toutes dilutions.

Nous avons démontré qu'il existe une concentration assez critique, soit de benzène soit de tétrachlorure de carbone, pour laquelle la liberté de déplacement des chaînes du polyisobutylène devient considérable.

La figure 1 *(a)* donne les valeurs de la racine carrée du deuxième moment des lignes d'absorption (ΔH_2) pour plusieurs concentrations du solvant. On remarque, en gros, qu'il n'y a que deux courbes de variation de ΔH_2 avec la température. La valeur limite de l'ordre de 4 gauss correspond à l'état vitreux dans le PIB pur [2]. Gonfler le PIB avec de petites molécules a pour effet d'abaisser la température à laquelle la raie s'élargit. On peut définir une température de transition pour laquelle $\Delta H_2 = 2$ gauss, c'est la température pour laquelle le temps de corrélation τ_c est de l'ordre de 10^{-5} sec. (voir la fig. 1*b*). Bien que les concentrations soient choisies «au hasard», il est remarquable que l'on n'observe pas de température de transition intermédiaire. Il semble donc qu'il y ait une concentration critique pour la liberté des chaînes; elle correspond à une concentration d'environ cinq monomères de PIB pour une molécule de C_6H_6 ou de CCl_4. Pour interpréter cette observation, il est intéressant de noter qu'une longueur de cinq monomères de PIB entoure, suivant un demi-cercle, une molécule de solvant. Un déplacement considérable des chaînes viendra donc beaucoup faciliter cette concentration à l'aide du déplacement d'une molécule de solvant.

La variation du temps de relaxation T_2 avec la concentration et la température met en évidence la liberté de déplacement des chaînes.

Nous présentons nos résultats, ainsi que les résultats de Nolle [1], pour T_2 sur la figure 2. Avec notre appareil à faible résolution, nous ne pouvons pas mesurer des T_2 supérieurs à 5×10^{-4} sec. et Nolle n'a pas mesuré de T_2 inférieurs à 5×10^{-3}. La variation de T_2 entre ces deux limites est extrêmement sensible à la concentration du solvant; il n'est pas étonnant que cette région échappe aux deux méthodes de mesure puisqu'on ne s'attendait pas à y voir une variation si brusque de T_2. Nous construisons actuellement un appareil pour combler cette lacune.

On remarque que la variation de T_2 est continue sur toute la gamme de concentrations des solutions de la solution infinie au solide. Considérons maintenant l'origine des valeurs observées de T_2. Dans une étude plus poussée du PIB pur, nous avons mesuré T_2 et T_1 à 20° C par la méthode des échos de spin [1] et nous avons trouvé $T_2 = 6.7 \times 10^{-5}$ et $T_1 = 1.67 \times 10^{-2}$ sec., c'est-à-dire $T_1 > T_2$, ce qui nous permet, selon les formules de Bloembergen et al. [3], de déduire la largeur de raie statique effective ainsi que τ_c. Nous trouvons

$$\underset{\text{statique}}{\Delta H_2} = 4 \text{ gauss} \quad \text{et} \quad \tau_c = 1.45 \times 10^{-7} \text{ sec. à } 20° \text{ C.}$$

Cette valeur de ΔH_2 correspond donc à la valeur pour le PIB à — 75° C pour laquelle on croit que la liberté de déplacement des chaînes est très restreinte mais que les autres facteurs qui peuvent diminuer T_2 n'ont pas encore d'influence [2]. Il est probable que cette valeur de ΔH_2 statique est aussi la valeur indiquée pour les solutions diluées puisqu'elle provient principalement des interactions intramoléculaires. Nous pouvons donc, avec ces valeurs de T_2,[1] estimer la valeur de τ_c en fonction de la température. On trouve pour les solutions à 0,01 de concentration en poids

$$\tau_c = 1{,}1 \times 10^{-10} \text{ sec. et } \Delta E = 3{,}7 \text{ k cal/mole, à } 25° \text{ C.}$$

Dans cette relation, ΔE est l'énergie d'activation indiquée par la variation de τ_c avec la température. Cette valeur de τ_c correspondrait, si PIB était une molécule polaire, à une longueur d'onde d'absorption diélectrique de 6,7 cm. La même valeur est observée pour la molécule $C_{14}H_{29}Br$ en solution diluée de CCl_4 [4]. Par contre, l'énergie d'activation de viscosité de

[1] Mesures faites dans ce laboratoire par M. K. Luszcynski.

CCl_4 n'est que 2,6 k cal/mole et on doit s'attendre à trouver la même valeur pour de petites molécules en solution diluée [5]. Il paraît donc que le PIB en solution diluée se comporte essentiellement comme un ensemble de petites molécules mais dont la liberté de déplacement est légèrement restreinte, comme on peut le prévoir, par la valeur plus élevée que la normale de l'énergie d'activation.

La diminution de T_2 à une concentration de 0,04 a été interprétée par Nolle [1] comme un commencement de l'encombrement des molécules de PIB en « boules ». Ceci est difficile à établir puisque le signal provient de l'interaction de tous les chaînons et cette interaction ne doit pas être beaucoup modifiée par des effets à la surface des boules. On peut dire simplement que le déplacement des chaînes devient de plus en plus difficile à cause du manque croissant de molécules « roulantes » de solvant. L'énergie d'activation ne semble pas être beaucoup modifiée avant la diminution de T_2 pour des concentrations de l'ordre de 0,6 (qui est la concentration critique de 5 monomères de PIB pour une molécule de CCl_4).

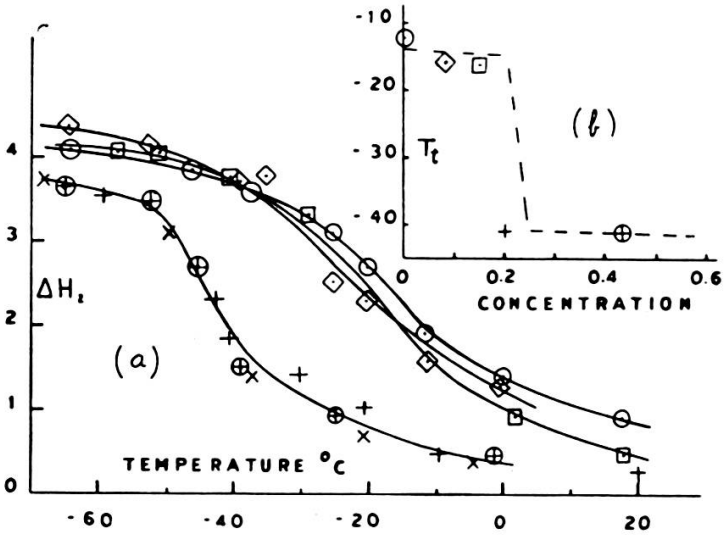

Fig. 1.

a) Variation de la racine carrée du deuxième moment en fonction de la température pour:

⊙⊙ PIB pur
◇◇ PIB/CCl_4, 0.082 molécules de CCl_4 pour un monomère de PIB
□□ » 0.15 » »
⊙⊙ » 0.43 » »
++ PIB/C_6H_6, 0.20 molécules de C_6H_6 pour un monomère de PIB
×× » 0.45 » »

b) Variation de la température de transition, T_t, en degrés centigrades avec la concentration de solvant.

Pour le PIB pur, l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée, probablement de l'ordre de 10 k cal/mole [2] (ou même 18 k cal/mole [6]). Cette variation de ΔE est évidemment un effet important qui entraîne la variation de τ_c montrée sur la figure 2.

L'effet de gonfler le PIB par des solvants à petites molécules est donc de favoriser le déplacement des chaînes du PIB et même à une concentration où l'échantillon est encore bien solide, la liberté des chaînes est parfois à peine plus petite que dans une solution diluée. D'autres mesures sont en cours pour confirmer ces conclusions.

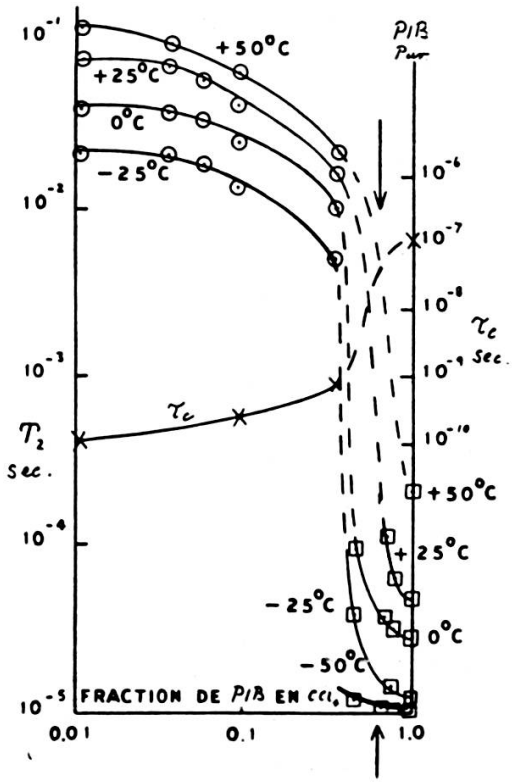

Fig. 2.

a) T_2 en secondes en fonction de la concentration de PIB en solution en CCl_4 (proportion par poids) et l'effet de la température;
b) Valeurs du temps de corrélation estimées τ_c en secondes à 25° C;
c) La concentration « critique » est indiquée par les flèches.

1. Nolle, A. W., communication privée.
2. Powles, J. G., *Proc. Phys. Soc.*, B *69*, 281, 1956.
3. Bloembergen, Purcell et Pound, *Phys. Rev.*, *73*, 679, 1946.
4. Curtis, McGeer, Rathman et Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, *74*, 644, 1952.
5. Whiffen et Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, 42 *A*, 122, 1946.
6. Kabin et Mikhailov, *Zh. tech. Fiz.*, *26*, 511, 1956.