

La Vitesse de Propagation des Ultra-sons dans les Macromolécules

G. NATTA et M. BACCAREDDA, *Centro di Chimica Industriale del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso il Politecnico, Milano, Italy*

UNE NOTE PRÉCÉDENTE d'un des auteurs¹ avait démontré qu'il existe une relation entre la compressibilité adiabatique des hydrocarbures isomères (heptanes) et leur structure.

Si on exprime les compressibilités adiabatiques en fonction des densités, on remarque que les premières sont d'autant plus grandes que les molécules des hydrocarbures sont ramifiées. On pourrait déduire de cela que la compressibilité dépend aussi de la forme de la molécule et on pourrait penser qu'elle soit influencée par une élasticité intérieure de la molécule.

Nous venons d'entamer l'étude de la vitesse de propagation des ultra-sons au sein de composés ayant des poids moléculaires plus hauts, dans le but d'établir si cette mesure peut fournir quelque indice sur la forme des molécules des hauts polymères. Il est connu que la vitesse de propagation des sons dans les élastomères solides est très basse (*p.ex.*, dans le caoutchouc vulcanisé elle n'atteint que 54 m. sec.⁻¹) tandis que dans le cas de matériaux constitués de hauts polymères linéaires à structure orientée elle se révèle beaucoup plus élevée (*p.ex.*, 4670 m. sec.⁻¹ dans le bois de frêne, dans la direction des fibres). Pour la détermination de la vitesse des ultra-sons nous avons adopté la méthode de Hiedemann de la lecture directe du réticule ultrasonore, qui s'applique seulement aux liquides transparents.

La puissance de notre oscillateur à haute fréquence (4 MHz) était très petite (50 watts environ), ce qui exclut la possibilité de toute action dépolymérisante du champ ultrasonore. En effet, nous n'avons jamais observé aucun changement de la vitesse de propagation dans les polymères examinés par action prolongée des ultra-sons.

Dans le cas des macromolécules solides ou très visqueuses dans les conditions de température normale, nous avons été obligé, soit d'exécuter les mesures à température plus élevée, soit d'utiliser des solutions. En général, nous avons employé des solvants capables de fournir des solutions idéales, parce que dans une note précédente² nous avons montré que la vitesse de propagation des ultrasons répond, uniquement dans le cas des solutions idéales, avec exactitude à la formule:

$$u_x = \frac{1}{(x/u_1\rho_1 + (1-x)/u_2\rho_2)\rho_x}$$

¹ M. Baccaredda, "Compressibilità adiabatica e struttura molecolare in alcuni isomeri liquidi," *Ricerca sci.*, 17, 1108 (1947).

² G. Natta et M. Baccaredda, "Sulla velocità di propagazione degli ultrasuoni nelle miscele ideali," *Rend. accad. nazl. Lincei*, 4, 360 (1948).

où u_1 , u_2 , u_x , ρ_1 , ρ_2 , et ρ_x sont respectivement les vitesses de propagation et les densités à l'état liquide des deux composants et du mélange de concentration x , à la même température. Cette formule permet de déterminer la vitesse de propagation dans un des composants, *p.ex.*, u_1 , en mesurant ρ_1 et u_x , ρ_x pour une solution de composition connue, et u_2 , ρ_2 relatifs à l'autre composant pur. La densité à l'état liquide, dans le cas où il s'agit d'un produit difficilement liquéfiable, peut être déterminée à l'état de liquide surfondu par extrapolation aux dépens de mesures effectuées sur des solutions idéales.

Nous avons tout d'abord examiné quelques hydrocarbures ayant une structure linéaire non ramifiée: hexadécène, paraffine commune et paraffine Fischer p.f. 90°, toutes les deux à l'état fondu, et un polyéthylène des Imperial Chemical Industries, dissout dans le xylol à chaud.

Dans les tableaux suivants, sont indiquées les vitesses de propagation expérimentales à différentes températures et celles à 20° (évent. extrapolées et évent. à l'état de liquide surfondu), les densités relatives, et le rapport u/ρ pour les hydrocarbures examinés par les auteurs; ils sont voisins de ceux des hydrocarbures de la même série ayant un poids moléculaire plus bas, étudiés précédemment par d'autres expérimentateurs.

TABLEAU I
HYDROCARBURES AYANT STRUCTURE NON-RAMIFIÉE

Hydrocarbure	u	ρ (du liquide)	u/ρ
Pentane norm. (Parthasarathy)	18° 1052	0.622	—
	20° 1045 (calc.)	0.626	1.67
Hexane norm. (Parthasarathy)	23° 1113	0.658	—
	20° 1103 (calc.)	0.660	1.67
Heptane norm. (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1154	0.683	1.68
Octane norm. (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1192	0.702	1.69
Hexadécène	30° 1320	0.777	—
	20° 1356	0.783	1.73
Paraffine, p.f. 60	70° 1261	0.776	—
	60° 1293	0.781	—
	20° 1421 (calc.)	0.801 (calc.)	1.77
Paraffine Fischer, p.f. 90	98° 1224	0.764	—
	20° 1497 (calc.)	0.819 (calc.)	1.82
Polyéthylène	20° 1672 (calc.)	0.874 (calc.)	1.92

Il résulte de ces données que le rapport u/ρ entre la vitesse de propagation et la densité grandit régulièrement avec l'augmentation du poids moléculaires dans le cas des composés à chaîne linéaire rigide non-ramifiée.

Les hydrocarbures linéaires ramifiés, que nous avons examinés successivement, se comportent différemment. Dans le Tableau II sont enregistrés les résultats relatifs au triisobutylène, préparé par nous par polymérisation de monomère, et à deux polyisobutylènes de la I. G. Farben, de poids moléculaire respectifs 3.000 et 15.000. Ces résultats sont voisins de ceux obtenus par d'autres expérimentateurs sur des heptanes isomères de structure analogue.

VITESSE DE PROPAGATION DES ULTRA-SONS

TABLEAU II
HYDROCARBURES CONTENANTS DES ATOMES DE CARBON QUATERNAIRE

Hydrocarbure	u		ρ	u/ ρ
Triméthylbutane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1101	0.690	1.59
2,2-Diméthylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1080	0.673	1.60
3,3-Diméthylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1129	0.693	1.64
Triisobutylène	20°	1237	0.759	1.63
Polyisobutylène (oppanol B.3)	75°	1315	—	—
	65°	1350	—	—
	20° (calc.)	1495	0.885	1.68
Polyisobutylène (oppanol B.15)	20° (calc.)	1485	0.916 (calc.)	1.62

Le polyisobutylène p.m. 15.000 a été examiné en solution dans l'heptane normal.

Dans le Tableau III sont enregistrés les résultats de l'examen du polyalpha-butène, préparé dans notre laboratoire par polymérisation à 30° du 1-butène en présence de chlorure d'aluminium, purifié sur des terres absorbantes et séparé des produits légers par distillation sous vide. Ils sont semblables aux données relatives au 3-éthylpentane, étudié par Freyer, Hubbard, et Andrews.

TABLEAU III
HYDROCARBURES CONTENANTS DES GROUPES ÉTHYLIQUES LATÉRAUX

Hydrocarbure	u		ρ	u/ ρ
3-Éthylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1169	0.698	1.68
Polyalphabutène	55°	1291	—	—
	50°	1306	0.840	—
	45°	1320	—	—
	20°	1396 (calc.)	0.858	1.63

TABLEAU IV
HYDROCARBURES CONTENANT DES GROUPES AROMATIQUES

Hydrocarbure	u		ρ (du liquide)	u/ ρ
Benzène (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1324	0.879	1.51
Toluène (Schreuer)	25°	1304.9	0.861	—
	20°	1326 (calc.)	0.866	1.53
Éthylbenzène (Parthasarathy)	23.9°	1312	0.695	—
	20°	1328 (calc.)	0.867	1.53
Styrol	20°	1354	0.887	1.52
Polystyrol	20°	1470 (calc.)	1.083 (calc.)	1.36

Dans le Tableau IV sont enregistrés les résultats de l'examen du styrol et du polystyrol ce dernier préparé par précipitation à l'alcool d'une solution de styrol polymérisé spontanément à température ordinaire. Les données de la littérature relatives à quelques hydrocarbures aromatiques sont également consignées.

Le polystyrol a été examiné dans une solution de styrol.

Nous avons aussi examiné l'éther isobutylique polyvinylique (oppanol C. de la I. G. Farben); la mesure a été exécutée en solution dans le sulfure de carbone à 4% il faut donc la considérer comme valeur approchée; elle est renseignée avec les données relatives à l'éther éthylique.

TABLEAU V
COMPOSÉS CONTENANTS DE L'OXYGEN ÉTHÉRIQUE

Composé	u	ρ (du liquide)	u/ρ
Éther éthylique (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1006	0.713	1.41
Éther isobutylique polyvinylique ;	20° 962 (calc.)	0.925 (calc.)	1.04

De la comparaison des différentes séries de composés examinés, il résulte que

(1) Dans les composés à chaîne rigide paraffinique non ramifiée le rapport u/ρ entre la vitesse de propagation des ultra-sons et la densité s'accroît sensiblement avec l'augmentation du poids moléculaire et passe de 1.67 pour les hydrocarbure à plus bas poids moléculaire à 1.92 pour le polyéthylène à poids moléculaire élevé.

(2) Dans les composés ramifiés, portant des groupes méthyliques ou éthyliques, le rapport u/ρ est pratiquement constant pour tous les composés examinés jusqu'au poids moléculaire de 15.000.

(3) Dans les composés linéaires contenant des groupes latéraux de dimensions plus grandes (*p.ex.*, phényliques ou oxybutyliques) le rapport u/ρ est plus petit pour les hauts polymères que pour les composés à poids moléculaire bas.

(4) En général dans la classe des hauts polymères, une compressibilité plus élevée se révèle pour les polymères présentant des ramifications fréquentes et longues, que pour les polymères peu ramifiés, ou ne contenant aucune ramification.

Maintenant les auteurs sont en train d'établir la relation qui existe entre la vitesse de propagation des ultra-sons et la forme de la molécule des hauts polymères.

Résumé

Il est montré que le rapport entre la vitesse de propagation des ultra-sons et la densité (u/ρ) des polymères est fonction de la forme des molécules. En particulier on trouve: (1) dans les composés à chaîne rigide paraffinique non ramifiée, ce rapport à la température de 20° s'accroît sensiblement avec le poids moléculaire de 1.67 pour les hydrocarbures du poids moléculaire bas à 1.92 pour le polythène à poids moléculaire élevé; (2) dans les composés ramifiés ayant des groupes méthyliques ou éthyliques, ce rapport est pratiquement constant pour tous les composés examinés jusqu'au poids moléculaire 15.000; (3) dans les composés linéaires contenant des groupes latéraux de dimensions plus grandes (*p.e.*, phényliques ou oxybutyliques), ce rapport est plus petit pour les hauts polymères que pour les composés à poids moléculaire bas; (4) en général la compressibilité est plus élevée pour les polymères avec des ramifications fréquentes et longues que pour les polymères peu ou pas du tout ramifiés.

Synopsis

It is shown that the ratio of the ultrasonic velocity to the density of various polymers (u/ρ) is related to the form of the molecules. In particular, it is shown that: (1) in compounds with a rigid, straight paraffin chain, u/ρ increases with increasing molecular weight from 1.69

VITESSE DE PROPAGATION DES ULTRA-SONS

at 20° for low-molecular hydrocarbons to 1.92 for high-molecular polythenes; (2) in cross-linked compounds with ethyl and methyl groups, u/ρ is practically a constant for all compounds up to a molecular weight of 15,000; (3) in compounds containing large radicals in the side chain (as phenyl or hydroxyisobutyl), u/ρ is much smaller for high polymers than for low-molecular compounds; (4) in general, the compressibility is higher for polymers with frequent and large cross linkages than for compounds with little or no cross linking.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass das Verhältnis zwischen der Ultraschallgeschwindigkeit und der Dichte (u/ρ) verschiedener Polymere mit der Gestalt der Moleküle in Beziehung steht. Im speziellen wird gezeigt, dass (1) für Verbindungen mit einer unverzweigten, starren Paraffinkette die Beziehung u/ρ (20°) mit steigendem M. G. zunimmt, von 1.69 für niedrig molekulare Kohlenwasserstoffe bis zu 1.92 für hochmolekulare Polyäthylene; (2) für Verbindungen mit Kettenverzweigungen durch Methyl-oder Aethylgruppen die Beziehung u/ρ praktisch konstant ist für alle Verbindungen bis zu M. G. von ca. 15.000; (3) für Verbindungen mit grossen Radikalen in den Seitenketten, wie Phenyl oder Oxyisobutyl, u/ρ viel kleiner für Hochpolymere als für niedrigmolekulare Substanzen ist; (4) im Allgemeinen bei Polymeren die Kompressibilität für Substanzen mit häufigen und grossen Verzweigungen grösser ist, als für wenig oder nicht verzweigte Verbindungen.

Reçu le 8 Avril 1948