

169

## La vitesse de propagation des ultra-sons dans les macromolécules.

Mémoire présentée au "Colloque de la chimie et de la physique de très grosses molécules" - Liège 6-8 avril 1948.

Une précédente note par un de nous (1) 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 autant plus grandes que ramifiées sont les molécules des hydrocarbures.

On pourrait déduire de cela que la compressibilité dépende 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'initier l'étude de la vitesse de propagation des ultra-sons en composés ayant poids moléculaires plus hauts, au 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 elastomères solides est très basse (p. ex. dans le caoutchou vulcanisé elle n'est que 54 m.sec.<sup>-1</sup>) tandis que dans le cas de matières contenant des hauts polymères ayant structure linéaire orientée elle résulte beaucoup plus haute (p. ex. 4670 m.sec.<sup>-1</sup> 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 visuelle directe du réticule ultrasonore, qui s'applique seulement aux liquides transparents.

La puissance de notre oscillateur à haute fréquence (4 MHz) était très petite et cela 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 des ultra-sons pendant les déterminations.

Dans le cas des macromolécules solides ou très visqueuses dans les conditions de température normale, nous avons été obligés d'exécuter des mesures à haute température, ou bien d'opérer dans des solutions. En général nous avons employé des solvants capables de fournir des solutions idéales, parce que dans une note précédente (2) nous avons montré que la vitesse de propagation des ultra-sons obéit, et seulement pour les solutions idéales, exactement à la formule

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

où  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_x$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_x$  sont relativement les vitesses de propagation et les densités à l'état liquide de 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  $\rho_1$  et  $u_x$ ,  $\rho_x$  pour une solution de composition connue, et  $u_2$ ,  $\rho_2$  relatifs à l'autre composant pur.

La densité à l'état liquide, dans le cas qu'il s'agit d'un produit non facilement à liquifier, peut être déterminée à l'état de liquide surfondu par extrapolation sur mesures concernant solutions idéales.

Nous avons tout d'abord examiné quelques hydrocarbures ayant structure linéaire non pas ramifiée: hexadecene, parafine comune et parafine Fischer p. f. 90°, toutes les deux à l'état fondu, et un polyéthylène des Imperial Chemical Industries, dissout en xylol à chaud.

Dans les tables suivantes sont indiquées les vitesses de propagation expérimentales à différentes températures et celles à 20° (évent. extrapolées et évent. pour l'état de liquide surfondu), les densités relatives et le rapport  $u/\rho$  pour les hydrocarbures examinés par nous; ils sont paragonés avec ceux des hydrocarbures de la même séries ayant bas poids moléculaire, étudiés autrefois par d'autres expérimenteurs.

TABLE I

Hydrocarbures ayant structure non ramifiée.

Hydrocarbure		u	$\rho$ (du liquide)	$u/\rho$
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
	20°	1192	0,702	1,69
Octane norm. (Freyer, Hubbard, Andrews)	30°	1320	0,777	
	20°	1356	0,783	1,73
Parafine p. f. 60°	70°	1261	0,776	
	60°	1293	0,781	
	20°	1421 (calc.)	0,801 (calc.)	1,77
Parafine 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  $u/\rho$  entre la vitesse de propagation et la densité grandit régulièrement avec l'augmentation du poids moléculaire dans le cas des composés à chaîne linéaire non ramifiée.

Différemment se comportent les hydrocarbures linéaires ramifiés, que nous avons examinés au fur et à mesure. Dans la table II sont enregistrés les résultats relatifs au triisobuthylène préparé par nous moyennant poly-

mérisation du monomère et à deux polyisobuthylènes de la I. G. Farbenindustrie, de poids moléculaire respective 3.000 et 15.000. Ces résultats sont paragonés à ceux obtenus par autre expérimenteurs sur des heptanes isomères de structure analogue.

TABLE II

Hydrocarbures contenant des atomes de carbon quaternaire.

Hydrocarbure	u	$\rho$	u/ $\rho$
Trimethylbutane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1101	0,690	1,59
2,2-Dimethylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1080	0,673	1,60
3,3-Dimethylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1129	0,693	1,64
Triisobuthylène	20° 1237	0,759	1,63
Polyisobuthylène (oppanole B. 3)	75° 1315		
	65° 1350		
	20° 1495 (calc.)	0,885	1,63
Polyisobuthylène (oppanole B. 15)	20° 1485 (calc.)	0,916 (calc.)	1,62

Le polyisobuthylène p. m. 15.000 a été examiné dans une solution en heptane normal.

Dans la table III sont enregistrés les résultats de l'examen du polyalphanobuthylène, préparé dans notre laboratoire par polymérisation à 30° du 1-buthylène avec chlorure d'aluminium, depuré avec terres décolorantes et séparé des produits légers moyennant distillation dans le vide. Ils sont paragonés avec les données relatifs au 3-ethylpentane, étudié par Freyer, Hubbard et Andrews.

TABLE III

Hydrocarbures contenant des groupes ethyliques à côté.

Hydrocarbure	u	$\rho$	u/ $\rho$
3-Ethylpentane (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1169	0,698	1,68
Polyalphanobuthylène	55° 1291		
	50° 1306	0,840	
	45° 1320		
	20° 1396 (calc.)	0,858	1,63

Dans la table IV sont enregistrés les résultats de l'examen du sthyrène et du polysthyrène, préparé ce dernier par précipitation avec alcool d'une solution de sthyrène spontanément polymérisé à température ordinaire. Les données de la littérature relatifs à quelques hydrocarbures aromatiques sont aussi enregistrés.

TABLE IV

Hydrocarbures contenant radicaux aromatiques.

Hydrocarbure	u	$\rho$ (du liquide)	u/ $\rho$
Benzole (Freyer, Hubbard, Andrews)	20° 1324	0,879	1,51
Toluole (Schreuer)	25° 1304,9	0,861	
	20° 1326 (calc.)	0,866	1,53

Éthylbenzole (Parthasarathy)	23°,9	1312	0,865	
	20°	1328 (calc.)	0,867	1,53
Sthyrène	20°	1354	0,887	1,52
Polysthyrène	20°	1470 (calc.)	1,083 (calc.)	1,36

Le polysthyrène a été examiné dans une solution de benzole.

Nous avons aussi examiné du polyisobuthylviniléther (oppanole C. de la I. G. Farbenindustrie); la mesure a été exécuté dans une solution de CS<sub>2</sub> au 4% et il faut donc la considérer aproximée; elle est paragonée avec le donné relatif à l'ether ethylique.

TABLE V

Composés contenant de l'oxygène étherique.

Composé		u	$\frac{p}{\rho}$ (du liquide)	u/ $\rho$
Éther éthylique (Freyer, Hubbard, Andrews)	20°	1006	0,713	1,41
Polyisobuthylviniléther	20°	962 (calc.)	0,925 (calc.)	1,04

Du confront des différents séries de composés examinés résulte:

1) Dans les composés à chaîne rigide paraffinique non ramifiés le rapport  $u/\rho$  entre la vitesse de propagation des ultra-sons et la densité grandit 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 haute poids moléculaire.

2) Dans les composés ramifiés par de groupes à côté méthyliques ou éthyliques le rapport  $u/\rho$  est pratiquement constant pour tous les composés examinés jusqu'au poids moléculaire de 15.000.

3) Dans les composés linéaires contenant groupes à côté de dimensions plus grandes (p. ex. phényliques ou oxyisobuthyliques) le rapport  $u/\rho$  résulte plus petit pour les hautes polymères que pour les composés à bas poids moléculaire.

4) En général entre les hautes polymères se présentent plus compressibles ceux qui ont de ramifications plus fréquentes et longues, que non pas ceux non ramifiés ou bien moins ramifiés.

Nous venons d'établir quelle relation existe entre vitesse de propagation des ultra-sons et forme de la molécule des hautes polymères.

Milano (Italie) - Centro di chimica industriale del Consiglio nazionale delle Ricerche presso il Politecnico, le 3 avril 1948.

---

M. BACCAREDDA - " *Compressibilità adiabatica e struttura molecolare in alcuni isomeri liquidi* " - Ricerca scientifica 17, 1108 (1947).

G. NATTA, M. BACCAREDDA " *Sulla velocità di propagazione degli ultrasuoni nelle miscele ideali* " - Rend. Accad. Lincei (VIII) 4, 360 (1948).