

## 162. Les propriétés des polymères en solution VII<sup>1</sup>). Solubilité des séries homologues et polymères-homologues

par Kurt H. Meyer et A. van der Wyk.

(6. IX. 37.)

Dans les publications suivantes, nous allons essayer d'établir quelques relations entre les propriétés typiques des termes d'une série homologue ou polymère-homologue et celles du chaînon constituant. Comme point de départ, nous admettrons que, dans les substances à degré de polymérisation élevé, on ne trouve pas d'autres forces d'attraction ou de répulsion, d'autres distances interatomiques ou d'autres déformabilités que celles que nous connaissons chez les molécules de plus petites dimensions. On peut également exprimer cette hypothèse (qui aujourd'hui paraît évidente) en disant que les propriétés des polymères ne se distinguent que quantitativement et non pas qualitativement de celles des monomères.

Nous allons considérer d'abord le fait que la solubilité des substances appartenant à une même série polymère-homologue, diminue au fur et à mesure que la chaîne moléculaire s'allonge.

### I. *La solubilité d'homologues cristallisés.*

Considérons une solution d'une paraffine dans un solvant apolaire (p. e. une paraffine inférieure), en équilibre avec un hydrocarbure paraffinique cristallisé. La solution est donc saturée. La chaleur de dilution d'une telle solution est en général faible, car, du point de vue énergétique, il est indifférent que les voisins d'un groupe  $\text{CH}_2$  appartenant à une molécule dissoute, fassent partie d'une autre molécule dissoute, ou bien d'une molécule du solvant. En d'autres termes: lorsque nous mélangeons le solvant pur avec la paraffine fondue (surfondue), l'effet thermique est négligeable. La chaleur de fusion des paraffines, par contre, est élevée. Elle s'accroît linéairement avec le poids moléculaire de l'hydrocarbure paraffinique normal: l'incrément est d'environ 610 calories par groupe de méthylène<sup>2</sup>).

Ce comportement de la chaleur moléculaire de fusion s'explique aisément si nous considérons la structure cristalline des paraffines. D'après les recherches de Müller, les molécules caténiformes de ces hydrocarbures sont disposés parallèlement dans le

<sup>1</sup>) VI: Helv. 20, 783 (1937).

<sup>2</sup>) King et Garner, Soc. 1936, 1372.

réseau du cristal. Les forces de cohésion peuvent donc se manifester tout le long de la chaîne des  $\text{CH}_2$ , quelle que soit la longueur de la chaîne. L'énergie nécessaire pour dissocier une chaîne moléculaire dans le réseau est donc la somme des énergies  $q$  dépensées pour chaque chaînon. Cette somme qui est égale à la chaleur moléculaire de fusion  $Q$  est donc approximativement proportionnelle au nombre  $z$  de chaînons:  $Q = zq$ .

A côté de la chaleur de fusion  $Q$  nous pouvons donc négliger en première approximation les autres effets thermiques: Nous avons donc

$$-\Delta \bar{H} = Q = zq$$

D'une manière générale la solubilité est déterminée par l'énergie libre de dissolution par la relation:

$$-\Delta F^0 = RT \ln a_2 \dots \dots \dots (1)$$

$a_2$  étant l'activité du corps dissous.

L'énergie libre est définie par

$$F = H - TS$$

Ensuite de l'équation bien connue, déduite de cette définition

$$\frac{\partial \Delta \bar{F}/T}{\partial 1/T} = -\Delta \bar{H}$$

on obtient la relation générale

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial 1/T} = \frac{-\Delta \bar{H}}{R} \dots \dots \dots (2)$$

Si nous nous limitons à des solutions contenant relativement peu du corps dissous (donc à des paraffines relativement peu solubles à la température d'observation), nous ne commettons pas une grande erreur, en valeur absolue, en remplaçant dans l'équation (2) l'activité  $a_2$  par la fraction moléculaire  $N_2$ .

Admettons en outre que la chaleur de fusion ne dépend pas de la température: cette approximation sera d'autant plus justifiée que nous considérons un intervalle de température relativement petit. Nous pouvons alors intégrer l'équation (2): si nous choisissons comme limite supérieure de l'intégrale la température de fusion  $T_f$  de la paraffine, la limite supérieure du premier membre devient identiquement 0, car l'activité  $a_2$  de la composante 2 pure est par définition = 1.

L'intégration fournit donc

$$-\ln N_2 = \frac{zq}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Nous savons que  $T_f$  augmente avec  $z$ . On peut l'exprimer par l'équation empirique

$$\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{z}$$

avec, pour les paraffines normales,  $a = 2,395 \times 10^{-3}$  et  $b = 17,1 \times 10^{-3}$ .

Le tableau suivant montre la validité de cette expression.

| C <sub>z</sub> H <sub>2z+1</sub> |                 |       | C <sub>z</sub> H <sub>2z+1</sub> |                 |       |
|----------------------------------|-----------------|-------|----------------------------------|-----------------|-------|
| z                                | P. de f. absolu |       | z                                | P. de f. absolu |       |
|                                  | obs.            | calc. |                                  | obs.            | calc. |
| 12                               | 262             | 261,5 | 27                               | 332             | 330   |
| 13                               | 267             | 269,5 | 30                               | 339             | 337   |
| 15                               | 283             | 283   | 31                               | 341             | 340   |
| 19                               | 305             | 304   | 32                               | 343             | 342   |
| 20                               | 310             | 308   | 35                               | 348             | 347   |
| 24                               | 324             | 322   | 60                               | 374             | 374   |

En introduisant cette relation dans l'équation (3) on obtient

$$-\ln N_2 = \frac{zq}{R} \left( a + \frac{b}{z} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (4)$$

que l'on peut transformer en

$$N_2 = A e^{-Bz} \dots \dots \dots (5)$$

avec

$$A = e^{\frac{bq}{R}} \text{ et } B = -\frac{q}{R} \left( a - \frac{1}{T} \right)$$

Cette équation contient un certain nombre d'approximations; il est donc indispensable de la confronter avec l'expérience. On a choisi comme dissolvant la décaline (PM = 138) et comme corps dissous les deux paraffines normales C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> (PM = 478,5) et C<sub>60</sub>H<sub>122</sub> (PM = 873). Le tableau suivant permet de comparer les valeurs obtenues grâce à la collaboration du Dr. *J. F. Sievers*, avec celles calculées à l'aide des équations précédentes.

| C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> |                         |                   |          | C <sub>60</sub> H <sub>122</sub> |                         |         |          |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|----------|----------------------------------|-------------------------|---------|----------|
| t                               | N <sub>2</sub> (calc.)  | w (calc.)         | w (obs.) | t                                | N <sub>2</sub> (calc.)  | w calc. | w (obs.) |
| 25                              | 8,49 × 10 <sup>-3</sup> | 2,88%             | —        | 25                               | 4,05 × 10 <sup>-6</sup> | 0,0025% | < 0,01   |
| 35,5                            | 2,79 × 10 <sup>-2</sup> | 8,8               | 7,14     | 40                               | 7,66 × 10 <sup>-5</sup> | 0,05    | 0,04     |
| 40                              | 4,56 × 10 <sup>-2</sup> | 14,1 <sub>5</sub> | 14,9     | 64,5                             | 1,03 × 10 <sup>-4</sup> | 3,3     | 4,09     |
| 46                              | 8,69 × 10 <sup>-2</sup> | 24,7              | 26,—     | 68,5                             | 1,26 × 10 <sup>-2</sup> | 7,3     | 8,19     |
|                                 |                         |                   |          | 75                               | 2,84 × 10 <sup>-2</sup> | 15,2    | 23,4     |

La correspondance entre les valeurs observées et les solubilités calculées est donc satisfaisante.

Lorsque le poids moléculaire est élevé, N<sub>2</sub> reste petit même pour des solutions relativement concentrées en poids. On peut alors, sans erreur appréciable, remplacer N<sub>2</sub> dans l'équation (5) par

$$w \cdot \frac{M_1}{z m};$$

ce qui conduit à la relation:

$$w = A \frac{m}{M_1} z e^{-Bz} = A' z e^{-Bz} \dots \dots \dots (6)$$

On se rend aisément compte à l'aide de cette équation que les paraffines supérieures doivent être pratiquement insolubles. La rapide décroissance de la solubilité est due avant tout au facteur exponentiel, donc à la grandeur  $Bz$ . Il faudrait, pour parer à cette influence, rendre  $B$  plus petit. En d'autres termes, pour augmenter la solubilité des paraffines supérieures (cristallisées), il faudrait choisir un solvant dans lequel la chaleur de dilution compense en grande partie la chaleur de fusion  $q$ . Mais puisque le facteur

$$A = e^{\frac{bq}{R}}$$

diminue alors en même temps, cette compensation doit être relativement exacte pour qu'il en résulte une sensible augmentation de la solubilité.

D'une part cela explique la faible différence entre les solubilités d'une paraffine déterminée dans différents solvants; d'autre part cette même considération rend compte du fait que le choix du solvant est d'autant plus limité que le degré de polymérisation  $z$  est plus grand.

Pour dissoudre les substances cristallisées hautement polymérisées, il faudrait donc trouver un solvant dans lequel la chaleur de dilution soit environ 610 cal. par 14 gr. ou 44 cal. par gr. de paraffine. De tels solvants n'existent pas. Les paraffines normales à poids moléculaire très élevé, à des températures inférieures à leurs points de fusion, doivent être pratiquement insolubles dans tous les solvants.

Par contre, pour des polymères contenant dans la molécule de nombreux groupes polaires ou très polarisables, on peut éventuellement trouver un solvant, c'est-à-dire un liquide qui possède une affinité suffisante pour ces groupes. Il faut donc chercher les solvants pour des corps comme la cellulose ou les polypeptides parmi les substances qui réagissent avec dégagement de chaleur avec les groupes  $\text{CHOH}$  de la cellulose,  $\text{CONH}$  des polypeptides, etc. Nous nous proposons d'étudier quantitativement ces relations dans un prochain travail.

## II. La solubilité des polymères amorphes.

L'étude de la solubilité des polymères liquides et amorphes est plus malaisée que celle des corps cristallisés. Dans le cas des liquides, nous ne nous trouvons plus en présence d'une grandeur thermique qui, comme la chaleur de fusion des paraffines, domine toutes les autres.

Considérons d'abord les solutions dans un solvant apolaire des paraffines liquides. Nous nous bornons donc à des températures au-dessus du point de fusion; la grandeur  $\Delta H$  reste donc petite. Lorsque nous mettons en présence les deux liquides, la dissolution s'opère

spontanément, sans l'intervention de forces extérieures. A température constante, l'entropie doit donc augmenter: le terme  $T \Delta S$  est donc positif.

D'après la définition de l'énergie libre, on peut écrire l'équation (1)

$$T \Delta S - \Delta H = R T \ln a_2 \dots \dots \dots (7)$$

Le deuxième membre reste donc positif pour autant que  $\Delta H \leq 0$ , c'est-à-dire que la chaleur de dissolution est petite ou positive.

Dans ce cas, l'équation (7) devient caduque, car par définition  $a_2 \leq 1$ . Aucun équilibre n'est donc possible entre la substance pure et la solution, si concentrée soit elle. En d'autres termes: les paraffines liquides sont miscibles en toutes proportions avec les solvants apolaires considérés ici.

C'est seulement si  $\Delta H$  est nettement positif (dissolution avec absorption de chaleur) qu'une miscibilité limitée est possible. Comme  $\Delta H$  croît proportionnellement au nombre de chaînons dans la molécule (voir ci-dessous) et que  $\Delta S$  doit varier bien plus lentement que  $\Delta H$ , il se peut que le premier membre de l'équation (7) change de signe et de positif devienne de plus en plus négatif avec l'augmentation du nombre de chaînons. Cela revient à dire que les membres d'une série polymère-homologue (dont les premiers peuvent être miscibles en toutes proportions avec le solvant considéré) deviennent de moins en moins solubles au fur et à mesure qu'augmente le degré de polymérisation. Ce cas se trouve réalisé dans la série des polystyrols dissous dans l'hexane<sup>1</sup>).

### III. Solubilité dans des solvants polaires.

Quoique l'emploi d'un solvant polaire puisse-t-être discuté de la façon que nous avons vu dans les paragraphes précédents, il n'est peut être pas sans intérêt de considérer les phénomènes du point de vue qu'ont déjà indiqué *Wolff, Frahm* et *Harms*<sup>2</sup>) dans un récent travail. Nous nous limiterons au cas d'une substance liquide.

Analysons le passage d'une molécule caténiforme, du polymère liquide pur dans le solvant pur (ou, approximativement, dans une solution très diluée):

1. Détachons d'abord la molécule de la masse liquide avec une dépense de travail  $W_1$ , qui correspond au travail d'évaporation.

2. Ecartons les molécules du solvant de façon à créer une place pour la molécule à dissoudre avec une dépense de travail  $W_2$  contre la cohésion du solvant.

<sup>1</sup>) Ce cas a été discuté dans un travail de *G. V. Schulz* (Z. physikal. Ch. [A] **179**, 321 (1937) dont nous prenons connaissance au moment de terminer la rédaction de cette publication.

<sup>2</sup>) Z. physikal Ch. [B] **36**, 237 (1937). Nous exprimons notre reconnaissance à MM. *Wolff, Frahm* et *Harms* qui ont eu l'obligeance de nous faire connaître leur manuscrit avant sa publication.

3. Plaçons la molécule libre dans l'espace ainsi réservée, ce qui nous permet de récupérer le travail d'adhésion  $W_3$ . La première opération exige une dépense de travail  $W_1$  environ proportionnelle à la longueur de la molécule: nous pouvons détacher les chaînons un à un. Le nombre de molécules du solvant à écarter pour créer une place libre, dans la seconde phase, est également d'autant plus grand que la molécule à dissoudre est plus longue: le travail  $W_2$  est donc également à peu près proportionnel au nombre de chaînons de la molécule caténiforme. Le travail récupéré dans la troisième phase peut être considéré comme la résultante de l'interaction de chaque chaînon avec les molécules du solvant qui l'entourent.  $W_3$  sera donc de nouveau approximativement proportionnel au nombre de chaînons de la molécule dissoute.

La somme algébrique de  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  n'est autre que le travail de dissolution: comme les trois termes sont proportionnels à la longueur de la chaîne, leur somme l'est également. Cette proportionnalité entre le travail de dissolution et le degré de polymérisation entraîne une variation exponentielle de la solubilité avec ce dernier.

En effet, pour autant que l'on puisse remplacer l'activité par la concentration, on peut écrire l'équation

$$F_n = -RT \ln c_n$$

où  $F_n$  est égal à l'énergie libre de dissolution d'une substance de degré de polymérisation  $n$ . Il en résulte

$$F_{n+1} - F_n = -RT \ln \frac{c_{n+1}}{c_n} \dots \dots \dots (8a)$$

Pour les paraffines inférieures normales ainsi que leurs dérivés halogénés, *Fühner*<sup>1)</sup> a trouvé que la solubilité dans l'eau varie d'un membre au suivant d'un facteur approximativement constant et égal à 0,3. Nous avons donc:

$$c_{n+1} : c_n \simeq \text{const.} \simeq 0,3.$$

Par substitution dans l'équation (8a) ci-dessus, on obtient donc

$$F_{n+1} - F_n = \Delta F = RT \ln 0,3 \simeq 750 \text{ cal.} \dots \dots \dots (8b)$$

Cette quantité représente l'incrément de l'énergie libre de solution par groupe  $\text{CH}_2$ .

Le même raisonnement a été utilisé par *Kratky*<sup>2)</sup>; antérieurement *Boissonnas*<sup>3)</sup> l'avait appliqué à la chaleur de dilution. Il arriva ainsi à l'hypothèse que la chaleur de dissolution doit être approximativement proportionnelle à la longueur de la molécule.

Il est évident que cette proportionnalité ne doit plus se retrouver si nous envisageons des molécules d'une structure plus compacte, par exemple, plus ou moins sphériques.

1) *Fühner*, B. **57**, 510 (1924).  
 2) *Kratky et Musil*, Z. El. Ch. **43**, 326 (1937).  
 3) *Boissonnas*, Arch. Gen. [5] **18**, 41 (1936).

Si les molécules du solvant ne pénètrent pas dans cette structure, il n'y aura plus d'interaction entre ces molécules et *tous* les groupes de la molécule dissoute. Seuls les groupes se trouvant à sa surface participeront à la première et à la troisième phase du processus de dissolution. On ne peut alors plus s'attendre à trouver des relations linéaires entre les grandeurs thermiques ou énergétiques et le degré de polymérisation.

Si l'on extrapole la relation (8 b) à des paraffines plus longues, on trouve, en ordre de grandeur, pour  $C_{17}H_{36}$  une énergie libre de  $F = 17 \times 750 = 13000$  cal. et l'équation (7) indique que l'heptadécane est excessivement peu soluble dans l'eau ce qui est conforme à l'expérience.

Substituons dans cette molécule un atome H par le groupe COOH et considérons la solubilité de ce dérivé dans une solution diluée de soude caustique dans l'eau. L'entropie de dissolution ne sera pas très différente de celle du cas précédent. Mais par suite de la chaleur de neutralisation libérée qui est précisément égale à environ 13000 cal., la chaleur de dissolution de l'acide gras dans une grande quantité de soude diluée sera beaucoup plus faible. L'énergie libre de dissolution est donc à diminuer de ces 13000 cal. par rapport à celle de l'hydrocarbure. Il en résulte, que  $F$  de l'acide gras devient très petit et donc que la solubilité de ce composé dans la soude diluée est appréciable.

Le raisonnement précédent explique donc la solubilité relativement grande des savons. Il rend également compte du fait que les acides gras supérieures sont eux-mêmes très peu solubles dans l'eau pure, même à des températures au-dessus du point de fusion. Dans ce cas-ci, aucun phénomène thermique ne vient compenser, comme le fait la chaleur de neutralisation dans le cas précédent, l'absorption de chaleur due à la dissolution de la chaîne paraffinique.

#### IV. *Propriétés spéciales des solutions de substances à degré de polymérisation élevé.*

Des substances polymérisées, de provenance naturelle ou synthétique, se composent en général d'un mélange de molécules dont les longueurs ne sont pas égales. De pareils mélanges doivent montrer une propriété que l'on considère souvent comme typique pour les polymères supérieurs. On classe cette particularité souvent parmi les exemples du « Bodenkörperregel » d'*Ostwald*: la solubilité paraît augmenter avec la quantité de la phase non-dispersée.

Cette anomalie repose sur le fait que les fractions à faible poids moléculaire se dissolvent plus facilement que les fractions supérieures. Le liquide peut donc être loin de sa saturation par rapport aux fractions légères, malgré la présence d'un résidu non dissous. Lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de la substance polymérisée, la concentration (en poids) du liquide augmentera donc. D'autre part la

dissolution dans le solvant pur des fractions légères peut avoir une répercussion sur le pouvoir dissolvant du liquide par rapport aux fractions plus lourdes. Ces fractions ne sont plus en présence du solvant pur.

Un exemple caractéristique a été observé par *Waentig* et *Peschek*<sup>1)</sup>: la solubilité de l'acide palmitique dans la tétrachlorure du carbone à 0° est de 0,5%; mais dans une solution à 1% d'acide laurique dans le même solvant l'acide palmitique est 2 fois plus soluble.

D'ailleurs, la différence de grandeur des cristallites dans l'échantillon à dissoudre peut jouer un rôle. On sait que les cristaux de faibles dimensions sont plus solubles que les cristaux plus grands<sup>2)</sup>. Comme d'une part les cristallites des polymères supérieurs sont toujours très petits et que d'autre part la vitesse de cristallisation est excessivement faible (de sorte que l'on risque d'observer des faux équilibres) il est probable que cet effet entache également un certain nombre d'observations.

#### RÉSUMÉ.

La solubilité de substances cristallisées dépend surtout de la chaleur moléculaire de fusion. Cette constatation permet d'exprimer par une équation relativement simple la solubilité des paraffines supérieures dans les solvants apolaires en fonction de la longueur de la chaîne moléculaire. Les valeurs ainsi calculées sont en concordance satisfaisante avec les résultats de la mesure directe.

La solubilité de polymères liquides (amorphes) dépend surtout de la chaleur moléculaire de dilution. Les relations entre la solubilité et le degré de polymérisation sont indiquées, ainsi que l'influence de certains radicaux.

L'augmentation de la solubilité des produits de polymérisation typiques avec la quantité du corps non-dissous (« Bodenkörperregel ») s'explique par le fait que ces substances sont hétérogènes.

Laboratoires de Chimie inorg. et organique de l'Université.  
Genève, août 1937.

---

<sup>1)</sup> *Waentig* et *Peschek*, Z. physikal. Ch. **93**, 529 (1919).

<sup>2)</sup> *Hulett*, Z. physikal. Ch. **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1904).