

LC 46 - Caractérisation de polymères

Niveau L2

Prérequis

- * Structure des polymères
- * RPN
- * Chromatographies
- * potentiel chimique

Bibliographie

- * Fontanille
- * Halary

Introduction pédagogique

* Cours de niveau L2 dans une séquence sur les polymères, où on aura déjà vu la structure des polymères et leurs synthèses

↳ les élèves sont déjà familiarisés avec le vocabulaire autour des polymères, les différentes notions de masse, tacticité, D_p etc

* A la fin du cours sur la synthèse du polymère on aura fait un TP avec différents types de synthèse du polymère, et on aura mis en évidence que les polymères, bien qu'issus du même monomère peuvent avoir des propriétés et une structure différentes

↳ on leur montre l'intérêt de savoir les caractériser

* On a fait le choix de se focaliser plutôt sur des caractérisations de grandeurs chimiques (M_n et stéréochimie) dans ce cours, on garde les grandeurs plus physiques : module d'Young, température transition pour le cours suivant

* Ce cours nécessite des notions de RMN, chromatographie et on bien montrer le potentiel chimique, on suppose que c'est le cas

* On a fait le choix de ne pas parler de viscosimétrie par manque de temps, mais on pourrait voir la méthode en TP (check)

* Objectif est de donner aux élèves une première vision des méthodes possibles et de mettre en avant les difficultés par rapport à la chimie organique qu'ils connaissent

* Choix de ne pas mettre trop de méthodes dans ce cours car on cherche à se focaliser sur le principe des méthodes et pas sur les polymères

* On mettra en avant le fait qu'il faut comme toujours faire plusieurs caractérisations et les recouper pour avoir un max d'infos

* TD : mise en situation avec doc et étude de l'aire du polymère

* TP : réutiliser des polystyrènes synthétisés au TP précédent pour faire des mesures osmométrie, viscosimétrie, colonne et voir les difficultés de la RMN et la masse si possible

Introduction

- * La dernière fois on a vu comment synthétiser des polymères de plusieurs façons et on a vu en TP que les produits obtenus n'avaient pas le même aspect
- * En fait dans les polymères, la structure, la stéréochimie, le degré de polymérisation et d'autres facteurs ont un énorme impact sur les propriétés d'un matériau polymère
- * Il est donc très important de pouvoir les caractériser pour pouvoir prévoir leurs propriétés
- * Mais comme on travaille avec des polymères et pas avec des petites molécules comme en chimie organique on ne peut plus utiliser les mêmes méthodes

Objectif : Connaître des méthodes de caractérisation de polymères

Transition La première chose qu'on va chercher à déterminer c'est la masse molaire d'un polymère, mais malheureusement la résolution des spectromètres de masse n'est pas assez bonne pour des ~~gros~~ polymères.
↳ comment fait-on ?

(Possible avec MALDI-TOF, mais il faut $M < 2,5 \cdot 10^4$ g.mol⁻¹ : Fontanille p 165)

I - Mesure de la distribution de masse (Roussac p 160)

A - Par chromatographie

* La chromatographie d'exclusion stérique va nous permettre d'obtenir la distribution en masse des polymères synthétisés.

* La phase mobile sera une solution diluée du polymère que l'on veut synthétiser

* La phase stationnaire est constituée de billes poreuses (billes polystyrène)

* La séparation va s'effectuer par différence de pénétration des molécules présentes dans la phase mobile au sein des pores de la phase stationnaire

↳ projo finalement les grosses molécules sont moins retenues que les petites

* Par l'instant on a réussi à séparer les molécules en fonction de leur taille (et donc de leur masse molaire), mais on n'a pas encore déterminé ces masses

↳ comment on va faire ?

* On va pouvoir faire une courbe d'étalonnage avec un polymère de même nature que celui présent dans l'échantillon

↳ projo

* On va faire passer dans la colonne, sous les mêmes conditions, différents échantillons de polymères monodisperses de masses connues

↳ quand on trace $\log(M_w) = f(t)$ on obtient une droite, ayant des masses molaires très différentes

↳ on peut ensuite faire passer notre échantillon, et en relevant les temps de sortie on peut déterminer les différentes masses molaires en poids présentes

* Le seul problème est que cette méthode nous donne une masse molaire en équivalent masse du polymère de référence

↳ il faut que la ref ne change pas de structure sinon la masse obtenue est faussée

=> On peut ensuite calculer la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polymédisité

Transi : On peut obtenir une distribution de masse grâce à un étalon, mais en équivalent masse de la référence

La comment obtenir une masse par un polymère, par pouvoir faire des étalons par exemple ?

B. L'osmometrie

* Pour déterminer la masse molaire de polymères on peut passer par une méthode totalement différente, qui va s'appuyer sur le potentiel chimique de deux solutions

* On va prendre 2 compartiments, le compartiment A contient le solvant pur, le B contient une solution diluée du polymère, et ils sont séparés par une membrane semi perméable

↳ il apparaît une différence de pression entre les deux compartiments

$$\begin{aligned} \text{* Dans A: } \mu_s^A &= \mu_s^*(T, p) \\ \text{* Dans B: } \mu_s^B &= \mu_s^*(T, p) + RT \ln(x_s) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{* Dans A: } \mu_s^A &= \mu_s^*(T, p) \\ \text{* Dans B: } \mu_s^B &= \mu_s^*(T, p) + RT \ln(x_s) \end{aligned}} \right\} \mu_s^B < \mu_s^A$$

↳ le solvant va de A dans B

$$\begin{aligned} \text{* A l'eq: } \mu_s^A &= \mu_s^*(T, p) = \mu_s^*(T, p + \pi) + RT \ln(x_s) = \mu_s^B \\ \Rightarrow \mu_s^*(T, p) - \mu_s^*(T, p + \pi) &= RT \ln(x_s) \end{aligned}$$

* Comme $\pi \ll p$ on fait en DL

$$-\frac{\partial \mu_s^*}{\partial p} \cdot \pi = -V_m^* \cdot \pi = RT \ln(x_s) = RT \ln(1-x) \stackrel{x \ll 1}{=} -RT \ln(x)$$

$$\Rightarrow \pi = \frac{RTx}{V_m} = RT \frac{n}{n_s + n} \cdot \frac{n_s}{V} \approx \boxed{\frac{nRT}{V} = \pi}$$

* Avec cette expression de la pression osmotique on peut trouver la masse molaire des polymères.

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{m \cdot RT}{M \cdot V} = \frac{C_m \cdot RT}{M}$$

* Dans un polymère on a différentes longueurs de chaîne :

$$\pi = RT \sum_i \frac{C_{m_i}}{\pi_i} = RT \sum_i \frac{N_i \pi_i}{M_i}$$

$$\Rightarrow \frac{\pi}{C_m} = RT \sum_i \frac{N_i}{N_i \pi_i} = \frac{RT}{\pi_n}$$

* Si on trace $\pi/RT C_m$ on devrait avoir une courbe horizontale or ce n'est pas toujours le cas (proje)

↳ à grandes concentrations on ne peut plus faire $\ln(x_s) \approx -x$

* On corrige en faisant un développement de Viriel $\ln(x_s) \approx -x - \beta x^2$

$$\Rightarrow \frac{\pi}{C_m} = RT \left(\frac{1}{\pi_n} + \beta C_m \right)$$

⇒ On obtient une droite et l'ordonnée à l'origine nous donne $1/\pi_n$

Transition : On arrive à obtenir des masses molaires, mais on a aucune information sur la structure des polymères

$$\pi = \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{n}{n} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{x}{M} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{M}$$

$$\frac{\pi}{C_m} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{M} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{M}$$

II - Etude de la Stereochimie

* Avec les polymères on ne peut pas faire une étude complète de toute la structure par RMN, mais on peut quand même obtenir des informations sur la stéréochimie du composé

* En effet, en fonction de la stéréochimie les ~~atomes~~ atomes ne vont pas avoir le même déplacement chimique

* Cela est très intéressant car entre l'isomère cis et trans du polybutadiène les propriétés sont très diff (projo)

↳ cis : beaucoup plus solide

↳ trans : beaucoup plus mou

* Si on fait de la RMN du carbone, comme l'environnement chimique est différent on ne va pas avoir les même déplacements δ : projo

↳ on arrive à déterminer si on a du cis ou du trans, et si on intègre on peut même remonter à la quantité de chacun

* Mais un autre paramètre très important c'est la tacticité du polymère (projo)

* En effet elle a un gros impact sur les propriétés du matériau

* Pour étudier la tacticité du polymère on peut faire de la RMN du proton, ici aussi les protons ont un environnement différent en fonction de la tacticité

* Projo : de même qu'avant, en intégrant les carbones on peut obtenir la proportion de chaque triade et ainsi donner un taux de tacticité du polymère

Conclusion

* Dans ce cours on a vu comment on pouvait déterminer certaines caractéristiques des polymères

↳ chromatographie : masse molaire % ref : distribution masse

↳ viscosimétrie : masse molaire moyenne

↳ RMN stéréochimie

* On s'est surtout focalisé sur les propriétés chimiques ici, au prochain cours on verra des propriétés plus physiques comme les températures de transition et le taux de cristallinité / module d'Young et on pourra finalement relier tout ça aux propriétés du matériau