

LC.10 Caractérisation de macromolécules

Raphael/

Correcteur :

I Thème –

| Élément imposé – Propriétés mécaniques

Niveau : L3

Pré-requis :

- Synthèse de polymère : voie radicalaire ou anionique (L3)
- Propriétés des polymères : liaisons mises en jeu, propriétés physiques (L3)
- Physique : module de Young (L2)
- Chromatographie : vocabulaire (L1)
- RMN 1H, 13C

Difficultés :

- Comprendre l'apport de chaque méthode et les limites
- Aspects physico-chimiques des molécules

Activité :

- TP : synthèse du polystyrène : 2 voies
- TP : Synthèse d'une silice mésoporeuse
- TD : étude d'un polymère de maïs

Biblio :

- Halary
- Fontanille
- Manon
- BUP
- Frajman
- Etienne

Plan proposé

1	Détermination de la masse molaire d'une macromolécule	2
1.1	2
1.2	Méthode de la détermination de la masse molaire moyenne par chromatographie d'exclusion stérique	3
2	Structure du polymère	3

2.1	Description de l'enchaînement d'atomes	3
2.2	Cristallinité d'un polymère	3
3	Propriétés physiques d'un polymère	4
3.1	Phénomène de transition vitreuse	4
3.2	Module d'Young	4

Intro pédagogique

Fin de la séquence sur les polymères, avec évaluation à la fin

Leçon

Intro

Rappelez vous : synthèse radicalaire avec ou sans émulsion : polymère de différentes tailles, donc différentes propriétés

CCM en déposant des polymère pour la taille, techniques avec limites

Polymères utilisés dans plein de domaines, communs ou de pointe (aéronotique)

Problématique : Comprendre comment caractériser un polymère?

1 Détermination de la masse molaire d'une macromolécule

1.1

Difficile de définir la masse molaire de macromolécule : on parle de polydispersité.

Masse molaire moyenne en nombre : M_n définie comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentent dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

On peut déterminer ça par osmométrie

Masse molaire moyenne en masse : M_w somme de toutes les masses molaires des i familles d'espèces affectées par la proportion en masse

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Indice de polymolécularité : $I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$

1.2 Méthode de la détermination de la masse molaire moyenne par chromatographie d'exclusion stérique

On cherche à déterminer \bar{M}_w , plus caractéristique

[Schéma CES Rooussac p141]

Comparaison CCM. Ici, la phase mobile est l'échantillon à caractériser (**plutôt le solvant**), phase stationnaire : billes poreuses

Détails des différents volumes : reliés au temps de sortie [Diagramme Rouessac p141].

1er Volume : Volume d'exclusion total V_t . 2nd Volume : Volume de perméation total V_m . Limites de détections de l'appareil

Ma masse molaire est reliée au volume de passage, et donc au volume. Pour cela, on compare à un étalon connu de différentes masses. Remarques, il faut un étalon similaire au polymère étudié, pour avoir les mêmes interactions. [Etalon Rouessac p147]

Mais la masse molaire n'est pas la seule information qui nous intéresse

2 Structure du polymère

2.1 Description de l'enchaînement d'atomes

RMN : méthode quantitative

Rappel : on a des polymères linéaires ou des polymères ramifiés (ou réticulés)

[Spectre RMN 13 C d'un PE radicalaire (50 MHz) Halary p98] Permet de déterminer la **composition de la chaîne**

[Spectre RMN 13C de polybutadiène cis et trans Halary p98] Permet de discuter de la **stéréochimie** Z ou E : Comparaison avec [Spectre RMN 13 C polybutadiène radicalaire] 58% Z 1,4 23% E1,4 et 19% 1.2

2.2 Cristallinité d'un polymère

Influence de la cristallinité [Bailon p263 et Frajman p380]

Volume total : $V = V_a + V_c$ (amorphe et cristallin), donc $\rho = \rho_c X_m + \rho_a(1 - X_m)$

avec le taux de cristallinité $X_m = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_a - \rho_c}$ (à vérifier)

On peut déterminer ça par DRX (entre autre)

3 Propriétés physiques d'un polymère

3.1 Phénomène de transition vitreuse

Etat de polymère : état caoutchouteux par transition vitreuse. On le remarque par variation de volume, de chaleur spécifique, d'indice de réfraction, de viscosité...

— Viscoélasticité

— Calorimétrie

[Influence de la température sur le volume, Etienne]

3.2 Module d'Young

Application d'une contrainte, et étude du comportement. Différents comportements : Déformation élastique : Déformation pour laquelle le matériau retrouve sa forme initiale par arrêt de la contrainte.

$$\text{Module d'Young } E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Conclusion

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Différence entre polymère et macromolécule</i>	Polymère = ensemble de macromolécules
<i>Types de détecteurs ECS</i>	UV, conductimétrie
<i>Toujours étalonnage ?</i>	Etalonnage universel, lien avec la viscosité
<i>Moteur de la CES</i>	Diffusion des macromolécules dans les pores
<i>Quel type de polymérisation pour ramification</i>	Radicalaire
<i>En plus de la stéréochimie ?</i>	Tacticité
<i>Modification du taux de cristallinité ?</i>	Module d'Young au plateau qui varie
<i>Calorimétrie ?</i>	DSC pour déterminer enthalpie de fusion
<i>Passage direct solide-liquide sans caoutchouc ?</i>	Masse molaire très faible

Verre ?

Difficile de savoir si c'est liquide ou amorphe

Debrief

Thermoplastique : pas trop de réticulation, thermodurcissable : réticulation, elastomère : caoutchoutic : thermoplastique ou thermodurcissable

Partie cristallinité un peu hors de propos

Rajouter un lien entre prop et paramètres

I.1 inutile

BTS métier de la chimie aec prop mécaniques (cisaillement, E,)

Potentiel chimique affecté par le nombre, donc Mn

Plan : I. prop interessantes, II. Aspects qui impactent III. comment les déterminer

I. Prop méca II. Influence des paramètres (comme Masse molaire) sur E, etc III.

Comment mesurer masse molaire

Il y a un lien entre polymères et macromolécules, et on va étudier ce lien en propriétés