

LC 46: Caractérisation de macro-molécules.

Niveau: L2

- Prérequis:
- Synthèse de macromolécules (L2)
 - Propriété des macromolécules (L2) détails
 - Techniques de chromatographie (L1/L2)
 - Thermochimie (L1/L2)
 - Osmose (L2)
 - Module d'Young (L2)

Intro péda:

→ À la suite d'un cours sur les polymères présentant:

- * des exemples de polymères
- * les voies de synthèse
- * les principales propriétés

→ Nouvelle technique de chromato. présentée mais il faudra des bases (principe d'éluion)

→ Techniques de caractérisation telles que IR et RMN déjà connue. On y revient pas car non spécifique aux polymères!

↳ limite aux polymères dans cette leçon.

→ Objectifs: * que les élèves est une première vision des techniques

- * qu'ils comprennent que de par la taille importantes des molécules, les analyses de routine ne sont pas les mêmes.

TD: ensemble de données pour caractériser un polymère

TP: Synthèse et caractérisation du polystyrène

Intro: Les polymères omniprésents, synthétiques ou naturels.

→ Besoin de les caractériser pour pouvoir les utiliser.

→ Méthodes de caractérisation que vous connaissez déjà:

- IR \Rightarrow information sur les fonctions chimiques

- RMN \Rightarrow information sur sa structure.

Spectres compliqués à analyser dans le cas de polymères

→ On s'intéresse à d'autres propriétés comme les propriétés

mécaniques donc autres techniques d'analyse nécessaire.

→ Exemple PEHD et PEBD

Objectif: * connaître les techniques de caractérisation des macromolécules.

*

1 - Détermination de la masse moléculaire.

A) Par colonne d'exclusion stérique.

→ Distribution statistique des tailles et des masses.

→ Principe: Halary p. 88

φ_{sta} = gel poreux (ex: billes de polystyrène sphériques)

φ_{mob} = solution diluée de polymère.

\Rightarrow volume de rétention \propto volume hydrodynamique du polymère (masse molaire)

Pb: il faut étalonner pour convertir soit avec:

- m polymère mais fraction de masse connue

- polymère de référence mais avec un comportement semblable.

→ Exemples de courbes: isomoléculaire et polymoléculaire

Tr: On obtient sa distribution des masses facilement mais il faut d'autre méthode pour quantifier la masse moléculaire.

B) Par osmométrie.

*
→ Développement calculatoire : Fontana p. 134
Halary p. 170

$$dG_i = V_{m,i} dP + S_{m,i} dT + d\mu_i$$

À l'équilibre : $dG_i = 0$

Pour le solvant : $V_{m,s} \pi = -RT \ln a_s = -RT x_2$ (lim $x_2 \rightarrow 0$)

⇒ Loi de Van't Hoff : $\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2}$ caractéristique \bar{M}_n car plus il y a de chaîne, plus l'osmose est importante.

Dans le cas d'un polymère : $\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$

Données Atkins ⇒ formule fautive

⇒ obtention de \bar{M}_n

⇒ terme correctif : $\pi = \frac{C}{M} RT + \frac{C^2}{M^2} B$

→ Cuve d'osmométrie :

* membrane semi-perméable

mesure de la différence de volume.

Tr: Peut-on obtenir la masse moyenne en poids?

C) Par viscosimétrie

→ viscosité intrinsèque : $[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c_2} \right)$

Halary
p. 186 +
Font.
p. 168

Equation de Mark-Houwink-Sakurada : $[\eta] = K \bar{M}_w^a$
(empirique)

→ Appareil de mesure :

Tr: Première analyse faite mais ne nous donne pas d'information sur les caractéristiques, du polymères.
physiques

II - Caractérisation physique des macromolécules.

A) Thermogramme d'un polymère semi-cristallin

*

→ Calorimétrie différentielle: Fontanille p. 374 + Halary p. 266.

mesure de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une réf (réipient vide) en fonction de T.

→ T_v permet de différencier des macromolécules:

185°C pour PA11 et 178°C pour PA12 Technique de l'ingénieur

→ Détermination du % de cristallinité:

$$\%_c = \frac{A_f - A_c}{A_f} \quad (\text{aire sous les pics})$$

Tr: Intérêt également pour les propriétés mécaniques.

On va donc chercher à caractériser les macromolécules par leurs propriétés mécaniques.

* T_g : vitreux \rightleftharpoons caoutchouc
vitreux caoutchouc liquide
 T_f : caoutchouc \rightleftharpoons liquide
rigide Tg mou Tf

EX: PEBD

PEHD

} Bailon des matériaux p. 589

B) Courbes de variation contrainte - déformation.

Fontanil p. 408.

→ Principe de la mesure: on étire un polymère de section connue.

Mesure de $\sigma = f(\epsilon)$: $\sigma = E\epsilon$

→ 4 cas de figures (image Emma)

Faire le test avec un machoir

Conclusion: Les méthodes de caractérisation nous donnent accès à la structure des macromolécules, à la répartition en masse et aux propriétés physique. Ces caractéristiques sont indispensables pour l'élaboration de nouveaux polymères mais surtout leur mise en application.

Ouverture: Test sur la biodégradabilité des polymères.

- Biblio:
- Halary
 - Fontanil
 - Technique de l'ingénieur: Analyse physico-chimique des polymères
P 3760 V1
 - Frajman PC/PC*
 - Atkins
 - Roussac.
 - Bailon Doreau

1. The first part of the document is a list of names and titles.

2. The second part is a list of dates and times.

3. The third part is a list of locations and addresses.

4. The fourth part is a list of events and activities.

5. The fifth part is a list of organizations and institutions.

6. The sixth part is a list of people and their roles.

7. The seventh part is a list of projects and initiatives.

8. The eighth part is a list of resources and materials.

9. The ninth part is a list of contacts and phone numbers.

10. The tenth part is a list of websites and URLs.

11. The eleventh part is a list of email addresses.

12. The twelfth part is a list of social media handles.

13. The thirteenth part is a list of social media links.

14. The fourteenth part is a list of social media profiles.

15. The fifteenth part is a list of social media posts.

16. The sixteenth part is a list of social media comments.

17. The seventeenth part is a list of social media shares.