

## Caractérisation de macromolécules

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 28 juin 2020

**Mots-clés :** masse molaire moyenne en nombre, masse molaire moyenne en masse, indice de polymolécularité, chromatographie d'exclusion stérique, osmométrie, viscosimétrie, taux de cristallinité, ramifications.

**Niveau :** L3

**Pré-requis :**

- Présentation des macromolécules et des polymères (masse molaire en nombre, masse molaire en masse, indice de polymolécularité, taux de cristallinité, ramifications) [L3]
- Synthèse de macromolécules (polymérisation radicalaire) [L3]
- Chromatographie (phase stationnaire, phase mobile, élution) [L1]
- Idéauté et non idéalité d'une solution [L2]
- Osmose (équation de van't Hoff) [L2]
- Viscosité [L2]
- RMN du carbone [L3]

**Bibliographie :**

- Rouessac, *Analyse chimique* [Niveau : \* ]
- Atkins, *Chimie Physique* [Niveau : \* ]
- Fontanille, *Chimie et physico-chimie des polymères*, éd. 3 [Niveau : \*\* ]
- Halary, *De la macromolécule au matériau polymère* [Niveau : \*\* ]

## Plan proposé

|  |          |
|--|----------|
| <b>I - Détermination de la masse molaire d'une macromolécule</b> | <b>1</b> |
| A/ Par chromatographie d'exclusion stérique . . . . .            | 1        |
| B/ Par osmométrie . . . . .                                      | 3        |
| C/ Par viscosimétrie . . . . .                                   | 3        |
| <b>II - Détermination de la structure d'une macromolécule</b>    | <b>4</b> |
| A/ Degré de cristallinité . . . . .                              | 4        |
| B/ Ramifications . . . . .                                       | 5        |
| C/ Stéréochimie des doubles liaisons . . . . .                   | 5        |

## Introduction pédagogique

Le cours s'inscrit dans une séquence sur les macromolécules et les polymères. Il s'agit de présenter tout d'abord leurs caractéristiques physico-chimiques, puis leurs synthèses. Vient alors ce cours qui permet de faire le lien avec les deux précédents. Ensuite, on peut envisager de se focaliser davantage sur les matériaux polymères, notamment l'étude de leurs propriétés physiques.

**Difficulté** : comprendre pourquoi les petites molécules éluent plus lentement dans une colonne de chromatographie à exclusion stérique que les autres.

**Exemples de TD** : déterminer la masse molaire d'une macromolécule à partir des résultats d'une méthode présentée dans ce cours, déterminer la structure d'une macromolécule à partir de son spectre RMN (à comparer éventuellement à d'autres spectres).

**Exemples de TP** : synthèse et caractérisation du polystyrène.

## Introduction

A la fin de la synthèse d'une macromolécule, il est fondamental de caractériser le produit obtenu pour vérifier qu'il s'agit bien de ce qu'on attendait. Pour cela, on peut utiliser les techniques classiques de chimie organique (les spectroscopies RMN et IR), mais aussi des techniques plus spécifiques aux macromolécules.

**Objectifs** – Connaître différentes techniques permettant de déterminer la masse molaire d'une macromolécule.

Utiliser la DRX ou la spectroscopie RMN pour déterminer la structure d'une macromolécule.

## I - Détermination de la masse molaire d'une macromolécule

### A/ Par chromatographie d'exclusion stérique

**Source** – Rouessac, chap. 7.

#### 1) Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique repose sur un principe de séparation différent de la chromatographie d'adsorption qui a déjà été présentée.

La phase stationnaire est une résine polymère mise en forme de billes très poreuses. La phase mobile est une solution contenant l'échantillon à analyser. La séparation repose non pas sur une différence d'interaction des composés avec la phase stationnaire, mais sur la diffusion différente des composés dans les pores des billes. En effet, les composés de faible volume hydrodynamique diffusent très facilement dans les pores et parcourent

des chemins beaucoup plus longs que les espèces possédant un grand volume. Le cas limite est celui des espèces dont le diamètre est plus grand que celui des pores les plus larges. Ces espèces sont exclues de la phase stationnaire et traversent le plus vite la colonne. On appelle le volume d'éluion de ces espèces le **volume d'exclusion totale**.

On suppose que le volume des composés en solution est proportionnel à leur masse pour déterminer la masse molaire de macromolécules. Ce ne serait pas possible avec des molécules de taille "normale" car la différence de masse ne serait pas significative pour observer une différence d'éluion.

On peut définir pour chaque colonne un **domaine de perméation sélective**, c'est-à-dire le domaine de masses que la colonne peut séparer. Le haut du domaine correspond au volume d'exclusion totale, le bas du domaine est appelé **volume de perméation totale**.

## 2) Application à la détermination des masses molaires d'une macromolécule

Pour déterminer les masses molaires d'une macromolécule, il faut tout d'abord étalonner la colonne de chromatographie à l'aide d'une gamme étalon de macromolécules monodisperses et dont la masse molaire est bien connue. On parle d'un **étalonnage conventionnel** (voir figure 7.6 du Rouessac). On obtient alors une série de volumes d'éluion correspondant aux différentes masses molaires. On utilise alors une simulation numérique pour déterminer la relation polynomiale entre masse molaire et volume d'éluion.

**Remarque** – Cette méthode n'est valable que si l'étalon est de la même nature que l'échantillon à analyser. En effet, la relation entre volume d'une molécule et masse n'est pas la même d'une macromolécule à l'autre.

### Application à la mesure de l'indice de polymolécularité d'un polystyrène (d'après l'exercice 7.3 du Rouessac)

L'étalonnage de la colonne de chromatographie donne la relation entre masse molaire  $M$  (en daltons) et temps de rétention  $t_R$  (proportionnel au volume d'éluion, en minutes) suivante :

$$\log M = 5,865 + 1,411t_R - 0,333t_R^2 + 0,016t_R^3 \quad (1)$$

On utilise le fait qu'il y a une relation de proportionnalité entre l'aire d'un pic  $A_i$  et le produit  $N_i \times M_i$  :  $N_i \times M_i = kA_i$ . On réécrit alors les expressions des masses molaires moyennes en nombre  $M_N$  et en masse  $M_W$  :

$$M_N = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i A_i}{\sum_i \left(\frac{A_i}{M_i}\right)} ; M_W = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i A_i M_i}{\sum_i A_i} \quad (2)$$

**Script Python** – Calcul de l'indice de polymolécularité du polystyrène. On trouve  $I = 1,06$ .

La limite de cette technique est qu'elle ne suffit pas à elle-même : il faut utiliser une autre technique expérimentale pour déterminer les masses molaires de la gamme étalon.

## B/ Par osmométrie

| **Source** – Atkins (p. 174).

La solution de macromolécules ne peuvent généralement pas être considérées comme idéales. L'équation de van't Hoff est alors modifiée pour prendre en compte cet écart :

$$\Pi = cRT(1 + Bc + \dots) \simeq cRT(1 + Bc) \quad (3)$$

où  $B$  est une constante empirique appelée **coefficient du viriel osmotique** et  $c$  la concentration molaire en macromolécules.

On peut faire apparaître la masse molaire en nombre  $M_N$  en utilisant la relation entre concentration molaire et concentration massique :  $c = \frac{c_m}{M_N}$ . En outre, le dispositif mesure la pression osmotique par lecture de la hauteur  $h$  du niveau de la solution :  $\Pi = \rho gh$ , où  $\rho$  est la masse volumique de la solution et  $g$  la constante de pesanteur. On obtient alors l'expression :

$$\frac{h}{c_m} = \frac{RT}{\rho g M_N} \left( 1 + B \frac{c_m}{M_N} \right) \quad (4)$$

Le tracé de  $\frac{h}{c} = f(c)$  donne une fonction affine d'ordonnée à l'origine  $\frac{RT}{\rho g M_N}$ . Elle permet ainsi d'obtenir la valeur de la masse molaire en nombre  $M_N$  (voir l'exercice du Atkins (p. 175)).

## C/ Par viscosimétrie

| **Source** – Fontanille (p. 166).

Le modèle de Flory et Fox décrit le repliement des polymère d'un point de vue de thermodynamique statistique. En utilisant leurs résultats, on peut trouver une relation empirique entre la viscosité et la masse molaire moyenne en masse  $M_W$ .

**Définition** – **Equation de Mark-Houwink-Sakurada** :  $[\eta] = KM_W^\alpha$ .

$K$  et  $\alpha$  sont des constantes dépendant du solvant et du polymère considérés.  $[\eta]$  est la **viscosité intrinsèque** dans la limite de dilution infinie et est exprimée en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

On peut relier la viscosité intrinsèque à la viscosité de la solution de macromolécules  $\eta$  :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow \infty} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c} \quad (5)$$

avec  $\eta_{sp}$  la viscosité spécifique - qui permet de mesurer l'augmentation de la viscosité de la solution liée à la présence de macromolécules -,  $\eta_1$  la viscosité du solvant pur et  $c$  la concentration en macromolécules.

On peut ainsi mesurer les viscosités  $\eta$  et  $\eta_1$  à l'aide d'un viscosimètre (par exemple de Ubbelohde en TP) et comparer les résultats obtenus à l'aide de courbes expérimentales.

Cette formule est utilisée en chromatographie par exclusion stérique comme étalonnage universel. On peut ainsi utiliser des polymères différents comme gamme étalon et mesurer leur viscosité intrinsèque pour déterminer leur masse molaire (voir la figure 7.5 du Rouessac).

Le terme  $\alpha$  permet de plus de donner des informations sur la structure des macromolécules :

- si  $\alpha = 0$ , les macromolécules forment des sphères compactes ;
- si  $\alpha = 0,5$ , les macromolécules forment des pelotes statistiques (condition  $\theta$ ) ;
- si  $\alpha = 0,8$ , les chaînes s'organisent dans un bon solvant ;
- si  $\alpha = 2$ , elles forment des bâtonnets rigides.

On va maintenant présenter d'autres méthodes de caractérisation des macromolécules permettant de déterminer leur structure.

**Remarque** – Il existe bien d'autres méthodes pour déterminer la masse molaire d'une macromolécule :

- par titrage si l'unité de répétition possède une fonction chimique qui peut être facilement titrée ;
- par spectrométrie de masse MALDI (ionisation laser assistée par matrice) ;
- par diffusion de la lumière.

## II - Détermination de la structure d'une macromolécule

La spectroscopie IR permet de déterminer quels groupements fonctionnels sont présents sur la molécule. On va ici présenter d'autres méthodes un peu plus originales pour des chimistes organiciens.

### A/ Degré de cristallinité

On fait l'hypothèse que les zones amorphes et cristallines sont bien délimitées dans la structure du polymère. On peut exprimer le volume du matériau en fonction du volume des zones amorphes  $V_a$  et celui des zones cristallines  $V_c$  :  $V = V_a + V_c$ .

On fait apparaître les masses des différentes zones et on utilise le fait que le taux de cristallinité massique  $\chi_m$  vérifie :  $\chi_m = \frac{m_c}{m} = 1 - \frac{m_a}{m}$ . Alors,

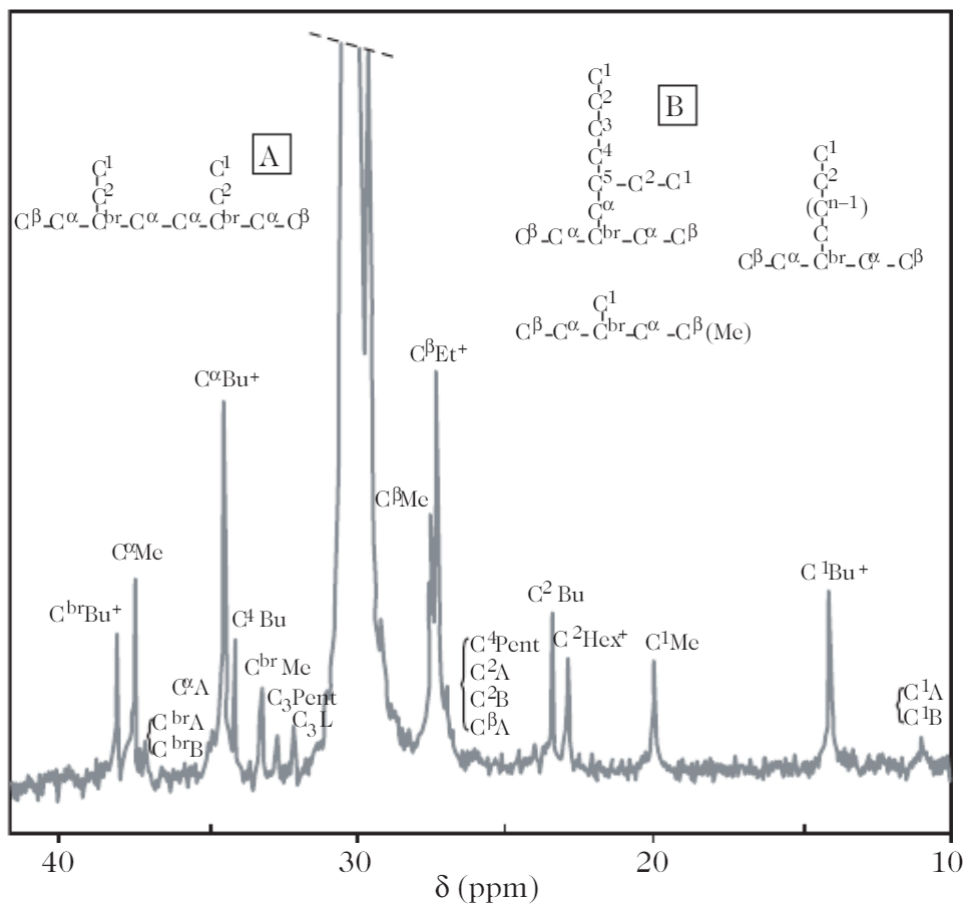
$$\rho = \rho_c \chi_m + \rho_a (1 - \chi_m) \Leftrightarrow \chi_m = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (6)$$

Cette méthode est assez précise, mais nécessite de connaître les masses volumiques du polymère correspondant totalement amorphe et totalement cristallisé.

**Remarque** – Une autre technique, beaucoup moins utilisée car très peu précise, utilise la DRX.

## B/ Ramifications

On peut utiliser la spectroscopie RMN pour observer un certain nombre de particularité sur la structure d'une macromolécule (régiosélectivité du mécanisme de polymérisation, tacticité, ...). La RMN permet également de déterminer la présence de ramifications sur la macromolécule. En effet, il s'agit d'une méthode quantitative donc l'intensité des pics est proportionnelle à la quantité d'atomes effectivement présents sur la molécule.



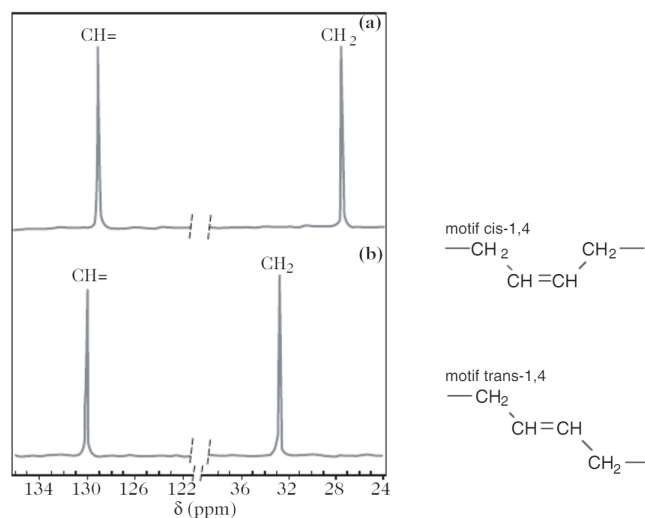
**Figure 1** – Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un polyéthylène obtenu par polymérisation radicalaire (Source : Halary (p. 98)).

En zoomant sur le spectre dans la région caractéristique des carbones alkyles, on peut observer à quel point les ramifications sont importantes.

## C/ Stéréochimie des doubles liaisons

On peut également déterminer la stéréochimie d'une macromolécule à l'aide de spectres RMN.

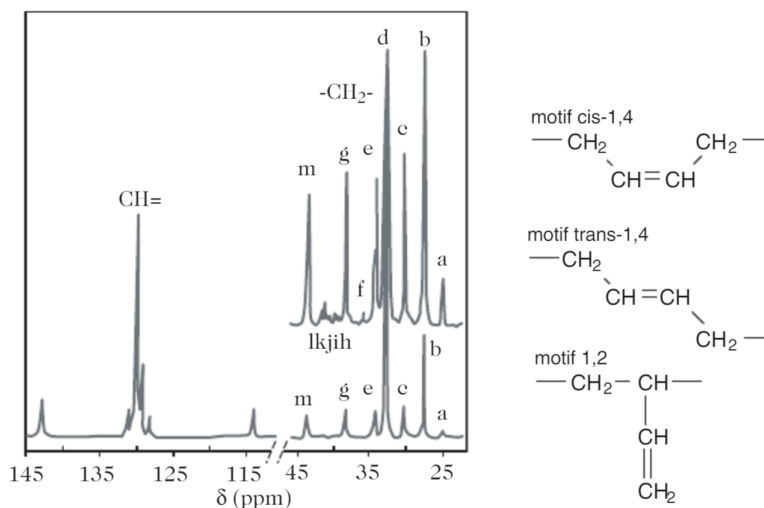
Considérons tout d'abord des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de polybutadiènes entièrement trans-1,4 et entièrement cis-1,4 :



**Figure 2** – Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de polybutadiènes trans-1,4 et cis-1,4 (**Source** : Halary (p. 99)).

On observe deux pics fins et bien résolus car tous les motifs sont équivalents.

Si on considère maintenant le spectre RMN d'un polybutadiène synthétisé par voie radicalaire, on retrouve une multiplicité de pics.



**Figure 3** – Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  d'un polybutadiène synthétisé par voie radicalaire (**Source** : Halary (p. 99)).

On peut tout d'abord conclure que la polymérisation radicalaire est très peu stéréosélective. Le polymère en question possède des séquences cis-1,4, trans-1,4 mais également 1,2.

On peut ensuite attribuer une partie des pics : le pic d correspond aux séquences trans-trans, le pic c aux séquences cis-cis. Les pics entre a et e témoignent d'enchaînements cis-trans et trans-cis. Enfin, les pics de g à m correspondent aux motifs 1,2. A

partir des intensités des pics, on peut déterminer la stéréochimie de la macromolécule : elle possède 58% d'unités trans-1,4, 23% d'unités cis-1,4 et 19% d'unités 1-2.

## Conclusion

Il existe de nombreuses techniques d'analyse, propres ou non aux macromolécules, pour déterminer leurs structures. On peut ainsi déterminer la masse molaire moyenne d'une macromolécule par chromatographie d'exclusion stérique, osmométrie, viscosimétrie, notamment. On peut également caractériser l'enchaînement des motifs par spectroscopie RMN. Enfin, on peut déterminer le taux de cristallinité par de nombreuses techniques.

On sait que pour une macromolécule donnée on peut obtenir différents matériaux polymères. On peut alors utiliser d'autres techniques d'analyse pour caractériser leurs propriétés physiques. C'est l'objet du prochain cours.