

LC 10 : Caractérisation de macromolécules

Leçon par Raphaël

Élément imposé : Propriétés mécaniques, courbes de températures

Niveau : L3 car recul sur les polymères

Prérequis :

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

Difficultés :

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

Séquence pédagogique

- TP : synthèse du styrène radicalaire 1 pot ou radicalaire en émulsion
- Synthèse d'une silice mésoporeuse
- TD : Etude d'un polymère de maïs

Objectifs :

- Capable de choisir une méthode pour caractériser un polymère

Biblio : Halary, Fontanille, Leçon Manon, BUP, wiki, Frajman, Etienne, AC octobre-novembre 2017 - n° 422-423 : chromatographie d'exclusion stérique, Rouessac

Contents

1 Retour sur la masse molaire et la dispersité	2
2 Détermination de la masse molaire d'une macromolécule	2
2.1 Chromatographie d'exclusion stérique	2
2.2 Viscosimètre	2
2.3 Osmométrie	2
3 Structure du polymère	2
3.1 Enchaînement d'atomes dans le polymère	2
3.2 Tacticité	2
3.3 Cristallinité d'un polymère	3
4 Propriétés physiques d'un polymère	3
4.1 Phénomène de transition vitreuse	3
4.2 Module d'Young	3

Introduction

On continue l'étude des macromolécules des polymères. Dans le dernier TP, poudre et pulvérulent : les polymères ont des propriétés différentes. On a essayé de caractériser la masse molaire des chaînes. Comment les caractériser, pourquoi c'est important ?

Aéronautique : joint des fusées : important de maîtriser les propriétés physiques

Problématique : Comment caractériser un polymère ?

1 Retour sur la masse molaire et la dispersité

Au diapo : def de la masse molaire moyenne en nombre, masse molaire moyenne en masse.

Illustration : si on prend les CCM du TP, on a vu que les taches étaient étalées.

Comment les calculer ?

Masse molaire en nombre

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

Masse molaire en masse

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

L'indice de **polymolécularité** nous permet de définir la distributions des masses :

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

2 Détermination de la masse molaire d'une macromolécule

2.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Phase mobile : échantillon à caractériser

Phase stationnaire : Billes poreuses

Le premier volume caractéristique est le volume d'exclusion total V_1 , correspond au volume de molécules qui ne vont pas du tout être absorbées dans les billes poreuses.

Le deuxième volume est le volume de perméation total V_m donc le volume total de la colonne.

On fait alors une droite d'étalonnage avec un polymère de structure proche de notre polymère, la masse molaire est alors relative.

2.2 Viscosimètre

Fontanille p.166 & Halary p.182

2.3 Osmométrie

Halary p.170 & Fontanille p.133

3 Structure du polymère

3.1 Enchaînement d'atomes dans le polymère

RMN : méthode quantitative, ce qui peut nous donner des informations sur le degré de ramifications.

Pour ça, on regarde le spectre de la RMN du carbone car il nous donne le nombre de carbones dans chaque environnement chimique.

On va pouvoir également caractériser la stéréochimie (Z et E)

3.2 Tacticité

Halary p98

3.3 Cristallinité d'un polymère

Fontanille p182 *Diapo* : différence entre chaîne amorphe et cristalline

Le degré de cristallinité va modifier les propriétés physiques du polymère.

$$V = V_A + V_c$$

et

$$\rho = \rho_c X_m + \rho_A (1 - X_m)$$

On peut alors déterminer le degré de cristallinité avec la masse volumique de la partie cristalline et la partie amorphe, mais ça suppose de les connaître précisément.

On pourrait alors envisager la DRX.

4 Propriétés physiques d'un polymère

4.1 Phénomène de transition vitreuse

Halary p.198

Propre des matériaux amorphes, pas présent chez les cristallins. On passe de l'état solide à l'état liquide ou caoutchouteux.

On peut alors utiliser plusieurs méthodes : la viscoélasticité et la calorimétrie.

4.2 Module d'Young

Frajman p.378

Déformation élastique : déformation pour laquelle le matériau retrouve sa forme initiale par arrêt de la déformation.

$$E = \frac{\sigma}{C}$$

Conclusion

Questions

- CCM : Grande CCM ?
- Différence entre polymère et macromolécule ? Polymère : matériau composé de macromolécules.
- CES : phase mobile, précision ? On met de l'échantillon et du solvant. Comment on détecte le passage ? Conductivité
- Toujours nécessaire de faire un étalonnage ? Détecteur de viscosimétrie