

Caractérisation de macromolécules

EI: Propriétés mécaniques

Niveau: L3

Prérequis:

- Synthèse de Polymères : voie radicalaire ou anionique (L3)
- Propriétés des polymères : liaisons mises en jeu, monomères, particularités (L3)
- Physique : modèle de Hertz (L2)
- Chromatographie vocabulaire (phase stationnaire, phase mobile, élué) (L4)

Difficultés:

- Comprendre l'intérêt de chaque méthode utilisée dans la détermination de caractéristiques d'un polymère. Chaque méthode permet d'obtenir des informations.
- Aspects physico-chimiques de ces molécules avec lesquels les élèves ne sont pas forcément familiers.
- Méthodes d'analyse relativement avancées.

Séquence pédagogique : Cette partie arriverait plutôt à la fin d'un cours sur les polymères et les macromolécules. Elle consisterait à étudier ce système. Cela permettrait de revoir certaines notions importantes comme le mono-mère et autre. Les applications seraient également abordées. S'associera les TP.

TP: synthèse du polystyrène par émulsion par deux voies.

→ voie chimique radicalaire CCM, DLS...

→ ^{éjà fait} → par émulsion

que nous comparons avec une synthèse d'un polymère inorganique: une silice mésoporeuse, cela nous permettra de voir d'autres méthodes qui auront plus cette fois une portée inorganique: ATG.

TD/Activité doc: étude d'un polymère de maïs
→ intéressant pour étudier un polymère biosourcé.

Bibliographie

Objectifs:

- que les élèves connaissent différentes méthodes pour déterminer la structure d'un polymère
 - Avoir une idée de ce qui peut-être fait et pourquoi.
- annuel caractérise les propriétés.

Plan

- Détermination de la masse molaire d'une macromolécule

1. Retour sur la masse molaire et la dispersité

2. Méthodes de détermination de la masse molaire

- Chromatographie d'exclusion stérique
- Viscosimétrie

- Détermination descriptif Structure du polymère : détermination

1. Crystallinité d'un polymère

2. Description de l'enchaînement d'atomes

← Max 30 min car
⚠ → 30 min

- Propriétés mécaniques des polymères

1. Température de changement d'état

2. Module d'Young

Introduction

Bonjour à tous et à toutes, j'espère que vous allez bien.

Aujourd'hui nous allons continuer notre étude des macromolécules / des polymères. Durant notre dernière séance de TP nous avons pu synthétiser deux types de polymères par deux voies différentes. On a réalisé deux polymérisations de styrène et nous avons vu que selon la voie de synthèse, les résultats finaux n'étaient pas les mêmes. L'un avait pu être caractérisé par des méthodes plus de précision. Ce traduit des propriétés chimiques différentes et notamment des longueurs de chaînes \neq . Nous avons essayé de caractériser avec certaines méthodes : CCM la masse molaire des polymères synthétisés. Néanmoins nous avons vu les limites de ces techniques. La longueur de chaîne et l'arrangement des atomes est particulièrement important pour les propriétés des matériaux. Or le contrôle de ces propriétés est crucial. En effet, comme nous l'avons vu, les polymères sont utilisés dans des domaines de pointe comme le médical ou l'aérospatial ce qui nécessite des degrés de contrôle important.

Notre problématique aujourd'hui sera de comprendre comment est-ce qu'on peut caractériser les polymères.

I. 1

formes certains polymères naturels et ceux obtenus par Tirrol en ingénierie génétique, les polymères sont polydispersés. C'est-à-dire qu'ils sont constitués de taille différente, ce que nous avons pu observer par GPC pour le styrène. Pour quantifier cela, on peut tracer la distribution des longueurs des chaînes d'un échantillon de polymère. Plus c'est fin plus cela signifie que notre échantillon est monodisperse ce qui aurait pour conséquence d'avoir un mode de polymérisation homogène.

Comment le définir ?

A l'aide de monomère moyenne : 2.

monomère en nombre (\bar{M}_n) qui est définie comme la somme Σ de toutes les monomères N_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre

$$N_i / \Sigma N_i$$

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

$$\frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}$$

monomère totale de l'échantillon de polymère

somme des q_{ts} de moles des i espèces.

→ pour déterminer cela on a besoin de remonter aux nombre de molécules (titrage, osmométrie)

monomère moyenne en masse (\bar{M}_w) : Il s'agit de la somme Σ_i de toutes les monomères N_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée par sa proportion en masse.

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

← favorise les grosses molécules par rapport aux petites.

On a besoin de méthodes utilisant le GPC. Cette MM permet de mieux caractériser un système.

on définit le polydispersité pour calculer le indice de polydispersité

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

! Répondre les questions :

- Autres MMM

• n_z (sphériques) $\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$

• viscosimétriques $\bar{M}_v \rightarrow$ Mark-Houwink

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^3 [\eta]_i}{\sum_i N_i M_i^2} \right]^{1/\alpha}$$

I. 2 dans avons vu précédemment une méthode est souvent capable d'avoir un ordre de grandeur. Une méthode beaucoup plus utilisée est la suivante.

On présente le schéma au tableau.

Ce type de chromatographie repose sur le principe de séparation par taille.

Phase stationnaire : résine polymère sous forme de billes très poreuses.

Phase mobile : échantillon à analyser

La séparation repose sur les f de diffusion des composés dans les billes. On trace $\log(M) = f(V)$

\rightarrow les composés de faible taille / volume hydrophobes diffusent facilement dans les pores et parcourent des chemins plus longs que les espèces possédant un grand volume.

Lorsque des polymères ont un volume hydro $>$ que le volume des pores \rightarrow traversent le colonne sans diffuser dans les pores \rightarrow volume d'écoulement total.

Il faut des masses et des différences de masse significatives.

\Rightarrow 2 cas limites, trop petit ou trop grand

on suppose qu'il n'y a pas d'interactions physico-chimiques

On montre la figure au tableau.

V_I : volume de phase mobile nécessaire pour transporter une grosse molécule supposée exclue des pores

V_p : volume de phase mobile nécessaire pour transporter une petite molécule qui passe dans tous les pores.

$V_M = V_I + V_p$

$V_e = V_I + K V_p$

K coefficient de diffusion

 Point de : Pour déterminer les masses molaires d'une macromolécule, il faut étalonner le colonne de chromatographie avec une gamme étalon monodisperse et dont la masse est connue \rightarrow étalonnage conventionnel

- Il faut que le polymère choisi ai une structure proche de celle étudiée
- on obtient une masse molaire relative

d'autres méthodes existent comme la viscosimétrie ou l'osmométrie

 $[\eta] = k \cdot M_w^a$ 1 - 4 500 000 Da de g.mol⁻¹
7,5 mm
 Réponse = $k \cdot [\eta] \cdot C$ 10 - 500 Da g.mol⁻¹

Transition: on a maintenant pour déterminer la masse molaire des polymères. désormais ce n'est qu'une première étape dans la détermination de sa structure.

objectif: être en dessous de 20 min. 20 min c'est ok.

Pour le diagnostic: filtrage, MALDI, DLS

II. ~~Il~~ Tout d'abord, il faut noter que des méthodes de chimie clinique sont tout à fait valables pour déterminer certains éléments comme par exemple les fonctions carboxyliques avec l'IR. On verra les mêmes fonctions donc ça peut être un bon point de départ.

1. ~~de cristallinité~~

Pour les polymères, l'état solide est diversifié : un polymère peut être amorphe ou présenter une organisation partielle des chaînes ; certains polymères peuvent donner lieu à la formation d'organisations structurées des chaînes au polymère de faible taille. On parle d'état semi-cristallin

taux de cristallinité : $x_n = \frac{m_c}{m_t}$

PE, PTFE, PPi.

Méthodes de détermination

• Méthode de la porosité volumétrique.

⚠ Il faut connaître précisément les monomères volumétriques.

$$V = V_a + V_c$$

$$e = e_c X_m + e_a (1 - X_m) \Rightarrow X_m = \frac{e - e_a}{e_c - e_a}$$

• DR X

pour la détermination DJC

2. Une technique spectroscopique de choix pour discuter de l'arrangement d'atomes est le RMN. Elle permet de distinguer de nombreuses espèces

- régiosélectivité

- stéréochimie.

- tacticité

Ici, on va s'intéresser particulièrement à la détermination de la ramification.

Rappel sur le ^{reticulation} ~~ramification~~ : un polymère réticulé est une structure tridimensionnelle constituée d'un assemblage de chaînes liées entre elles en d'autres points que leurs extrémités. Le RMN est une méthode qualitative donc l'intensité des pics est proportionnelle à la quantité d'atomes présents sur le nucléole. On peut voir les quantités des différents chaînes.

Ramification d'un polymère provient d'une chaîne bordée greffée.  ne pas confondre avec les chaînes bordées.

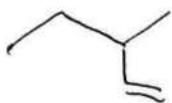
 Si on a le temps uniquement

on peut également regarder la stéréochimie, par exemple si on cherche à savoir si on a un motif



on aura des déplacements chimiques δ car des sites de ~~placement~~ δ .

on peut déterminer avec les rapports d'aire les carbones et les δ . Si on rajoute le motif 1-2



on trouve :
58% trans 1-4
23% cis 1-4
19% 1-2

les paramètres ont des influences pour les températures de claquage d'isolant

on a vu différentes méthodes de caractérisation de propriétés chimiques. Elles-ci ont en a vu une influence sur des propriétés physiques, et ces deux voir comment on fait pour étudier ces propriétés là.

III. 1 La transition vitreuse est une propriété caractéristique des régions amorphes. Elle est caractéristique le passage d'un état solide du polymère à mono à un état soit liquide soit caoutchouteux. Une telle transition s'accompagne de changement de propriétés physique pouvant être caractérisées.

on peut utiliser :

- mesure de chaleur spécifique
- mesure de variations de variations de volume
- " " indice de réfraction
- " " permittivité diélectrique
- " " vis

* utilisation = calorimétrie et viscosimétrie

⚠ La dimension temporelle est importante

beaucoup de facteurs influent

$M_n \uparrow \rightarrow T_g \uparrow$

Tactéité $\uparrow \rightarrow T_g \uparrow \dots$

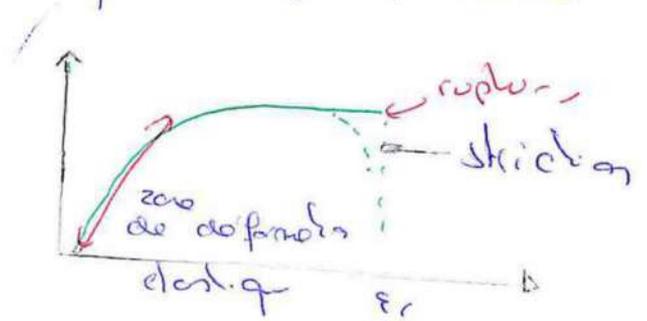
? autres caractéristiques.

III. 2.

Un matériau soumis à des forces extérieures peut se déformer et si l'objet retrouve sa forme initiale lorsque la force disparaît, la déformation est dite élastique.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \leftarrow \quad \frac{F}{S} \quad \leftarrow \quad \frac{L - L_0}{L_0}$$

dureté
fragilité
ductilité
malléabilité



5 | acier
4 | aluminium
3 | PP
 | PC