

CHIMIE MACROMOLECULAIRE 2

Synthèses de Polymères



Quelques rappels: polymères et macromolécules

Polymère \Leftarrow poly (nombreux) + meros (parts)

Une **macromolécule** est une molécule géante.

Molécule

$M < 1000 \text{ g/mol.}$

Macromolécule

$10^3 < M < 10^7 \text{ g/mol}$

Un **polymère** est constitué d'unités structurales identiques, associées par liens covalents, qui se répètent tout au long d'une chaîne. Un polymère a donc une structure périodique (unité de répétition).

Ex. :

↳ Répétition d'un motif de base ($\text{CH}_2 - \text{CHR}$)

Le motif de base est appelé unité monomère.

Un polymère est donc une macromolécule

Une macromolécule n'est pas toujours un polymère



Copolymère:

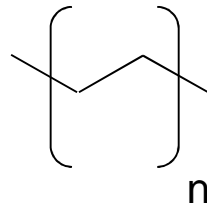
C'est un enchaînement covalent de plusieurs types d'unités monomères



Polymères et macromolécules - notion de masse

Notion de masse:

Ex : Polyéthylène (sac plastique)



$M_0 = 28 \text{ g/mole} \Rightarrow$ masse molaire du motif de répétition

Si $M = 100\,000 \text{ g/mole} \Rightarrow 3\,600$ unités de répétition (motifs)

\Rightarrow Degré de polymérisation DP

La même substance macromoléculaire peut exister dans des conditions de **masses moléculaires très différentes**.

\Rightarrow Selon la méthode de préparation : 10^3 ou 10^4 ou 10^5 g/mol

Au sein d'une même préparation, on obtient la plupart du temps une distribution des masses moléculaires et non une même masse moléculaire.

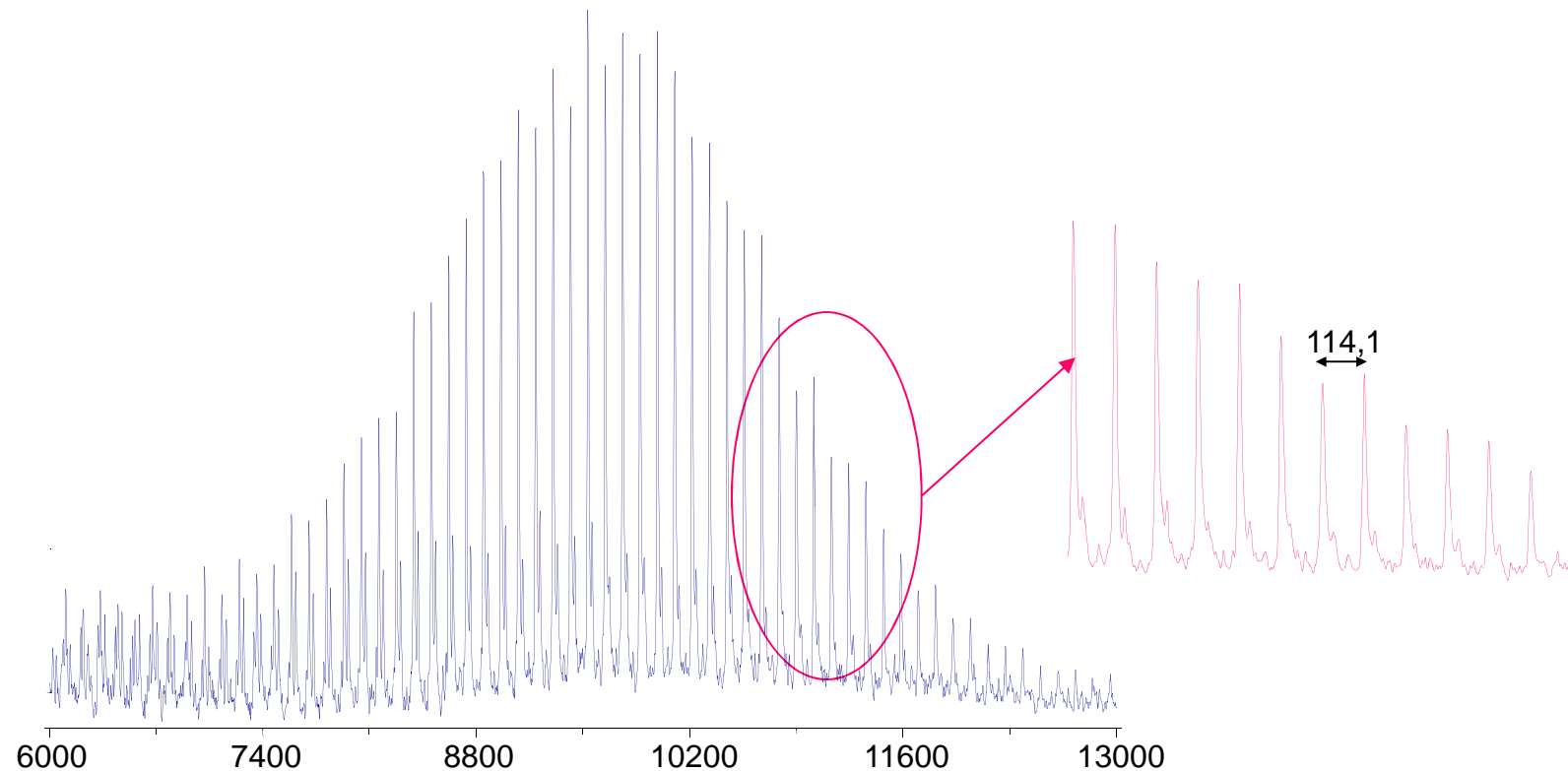
\Rightarrow **Mélange de masses**



Distribution des masses molaires (DMM)

Un échantillon polymère = **mélange** de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur

- distribution des longueurs de chaînes et des masses molaires
- masses molaires moyennes



La DMM dans les polymères

Les méthodes de caractérisation ne donnent pas toutes accès aux mêmes moyennes :

❖ Le plus souvent : méthodes de caractérisation en solution diluée.

Mesures absolues :

Masse molaire moyenne en nombre :

Mesure sensible au nombre de chaînes: osmométrie, RMN, dosage des groupements terminaux (polycondensats)

Masse molaire moyenne en masse :

Mesure sensible au volume et donc à la taille des chaînes: diffusion de la lumière

Mesures \pm indirectes : viscosimétrie : masse molaire moyenne viscosimétrique

$$M_v \approx M_w \cdot \text{Mark - Houwink}$$

Mesures relatives : Chromatographie par exclusion stérique.

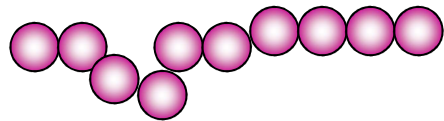
Étalonnages PS, POE, PMMA ... Correction via M-H.

❖ Mesures à l'état fondu : comparaison des viscosités à l'état fondu

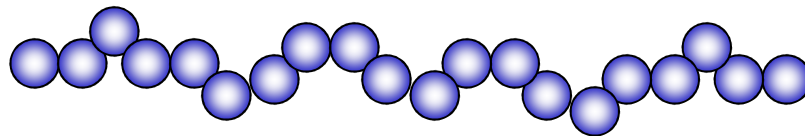
Indice de viscosité (IV) (Melt index)

Problématique

On considère un mélange de chaînes de longueurs différentes, $DP_1 = 10$; $DP_2 = 20$
On suppose une unité de répétition de masse $M_0 = 100$ g/mol



$DP_1 = 10$, $M_1 = 1000$ g/mol



$DP_2 = 20$, $M_2 = 2000$ g/mol

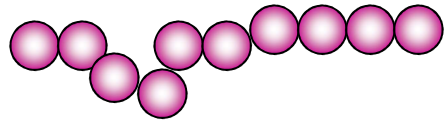
Soit un mélange de une mole de chaque polymère

Quelles seront les valeurs moyennes mesurées si l'on considère

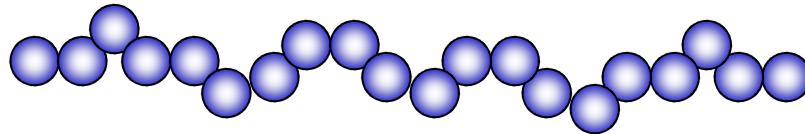
- la proportion en nombre de chaînes dans l'échantillon ?
- la proportion en masse des chaînes dans l'échantillon ?



Degré de polymérisation moyen en nombre



$DP_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$

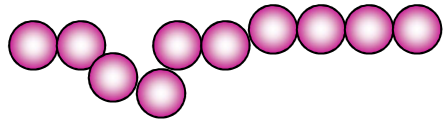


$DP_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$

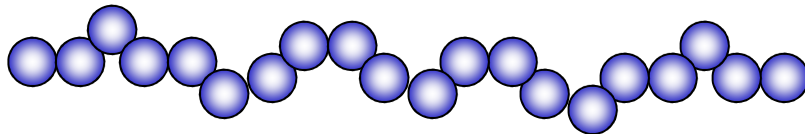
$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomères dans la chaîne}}{\text{nombre de chaîne}}$$



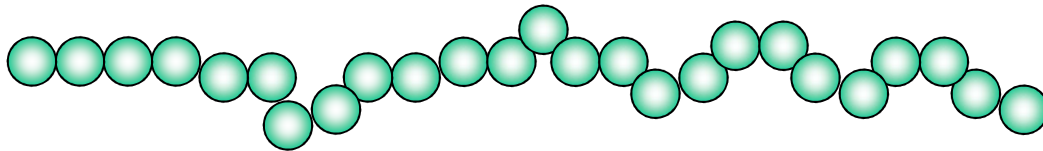
Degré de polymérisation moyen en nombre



$$DP_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$DP_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$



$$DP_3 = 25, M_3 = 2500 \text{ g/mol}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{10 + 20 + 25}{3} = 18,33\dots$$



Masse molaire et DP moyens en nombre

xi: fraction molaire

$$\overline{DP}_n = x_1 DP_1 + x_2 DP_2 + x_3 DP_3$$

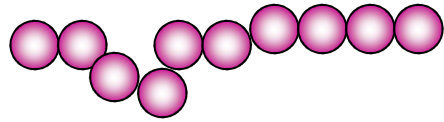
$$\overline{DP}_n = \sum_i x_i DP_i$$

$$x_i = \frac{\text{nb de mole de chaîne } i}{\text{nb total de chaîne}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

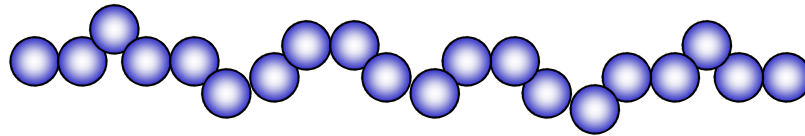
$$\overline{DP}_n = \sum x_i DP_i = \frac{\sum n_i DP_i}{\sum n_i}$$



Masse molaire moyenne en nombre



$$D_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$DP_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$

Le nombre de chaînes : $1 + 1 = 2$ moles

La masse de l'échantillon : $1000 + 2000 = 3000$ g/mol

On définit une masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n = \frac{3000}{2} = 1500$ g/mol



Masse molaire et DP moyens en nombre

x_i : fraction molaire

$$x_i = \frac{\text{nb de mole de chaîne } i}{\text{nb total de chaîne}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\overline{DP}_n = \sum x_i DP_i = \frac{\sum n_i DP_i}{\sum n_i}$$

On peut également raisonner sur la masse molaire de chaque chaîne de masse M_i (en g/mol)

On définit alors de manière symétrique une masse molaire en nombre:

$$\overline{M}_n = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 = \sum_i x_i M_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$



Masse molaire et DP moyens en nombre

De façon générale, \overline{M}_n est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de chaînes :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale}}{\text{nombre de chaînes}}$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i}$$

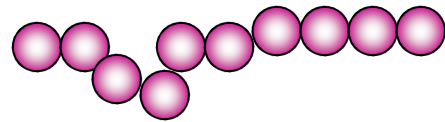
$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Le passage de \overline{DP}_n à \overline{M}_n ne dépend que du facteur M_0 , masse de l'unité de répétition

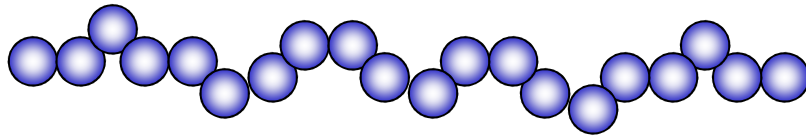
$$\overline{M}_n = M_0 \times \overline{DP}_n$$



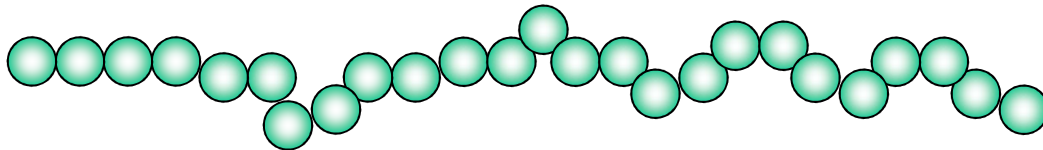
Valeurs moyennes en masse



$$DP_1 = 10, M_1 = 1000 \text{ g/mol}$$



$$DP_2 = 20, M_2 = 2000 \text{ g/mol}$$



$$DP_3 = 25, M_3 = 2500 \text{ g/mol}$$

La première population représente 1/3 du nombre de chaînes dans l'échantillon, mais seulement 18,18 % de la masse totale (1000/5500)

→ Nécessité d'avoir une valeur moyenne en masse

→ w_i : fraction massique

$$\overline{DP}_w = w_1 DP_1 + w_2 DP_2 + w_3 DP_3 = \sum_i w_i DP_i \quad \overline{M}_w = w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 = \sum_i w_i M_i$$

Valeurs moyennes en masse

$$w_i = \frac{\text{masse des chaînes } i}{\text{masse totale}} = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

Degré de polymérisation:

$$\overline{DP}_w = \sum w_i DP_i = \frac{\sum n_i M_i DP_i}{\sum n_i M_i}$$

Masse moyenne:

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\overline{M}_w = M_0 \times \overline{DP}_w$$

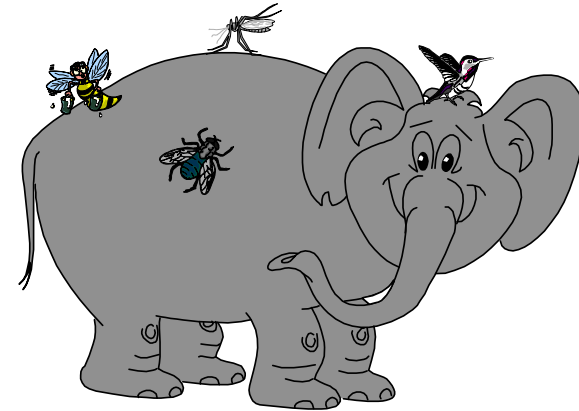
Indice de polymolécularité

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

Un échantillon qui est constitué d'une seule fraction est isomoléculaire $I_p=1$



Valeurs moyennes



On considère un éléphant d'Afrique de masse 5 tonnes accompagné de 99 moustiques, de masse 1 mg.

Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse

Votre voiture rentre en collision avec cet ensemble. Quelle sera la moyenne à considérer pour estimer les dommages ?



Exercices d'application

1- Soient deux fractions isomoléculaires de polystyrène A et B.

La masse molaire de A est de 100 000 g/mol, la masse molaire de B est de 400 000 g/mol.

On réalise 2 mélanges:

Mélange 1: Une part en masse de A ajoutée à deux parts en masse de B

Mélange 2: Une part en nombre de A ajoutée à deux parts en nombre de B

Calculez la masse moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_w) de chaque mélange.

Calculez l'indice de polymolécularité de chaque mélange.

2 -Un polymère isomoléculaire de masse molaire $M = 10\,000$ g/mol est légèrement humide : il contient 1 % en masse d'eau. Calculer M_n , M_w et I

