

## Chapitre II :

Les masses molaires moyennes et les méthodes de déterminations

## Introduction

Pour de nombreuses raisons, notamment pour en savoir plus sur les systèmes moléculaires du polymère, il est nécessaire de les caractériser par rapport à (i) l'identité chimique de leurs unités de répétition, (ii) la nature des groupes terminaux présents, (iii) l'existence de ramification avec la nature des unités de branchement et de leur fréquence, (iv) la présence d'unités de comonomères et de copolymère également la composition et la distribution des séquences comonomère dans les systèmes de copolymères, (v) solubilité et propriétés caractéristiques, (vi) des propriétés optiques couvrant la clarté ou le degré de clarté et de l'indice de réfraction, et (vii) les propriétés de résistance en référence aux résistances thermiques, mécaniques et électriques, photorésistance ou photostabilité, chimiques et résistance aux intempéries, résistance à la corrosion, ainsi que la résistance biologique ou de la résistance à la biodégradation. Mais ce qui est plus important et fondamental est la connaissance de la masse moléculaire d'un polymère donné. Pour la détermination du poids moléculaire, il est nécessaire de dissoudre le polymère dans un solvant approprié et de commencer avec une solution diluée.

Les substances macromoléculaires présentent, une hétérogénéité considérable de taille et de masse. se distinguent par leur degré de polymérisation, nombre de motifs élémentaires enchaînés entre eux. L'échantillon de polymère est polymoléculaire.

Cette polymolécularité intervient en partie dans les différences de propriétés physiques et mécaniques observables sur des échantillons de la même substance macromoléculaire, mais préparés différemment. La caractérisation d'un échantillon polymère nécessite donc, outre la connaissance des valeurs moyennes du degré de polymérisation et de la masse molaire, l'évaluation de l'homogénéité de la substance considérée, c'est-à-dire la détermination de la courbe de distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives.

## II-1 Masses molaires moyennes et distribution

### II-1-1 Définition des masses moyennes

#### II-1-1-1 Moyenne en nombre :

La masse molaire  $M$  d'une macromolécule est égale au produit de la masse  $M_0$  du motif élémentaire par le degré de polymérisation  $DP$

$$M = M_0 DP$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son degré de polymérisation moyen en nombre  $\overline{DP}_n$ , égal au rapport du nombre de motifs élémentaire au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe  $i$  espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par:

- son degré de polymérisation  $DP_i$
- sa masse molaire  $M_0 DP_i$
- le nombre  $N_i$  de macromolécules qui le constituent.

Le degré de polymérisation moyen en nombre est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce  $i$  :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs } i}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

La masse molaire moyenne en nombre est également la moyenne en nombre des masses  $M_i$  de chaque espèce  $i$  se déduit du  $\overline{DP}_n$  par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

#### II-1-1-2 Moyenne en poids :

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre  $N_i$ , mais au poids  $p_i$  de l'espèce  $i$ . Le degré de polymérisation moyen en poids  $\overline{DP}_w$  se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce  $i$ , affectés d'un coefficient égal de polymérisation de chaque espèce  $i$  au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i p_i DP_i}{\sum_i p_i}$$

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses  $M_i$  de chaque espèce  $i$  et se déduit du  $\overline{DP}_w$  par :

$$\bar{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i M_i \left( \frac{p_i}{\sum_i p_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

### II -1-1-3 Moyenne en z, z+1

On peut également définir des moyennes d'ordre supérieur appelées masse molaire moyenne en z, z+1...  $\bar{M}_z, \bar{M}_{z+1} \dots$  :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{Ou} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad \text{Ou} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2}$$

### II -1-1-4 Masse molaire moyenne viscosimétrique

La viscosité des solutions de polymères peut être reliée aux masses molaires de ces derniers par une relation semi-empirique

Soient  $t_s$  le temps d'écoulement du solvant de viscosité  $\eta_s$  et  $t$  le temps d'écoulement de la solution de viscosité  $\eta$  et de concentration  $C$ .

La viscosité relative est :  $\eta_r = \eta / \eta_s$

Et l'incrément de viscosité relative est :  $\eta_i = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$

L'équation de Huggins décrit la variation de la viscosité réduite  $\eta_i/C$  avec la concentration en masse du polymère,  $C$ , pour une solution diluée de polymère. Elle est de la forme :

$$\eta_i/C = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

$k_H$  = la constante de Huggins, et  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque

Donc, la viscosité intrinsèque (qui est la caractéristique viscosimétrique mesurée) est obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite  $\eta_i/C$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_i/C)$$

La viscosité intrinsèque a la dimension de l'inverse d'une concentration.

L'équation de Mark- Houwink décrit la variation de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  d'un polymère avec sa masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$

$$[\eta] = K M_v^a$$

K et a sont des constantes dont les valeurs dépendent de la nature du polymère, du solvant et de la température. K et a se trouvent dans des tables.

La mesure de  $[\eta]$  permet donc de déterminer  $M_v$  qui est en pratique voisin de  $M_w$

$$M_v = \left[ \frac{\sum n(M_1 + a)}{\sum nM} \right]$$

Pour la plupart des polymères  $a < 1$  puisque la valeur de a est en général comprise entre 0,5 et 0,9. Cependant,  $a$  est plus proche de 1 que de 0 et se situe en général à moins de 20% de 1. (La valeur de a dépend du volume hydrodynamique du polymère [volume effectif en solution de la molécule de polymère solvate] et varie avec le polymère, le solvant et la température).

## II-2 Détermination poids moléculaire moyenne en nombre :

Poids moléculaire moyen peut être évaluée en utilisant une solution diluée d'un polymère faisant usage de ébulliométrie (point d'ébullition d'altitude), cryoscopique (Cryoscopie) et osmométrie (membrane osmométrie) Les mesures de la pression de vapeur d'abaissement de la solution diluée de polymère manquent de précision et la plupart du temps des résultats incertains. Vapeur - phase de osmométrie, cependant, permet une exploitation indirecte de la pression de vapeur abaissement de solution de polymère à l'équilibre que peut être liée par l'équation de Clapeyron et dans cette méthode, on mesure une différence de température qui peut être liée à la pression de vapeur d'abaissement. Cette différence de température est comparable à ou du même ordre de grandeur que celles observées dans cryoscopie et ébulliométrie.

Ces méthodes nécessitent un étalonnage avec les normes de bas poids moléculaire et ils peuvent produire des résultats fiables pour les poids moléculaires du polymère  $< 30.000$ . Les équations de travail pour les mesures ébulliométrie, et cryoscopiques osmométrie sont les suivantes:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{M} \quad (7)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \cdot \frac{1}{M} \quad (8)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (9)$$

où  $\Delta T_b$ ,  $\Delta T_f$  et  $\pi$  bouillent l'élévation du point, Cryoscopie et la pression osmotique,  $\rho$  est la densité du solvant,  $\Delta H_v$  et  $\Delta H_f$  sont respectivement la chaleur latente de vaporisation et de fusion du solvant par gramme  $c$  est la concentration en polymère (soluté) en g / cm<sup>3</sup>, et  $M$  est le poids moléculaire du soluté. Très faibles observées des différences de température (de l'ordre de 10<sup>-3</sup> °C) pour de faibles concentrations finies d'un polymère de la gamme de poids moléculaire  $\geq 20.000$  et l'absence de développement d'équipements pour ébulliométrie et mesures cryoscopiques ont tourné leur attrait et moins utile. Pression de vapeur pour abaisser les concentrations finies faibles est également très faible (de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mm Hg) pour ces polymères. La méthode osmotique est une utilisation plus large que d'autres techniques colligatives que parce que la réponse osmotique est d'une ampleur qui est facilement observable et mesurable, même si le succès de cette méthode est subordonnée à la disponibilité des membranes osmotiques

## II-2-1 Membrane osmomètre

Prenons le cas d'une solution diluée de polymère d'une faible concentration finie séparée du solvant pur par une membrane semi-perméable. Le potentiel chimique du solvant ( $\mu_s$ ) dans la solution est lié à celle ( $\mu_o$ ) du solvant pur, et, par conséquent, pour maintenir le système à l'équilibre, le potentiel chimique du solvant sur les deux côtés de la membrane nécessite d'être équilibré et fait égal. Cela est aisément réalisé par application d'une surpression  $\pi$ , appelée la pression osmotique du côté de la solution pour compenser la différence de potentiel chimique. La condition d'équilibre peut donc être exprimée comme suit:

$$\begin{aligned} \mu_o - \mu_s &= \Delta \mu_1 = -\pi \bar{V}_1 \\ RT \ln f_1 x_1 &= -\pi \bar{V}_1 \quad (10) \end{aligned}$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz,  $T$  la température absolue,  $\bar{V}_1$ , le volume partiel molaire,  $f_1$ , le coefficient d'activité du solvant dans la solution, et  $x_1$ , la fraction molaire de solvant; une solution très diluée,  $f_1 \rightarrow 1$  et  $\bar{V}_1$  peut être pris égal à  $\bar{V}_1^0$  volume molaire du solvant pur. Le remplacement du solvant par mole de la fraction  $X_1$  ( $1 - x_2$ ), où  $X_2$  est la fraction molaire du (polymère) en soluté dans la solution, et l'expansion du facteur logarithmique, on obtient :

$$\pi \bar{V}_1^0 = RT \left[ x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots \right] \quad (11)$$

$$x_2 = \frac{c / \bar{M}_n}{1 / \bar{V}_1^0 + c / \bar{M}_n} \approx \frac{\bar{V}_1^0 c}{\bar{M}_n} \quad (12)$$

Par combinaison de l'équation (11) et (12) on obtient :

$$\pi / c = \frac{RT}{\bar{M}_n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{V_1^0}{\bar{M}_n} \right) c + \frac{1}{3} \left( \frac{V_1^0}{\bar{M}_n} \right)^2 c^2 + \dots \right\} \quad (13)$$

solutions de polymères dévient en grande partie de l'idéalité, rendant ainsi la valeur de  $\pi / c$  inférieure à l'unité; même à une concentration finie très faible au cours de laquelle la précision de mesure osmométrique est possible. Les coefficients réels des termes de concentration dans l'équation (13) sont légèrement supérieures à celles indiquées dans l'équation. Même alors, le terme  $\pi / c$  peut être exprimé sous la forme d'une série de puissance dans  $c$  en utilisant des coefficients empiriques

$$\pi / c = RT ( A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots ) \quad (14)$$

$$\pi / c = ( 1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots ) \quad (15)$$

où,  $\Gamma_2 = A_2 / A_1$ ,  $\Gamma_3 = A_3 / A_1$

Le coefficient  $A_2$ ,  $A_3$ , etc. sont désignés comme deuxième, troisième, etc. coefficients du viriel. Pour la plupart des cas et à toutes fins pratiques, l'expression de  $c^2$  et ceux des puissances plus élevées de  $C$  peuvent être négligés. Ainsi,  $\pi / c$  est mesurée en fonction de  $c$  dans l'unité de  $g / dl$  à une température donnée et représentés sous forme graphique; extrapolation du tracé linéaire de la plage de faible concentration avec une pente positive à  $c \rightarrow 0$  donne une interception qui est égal au paramètre  $(RT / M_n)$ .

L'équation de la pression osmotique peut être modifiée pour la forme :

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M_2} + \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) c + \dots \quad (16)$$

où les indices 1 et 2 représentent solvant et polymère soluté respectivement,  $\rho$  pour la paramètre de densité, et le polymère est  $\chi_1$  - solvant constant d'interaction selon théorie Flory - Huggins. L'équation (16) permet de tracer  $(\pi / RTc)$  vs  $c$  où l'interception donne le poids moléculaire du polymère (nombre d'excédent) et la valeur de la pente peut être utilisée pour calculer la valeur de Flory - Huggins polymère - interaction solvant  $\chi_1$  constante.

Membranes à base de cellulose telle que la cellulose régénérée (gel de cellophane) sont les plus largement utilisées. D'autres matériaux de membrane appropriés sont collodion (nitrocellulose, de 11 - 13% N<sub>2</sub>) et des nitrates de collodion, le poly (alcool vinylique), le poly (butyral de vinyle), etc. cellule osmomètre et d'assemblage selon l'une Zimm et Meyerson, est plus populaire pour sa simplicité. Les périodes de temps nécessaires à la réalisation de l'équilibre dans osmomètres classiques utilisant des solutions diluées de polymère varient en moyenne entre 10-25h.

## II-2-2 Masse moléculaire moyen en Poids: diffusion de la lumière par Solution polymère :

Le sujet de la diffusion de la lumière par des systèmes gazeux (diffusion Rayleigh), soit par le système colloïdal en suspension dans un milieu liquide (diffusion Tyndall) a été largement étudiée. L'intensité de la lumière diffusée dépend de la polarisabilité des molécules ou des particules par rapport à celle du milieu environnant dans lequel ils existent, à savoir dissous, mélangé ou mis en suspension. Elle dépend en outre de la taille de la molécule ou d'une particule et de leur concentration. Si le mélange homogène, d'une solution ou dispersion est suffisamment diluée, l'intensité de la lumière diffusée est égale à la somme des contributions des molécules / particules individuelles, chacun étant non affectées par les autres dans le milieu.

Considérons maintenant un faisceau de lumière passant à travers un milieu optiquement inhomogène de la longueur du trajet,  $l$  est dispersé dans toutes les directions; L'intensité du faisceau transmis  $I$  diminue de façon exponentielle et est liée à celle  $I_0$  du faisceau incident et la relation peut être exprimée,

$$I = I_0 e^{-\tau l}$$

Ici, le paramètre  $\tau$  est désigné comme la turbidité. Prenons le cas d'un polymère Solution. L'agitation thermique des molécules en solution provoque localement instantanée la fluctuation de la densité et de la concentration. Pour différentes polarisabilités du soluté et du solvant, l'intensité de la lumière diffusée par un élément de volume minuscule varie également en fonction de ces fluctuations de façon arbitraire sur une base continue. L'effet résultant des fluctuations de densité peut être pris en compte en soustrayant l'intensité de la lumière diffusée par le solvant pur de celle diffusée par la solution.

Le travail dépensé pour produire une variation de la concentration donnée est directement liée à l'énergie libre de dilution,  $\Delta G_1$ . Ainsi, l'intensité de la lumière diffusée peut être utilisée pour mesurer les propriétés thermodynamiques. L'intensité de la lumière diffusée à partir d'une solution est communément exprimée en termes de  $\tau$  de turbidité, qui est la fraction par laquelle le faisceau diffusé est réduite de plus de 1 cm de trajet optique de la solution selon l'équation (17). Pour les molécules de polymère de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée,  $\tau$  est exprimé en :

$$\tau = \frac{32 \pi^3 k T n^2 c (\partial n / \partial c)^2 \bar{V}_1}{3 \lambda^4 (-\partial \Delta G_1 / \partial c)} \quad (17)$$

Ici,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $n$  l'indice de réfraction du milieu ( $\partial n / \partial c$ ), le changement d'indice de réfraction avec la concentration,  $c$ ,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident et  $\Delta G_1$  signifie la différence entre l'énergie libre molaire du solvant pur et l'énergie libre molaire partielle du solvant dans la solution de concentration  $c$ . Maintenant, avec la



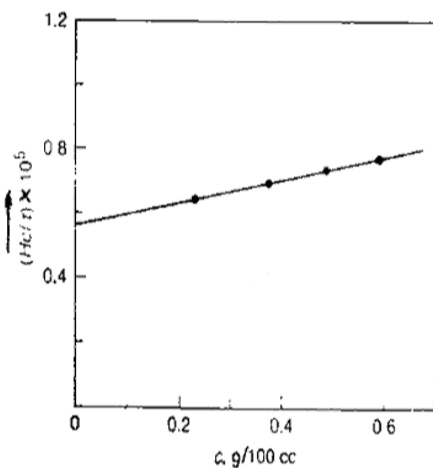
relation  $\Delta G_1 = - \pi V_1$  sur la base de l'équation (10), où  $\pi$  est la pression osmotique et en utilisant la relation entre le poids moléculaire et  $\pi$ , on peut écrire logiquement.

$$- \left( \frac{\partial \Delta G_1}{\partial c} \right) = \frac{RT \bar{V}_1}{M} (1 + \Gamma_2 c + \dots) \quad (18)$$

Combiner l'équation (18) et (19) :

$$H(c/\tau) = (1/M) (1 + \Gamma_2 c + \dots)$$

Où  $H = (\pi^3 / 3 n^2) (\partial n / \partial c)^2$ , est une constante pour un soluté donné - système de solvants. et  $n = R / k$  est le nombre d'Avogadro. Si  $\tau$  est déterminée en fonction de  $c$  et  $H(c/\tau)$  est tracée en fonction de  $c$ , puis l'interception sur le  $H(c/\tau)$  axe obtenue sur l'extrapolation de la courbe en ligne droite à la concentration zéro ou plus exactement à l'infini la dilution, la fig. 4, permet le calcul précis du poids moléculaire  $M$ , qui, pour un soluté de polymère poly dispersé, peut être démontré que le poids moléculaire moyen en poids  $M_w$



**Figure II-1:** Un tracé linéaire typique de  $Hc/\tau$  vs  $c$  pour la détermination de  $M_w$   
(Gracieuseté: Tata McGraw-Hill, New Delhi)

### II-2-3 Poids moléculaire moyen viscosité :

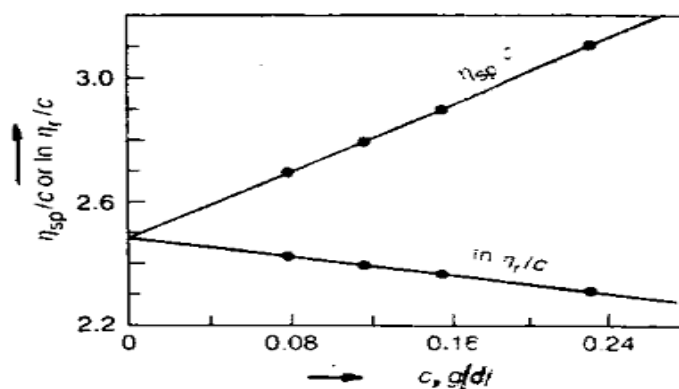
La viscosité d'une solution de polymère ( $\eta$ ) est supérieure à celle ( $\eta_0$ ) du solvant pur à une température spécifiée et l'augmentation de la viscosité du milieu en dissolvant le polymère dans le solvant est une fonction à la fois le poids moléculaire et la concentration du soluté de polymère. La viscosité de la solution peut être mesurée facilement; cependant, il est loin de donner une valeur directe et absolue du poids moléculaire du polymère.

Malgré cette lacune, viscosimétrie a émergé comme une technique simple et utile dans le contexte d'avoir une mesure du poids moléculaire du polymère. Si la solution de polymère est très diluée et, par conséquent, la variation de densité en raison du polymère dissous est

négligeable, alors les viscosités du solvant et la solution à une température donnée, il est proportionnel à leur temps d'écoulement dans un viscosimètre capillaire donné une telle que la viscosité relative,  $\eta_r$  exprimée par le rapport  $(\eta / \eta_0)$  sera donnée par le rapport du temps d'écoulement  $(t / t_0)$ , où le temps d'écoulement d'un volume donné de solvant et  $t$  est le temps d'écoulement le même volume de solution, respectivement. Le paramètre appelé viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  telle que définie par  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (t - t_0) / t_0$  ainsi que la viscosité relative ( $\eta_r$ ) sont sans dimension.

Si les molécules de polymère soluté ne gênent pas les uns les autres au cours de l'écoulement à travers l'ampoule capillaire du viscosimètre, puis l'augmentation de viscosité due à la présence des molécules de polymère dissous est proportionnelle à leur concentration et le paramètre  $\eta_{sp} / c$ , dite réduite par la viscosité serait théoriquement devrait être une constante. En réalité, cependant, pour la plupart polymère - systèmes de solvants,  $\eta_{sp} / c$  se trouve généralement à augmenter avec l'augmentation de la valeur de  $c$ , comme dans la fig. 6. Pour les solutions de polymères diluées, une parcelle de  $\eta_{sp} / c$  vs  $c$  est généralement une ligne droite avec une pente positive. Le paramètre viscosimétrique appelé la viscosité intrinsèque ou le nombre de viscosité limite,  $[\eta]$  pour un polymère donné - système de solvant à une température donnée est donnée par l'interception de l'intrigue linéaire de  $\eta_{sp} / c$  par rapport à  $c$ -à-dire par extrapolation de la parcelle (fig. 6) à un état de concentration zéro ou plus précisément à l'infini état de dilution et le poids moléculaire moyen en viscosité ( $M_v$ ) est donnée par la semi empirique équation Mark-Houwink:

$$c \rightarrow 0, \eta_{sp} / c = [\eta] = K M_v^a$$



**Figure II-2:** Parcelles viscosimétriques ( $\eta_{sp} / c$ ) vs.  $c$  et  $(\ln \eta_r / c)$  vs.  $c$  (Gracieu seté: Tata McGraw-Hill, New Delhi)

Où  $K$  et  $a$  sont connus en tant que constantes de Mark- Houwink pour un système polymère - solvants à la température donnée.  $\eta_{sp} / c$  à une concentration finie peut être exprimée en fonction de  $[\eta]$ , et l'expression pertinente est connue comme l'équation de Huggins.

$$(\eta_{sp} / c) = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c$$

Une autre équation utile connu comme l'équation de Kraemer se déroule comme suit:

$$(\ln \eta_r) / c = [\eta] + k_2 [\eta]^2 c$$

Le terme  $(\ln \eta_r) / C$  est communément désignée comme la viscosité inhérente. La viscosité réduite, la viscosité inhérente et la viscosité intrinsèque sont généralement exprimées dans l'unité de concentration réciproque, à savoir décilitre par gramme (dl / g),  $c$  étant généralement exprimée en g / dl ou en g / 100 cc. Les constantes  $K_1$  et  $K_2$  des équations (22) et (23) sont connues comme constante Huggins et Kraemer constante, respectivement. Pour la plupart des cas,  $K_2$  est négative et est l'expérience générale que  $k_1 - k_2 = 0,5$ . La pente de chaque parcelle, côté gauche par rapport à  $c$  pour chaque de l'équation de Huggins et l'équation de Kraemer est proportionnelle à  $[\eta]^2$  et les deux parcelles faites en utilisant l'ordonnée commune et abscisse serait extrapoler à un point commun sur l'ordonnée. On peut ainsi obtenir un  $[\eta]$  valeur précise sur la base de ces parcelles de duel comme dans fig. 6.



Figure II-3.: viscosimètre capillaire de type Ubbelohde et Ostwald respectivement.

#### II.2.4– Poids moléculaire moyen ( $M_z$ ) :

$M_z$  est exprimée comme suit:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Pour une distribution de poids moléculaire donné, les différentes masses moléculaires moyennes sont de l'ordre  $M_n < M_v < M_w < M_z$ . La masse moléculaire moyenne  $Z$  est généralement mesurée par la méthode d'équilibre de sédimentation en utilisant une ultracentrifugeuse.

Les techniques d'ultracentrifugation sont assez compliquées et moins couramment employées pour les mesures des masses moléculaires des polymères synthétiques, même si elles sont plus couramment utilisées pour la caractérisation des polymères biologiques tels que des protéines et des enzymes.

En utilisant une faible vitesse de rotation avec la solution de polymère dans la cellule maintenue en position et le fonctionnement de l'ultracentrifugation dans des conditions constantes pendant une longue période en évitant les perturbations liées à la convection au

sein de la cellule, un état d'équilibre est atteint. Sous condition d'équilibre, les fractions de polymère se distribuent dans la cellule en fonction de la taille ou de la distribution des masses moléculaires. La force de sédimentation sur une espèce moléculaire en solution est juste équilibrée par sa tendance à diffuser vers l'extérieur. Pour les solutions diluées, approchant de près le comportement idéal et d'un polymère monodispersé, le poids moléculaire  $M$  est exprimé :

$$M = \frac{2 RT \ln (c_2 / c_1)}{(1 - v \rho) \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)}$$

Où  $C_1$  et  $C_2$  sont la concentration en deux points correspondant à des distances  $R_1$  et  $R_2$  dans la cellule, et  $\omega$  est la vitesse angulaire de rotation,  $v$ , le volume spécifique partiel du polymère et  $\rho$  la densité du milieu. Le solvant choisi doit être de préférence un solvant ayant une densité très différente de celle du polymère de manière à faciliter la sédimentation; le solvant et le polymère doit également être différent de l'indice de réfraction de manière à faciliter une mesure facile. Pour un polymère de type poly dispersé, des approches différentes pour mesurer la concentration en fonction du rendement  $r$  des différentes masses moyennes moléculaire ( $M_w$ ) ou  $M_z$ . Les mesures basées sur le rendement de l'indice de réfraction  $M_z$ . ultracentrifugation préparatoire est utilisée dans des échantillons de polymère et de fractionnement en les séparant des contaminants facilement sédimentées.

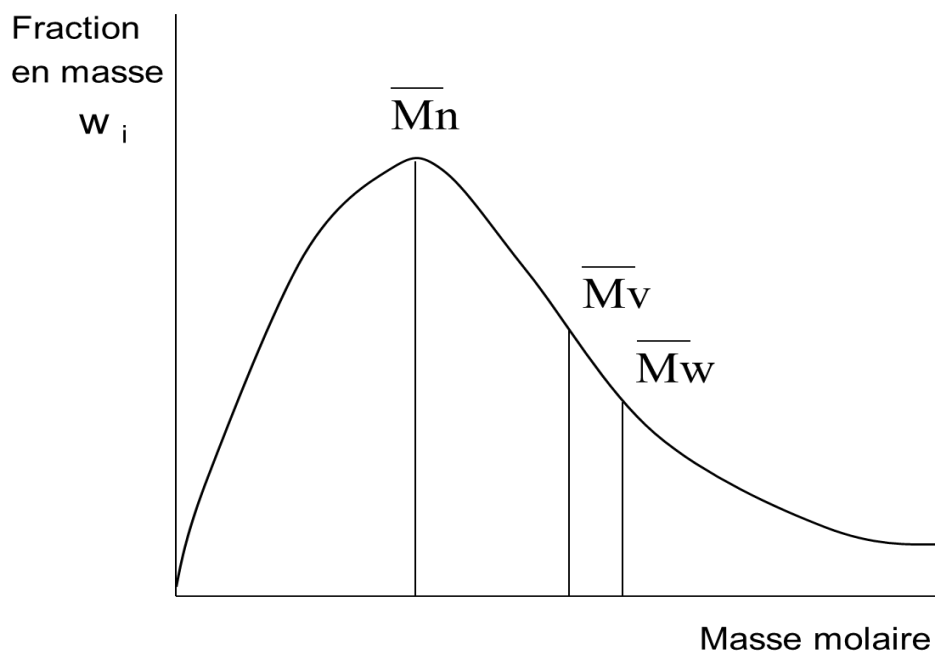


Figure II-4 : courbe de Distribution de poids moléculaire

## II.2.4– La chromatographie d'exclusion stérique

Dans un procédé de séparation chromatographique le soluté est transféré entre les deux phases - une fixe et l'autre mobile; le transfert est autorisé à prendre place dans une colonne (Chromatographie sur colonne) à long emballé ou sur une mince feuille de papier

(chromatographie sur papier). Dans la Chromatographie par perméation sur gel, on laisse le même solvant ou un liquide pour former deux phases dans une colonne garnie d'un gel de micro-poreux (polymère réticulé), de telle sorte que la phase stationnaire est constituée par la partie du solvant qui est à l'intérieur des particules de gel poreux, tandis que la phase mobile est constituée de la partie restante du solvant circulant en dehors des particules de gel.

La force motrice derrière le transfert de molécules de polymère soluté entre les deux phases est la dérive de diffusion qui provoque une différence de concentration du soluté dans les deux phases; le processus de transfert est, toutefois, en grande partie limité par la capacité du soluté (polymère) des molécules de pénétrer ou de perméer à travers la structure poreuse du gel. Les gels sont couramment utilisés, les polymères incompressibles durs à base de micro-poreux, le polystyrène (ayant été réticulé avec l'utilisation de la dose sélectionnée de divinylbenzène lors de la polymérisation du styrène) préparés par une technique de polymérisation en suspension. Un autre matériau de gel dans l'usage commun est fine micro-billes de verre poreux. Les pores dans les gels utilisés sont à peu près de la taille comparable à la taille des molécules de polymère.

Une quantité connue de polymère dissous dans un volume connu de solvant est injecté dans un courant de solvant circulant dans la colonne garnie de gel. Le soluté (polymère) des molécules s'écoulement autour des billes poreuses de la masse de gel emballé, et en même temps diffuser dans les structures internes des pores en fonction de la distribution de la taille des molécules de polymère de soluté et une taille de pores répartition de la masse de gel. Un fractionnement de la masse de polymère est ainsi réalisé par conséquent, que l'entrée des plus grandes molécules dans les pores du gel est plus restreinte ou peut être complètement empêchée en raison des tailles de pores relativement faibles. Ils ont le plus de chances de couler autour des billes de gel et, enfin, sortant de la colonne de gel plus rapide, passer moins de temps à l'intérieur du gel. Les molécules de polymère plus petites, cependant, il suffit de suivre la tendance inverse car ils trouvent une entrée facile dans les pores de gel et passent de plus longues durées à l'intérieur du gel. Le plus grand parmi les (polymères) molécules de soluté émergent premier, tandis que le plus petit d'entre eux émergent dernière de la colonne de gel. Cette technique, connue sous le nom de «chromatographie par perméation de gel" (GPC), permet le fractionnement des molécules de polymère en fonction de leur taille. Pour un gel convenablement choisi, le plus petit du soluté (polymère) molécules trouve la plupart de la phase stationnaire le plus facilement accessible.

Le GPC est une technique rapide et soignée pour le travail de préparation et d'analyse applicable à une grande variété de systèmes linéaires et ramifiés polymères allant de très hauts poids moléculaires ou faibles. La méthode nécessite une taille de seulement quelques milligrammes d'échantillon et l'analyse est terminée dans un laps de temps de 2 à 5 h.

Chromatographie par perméation de gel permet une séparation des molécules dans un échantillon de polymère donné en fonction de leurs tailles moléculaires des volumes dynamiques hydrauliques.

L'analyse par GPC peut être fiable si, dans ce cas, les groupes chargés sont activés ou non-ionique en sélectionnant un solvant éluant qui empêche l'ancrage par adsorption de

polymères sur la surface des particules de gel ou des billes et empêche l'agrégation macromoléculaire. Une bonne connaissance de l'histoire du polymère d'essai, y compris sa méthode et de l'état de la synthèse et de sa microstructure, en particulier en ce qui concerne la présence de groupes chargés serait utile dans la planification de la sélection de solvant pour la séparation et le fractionnement utilisant GPC. Modernes contrôlés par microprocesseur équipements de GPC fournissent des données printout sur l'index ou la distribution polydispersité rapport  $M_w / M_n$ .

### Paramètre Taille moléculaire

Le paramètre de taille moléculaire donnée par l'expression  $[\eta] M$  est idéalement utilisé dans la courbe d'étalonnage GPC. Le terme de viscosité intrinsèque  $[\eta]$  d'une solution de polymère est connue pour être proportionnelle au volume hydrodynamique efficace de ses molécules en solution,  $[(r^2)^{1/2}]^3$  divisé par le poids moléculaire

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{r^2})^{3/2}}{M} \quad 31$$

Où la valeur de la constante de proportionnalité  $\Phi$ , communément appelée la constante de Flory -Fox est à varier entre  $2,0 \times 10^{21}$  et  $2,8 \times 10^{21}$ . Le paramètre linéaire  $r$  représente la fin effective de mettre fin à distance de la molécule de polymère en solution. L'équation (31) peut être modifiée simplement en remplaçant  $(r^2)^{1/2}$  par  $\alpha (r_o^2)^{1/2}$  où  $\alpha$  ayant une valeur  $> 1$ , est connu comme étant le facteur d'expansion et de  $(r_o^2)^{1/2}$  est la extrémité non perturbée - à distance d'extrémité (sous la situation idéale) et  $K = \Phi (r_o^2 / M)^{3/2}$  est une constante pour un polymère donné, indépendamment du solvant et le poids moléculaire. A la température  $\theta$  ou sous condition,  $\alpha = 1$ , donc :

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{r_o^2})^{3/2} \alpha^3}{M} = \Phi \left[ \frac{\overline{r_o^2}}{M} \right]^{3/2} \cdot M^{1/2} \cdot \alpha^3 = K M^{1/2} \cdot \alpha^3 \quad 32$$

$$[\eta]_{\theta} = K M^{1/2}$$

Cette expression permet d'estimer ou d'obtenir une mesure de l'imperturbable dimension  $(r_o^2)^{1/2}$  de la chaîne polymère. La valeur de  $\alpha$  est fonction de la nature du solvant utilisé.  $\alpha$  a une valeur relativement élevée pour une utilisation d'un thermodynamiquement «bon» solvant et dans le cas limite de  $T = \theta$ ,  $\alpha = 1$ . Dans toute forme de solution, une molécule de polymère existe généralement comme une masse enroulant au hasard ayant des conformations qui occupent plusieurs fois le volume de tous les segments. Cependant, dans un solvant pauvre caractérisé par une mauvaise interaction soluté - solvant, les bobines restent relativement contractées, tandis que dans de bons solvants, ils sont relativement étendus ou prolongés par interaction de différents degrés de soluté - interaction solvant, conduisant à une valeur relativement importante pour l'expansion de facteur  $\alpha$ .

## II.2.5– Analyses des groupes terminaux de polymères :

La caractérisation moléculaire des polymères linéaires, des polymères en particulier, par le nombre de groupes terminaux revêt une importance, en particulier pour les bas polymères et les données analytiques pertinentes peuvent être utilisées pour la détermination du poids moléculaire du polymère, ce qui serait  $M_n$  invariablement.

Utilisation de méthodes chimiques, principalement titrimétrique, pour les systèmes de polymères linéaires appropriés choisis (par exemple des polyesters ou des polyamides portant - COOH et - OH ou - COOH et - NH<sub>2</sub>, le groupe terminal, respectivement) requiert que le polymère soit exempt de traces d'impuretés et que la structure du polymère à base de considérations antérieures être de nature à supporter un nombre connu de groupes fonctionnels chimiquement spécifiés déterminables par molécule. Pour un polymère exactement linéaire, la détermination quantitative de tous les groupes terminaux présents (chaque molécule de polymère ayant deux groupes d'extrémité, un à chaque extrémité) donnerait une mesure directe du nombre de molécules de polymère dans une masse donnée du polymère et, par conséquent, une mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) suit alors évidemment. Les procédés chimiques de détermination des groupes terminaux sont généralement fiables pour le poids moléculaire  $< 25\ 000$ , et ils sont donc plus adaptés pour caractériser la condensation thermoplastique (étape - croissance) des polymères, où  $M_n$  est rarement  $> 25.000$ .

Méthodes chimiques sélectionnées appropriés peuvent être applicables pour la caractérisation moléculaire et l'estimation des groupes terminaux de polymères vinyliques, si elles sont formées en présence d'une dose calculée d'un fort agent de transfert de chaîne tel qu'un mercaptan, le tétrachlorure de carbone et d'hydrogène sulfuré 1, etc. Bien la longueur de la chaîne du polymère est très largement déterminée par transfert de chaîne, le nombre de molécules de polymère peut être lié aux fragments de l'agent de transfert de chaîne incorporé dans l'extrémité de chaîne de polymère tel que déterminé en prenant le recours à une analyse chimique. Souvent, comme l'incidence d'une réaction de transfert de chaîne créerait deux extrémités de la chaîne (une conséquence de l'interception du processus de propagation de la réaction de transfert de chaîne et l'autre en conséquence de réamorçage qui suit)

Les méthodes chimiques comme outils de détermination du poids moléculaire ne sont sélectivement applicable dans les systèmes où les groupes terminaux sont facilement caractérisable chimiquement, et ils deviennent insuffisamment sensibles lorsque le poids moléculaire est grande. les sources parasites de groupes terminaux admis dans le système, par inadvertance, et non pris en compte dans le mécanisme réactionnel présumé devient de plus en plus conséquent que le poids moléculaire augmente; avec une augmentation de la masse moléculaire du nombre de groupes terminaux réels revient finalement à un point où leur détermination quantitative devient très difficile, sinon impossible.

Certaines méthodes physiques valables et pertinentes de la détection des groupes terminaux et l'estimation sont les suivantes: technique des traceurs, par spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie d'absorption ultra-violet.

## Chapitre II : les différentes méthodes de calcul de la masse molaire

Même si la pertinence des méthodes physiques a été largement préconisée, une certaine incertitude au sujet de ces méthodes ne peut être exclue, en particulier en ce qui concerne leurs aspects quantitatifs en raison de la teneur en groupes d'extrémité de polymères étant très faible et en raison des difficultés bizarres dans l'élimination des impuretés adsorbées d'eux. Une autre difficulté avec les procédés physiques se produit lorsque plus d'un type de groupes terminaux existent et que les imperfections sont données lieu à la structure de la chaîne polymère pendant la polymérisation en raison de ramification, le transfert de la chaîne et de la chaîne non contrôlée de dégradation thermique. Méthodes colorimétriques sensibles pour l'analyse des groupes terminaux semblent être d'une certaine importance.