

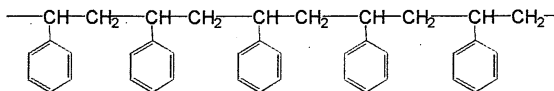
Les matières plastiques à la loupe

Détermination de la masse molaire d'un polymère : viscosimétrie *

par Noël NOMINE et Julien FLAUS
SAR-LOR-LUX - LTR - Ch. Jully - B.P. 1008 - 57501 Saint-Avold

RÉSUMÉ

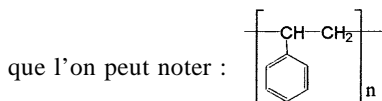
La relation empirique de Mark Houwink établit un lien entre la viscosité intrinsèque d'un polymère et sa masse molaire moyenne. Plutôt que d'accepter les constantes caractéristiques des couples polymère-solvant donnés par les tables, il nous a paru intéressant de retrouver ces constantes à partir d'échantillons de masses molaires moyennes connues.



1. RAPPELS THÉORIQUES

1.1. Le polystyrène

Le polystyrène (PS) est un polymère qui correspond à la formule suivante :



Il est obtenu à partir du $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ styrène :

On trouve dans le commerce deux variétés de polystyrène : le PS «cristal», et le PS «choc» :

- le PS «cristal» est un homopolymère amorphe. Dur et cassant, il a cependant l'intérêt d'être thermoplastique et transparent ;
- le PS «choc» est constitué d'une phase de polystyrène dans laquelle sont noyés des nodules de polybutadiène. Chacun de ces nodules est capable d'absorber une partie de

* Cet article est le deuxième de la série «Les matières plastiques à la loupe» commencée dans le BUP n° 798, novembre 1997.

l'énergie d'un choc éventuel, rendant ce PS résistant aux chocs. Bien qu'opaque, le PS « choc » n'en est pas moins un polymère amorphe, car les deux phases (PS et polybutadiène) n'ont pas le même indice de réfraction.

1.2. Les masses molaires moyennes

1.2.1. Généralités

La plupart des méthodes de préparation des polymères impliquent que la croissance des chaînes est stoppée de manière aléatoire : soit par l'absence de monomère résiduel (polycondensation), soit par des réactions de terminaison (polyaddition).

Il en résulte que les échantillons macromoléculaires ne sont généralement pas isomoléculaires. Cette hétérogénéité dans les masses molaires est appelée polydispersité ou polymolécularité. Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper selon leur longueur. On a toujours affaire à un mélange de plusieurs masses moléculaires. Il convient donc de définir des masses moléculaires moyennes, dont la comparaison permet de mesurer le degré d'hétérogénéité.

Il existe essentiellement trois méthodes de calculs de la masse moyenne qui conduisent aux grandeurs suivantes :

- M_n : masse molaire moyenne en nombre,
- M_w : masse molaire moyenne en poids,
- M_v : masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie.

1.2.2. Masses molaires moyennes en nombre

Considérons un échantillon de polymère de masse m et renfermant n chaînes.

Soit n_i le nombre de chaîne de degré de polymérisation i et M_i la masse molaire correspondante.

Supposons que le degré de polymérisation aille de 1 à p .

On définit la masse moyenne en nombre comme la masse m de l'échantillon divisée par le nombre total de moles de ce même échantillon.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^p n_i M_i}{\sum_{i=1}^p n_i} = \frac{n_1 M_1}{n} + \frac{n_2 M_2}{n} + \dots + \frac{n_p M_p}{n} = \frac{m}{n}$$

La masse molaire moyenne en nombre est égale à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient de fréquence n_i/n qui représente la fraction en nombre des espèces présentes.

Mn est particulièrement sensible à la présence de molécules de petits poids moléculaires.

1.2.3. Masses molaires moyennes en masse

La masse molaire moyenne en poids M_w est égale à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient de fréquence $w_i = n_i \cdot m_i / m$, qui représente la fraction en poids des espèces présentes.

$$M_w = \frac{n_2 M_1^2}{n_1 M_1} + \frac{n_2 M_2^2}{n_2 M_2} + \dots + \frac{n_p M_p^2}{n_p M_p} = \frac{\sum_1^p n_i M_i^2}{\sum_1^p n_i M_i} = \frac{\sum_1^p n_i M_i^2}{M} = \sum_1^p w_i \cdot m_i$$

M_w est particulièrement sensible à la présence de molécules de hauts poids moléculaires.

1.2.4. Indice de polydispersité

Afin de caractériser la largeur de distribution des longueurs de chaînes macromoléculaires, on utilise fréquemment l'indice de polydispersité.

L'indice de polydispersité est égal au quotient de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre :

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Pour un échantillon isomoléculaire ne contenant qu'une espèce de degré de polymérisation i , les masses molaires moyennes sont égales.

1.3. Viscosimétrie

La viscosité d'une solution de macromolécules est une propriété hydrodynamique qui dépend de la masse molaire du polymère. Cependant les mesures viscosimétriques ne conduisent pas à des valeurs absolues.

1.3.1. Définition de la viscosité

Considérons un liquide qui se déplace dans une canalisation horizontale de section constante selon un écoulement laminaire (par opposition à l'écoulement turbulent).

Soit deux couches de liquide de surface dS , d'épaisseur négligeable (figure 1).

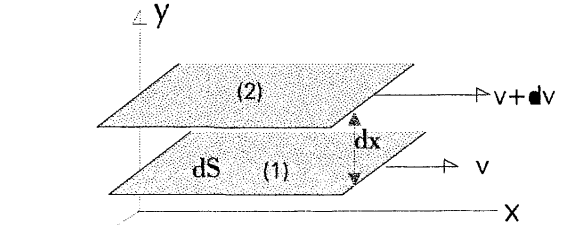


Figure 1

La couche (1) plus proche de la canalisation se déplacera moins vite que la couche (2) plus éloignée.

Tout se passe comme s'il y avait cisaillement. La couche (1) aura tendance à être accélérée par la couche (2) et la couche (2) freinée par la couche (1).

La couche (1) sera soumise à une force dF , qui aura tendance à l'accélérer et la couche (2) à une force $-dF$ qui aura tendra à la freiner.

On constate que la force dF :

- est proportionnelle à dS ,
- est proportionnelle à dx ,
- dépend de la nature du liquide considéré.

donc : $dF = \eta \cdot dS \cdot \frac{dv}{dx}$ ou η est le coefficient de viscosité dynamique du liquide

Unités : le poiseuille (Pl),

la poise (Po) est une unité ancienne ($1Pl = 10Po$).

Remarque : η dépend de la nature du liquide.

η augmente pour un liquide lorsque la température diminue.

1.3.2. Viscosité d'une solution

L'addition de molécules de polymère à un solvant augmente invariablement la viscosité par rapport au solvant pur.

En reliant cet accroissement de solubilité aux propriétés du soluté, nous sommes amenés à faire intervenir un certain nombre de grandeurs dépendant de la viscosité dynamique du solvant pur η_o et la viscosité dynamique η de la solution.

On définit ainsi :

– la viscosité relative :
$$\eta_R = \frac{\eta}{\eta_o}$$

– la viscosité spécifique :
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 = \eta_R - 1$$

– la viscosité réduite :
$$\eta_{red} = \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \right) \cdot \frac{1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{avec } C \text{ en } \text{g.cm}^{-3}$$

– la viscosité intrinsèque :
$$[\eta_{red}] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red})$$

La viscosité intrinsèque correspond à l'absence de toute interaction moléculaire de par l'extrapolation à dilution infinie. Elle est directement liée à la nature des molécules de soluté. Elle représente la variation relative de la viscosité d'une solution par unité de concentration du polymère, à dilution infinie.

Remarque : La viscosité intrinsèque s'exprime généralement en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

1.3.3. Relation entre masse molaire et viscosité

Pour un même polymère, les déterminations de viscosité intrinsèque de solutions contenant des fractions de masses molaires différentes conduisent à l'expression empirique :

$$[\eta_{red}] = K \cdot M^\alpha \quad \text{relation de Mark-Houwink}$$

où K et α sont des constantes caractéristiques du couple polymère solvant à une température donnée.

La connaissance de K et α (Polymère Handbook) permet d'aboutir à la masse molaire M du polymère (avec une précision d'environ 20 %).

L'expérience montre que :

- plus la molécule est allongée, plus les fractions de masses molaires élevées réduisent la viscosité de la solution,
- l'exposant α augmente avec le pouvoir de solvation du solvant,
- les valeurs de α appartiennent très souvent à la plage 0,5 – 1.

L'effet de la forme d'une molécule de polymère dépend de la nature du solvant. Dans de bons solvants, il faut s'attendre à ce que les chaînes de polymères soient solvatées, donc allongées.

Dans un solvant médiocre, elles ont tendance à rester enroulées ou repliées.

Remarque : Les valeurs de K et α dépendent de l'unité de concentration choisie. En général, les valeurs données correspondent à des concentrations exprimées en $g.cm^{-3}$.

Polymère	Solvant	Température °C	K . 10 ³	α
Polystyrène	Benzène	25	1,03	0,74
Polystyrène	Toluène	20	4,16	0,79
Polystyrène	Méthyléthylbutène	25	3,9	0,58
Polyisobutène	Cyclohexane	30	6,6	0,70
Polyisobutène	Benzène	24	8,3	0,50
Caoutchouc	Toluène	25	5,3	0,67

1.3.4. Masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie

Pour les polymères, on définit une viscosité intrinsèque totale :

$$[\eta] = K \cdot \frac{\sum c_i M_i^\alpha}{\sum c_i} = K \cdot M_v^\alpha$$

où M_v est la masse molaire moyenne obtenue par viscosimétrie :

$$M_v = \left(\frac{\sum_i c_i M_i}{\sum c_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{\sum_i n_i M_i}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

2. PRINCIPE DES MESURES

Pour déterminer la viscosité d'une solution, on peut utiliser la méthode d'Oswald. Celle-ci repose sur la loi de Poiseuille, qui relie la viscosité dynamique au débit.

Dans un tube capillaire de longueur L et de rayon interne R , l'écoulement se produit avec une vitesse uniforme lorsque la force due à la différence de pression ΔP pour la longueur L compense celle due à la viscosité du liquide qui s'exerce sur les parties latérales.

Le frottement visqueux provient du film mince de liquide qui adhère à la surface intérieure du tube. Ce film est effectivement stationnaire et le fluide doit être entraîné dans le tube pour vaincre les frottements dus à cette couche.

La force de frottement sur une couche d'épaisseur dr formée autour de la surface latérale d'un cylindre de rayon r est :

$$F = -2\pi \cdot \eta \cdot r \cdot L \cdot \frac{dv}{dr}$$

le sens positif est celui de l'écoulement.

La pression a pour effet de faire descendre dans le tube le cylindre central de fluide et elle s'oppose ainsi au frottement visqueux à la surface du cylindre.

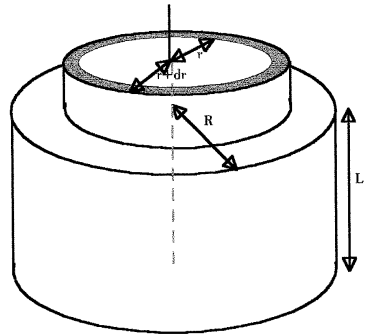


Figure 2

Lorsque le régime permanent est atteint, alors la force d'entraînement $F' = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta P$ est égale à la force de frottement visqueux.

On obtient :

$$F = -2\pi \cdot \eta \cdot r \cdot L \cdot \frac{dv}{dr} = F' = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta P$$

soit :

$$dv = -\frac{\Delta P \cdot r \cdot dr}{2 \cdot \eta \cdot L}$$

La vitesse d'écoulement est nulle le long de la paroi du tube, c'est-à-dire pour $r = R$.

Il en résulte :

$$\int_0^v dv = -\frac{\Delta P}{2 \cdot \eta \cdot L} \int_R^r r \cdot dr$$

ce qui donne :

$$v = \frac{\Delta P}{4 \cdot \eta \cdot L} (R^2 - r^2)$$

Le volume total de liquide évacué pendant l'unité de temps dans le tube cylindrique s'obtient comme suit :

$$\text{Débit} = D = \text{volume de liquide écoulé par unité de temps} = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$D = \frac{dV}{dt} = \int v \cdot dS = \int_0^R 2\pi \cdot v \cdot r \cdot dr = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \frac{\Delta P}{4 \cdot \eta \cdot L} (R^2 - r^2) dr$$

Ce qui conduit à la loi de Poiseuille :

$$D = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \quad \text{ou encore : } \eta = \frac{\pi \cdot \Delta P R^4}{8 \cdot D \cdot L}$$

En pratique, la viscosité est souvent déterminée par comparaison de l'échantillon avec une substance de référence.

La différence de pression s'écrit :

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot L$$

d'où :

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \rho \cdot g}{8} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V}$$

où ΔV est le volume écoulé pendant la durée Δt .

Si l'on compare l'écoulement d'un volume donné de solvant à celui d'un même volume de soluté, on obtient :

$$\frac{\eta_{\text{soluté}}}{\eta_{\text{solvant}}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{t}{t_0}$$

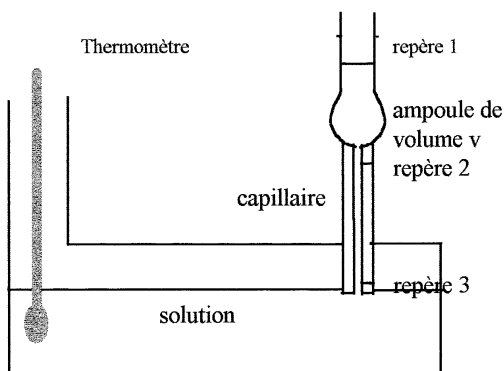


Figure 3

Les mesures de viscosité peuvent être déterminées par comparaison entre le temps d'écoulement de la solution avec celui du solvant dans le même viscosimètre.

Si la solution est diluée, alors $\rho = \rho_0$ et on peut écrire :

$$\frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvant}}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

3.1. Principe des mesures

Nous nous proposons de vérifier la loi de Mark-Houwink en partant de polystyrène cristallin dont la masse molaire moyenne est connue.

Pour chaque échantillon de masse molaire connue, nous préparerons des solutions de plus en plus diluées. La détermination de la viscosité réduite de chaque solution permettra par extrapolation de déterminer la viscosité intrinsèque.

La connaissance de la viscosité intrinsèque des différents échantillons de masse molaire connue permettra d'établir la loi empirique de Mark-Houwink.

3.2. Préparation des solutions étalon

Pour chaque échantillon de polystyrène, peser avec précision une masse m voisine de 2 g.

Dissoudre le solide dans du toluène en utilisant une fiole jaugée de 100,0 mL. Après dissolution complète, ajuster jusqu'au trait de jauge.

A partir de la solution étalon mère S_0 précédente, préparer les solutions étalon fille S_j , en utilisant des fioles jaugées de 50,00 mL.

Compléter pour chaque échantillon le tableau suivant :

	S_{i0}	S_{i1}	S_{i2}	S_{i3}	S_{i4}
Volume de solution S_0 (mL)		20	10	5	2
Concentration (g/cm^{-3})					

Les solutions pourront être prélevées à l'aide d'une burette.

3.3. Détermination de la viscosité intrinsèque de chaque échantillon

Les mesures seront faites à température constante (si possible dans un bain thermostatique).

Avant toute mesure, rincer le tube viscosimètre à l'aide de la solution étudiée.

Le viscosimètre possède trois index. Celui du bas devra toujours être au niveau de la surface libre de la solution. La durée d'écoulement est mesurée entre les deux index supérieurs. Avec une poire en caoutchouc, aspirer la solution de façon à ce qu'il monte à un niveau supérieur à l'index supérieur. Mesurer la durée d'écoulement t entre les deux index du haut.

On commencera les mesures avec le solvant et l'on poursuivra avec les échantillons en partant des solutions les plus diluées et en terminant par les solutions les plus concentrées.

Compléter le tableau suivant :

	Solvant pur	S_{i0}	S_{i1}	S_{i2}	S_{i3}	S_{i4}
Concentration (g/cm^{-3})						
Durée d'écoulement t (s)	$t_0 =$					
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$						
$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$						

Tracer la courbe $\eta_{r_{\text{éd}}} = f(C)$.

Déterminer par extrapolation la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

3.4. Vérification de la loi de Mark-Houwink

Compléter pour les différents échantillons le tableau suivant :

$M \cdot 10^{-5} \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$					
$[\eta_{r_{\text{éd}}}]$					
$\log M$					
$\log [\eta_{r_{\text{éd}}}]$					

Tracer la courbe $\log [\eta_{r_{\text{éd}}}]$ en fonction de $\log M$.

Vérifier si la loi de Mark-Houwink est vérifiée. En déduire les valeurs des constantes K et a. Comparer les valeurs obtenues avec celle de la littérature.

4. RÉSULTATS

Échantillon 1 : $M = 210.000 \text{ g.mol}^{-3}$; $m = 2,0523 \text{ g}$.

	Solvant pur	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄
Concentration (g/dm ⁻³)		20,523	8,209	4,105	2,052	0,821
Durée d'écoulement t (s)	t ₀ = 167	559	318	231	202	183
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$		3,35	1,90	1,38	1,21	1,096
$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		115	110	92,6	102	117

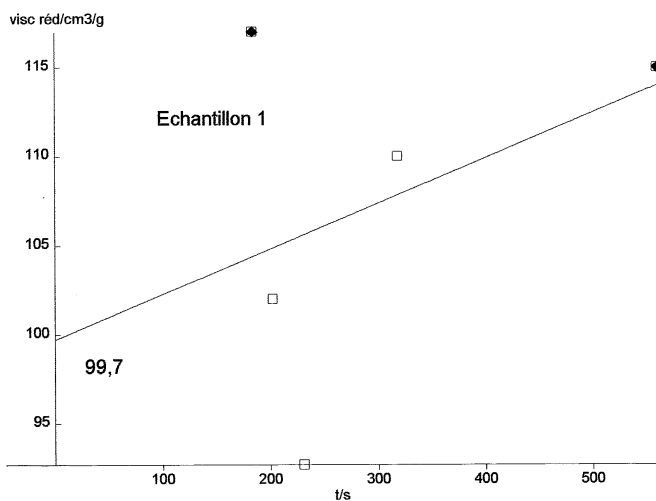


Figure 4

Échantillon 2 : $M = 250.000 \text{ g.mol}^{-3}$; $m = 2,0126 \text{ g}$

	Solvant pur	S ₂₀	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄
Concentration (g/dm^{-3})		20,126	8,050	4,025	2,013	0,805
Durée d'écoulement t (s)	$t_0 = 167$	758	337	242	201	180
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$		4,53	2,018	1,45	1,20	1,078
$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$		176	126	112	101	97

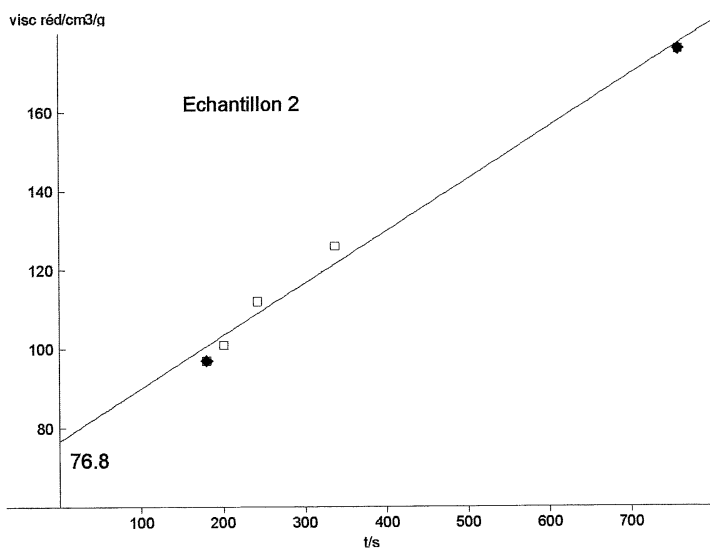


Figure 5

Échantillon 3 : $M = 265.000 \text{ g.mol}^{-3}$; $m = 2,0100 \text{ g}$

	Solvant pur	S ₃₀	S ₃₁	S ₃₂	S ₃₃	S ₃₄
Concentration (g/dm^{-3})		20,100	8,040	4,020	2,010	0,804
Durée d'écoulement t (s)	$t_0 = 167$	765	345	249	206	183
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$		4,58	2,066	1,49	1,23	1,096
$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$		178	133	122	116	119

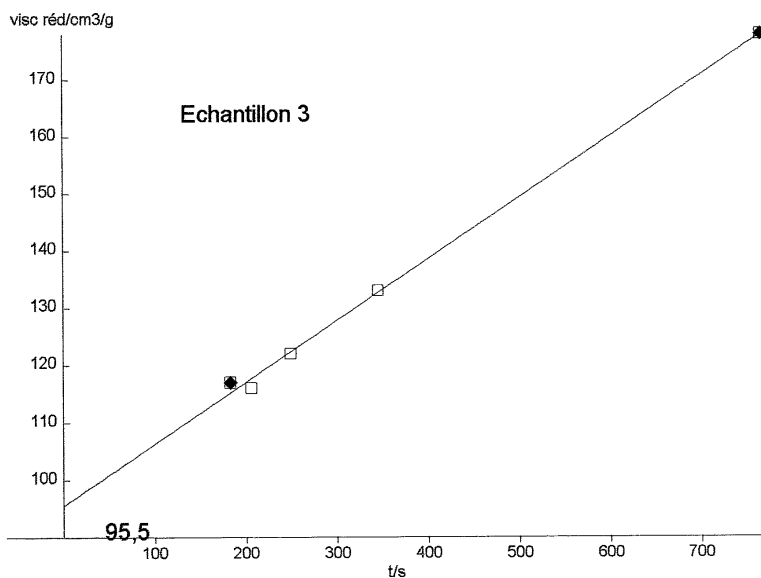


Figure 6

Échantillon 4 : $M = 320.000 \text{ g.mol}^{-3}$; $m = 2,0022 \text{ g}$

	Solvant pur	S40	S41	S42	S43	S44
Concentration (g/dm^{-3})		20,023	8,009	4,005	2,002	0,801
Durée d'écoulement t (s)	$t_0 = 167$	924	402	274	219	187
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$		5,53	2,41	1,64	1,31	1,12
$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$		226	176	160	155	1495

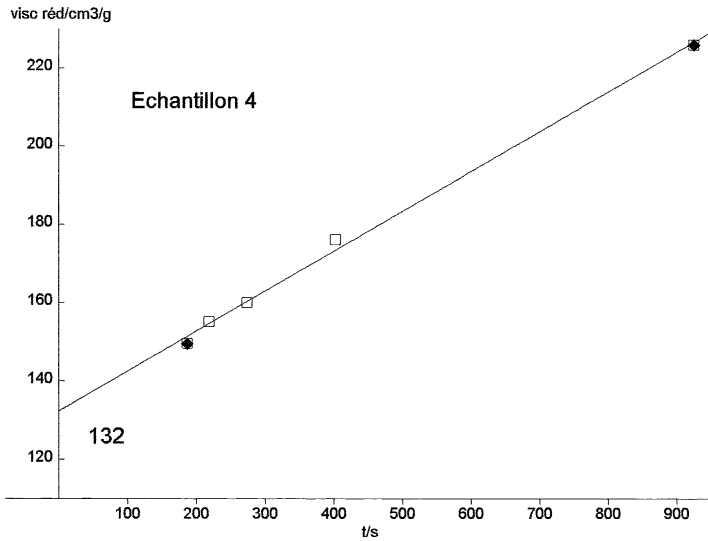


Figure 7

Échantillon 5 : $M = 340.000 \text{ g.mol}^{-3}$; $m = 1,991 \text{ g}$

	Solvant pur	S ₅₀	S ₅₁	S ₅₂	S ₅₃	S ₅₄
Concentration (g/dm^{-3})		19,910	7,964	3,982	1,991	0,796
Durée d'écoulement t (s)	$t_0 = 167$	784	366	255	217	187
$\eta_R = \frac{t}{t_0}$		4,69	2,19	1,53	1,30	1,12
$\eta_{\text{réd}} = \frac{\eta_R - 1}{C} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$		184	149	133	151	150

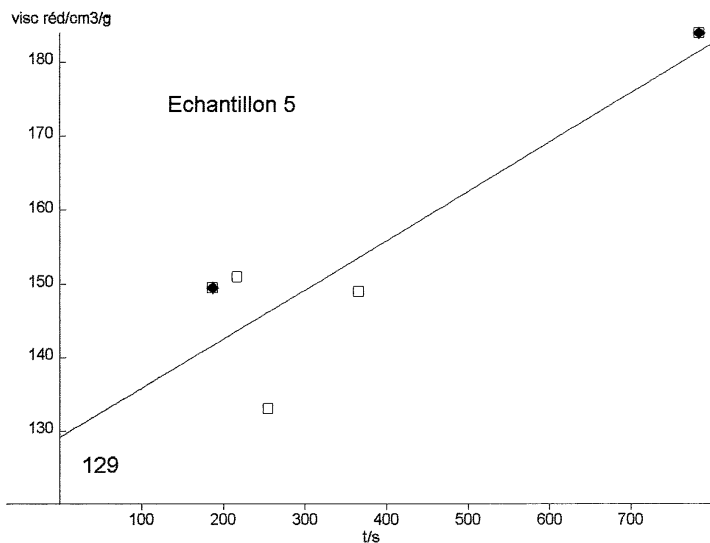
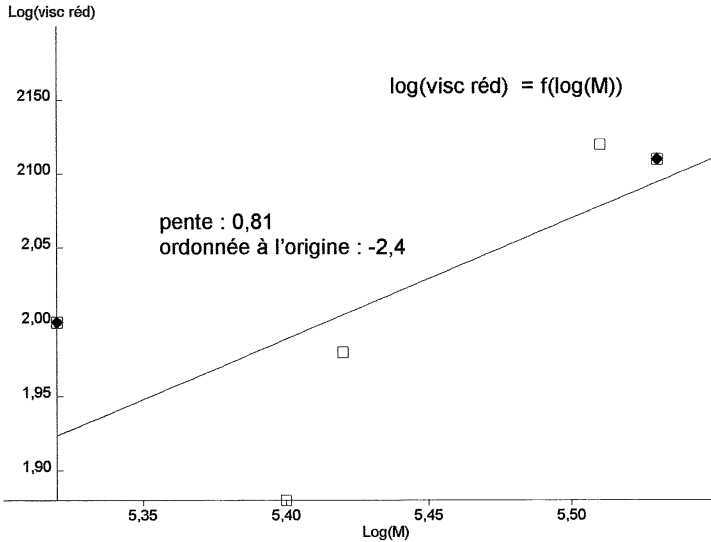


Figure 8

Vérification de la loi de Mark-Houwink

$M \cdot 10^{-5} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	2,10	2,50	2,65	3,20	3,40
$[\eta] \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	99,7	76,75	95,5	132	129
$\log M$	5,32	5,40	5,42	5,51	5,53
$\log_{[\eta]}$	2,00	1,88	1,98	2,12	2,11

**Figure 9**

On en déduit : $\alpha = 0,81$ et $\log(K) = -2,4$ soit $K = 4.10^{-3}$.

Nous pouvons constater que la relation de Mark-Houwink est vérifiée, et cela malgré la dispersion des résultats. En multipliant les mesures des durées d'écoulement pour en déduire une valeur moyenne, la dispersion aurait été moins importante.

Malgré l'utilisation d'échantillons de polystyrène de masses molaires relativement proches, de l'absence de bain thermostatique, on peut cependant constater que les valeurs des constantes obtenues se confondent pratiquement avec celles lues dans les tables ($\alpha = 0,79$ et $K = 4,16.10^{-3}$).

Remarque : Au lieu de vérifier la loi de Mark-Houwink, on aurait pu l'utiliser pour déterminer la masse molaire moyenne d'un échantillon de polystyrène.