

TD Polymères 2

Exercice 1 : Masse moléculaire moyenne viscosimétrique

La relation de Mark-Houwink pour le polystyrène dans un solvant Si et à une température donnée est

$$[\eta] = 17.4 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.5} \text{ ml/g}$$

1. On a déterminé la viscosité intrinsèque d'une fraction de polystyrène (PS) dans ces conditions thermodynamiques et on a trouvé $[\eta] = 175 \text{ mL/g}$. Déterminer la masse molaire de cette fraction de polystyrène.

2. On mesure les viscosités intrinsèques de 2 échantillons isomoléculaires A et B de polystyrène en solution dans le toluène et à différentes températures.

T (°C)		24	40	60
[η] (ml/g)	A	50,2	70,0	84,8
	B	41,3	55,3	69,2

Déterminer les masses molaires des 2 échantillons A et B sachant que les coefficients de la relation de Mark-Houwink sont $K = 4.3 \cdot 10^2 \text{ mL/g}$ et $\alpha = 0.60$ à 40 °C.

3. On a ensuite fractionné un échantillon de polystyrène ; la masse molaire et la viscosité intrinsèque de 5 fractions supposées isomoléculaires ont été mesurées dans le toluène à 25 °C. Les résultats sont les suivants :

Echantillon	1	2	3	4	5
$M_i, (10^{-3})$	70	124	235	355	650
[η] (ml/g)	47.3	72.3	116	157.4	246.3

Déterminer les paramètres de la loi de Mark-Houwink pour le polystyrène dans le toluène à 25 °C et en déduire la viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C d'un échantillon isomoléculaire de masse $M = 200000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 : Chromatographie d'exclusion stérique

1. L'étalonnage simple de l'appareil de SEC a été effectué en mesurant les volumes d'élution des polystyrènes suivants :

$M_i (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1290000	526000	170600	66000	11300	2960
V_c	117.4	125.2	134.9	143.2	158.5	170.1

Tracer la courbe $\log(M_i) = f(V_e)$ et déterminer l'équation de cette courbe.

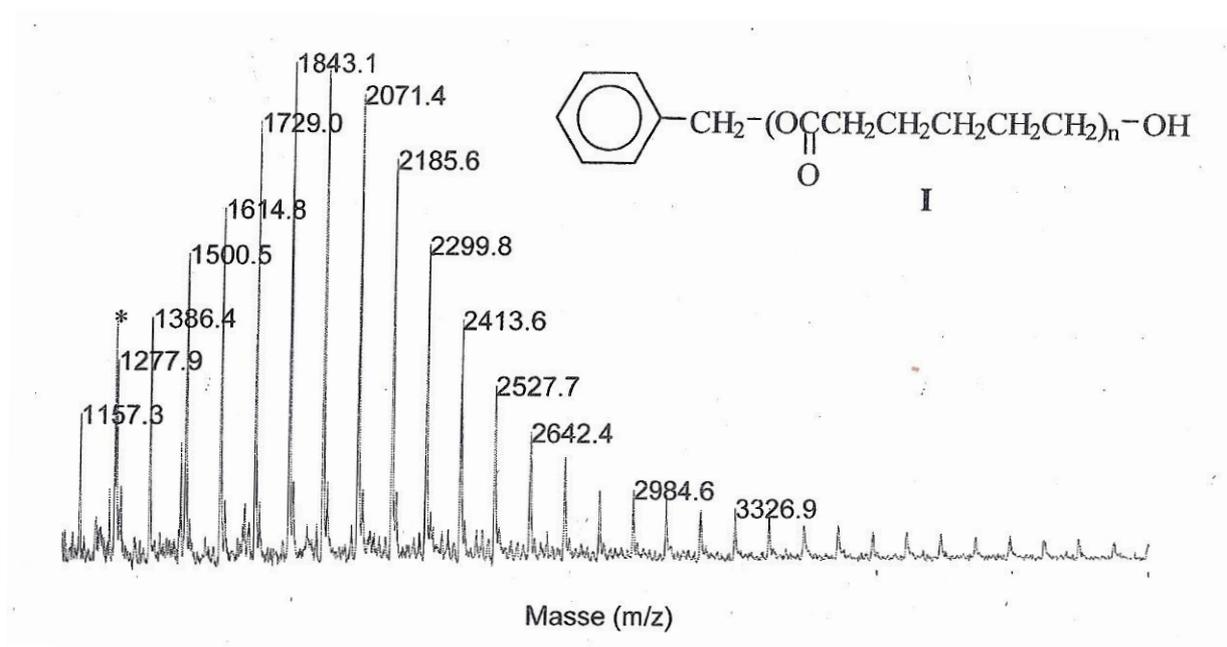
2. Le tableau ci-dessous reporte les résultats de l'analyse par SEC d'un échantillon de polystyrène en solution dans le même solvant. Tracer la courbe **Hauteur** = $f(V_e)$ et calculer les masses molaires moyennes en nombre et en poids du polymère analysé (utiliser la droite d'étalonnage calculée précédemment).

V_e	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170
Hauteur	28	100	179	200	168	103	52	25	13	7	3.5

Exercice 3 : Calcul de la distribution des masses molaires à partir d'un spectre de masse MALDI-TOF.

La figure ci-dessous montre le spectre de masse MALDI-TOF d'un oligomère fonctionnalisé de type benzyloxy oligocaprolactone de structure **I**. Dans les conditions expérimentales utilisées ici, chaque espèce est porteuse d'un cation Na^+ . Chaque pic peut donc être attribué à un oligomère de masse molaire $(M-\text{Na})^+$.

1. Vérifier que les espèces détectées correspondent bien à la formule espérée (la précision de la mesure est de l'ordre de 0.05 %). On considérera les valeurs suivantes : alcool benzylique : $M = 108.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ϵ -caprolactone : $M = 114.14 \text{ g/mol}$; $\text{Na} = 22.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



2. Sachant que la réponse est proportionnelle au nombre de moles, calculer la distribution des masses molaires (on ne considérera que les oligomères de rang **9 à 30**).