

# Analyses physico-chimiques



Viscosimétrie	17
Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	19
Microscopie électronique à balayage (MEB)	20
Exercice	22
Exercice	23

## A. Viscosimétrie

### 1. Théorie et principe



#### *Définition*

La viscosimétrie est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des solutions macromoléculaires dans le but de déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important quand le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [3] [3].



#### *Fondamental*

La mesure de viscosité des solutions des polymères nous permet aussi de connaître la conformation des chaînes macromoléculaires et de se renseigner sur la nature des interactions polymère-solvant. La polydispersité des polymères en solution peut être aussi étudié par cette technique .

### 2. Définitions des viscosités

La propriété de la viscosité peut être traduite par la difficulté de glissement ou de déplacement des molécules les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, la viscosité de la solution est désignée par  $\eta$  et celle du solvant pur par  $\eta_0$ . Cette grandeur  $\eta$  est aussi appelée viscosité absolue ( $\eta_{ab}$ ), son unité courante est le poise. L'unité de la viscosité cinématique ( $\eta_{ciné}$ ) est le stockes.

- $\eta_{ciné} = \eta_{ab} / \text{densité}$

## Analyses physico-chimiques

L'addition du polymère à un solvant augmente d'une façon invariable la viscosité, dans ce cas plusieurs expressions donnant la viscosité sont définies : viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ), viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ), viscosité réduite ( $\eta_{red}$ ) et viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$ ).

- $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$
- $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$
- $\eta_{red} = \eta_{sp} \times 1/C$
- $\eta_{inh} = 1/C \ln \eta / \eta_0$
- $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$

Avec

C : concentration du polymère en g/dl ou en g/ml

$\eta$  : Viscosité absolue de polymère

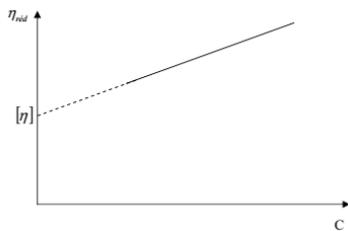
$\eta_0$ : Viscosité du solvant



### Exemple

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de  $\eta_{red}$ , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl/g ou en ml/g.

Elle peut être déterminée par extrapolation pour  $C = 0$  de tracé de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  en fonction de concentration de la solution de polymère comme nous montre la figure



Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

Image 1 Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

## 3. Détermination des masses moléculaires moyennes



### Méthode

La relation expérimentale proposée par Staudinger

$$[\eta] = Cte \times M$$

- Cette dernière est valable que pour les polymères linéaires de structure peu flexibles. Afin de généraliser la loi de Staudinger, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires flexibles, en particulier la relation établie par Mark-Houwink et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = k \times M^a$$

Où k et a sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné.

Cette relation conduit à la détermination d'une masse macromoléculaire viscosimétrique ( $M_v$ ) lorsque le polymère étudié est un polymère polydispense.

## 4. Appareillage utilisé

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille représenté dans la figure ci-dessous. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à  $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume  $V$  de la solution à travers un capillaire.



*Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde*

## B. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

### 1. Théorie et principe



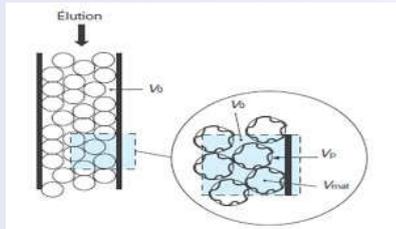
#### *Définition*

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) aussi appelée chromatographie par permutation de gel est la technique de séparation par chromatographie liquide de macromolécules selon leur taille. Elle consiste sur l'utilisation d'une phase stationnaire qui peut être soit constituée d'un réseau tridimensionnel organique ou un support inorganique (silice).



#### *Fondamental*

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique repose sur l'injection d'une phase mobile liquide en tête de colonne en même temps que la solution de polymère. Par l'action d'une pompe, le solvant passe à travers la colonne à une vitesse d'écoulement constante, engendrant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constitutives de l'échantillon passent également à travers la colonne qui est, elle, remplie d'un matériau caractérisé par une distribution de pores et se présentant sous la forme de billes de polymère réticulé.



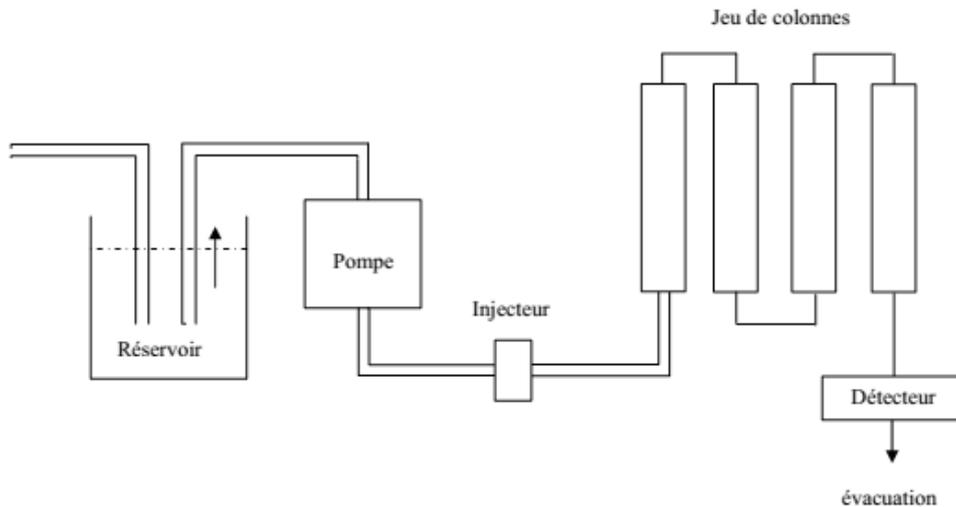
Représentation de la colonne de CES avec  $V_0$  : Volume mort de solvant,  $V_b$  : Volume poreux rempli de solvant,  $V_{mat}$  : Volume de la matrice de gel

Image 2 Représentation de la colonne de CES

En traversant une phase stationnaire, les macromolécules parcourent un chemin plus ou moins long selon leur aptitude à pénétrer dans les pores pendant leur parcours. La distribution de taille des pores sert ainsi à révéler celle des macromolécules, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Quant aux macromolécules les plus grosses, leur volume peut les empêcher de pénétrer dans tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume interstitiel ou d'exclusion  $V_0$  de la colonne.

## 2. Appareillage

L'équipement nécessaire au fonctionnement de la CES est d'une grande simplicité. Outre un réservoir de solvant, cet équipement comporte une pompe capable de pousser la phase mobile à travers un filtre, l'injecteur et enfin les colonnes contenant la phase stationnaire. C'est à travers l'injecteur qu'est introduit une solution diluée du polymère qui est ensuite transporté à travers les colonnes. A la sortie de ces dernières, on trouve généralement un détecteur de concentration, qui est le plus utilisé et le réfractomètre différentiel qui décèle les différences d'indice de réfraction entre celui du solvant pur et celui de l'éluant.



Principe de fonctionnement d'un appareil CES

## C. Microscopie électronique à balayage (MEB)

### 1. Théorie et historique



#### *Définition*

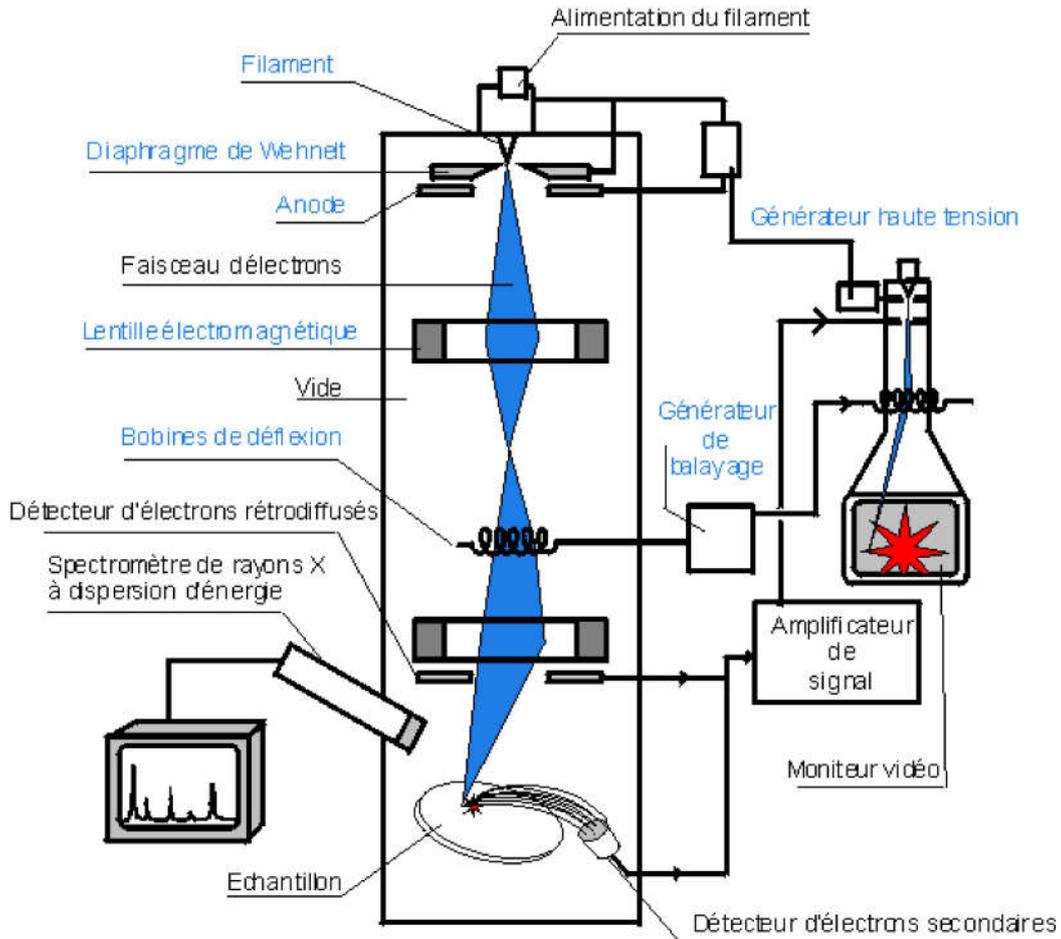
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de surface présentant une excellente résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres (nm) et une très grande profondeur de champ. Outre l'observation, elle permet d'obtenir d'autres informations complémentaires, telles que la composition chimique locale, la structure cristallographique et la texture.

**Le MEB a été inventé en Allemagne dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne pour la première fois et développé par la suite aux états unis (1940).**

### 2. Principe de fonctionnement

Un Microscope Électronique à Balayage se compose principalement des éléments suivants :

- une source d'électrons (canon)
- un dispositif de haute tension
- une colonne maintenue sous un vide secondaire
- un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau
- un support en platine permettant d'installer les échantillons
- un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal
- un système de visualisation des images



Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage MEB



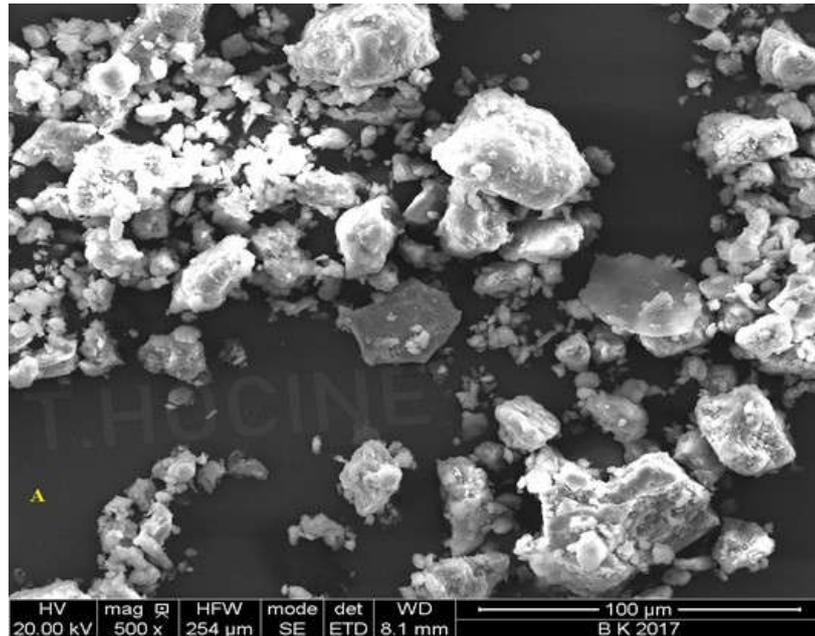
### Fondamental

L'extraction des électrons peut avoir lieu par deux principes :

1. l'émission thermoïonique : correspond à la technologie utilisée dans les microscopes à balayage traditionnels : la source des électrons est un filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane (LaB6), chauffé par effet Joule.
2. l'émission par effet de champ : utilisation d'une cathode métallique très pointue. L'application d'une tension entre cette cathode et l'anode permet d'obtenir un champ électrique très intense grâce à un effet de pointe.

#### a) Analyse de floccs par MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), nous offre la possibilité de bien confirmer le mécanisme mise en jeu dans le procédé de la coagulation-floculation par les solutions de copolymères préparés dans notre travail. Nous pouvons aussi mettre en évidence la modification que les particules de bentonites subissent lors de l'adsorption des chaînes macromoléculaires de polymère. De ce faire nous avons essayé de sécher les floccs obtenus à la fin du traitement et les analyser en comparant les images obtenues



## D. Exercice

[Solution n°3 p 29]

la masse macromoléculaire déterminée par le méthode viscosimétrique est dite :

- masse moyenne en nombre
- masse moyenne en poids
- masse moyenne viscosimétrique
- masse moyenne Z

## E. Exercice

[Solution n°4 p 30]

dans le but de calculer la masse macromoléculaire par la méthode viscosimétrique, nous devons avoir la viscosité :

- réduite
- absolue
- inhérente
- spécifique
- relative
- intrinsèque