

Polymolécularité et masses molaires moyennes

par **Alain DURAND**

Laboratoire de chimie physique macromoléculaire - UMR CNRS-INPL 7568

ENSIC - 54001 Nancy Cedex

alain.durand@ensic.inpl-nancy.fr

RÉSUMÉ

Dans cet article les définitions rigoureuses des grandeurs suivantes seront données : masses molaires moyennes en nombre et en masse, indice de polymolécularité et unité de répétition et unité monomère.

1. DÉFINITIONS GÉNÉRALES

1.1. Masses molaires moyennes et distribution de masses molaires [1]

Les matériaux polymères de synthèse courants sont constitués d'un ensemble de macromolécules. Ces dernières diffèrent les unes des autres par le nombre d'unités monomères qu'elles contiennent, c'est-à-dire par leur masse molaire. Le terme « polymolécularité » désigne cet état de fait qui provient des aspects statistiques des réactions de polymérisation. La notion de « masse molaire » est plus facile à utiliser dans un premier temps que celle de « degré de polymérisation », dont la définition sera examinée dans le paragraphe suivant.

La façon la plus simple de décrire l'ensemble des macromolécules constituant un matériau polymère consiste à les considérer comme une population (au sens statistique du terme) dont la variable est la masse molaire. On peut alors les imaginer réparties dans des classes, chacune regroupant les macromolécules ayant une même masse molaire. Il est alors utile de définir un certain nombre de grandeurs, rassemblées dans le tableau 1.

Symbole	Unité	Signification
M_i	g/mol	Masse molaire des macromolécules de la classe i
n_i	mol	Quantité de macromolécules de la classe i
f_i	—	Fraction molaire des macromolécules de la classe i
m_i	g	Masse de macromolécules de la classe i
w_i	—	Fraction massique des macromolécules de la classe i
p	—	Nombre total de classes de l'échantillon

Tableau 1 : Définitions et unités des principales grandeurs mentionnées.

Notons que la masse molaire est nécessairement une variable discrète, car elle augmente au minimum de l'équivalent d'une unité monomère entre la classe i et la classe $i + 1$. D'autre part, dans la grande majorité des cas rencontrés, la polymolécularité de l'échantillon est d'autant plus significative que le nombre total de classes nécessaires à sa description est élevé, bien que cela ne soit pas obligatoire en théorie.

La notion de polymolécularité des matériaux polymères implique de définir des grandeurs molaires moyennes : masse molaire moyenne et degré de polymérisation moyen. Il est usuel de définir trois masses molaires moyennes.

♦ La *masse molaire moyenne en nombre* ($\overline{M}_n$) est définie par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^p n_i m_i}{\sum_{i=1}^p n_i} = \frac{\sum_{i=1}^p f_i M_i}{\text{quantité de macromolécules}} = \frac{\text{masse de macromolécules}}{\text{quantité de macromolécules}} \quad (1)$$

La moyenne des masses molaires est ici calculée en comptant chaque classe par son effectif en nombre de macromolécules.

♦ La *masse molaire moyenne en masse* ($\overline{M}_w$) est définie par :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^p m_i M_i}{\sum_{i=1}^p m_i} = \frac{\sum_{i=1}^p w_i M_i}{\sum_{i=1}^p w_i} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i M_i} \quad (2)$$

Dans cette formule, la moyenne des masses molaires est calculée en comptant chaque classe par son effectif en masse de macromolécules.

♦ Enfin, la *masse molaire moyenne en $z^{(1)}$* ($\overline{M}_z$) est définie par :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^p n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^p n_i M_i^2} \quad (3)$$

D'après les définitions ci-dessus : $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$. Ces trois moyennes diffèrent d'autant plus que la distribution de masses molaires couvre un large domaine.

La *distribution des masses molaires* (DMM) est la courbe donnant f_i (ou w_i) en fonction de M_i . Afin de caractériser la DMM, compte tenu de ce qui précède, il est utile de définir un rapport adimensionnel appelé *indice de polymolécularité*, noté I_p :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (4)$$

Un échantillon parfaitement *isomoléculaire* conduirait à $I_p = 1$. Dans la pratique, le

(1) L'indice « z » a été introduit par W. D. LANSING et E. O. KRAEMER dans une publication de 1935. Il provient d'une variable employée dans la théorie du fractionnement par ultracentrifugation.

domaine de valeurs rencontrées se situe entre 1,05 et 30.

Notons qu'à côté de ces masses molaires moyennes définies de façon analytique à partir de la notion de DMM, il existe d'autres masses molaires moyennes qui sont définies à partir du traitement des résultats d'expériences physico-chimiques (initialement, c'était aussi le cas de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_z$). L'exemple le plus connu est celui de la masse molaire moyenne viscosimétrique, $\overline{M}_v$ (cf. l'article d'Édith DELLACHERIE « Détermination des masses molaires moyennes des polymères » dans ce numéro).

1.2. Degrés de polymérisation moyens

1.2.1. Unité de répétition et unité monomère

Une macromolécule peut généralement être décrite comme formée par l'enchaînement d'un grand nombre de groupes d'atomes liés par des liaisons covalentes. Ces groupes d'atomes qui se répètent au sein des chaînes macromoléculaires constituent les unités de répétition.

La connaissance de trois caractéristiques :

- ♦ la structure chimique des différentes unités de répétition ;
- ♦ leur distribution au sein des chaînes ;
- ♦ leurs quantités respectives au sein des macromolécules.

permet de reconstituer complètement la structure chimique des macromolécules, même les plus complexes (exemple : une protéine, l'ADN, ...).

La *masse molaire d'une unité de répétition* j sera notée M_j .

L'unité de répétition n'est pas employée pour définir le degré de polymérisation. On lui préfère la notion d'*unité monomère* qui a une portée plus générale.

L'*unité monomère* correspond au groupe d'atomes qui s'ajoute à une chaîne macromoléculaire, durant la polymérisation, lorsqu'un monomère vient s'ajouter à la chaîne en croissance. Une macromolécule possède une unique unité monomère qui correspond soit à un groupe d'atome réel (cas d'un homopolymère), soit à un groupe d'atomes fictif qui serait une moyenne intégrant les contributions des différents monomères impliqués dans la synthèse de la macromolécule, selon leurs quantités respectives.

Quelques exemples permettent de préciser cette définition et surtout d'expliquer comment se calcule la masse molaire de l'unité monomère notée M_0 (cf. tableau 2, page ci-après).

1.2.2. Calcul du degré de polymérisation moyen

Les macromolécules seront supposées assez longues pour que les groupes situés aux extrémités des chaînes aient une contribution négligeable à leur masse molaire. Il est facile de montrer que cette hypothèse est limitative seulement pour des oligomères comportant

moins d'une dizaine d'unités monomères.

Type de polymère	Exemple	Unité(s) de répétition	M ₀
Homopolymère	Poly(éthylène)	—(CH ₂ —CH ₂)—	M ₀ = M = 28 g/mol
Copolymère	Poly(éthylène-co-alcool vinylique) 60 % d'éthylène (fraction molaire)	—(CH ₂ —CH ₂)— et —(CH ₂ —CHOH)—	M ₀ = 0,6 × 28 + 0,4 × 44 = 34 g/mol
Polycondensat (2 monomères difonctionnels)	Nylon 6/6	—(CO—(CH ₂) ₄ —CO—NH—(CH ₂) ₆ —NH)—	M ₀ = 0,5 × M = 113 g/mol

Tableau 2 : Unités de répétition et unités monomères dans différents exemples.

Le *degré de polymérisation* d'une macromolécule, DP, est défini comme le nombre d'unités monomères qu'elle contient. Ainsi, pour une macromolécule de la classe n° i (cf. tableau 1), et en vertu de l'approximation indiquée ci-dessus :

$$DP_i = \frac{M_i}{M_0} \quad 1 < i < p \quad (5)$$

Il est alors courant de définir deux degrés de polymérisation moyens. Le *degré de polymérisation moyen en nombre*, $\overline{DP}_n$, et, de la même façon, le *degré de polymérisation moyen en masse*, $\overline{DP}_w$:

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad \overline{DP}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0} \quad (6)$$

2. FORME DE LA DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES D'UN POLYMÈRE

2.1. Comment la caractériser ?

Il est possible d'établir expérimentalement la DMM d'un échantillon de polymère (cf. [5]).

Toutefois, il est courant de condenser cette information en donnant, pour l'échantillon considéré, la valeur de $\overline{M}_n$ (ou de $\overline{M}_w$) et celle de I_p . VAN KREVELEN et *al.* [2] ont montré que l'utilisation de ce couple de paramètres était suffisante pour rendre compte de l'influence de la DMM. En particulier, ils ont vérifié que les relations suivantes étaient généralement des approximations correctes : $\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_n} \approx I_p^{1,75}$ et $\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} \approx I_p^{0,75}$. L'intérêt de ces relations est de souligner le lien existant entre la valeur de I_p et la largeur de la distribution.

2.2. Quels sont les moyens de la contrôler ?

Les polymères synthétiques sont obtenus par deux grandes catégories de réactions,

les polymérisations en chaîne et les polymérisations par étapes.

Les masses molaires moyennes des polymères obtenus dépendent pour une large part des conditions de réaction employées. Pour les polymérisations en chaîne, les quantités d'amorceur introduites et l'existence éventuelle des réactions de transfert sont des paramètres-clés. Pour les polymérisations par étapes, la stœchiométrie du mélange initial de monomères, la durée de réaction et la présence éventuelle de réactifs monofonctionnels contrôlent l'ordre de grandeur de la masse molaire moyenne du polymère préparé. Un traitement plus détaillé de cette question relève des ouvrages de chimie macromoléculaire [3].

La largeur de la DMM dépend significativement du type de polymérisation employé (cf. tableau 3). En polymérisation en chaîne, l'élargissement de la DMM provient essentiellement du caractère aléatoire des processus de terminaison et de transfert ainsi que de l'évolution des concentrations en monomères et en amorceur durant la polymérisation. Les méthodes de polymérisation « contrôlées » ou « vivantes » visent précisément à réduire l'importance des processus de transfert et de terminaison, ce qui permet d'obtenir des polymères ayant des indices de polymolécularité inférieurs à 1,5. En polymérisation par étapes, c'est le caractère aléatoire des réactions entre groupes fonctionnels qui contribue à élargir la DMM.

Type de réaction de polymérisation	I_p
Polymérisation radicalaire classique	2 à 10
Polymérisation anionique vivante	1,05 à 1,5
Polymérisation Ziegler-Natta	2 à 30
Polycondensation	~ 2

Tableau 3 : Ordres de grandeur de l'indice de polymolécularité de polymères synthétiques.

La largeur de la DMM peut également être modulée en modifiant le procédé de polymérisation (addition continue de monomère, etc.). Enfin, une autre technique consiste à fractionner un échantillon de polymère présentant une DMM large de façon à recueillir des fractions de DMM étroites. Ceci peut être réalisé par précipitation dans des non-solvants de différentes compositions ou bien par chromatographie d'exclusion stérique préparative.

2.3. Distribution de masses molaires « instantanée » et « cumulée »

Dans les réactions de polymérisation en chaîne présentant des processus de transfert ou de terminaison, deux phénomènes conduisent à introduire les notions de DMM « instantanée » et « cumulée » : premièrement l'existence de processus entraînant l'arrêt de la croissance des chaînes (transfert et terminaison) et deuxièmement le fait que des macromolécules terminées sont obtenues dès les premiers instants de la polymérisation.

Nous allons brièvement analyser les conséquences de ces spécificités sur le déroulement d'une polymérisation en réacteur fermé. Les macromolécules terminées produites

à un instant donné (par les processus de transfert et de terminaison) s'ajoutent à celles produites depuis le démarrage de la polymérisation. Comme les conditions de polymérisation (concentration en monomère, amorceur, agent de transfert...) évoluent avec l'avancement de la réaction, la DMM des macromolécules produites à un instant donné varie elle aussi. Il est donc nécessaire de définir la « DMM instantanée » qui correspond à l'ensemble des macromolécules terminées produites à un instant donné et la « DMM cumulée » qui est celle de l'ensemble des macromolécules terminées produites depuis le démarrage de la polymérisation. La « DMM instantanée » peut être établie analytiquement en utilisant les expressions des vitesses de propagation et de terminaison. Les calculs correspondants sont ceux que l'on rencontre généralement dans les ouvrages de polymérisation au chapitre traitant de la polymérisation radicalaire en chaîne. La « DMM cumulée » nécessite d'intégrer les équations précédentes sur l'ensemble du déroulement de la polymérisation. Cet aspect est souvent ignoré ou mentionné rapidement dans les ouvrages généraux sur la polymérisation.

3. LIENS AVEC LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES POLYMÈRES [4]

Il est usuel de tenter de relier les propriétés d'un polymère à sa masse molaire moyenne selon des corrélations expérimentales. La masse molaire moyenne qui est pertinente dépend des propriétés considérées.

Chaque fois qu'une propriété physico-chimique est contrôlée par le seul nombre de macromolécules, la *masse molaire moyenne en nombre* est pertinente. C'est le cas de nombreuses propriétés thermodynamiques des solutions de polymères : pression osmotique, pression de vapeur saturante, ...

Certaines propriétés physiques qui sont contrôlées par les extrémités de chaînes dépendent également de la masse molaire moyenne en nombre (le nombre d'extrémités de chaînes de l'échantillon étant directement relié à $\overline{M}_n$). C'est le cas de la température de transition vitreuse [5].

Enfin, certaines propriétés telles que la viscosité des polymères fondus, l'intensité de lumière diffusée par une solution de polymère, dépendent essentiellement de la *masse molaire moyenne en masse* [6]. Toutefois, une seule masse molaire moyenne est parfois insuffisante pour corrélérer convenablement la propriété observée. En effet, la forme de la distribution reflète l'abondance, dans l'échantillon, de macromolécules très courtes ou très longues (comparativement à la moyenne). Ces macromolécules peuvent avoir un retentissement significatif sur des propriétés telles que la viscosité, la température de transition vitreuse, ... Selon les cas considérés, une DMM large est avantageuse ou pas.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MCGREW F. Structure of synthetic high polymers. *J. Chem. Educ.*, 1958, 35, 178.

- [2] VAN KREVELEN D. W., GOEDHART D. J. et HOFTIJZER P. J. Correlations in the molecular weight distribution of polymers. *Polymer*, 1977, 18, 750.
- [3] ODIAN G. *La polymérisation : principes et applications*. 3^e édition, Paris : Polytechnica, 1994.
- [4] VAN KREVELEN D. W. *Properties of Polymers*. 3^e édition, Amsterdam, Londres, New York, Tokyo, Elsevier, 1990.
- [5] DELLACHERIE E. Détermination des masses molaires moyennes des polymères. *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, novembre 2006, vol. 100, n° 888, p. 1357-1362.
- [6] LOCHON P. La transition vitreuse. *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, novembre 2006, vol. 100, n° 888, p. 1385-1389.



Alain DURAND

Maître de conférences

Laboratoire de chimie physique macromoléculaire

École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC)

Nancy (Meurthe-et-Moselle)