

11.2 - Viscosité des polyélectrolyte.

Le comportement d'un polyélectrolyte est très différent par rapport à un polymère neutre. Ceci est dû aux interactions électrostatiques. Dans ce système, le rôle de la concentration ionique est très important.

Lorsqu'on utilise l'eau comme solvant, une augmentation de la viscosité réduite en régime dilué est observée à cause des interactions électrostatiques :

- Extension de la chaîne.
- Interactions interchaînes.

Il est nécessaire d'ajouter un sel (de préférence un sel monovalent). Il existe alors deux méthodes pour obtenir $[\eta]$.

- Lorsque la concentration en sel du solvant (C_s) est grande par rapport à la concentration du polyélectrolyte, généralement $C_s = 0,05 - 0,1 N$. Dans ce cas, le comportement du polyélectrolyte est similaire à un polymère neutre (figure 4 (a)).

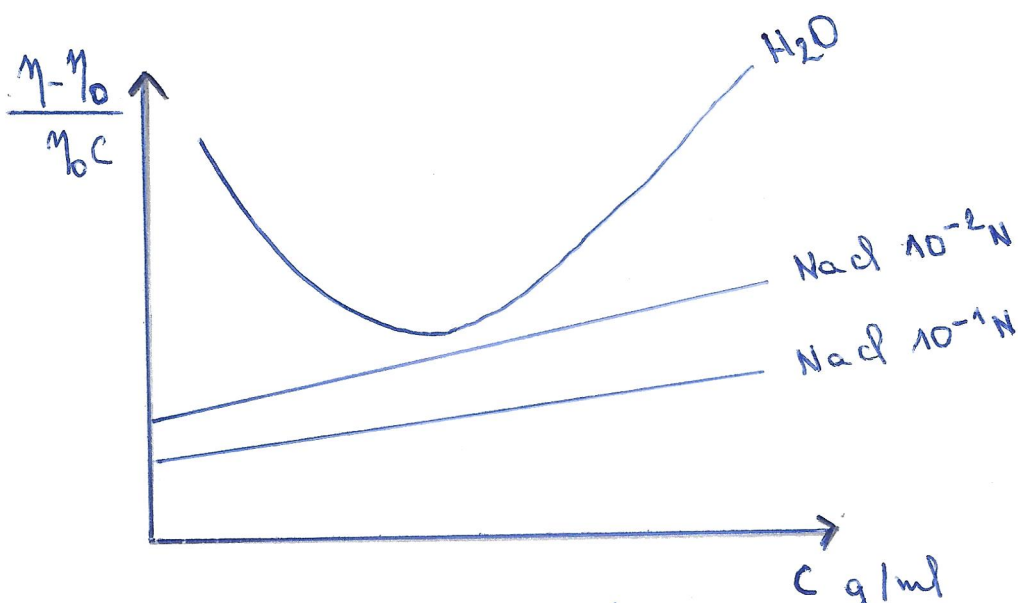
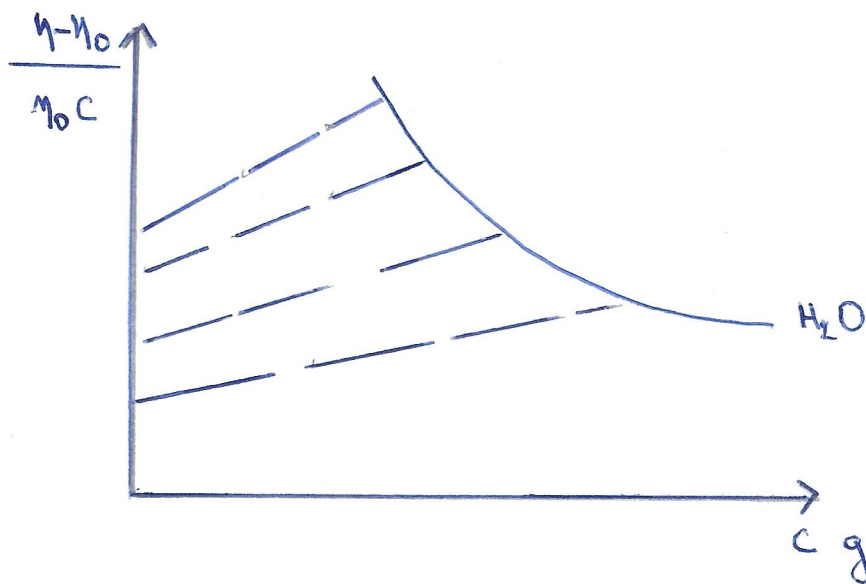


figure 4 : viscosité intrinsèque du polyélectrolyte.

(a) viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère dans l'eau ou dans un excès de sel externe.

- Dilution isoionique :

Considérant la concentration initiale du polyélectrolyte (C_p) (en équivalent/l), et φ : coefficient osmotique du contreion, la concentration ionique est alors φC_p . La solution est diluée avec une solution saline préparée à la même concentration ionique. Généralement on a : $C_T = C_s + \varphi C_p$ (figure 4(b)).



(b) Dilution isoionique ——— dilution avec l'eau ;
----- dilution avec un électrolyte
 $C_s = \varphi C_p$.

12. Détermination du poids moléculaire (PM) par la méthode viscosimétrique.

La loi de Mark-Houwink permet de calculer le PM d'un polymère en solution. La méthode est essentiellement empirique.

Soit M_n = poids moléculaire déterminé par les méthodes basées sur le nombre de molécules, et M_w = poids moléculaire déterminé par les méthodes basées sur le poids de ces molécules (Voir exercices d'applications

à la fin du chapitre).

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

Les valeurs de M_n et M_w apportent des informations sur la dispersion des substances de haut poids moléculaire en solution. Une macromolécule monodisperse donne des unités moléculaires de même taille; M_n et M_w auront alors la même valeur. Si les unités moléculaires sont de taille différente, la macromolécule est dite polydispersée; M_w est alors supérieur à M_n . Le rapport des valeurs de M_n et M_w indique approximativement le degré de polydispersion de la macromolécule.

12.1 - Polymère monodisperse.

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

12.2 - Polymère polydispersé.

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

avec $\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$

M_v se rapproche beaucoup plus de M_w que de M_n ($M_v = M_w$ lorsque $a = 1$).

K et a sont des constantes définies par la combinaison soluté-solvant-température. La constante a dépend de la forme de la molécule, et sa valeur

varie entre 0,5 et 0,8 pour des pelotes statistiques flexibles.

123 - Applications.

La figure 5 rapporte les résultats de l'analyse d'un échantillon de galactomannane extrait de *Gleditsia triacanthos* du sol local.

L'appareil dispose de plusieurs instruments et peut fournir de nombreuses paramètres.

On remarque que le rapport $M_w / M_n = 1,498$.

Il est considéré comme proche de 1, ainsi le PM est donné par $M_w = 5,806 \cdot 10^5 \text{ g/mole}$. Le résultat indique aussi que la viscosité intrinsèque est égale à $\eta_{in} = 635,0 \text{ ml/g}$.

- Utilisation de l'appareil :

Les solutions de concentration de 1 à 2 g/l (polymère dans l'eau), selon les masses sont filtrées sur des membranes Sartorius de porosité 0,2 micron avant analyse.

L'appareil est de type Waters équipé de colonnes chromatographiques de perméation sur gel Shodex Ohpak 804, 803 et 802 et de 3 détecteurs montés en série :

- Un réfractomètre différentiel qui permet de déterminer la concentration de la solution injectée.
- Un viscosimètre composé de 3 capillaires (figure 2(a))

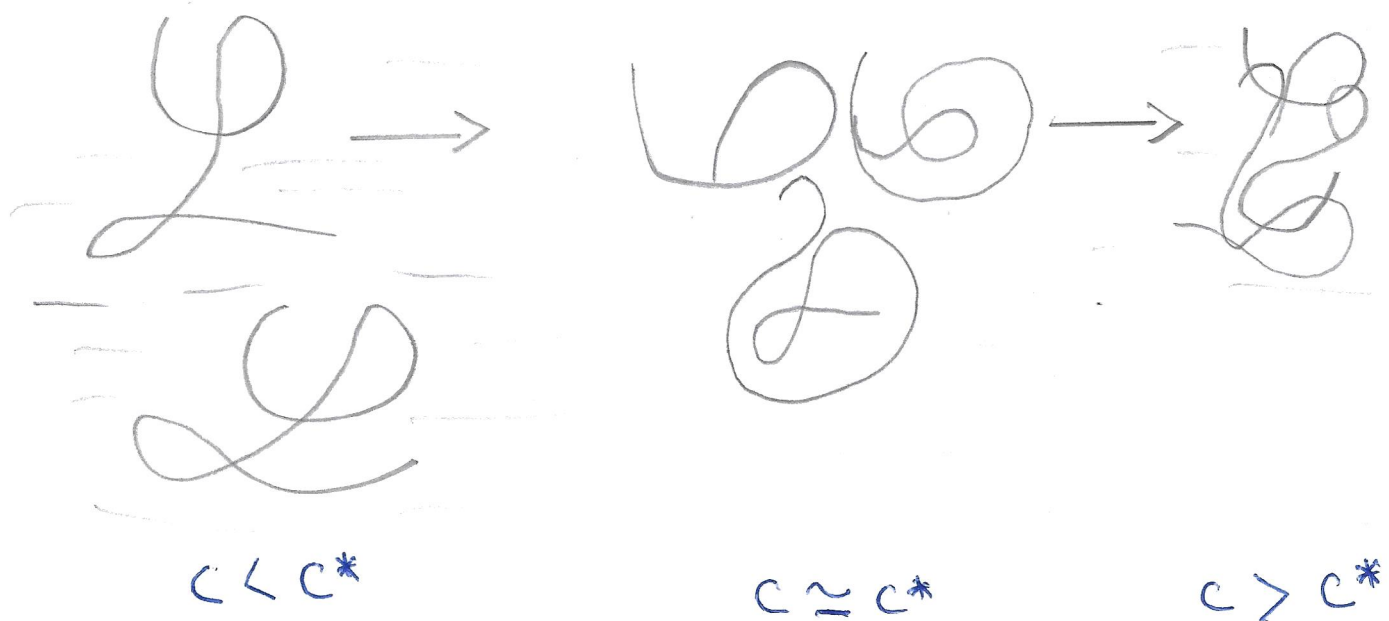
qui permet de déduire la viscosité intrinsèque de la solution.

- Un appareil de diffusion de la lumière qui permet alors d'accéder à la masse molaire moyenne en nombre et au rayon de giration à partir de la méthode de Zimm.

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel ASTRA qui permet de faire les calculs automatiquement et d'obtenir les masses molaires moyenne en nombre.

13- Détermination de la concentration de recouvrement.

La concentration critique qui distingue le domaine dilué du domaine semi-dilué est appelée concentration de recouvrement : c^* .



- Représentation des solutions :

ASTRA 5.3.4 Summary Report for WSP-SI R.T Purifié[04.02.10]

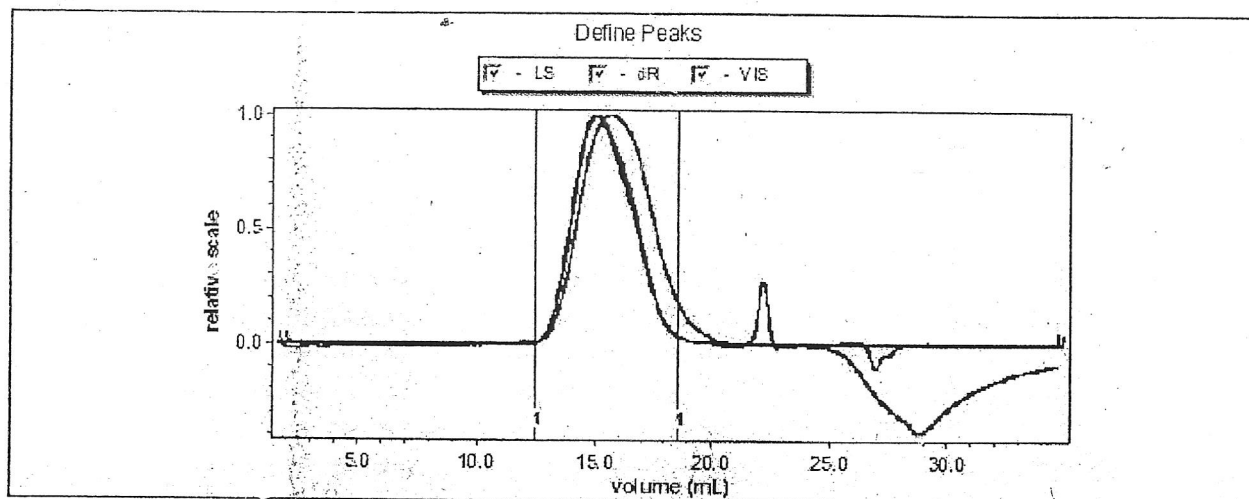
Experiment name: C:\Documents and Settings\manip\Mes documents\GPC\AH\Divers\WSP-SI R.T Purifié[04.02.10]

Sample: WSP-SI R.T Purifié ()

Processing Operator: manip

Collection Operator: manip

Collection Astra Version: 5.3.4.14



CONFIGURATION

Viscometer: Generic viscometer

Dilution factor: 1.0000

Light scattering instrument: DAWN HELEOS

Cell type: K5

Laser wavelength: 658.0 nm

Calibration constant: 2.6932e-5 1/(V cm)

RI Instrument: Generic RI instrument

UV Instrument: n/a

Solvent: water

Refractive index: 1.331

Flow rate: 0.500 mL/min

PROCESSING

Processing time: Friday February 05, 2010 08:31 AM Paris, Madrid

Collection time: Thursday February 04, 2010 01:16 PM Paris, Madrid

Detectors used: 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Concentration detector: RI

Mass results fitting: none (fit degree: n/a)

Radius results fitting: none (fit degree: n/a)

Peak 1

Peak limits (mL)	12.495 - 18.598
dn/dc (mL/g)	0.150
A ₂ (mol mL/g ²)	0.000
UV ext. (mL/(g cm))	0.000
Model	Zimm
Fit degree	1
Eta Model	Huggins
Huggins Constant	0.0000
Kraemer Constant	0.0000
Injected mass (g)	9.9360e-5
Calc. mass (g)	9.1922e-5
Mass Recovery	92.5138 %

Mass Fraction

100.0000 %

RESULTS**Peak 1****Polydispersity**

Mw/Mn 1.498 (0.9%)

Mz/Mn 2.012 (2%)

Molar mass moments (g/mol)

Mn 3.876e+5 (0.6%)

Mp 5.512e+5 (0.5%)

Mv n/a

Mw 5.806e+5 (0.7%)

Mz 7.799e+5 (2%)

rms radius moments (nm)

Rn 56.0 (0.7%)

Rw 70.1 (0.5%)

Rz 83.0 (0.4%)

Intrinsic viscosity moments (mL/g) η_n 635.0 (3%) η_w 851.0 (2%) η_z 1039.7 (3%)**Hydrodynamic radius moments (nm)**

Rh(n) 32.5 (0.0%)

Rh(w) 41.5 (0.0%)

Rh(z) 49.4 (0.0%)

Mark-Houwink-Sakurada parameters:K: $(1.074 \pm 0.026) \times 10^{-1}$ mL/ga: 0.680 ± 0.002

$C < C^*$ = régime dilué ; $C = C^*$: concentration critique ; $C > C^*$ = recouvrement et enchevêtrement.

Deux méthodes peuvent être appliquées pour déterminer C^* : la méthode graphique et la méthode de Graessley.

13.1 - Méthode graphique.

Les résultats expérimentaux en régime Newtonien sont utilisés pour l'application de la relation :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{sp} = \sum_{k=1}^n B_k (C[\eta])^k$$

Cette relation décrit bien la viscosité spécifique (η_{sp}) sur toute la gamme de concentration.

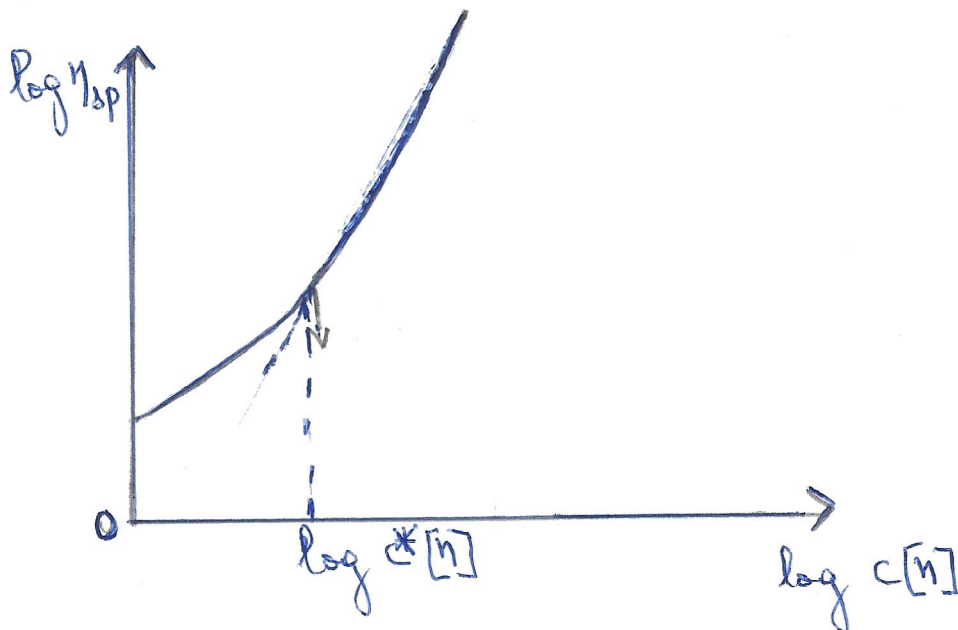
En regroupant les termes où $n > 2$, elle peut se mettre sous la forme :

$$\eta_{sp} = C[\eta] + k' (C[\eta])^2 + \dots + B (C[\eta])^n. \quad (1)$$

L'équation de Huggins est valable pour les solutions diluées ou encore les solutions qui ne présentent pas d'enchevêtrements moléculaires.

Différents types de représentation ont été proposés pour décrire cette relation ; le plus usuel est de porter le logarithme de la viscosité spécifique

en fonction du logarithme du paramètres sans dimensions $c [\eta]$.



On peut ainsi déterminer la concentration de recouvrement en considérant le point où la pente commence à quitter la linéarité.

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c.$$

Car dans le domaine dilué ($c < c^*$) le terme de degré m de la relation (1) est négligeable devant les autres termes.

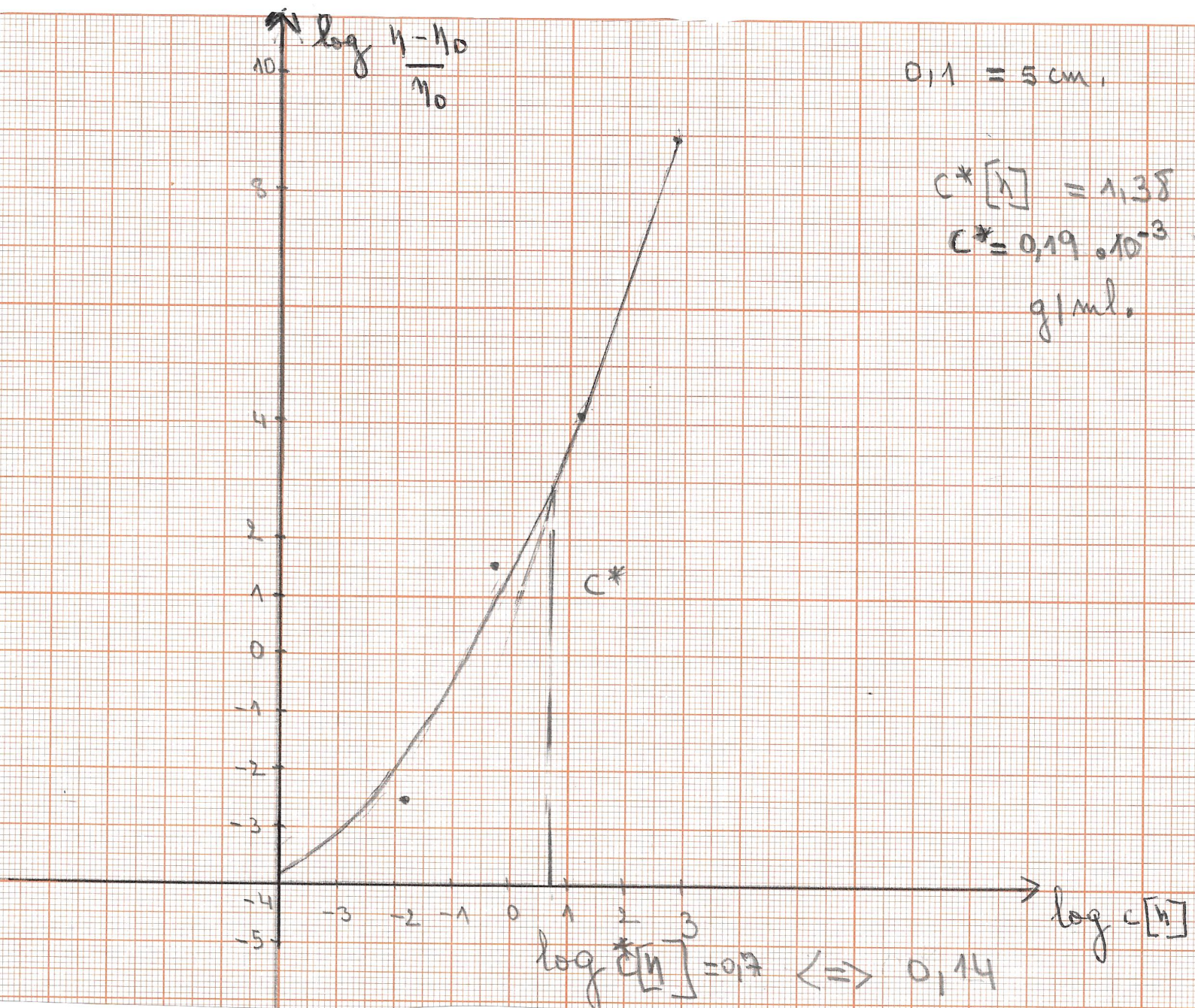
k' = constante de Huggins, elle varie entre 0,3 et 0,5 en fonction de la rigidité de la molécule et des paramètres thermodynamiques du système. Elle diminue lorsque le volume d'exclusion diminue.

131.1 - Applications.

Nous allons déterminer la concentration de recouvrement c^* du β -glucane de la figure 1.

Représentons par exemple le logarithme de la viscosité spécifique en fonction du paramètre sans dimensions $c[\eta]$: (fig.

Concentration (g/ml)	η_{sp}	$\log \eta_{sp}$	$c[\eta]$	$\log c[\eta]$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	60,57	1,782	3,50	0,54
$0,25 \cdot 10^{-3}$	6,89	0,838	1,75	0,24
$0,125 \cdot 10^{-3}$	2,02	0,305	0,87	-0,06
$0,06 \cdot 10^{-3}$	0,31	-0,508	0,42	-0,37



132 - Méthode de Graessley.

Il existe différente approximation pour C^* .

Graessley a utilisé la relation suivante :

$$C^* = 6^{3/2} M / 8 \eta_0 (\overline{h^2})^{3/2}.$$

M = poids moléculaire.

$(\overline{h^2})$ = vecteur quadratique moyen.

2 - Exercices d'applications.

EX1: La composition d'une macromolécule correspond à 5 moles de poids moléculaire 15.000 et 10 moles de poids moléculaire 30.000.

A partir de ces données, déterminez M_n et M_w .

EX2: Le graphique ci-dessous représente la viscosité relative en fonction du gradient de vitesse d'un galactomannane dans l'eau à 25°C .

- A partir de ces résultats, déterminez la concentration de recouvrement (c^*).

viscosités de différentes concentrations de Galactomannane de *Gleditsia triacanthos* en fonction du gradient de vitesse en utilisant Low-Shear 30 :

