

EXAMEN MEDIAN MA45
Documents non autorisés

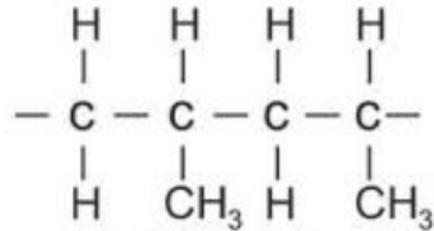
1 – Soit la macromolécule de polypropylène :

a) Donner la formule semi-développée du propène (ou propylène), puis celle du motif du polypropylène.

b) La masse molaire moyenne en nombre d'un échantillon de polypropylène a une valeur voisine de 170 kg.mol^{-1} . Quelle est la valeur de la masse molaire correspondant au motif de cette macromolécule. Estimer la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre.

c) Des expressions "polymérisation par addition", polymérisation par condensation", polymérisation en chaîne", laquelle convient à la synthèse du polypropylène ?

d) Le tableau ci-dessous indique la composition d'un échantillon de polypropylène. Déterminer la valeur de la masse molaire moyenne en nombre de cet échantillon.



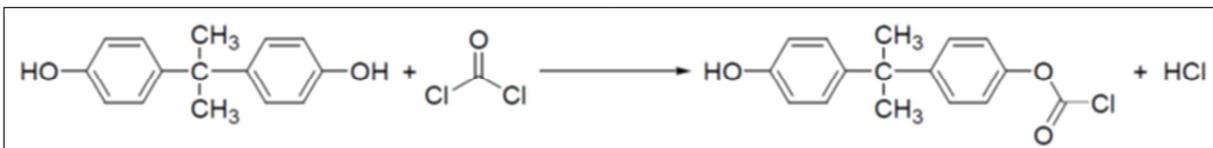
| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Masse molaire (kg.mol^{-1}) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| Fraction molaire | 0,05 | 0,15 | 0,30 | 0,30 | 0,20 |

e) La masse molaire moyenne en masse a pour valeur 190 kg.mol^{-1} . Calculer l'indice de polymolécularité. Commenter la valeur obtenue.

f) Déterminer le degré de polymérisation moyen en masse.

g) Indiquer une méthode expérimentale permettant d'évaluer la masse molaire du polymère.

2 - La coque d'un casque est réalisée par injection d'un polycarbonate, polymère amorphe obtenu par réaction de polycondensation entre le bisphénol A et le phosgène, qui induit un dégagement de HCl. La première étape de cette réaction est schématisée sur la Figure suivante :



Réaction de synthèse du polycarbonate.

a) Ecrire l'unité de répétition du polycarbonate et calculer sa masse molaire.

b) On soumet un échantillon de ce polymère à une précipitation fractionnée. En effet, les différentes masses molaires présentent des solubilités différentes et on peut les précipiter une à une dans un mélange de solvant. On obtient ainsi 5 fractions isomoléculaires réunies dans le Tableau 3. *Caractérisez cette répartition de masse avec les trois paramètres statistiques conventionnels, dont l'indice de polymolécularité, I.*

c) Le polycarbonate ainsi constitué aurait une température de transition de 147°C avec une réduction du module d'un facteur 1000. La fiche technique donne une température de ramollissement de 120°C et une température de mise en œuvre par injection de 280°C . Tracer les évolutions schématiques des modules d'élasticité du polymère (assimilé à une

fraction isomoléculaire de masse molaire M_n) et de chacune des fractions du Tableau, entre -40°C et $+200^\circ\text{C}$.

| Numéro de la fraction (i) | Fraction en masse w_i | Masse moléculaire M_i de la fraction i (g/mol) |
|---------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0,11 | 53 000 |
| 2 | 0,22 | 29 000 |
| 3 | 0,31 | 18 000 |
| 4 | 0,24 | 7 500 |
| 5 | 0,12 | 3 000 |

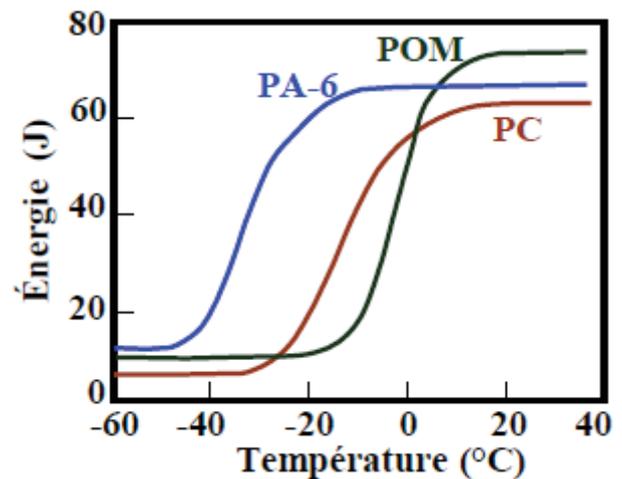
3 - Considérez trois plastiques fréquemment utilisés pour fabriquer des objets courants;

polyoxyméthylène (**POM**);

polycarbonate (**PC**);

nylon 6-6 (**PA-6**)

- A partir des courbes de résilience pour chacun d'entre eux, quelle est leur **Température de Transition Ductile-Fragile** ?
- Vous voulez fabriquer une pelle à déneiger dont la spatule et la poignée sont en matière plastique. Lequel de ces polymères choisissez-vous ?



4 - Une bande de caoutchouc de longueur initiale 1 m est étirée de 1 cm et maintenue à cet allongement dans un bâti de traction équipé d'un dynamomètre. A l'instant initial de maintien, la contrainte appliquée est de 1,4 MPa. Après 90 jours, la contrainte n'est plus que de 1 MPa. Connaissant la loi d'évolution de la contrainte appliquée en fonction du temps lors d'une relaxation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

- Déduisez des données fournies les valeurs du module de Young du caoutchouc utilisé et de la constante de temps de relaxation,
- Combien de temps faudra-t-il attendre à partir de l'instant initial pour que la contrainte dans la bande soit de 0,6 MPa ?

5 - Sous ses formes d'usage courant, le polyéthylène est un mélange en proportion variable d'une phase amorphe et d'une phase cristallisée. La masse volumique du matériau est directement liée à son taux de cristallinité, rapport entre le volume de phase cristallisée et le volume total.

- Définir le taux de cristallinité τ en fonction des masses volumiques,
- Calculez le taux de cristallinité τ des deux variétés suivantes connaissant leur masse volumique moyenne et celle des phases amorphe et cristalline.

$$\text{Variété 1 : } \rho_1 = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Variété 2 : } \rho_2 = 0,96 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Masse volumique de la phase amorphe : } \rho_a = 0,90 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Masse volumique de la phase cristalline : } \rho_c = 1,007 \text{ g/cm}^3$$

6 - Dans le tableau ci-dessous, cochez les cases correspondant aux ordres de grandeur des propriétés caractéristiques des polymères ; puis avec une couleur différente, faites le même exercice pour les alliages métalliques. Pour faciliter la comparaison, tracez les profils de propriétés spécifiques des métaux et des polymères en joignant les cases cochées.

| | Température de fusion | Dilatation thermique | Conduc. Therm. Et électrique | Masse volumique | Module de Young | dureté | ductilité | résilience | Tenue à la corrosion |
|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Elevée | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Moyenne | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| faible | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

7 - QCM

| | Vrai | Faux |
|--|------|------|
| L'injection soufflage permet d'élaborer des flacons avec de meilleures propriétés mécaniques | | |
| Un thermoplastique amorphe a une structure isotrope | | |
| Un thermodurcissable conserve un module d'élasticité quasi constant jusqu'à sa température de dégradation | | |
| Un copolymère a un Tg intermédiaire à ceux des homopolymères le constituant | | |
| La température de transition vitreuse augmente avec le taux de ramifications | | |
| L'élasticité caoutchoutique est due un taux de pontage élevé entre les macromolécules | | |
| Le pourcentage en masse de thermoplastique d'un véhicule de demain (2020) est de 20% | | |
| Lors d'un essai de traction, le phénomène de striction est observable pour des polymères amorphes à une température inférieure au Tg | | |
| Le comportement viscoélastique est prédominant dans le domaine vitreux | | |
| Les macromolécules d'un polymère sont constituées de liaisons électrostatiques faibles | | |
| L'extrusion permet d'élaborer des plaques de grandes dimensions | | |
| La polymérisation par addition engendre généralement des macromolécules tridimensionnelles | | |
| La technique d'injection est exclusivement destinée à la mise en œuvre de matériaux thermoplastiques | | |
| LFT est l'anglicisme de « Long Fiber Transfert » | | |
| La température de fusion est caractéristique des matériaux amorphes | | |
| La densité d'un polymère amorphe est toujours plus importante que ce même polymère à l'état semi-cristallin | | |
| Une vitesse de déformation lente favorise une rupture fragile à une rupture ductile | | |

Rappels :

| Atomes | H | C | O | N | Cl |
|-----------------------|---|----|----|----|------|
| Masse molaire (g/mol) | 1 | 12 | 16 | 14 | 35.5 |

Glossaire :

$$\overline{Mn} = m_0 \times \overline{Xn}$$

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

$$\overline{Xw} = w_1 X_1 + w_2 X_2 + w_3 X_3 = \sum_i w_i X_i$$

$$\overline{Mw} = w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 = \sum_i w_i M_i$$

$$\eta_{REL} = \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t}{t_s}$$

$$\eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \frac{t - t_s}{t_s} = \eta_{REL} - 1$$

$$\chi_v = \frac{V_c}{V_T} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

$$\eta_{RED} = \frac{\eta_{SP}}{c} = \frac{\eta_{REL} - 1}{c}$$

$$\chi_m = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} = \frac{M_c}{M_T} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$

$$\eta_{\ln h} = \frac{\ln \eta_{REL}}{c}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{SP}}{c}$$

$$E = 2(1 + \nu)G$$

$$D = \frac{J}{2}(1 + \nu)$$

$$\Delta V_{SP} = \frac{\Delta V_{polymère}}{masse}$$

$$\overline{Xn} = f_1 X_1 + f_2 X_2 + f_3 X_3 = \sum_i f_i X_i$$

$$\varepsilon = D \cdot \sigma$$

$$\overline{Mn} = f_1 M_1 + f_2 M_2 + f_3 M_3 = \sum_i f_i M_i$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

$$\Delta V = V - V_0 = (1 - 2\nu)\varepsilon \cdot V_0$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$$E(t) = E \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = G \times \gamma \quad G = 1/J$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$$

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 / E [1 - \exp(-E t / \eta)]$$

$$Tg = X_1 Tg_1 + X_2 Tg_2$$

$$D(t) = 1/E [1 - \exp(-t/\tau)]$$

$$Tg = Tg^\infty - \frac{K}{Mn}$$

$$1/Tg = 1/(X_1 + AX_2) [X_1/Tg_1 + X_2/Tg_2]$$