

Durée : 1h30
Examen final du 27 juin 2025
LES MATERIAUX ORGANIQUES
Sans document, calculatrice seulement autorisée

Synthèse des polymères
I. Effet des masses molaires dans un PMMA

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle, $(C_5O_2H_8)_n$) est un polymère thermoplastique, amorphe, apprécié pour ses qualités de transparence. Il est obtenu à partir du méthacrylate de méthyle (MMA) comme rappelé Figure 1a. On le connaît par son nom commercial de PLEXIGLAS®.

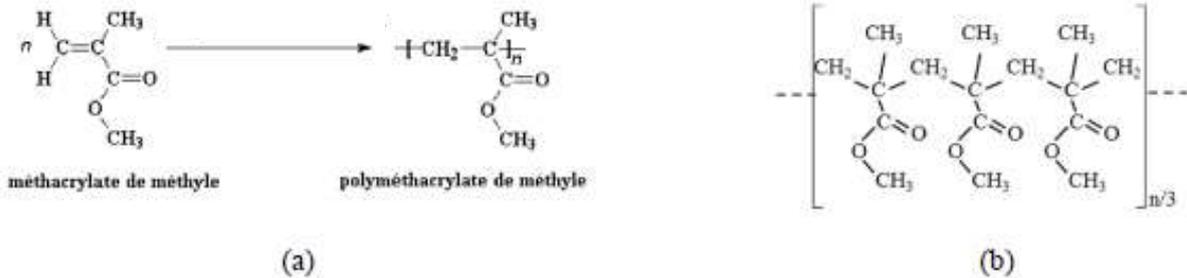


Figure 1 : (a) Synthèse du PMMA. (b) Formule du PMMA de l'exercice.

Sa température de transition vitreuse peut varier de 48 °C, si la chaîne est syndiotactique, à plus de 120 °C lorsque la chaîne est isotactique. Nous nous proposons ici de réfléchir sur les évolutions de cette température avec la masse molaire dans un de ces cas.

Nous pouvons, par des techniques de mise en solution, fractionner (séparer) le polymère polymoléculaire initial en fractions plus ou moins monomoléculaires. Supposons que nous identifions 4 fractions dont le pourcentage en masse est donné au Tableau 1 :

Tableau 1 : Fractions massiques (%) des différentes masses molaires présentes dans le PMMA

Masse molaire (kg/mole)	Pourcentage en masse	Masse molaire (kg/mole)	Pourcentage en masse
93	41,5	80	24,2
3500	25,5	120	8,8

1.1 Architecture de chaîne

Le PMMA que nous considérons est schématisé Figure 1b.

- 1.1.a. Par quelle méthode de synthèse est-il polymérisé ?
- 1.1.b. Est-il isotactique ou syndiotactique ?
- 1.1.c. Dessiner l'autre architecture de chaîne (isotactique ou syndiotactique suivant votre réponse à la question 1.1.a.).

On présente Figure 2 une autre représentation du PMMA.

- 1.1.c. A-t-on modifié la tacticité ?
- 1.1.d. Nommer la caractéristique locale de la chaîne qui a changé.

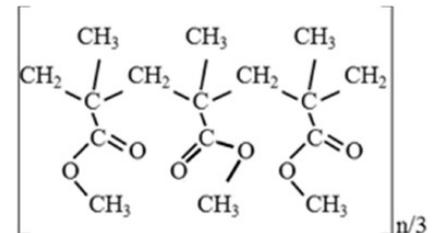


Figure 2 : Autre représentation du PMMA

1.2 Analyse calorimétrique

On réalise sur chacune des fractions ci-dessus une analyse enthalpique différentielle (DSC en anglais) où on mesure la puissance thermique nécessaire pour imposer une rampe de température constante (ici de +10 °C/min ou de -10 °C/min). La Figure 3 présente un résultat type lors d'un chauffage.

Sachant que tous les diagrammes sont d'allures identiques et que le PMMA est un polymère amorphe, chimiquement stable dans cette gamme de température :

- 1.2.a. Quelle grandeur physique peut-on mesurer sur ce type d'essais ?
- 1.2.b. Quelle est la transition observée sur ces thermogrammes ?

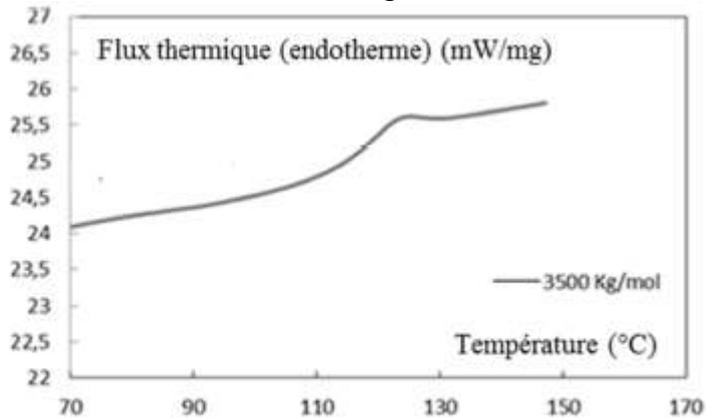


Figure 3 : Thermogramme DSC de la fraction haute masse lors d'un chauffage à 10 °C/min.

1.3 Transition vitreuse du PMMA

On peut aussi mesurer la température de transition vitreuse, T_g , de toutes les fractions. Le résultat est porté Figure 4.

On admet d'autre part que cette température de transition vitreuse ne dépend que de la masse molaire moyenne en nombre du polymère. On admettra la dépendance de Fox-Flory :

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n}$$

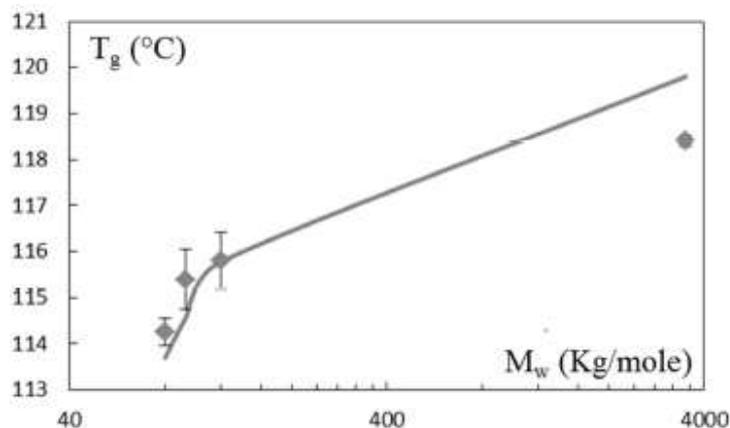


Figure 4 : Températures de transition vitreuse en fonction des masses molaires des fractions ; Comparaison de l'expérience (symboles) à la loi de Fox-Flory (trait plein).

- 1.3.a. Quelle était la température de transition vitreuse du PMMA initial ?
- 1.3.b. Calculer les masses moyennes en nombre et en poids ainsi que les indices de polymolécularité du PMMA.

II. On dispose de **deux polymères supposés monodispersés** de masses molaires respectives 10 000 g/mol et 50 000 g/mol. On veut formuler 1Kg d'un mélange de masse molaire moyenne en masse 20 000g/mol. Calculer la composition du mélange.

III. Cristallisation des polymères

On considère le polytéraphthalate de butane diol (4GT) : $-[O-(CH_2)_4-O-CO-(C_6H_4)-CO]_n-$

On veut mesurer son taux de cristallinité. Pour cela on procède aux mesures suivantes :

Première mesure : la variation du volume spécifique v en fonction de la température T est suivie par dilatométrie. Montrer que l'extrapolation à 23°C de la partie haute température permet de déterminer le volume spécifique v_a de la phase amorphe à 23°C .

On trouve $v_a = 0,7837 \text{ cm}^3/\text{g}$

Deuxième mesure : par diffraction des rayons X, on mesure à 23°C le paramètre de maille élémentaire. A partir de ces paramètres, on trouve le volume de la maille élémentaire $v = 262 \text{ \AA}^3$. Il n'y a qu'un seul motif constitutif par maille.

Troisième mesure : la densité du polymère dont on cherche à déterminer le taux de cristallinité est mesurée à 23°C à l'aide d'une colonne à gradient de densité. On trouve $d = 1,320$.

A l'aide de ces trois mesures, calculer le taux de cristallinité volumique X_v et en masse X_m . On précisera pour cela les calculs à partir des définitions respectives de ces deux taux de cristallinité.

IV. Mise en œuvre des polymères

a. Quels procédés de mise en œuvre utiliseriez-vous pour fabriquer :

Pièces	Procédé	Pièces	Procédé
1. Films pour l'agriculture		5. Tableau de bord pour automobile	
2. Conditionnement d'œufs		6. Coque de bateau	
3. Sacs poubelle		7. Baignoire	
4. Bouteilles d'eau minérale		8. Jeu extérieur pour enfants	

b. Par quels procédés est-il possible d'élaborer des pièces creuses qu'il s'agisse de matériaux thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères et composites ?

c. Expliquer les différences majeures entre l'extrusion soufflage et l'injection soufflage ?

V. Propriétés rhéologiques

Soit une barre rectiligne de polymère de longueur 1m et de diamètre 10 mm qui est suspendue verticalement et qui supporte une masse de 10Kg. On suppose que le polymère a un comportement viscoélastique linéaire et que sa fonction de complaisance de fluage est donnée par l'équation suivante :

$$J(t) = 2 - \exp(-0,1 * t) \quad \text{avec } J(t) \text{ en GPa et } t \text{ en heures}$$

- Vérifier que le modèle de Kelvin-Voigt permet de décrire ce comportement. En déduire les constantes du modèle E et η . On supposera que dans l'essai de fluage il n'y a pas de déformation instantanée ($\epsilon(0)=0$).
- Calculer l'allongement de la barre au bout de 10 heures.

VI. Propriétés mécaniques

Considérez les trois polymères suivants : ♦ Polyéthylène (PE) ♦ Polystyrène atactique (PS) ♦ Phénolformaldéhyde (PF) Bakélite

a) Complétez un tableau en indiquant quels sont : ♦ Les polymères à chaînes linéaires ; ♦ Les polymères thermodurcissables ; ♦ Les polymères cristallisables.

b) À chacun de ces trois polymères, associez une des courbes log E = f(θ) présentées ci-contre.

c) Quelle est la différence de microstructure du polymère entre les courbes C et D ?

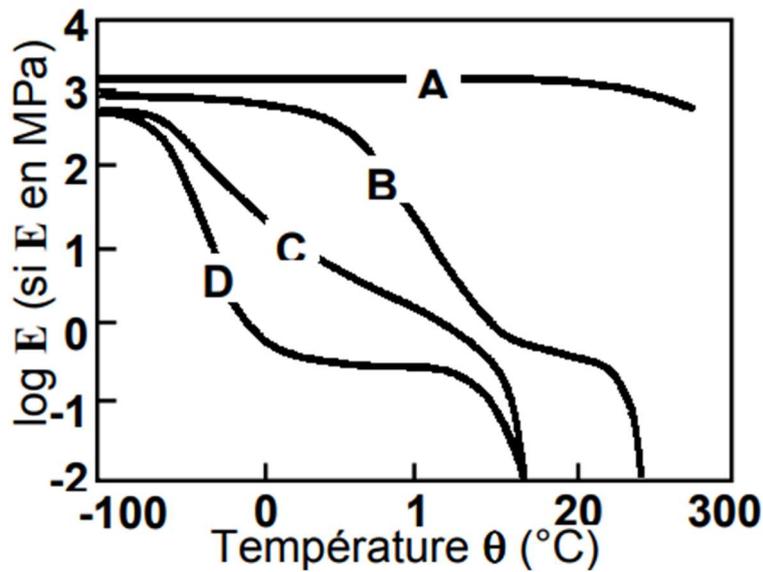


TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																			
	1 IA	2 IIA		3-10										11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE																		2 4.0026 He HÉLIUM	
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM											5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NÉON		
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIE											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLÈRE	18 39.948 Ar ARGON		
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.80 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON		
6	55 132.91 Cs CÉSIIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUFERFORIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNIUM	111 (272) Uuu UNUNIUM	112 (285) Uub UNUBIUM	113 (284) Uuq UNUQUADIUM							

Lanthanides

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASEOYME	60 144.24 Nd NÉOYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTÉRIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Actinides

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERGÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 1998-2002 Eng. Jerris@utbm.fr

Editor: Michel Diria

$$\bar{Mn} = m_0 \times \bar{Xn} \quad [\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

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

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

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

$$\eta_{lnh} = \frac{\ln \eta_{REL}}{c} \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{SP}}{c}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\epsilon = D \cdot \sigma$$

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

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

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

$$I = \frac{\bar{M}_w}{M_n}$$

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

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

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

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

$$Tg = X_1 Tg_1 + X_2 Tg_2$$

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

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

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