**UV MAC2 Printemps 2023**

**Examen final du 23 Juin 2023**

**LES MATERIAUX ORGANIQUES**

**Sans document, calculatrice seulement autorisée**

**Caractérisation des polymères**

**Exercice N°1 : Variance moléculaire des polymères**

1. Un polymère P a une masse molaire moléculaire moyenne de M= 63000 g.mol-­‐1. Son monomère a une masse moléculaire MA= 42 g.mol-­‐1. En déduire son indice de polymérisation n.
2. La formule topologique d’un polymère est :



En déduire son monomère de façon développée

**Exercice N°2 : Effet des masses molaires dans un PMMA**

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle, (C5O2H8)n) est un polymère thermoplastique, amorphe, apprécié pour ses qualités de transparence. Il est obtenu par polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (MMA) comme rappelé Figure 1a. On le connaîtra par son nom commercial de PLEXIGLAS®.



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 |

*1.1Architecture de chaîne*

Le PMMA que nous considérons est schématisé Figure 1b.

1.1.a. Est-il isotactique ou syndiotactique ?

1.1.b. 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 ?

*1.3 Transition vitreuse du PMMA*

On peut mesurer la température de transition vitreuse, Tg, 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 : 

1.3.a. Calculer les masses moyennes en nombre et en poids ainsi que les indices de polymolécularité du PMMA.

1.3.b. En déduire la température de transition vitreuse du PMMA initial.



**Influence de la structure des polymères**

**Exercice N°3 : effet de la morphologie des chaines**

Suivant la morphologie des chaines macromoléculaires, différentes températures caractéristiques peuvent être mesurées.

1. Considérant les températures de fusion du nylon représentées dans le tableau en annexe, justifier les évolutions.
2. Comment justifier les évolutions entre les polymères 4 et 5 ; 6 et 7 ; 8-9 ; 10-11 ; 12-13 ?
3. Qu’en sera-t-il du Tg ?



**Exercice N°4 :** Le volume spécifique d’un échantillon de PVDF a été mesuré en refroidissant un échantillon à partir de l’état fondu. La Figure suivante montre le volume spécifique de l’échantillon en fonction de la température. Vl, Vs et Vc représentent le volume spécifique de l’échantillon à l’état liquide, semi-cristallin et hypothétiquement 100% cristallin (ce dernier ayant été déterminé par diffraction de rayons X). En utilisant les données de la figure, évaluez le taux de cristallinité en masse du polymère (on considérera le matériau pris à la température de 50°C).

**Propriétés mécaniques**

**Exercice N°5 : effet de la nature des chaines**

En supposant que des éprouvettes de polymère ont été fabriquées, lesquelles auront la plus grande contrainte à la rupture dans un essai de traction ?

1. Représenter sur un même graphique l’allure des courbes contrainte / déformation (on justifiera sa réponse).
* un polymère vitreux à température ambiante (ex. PS Tg = 100°C),
* un polymère cristallin (ex. PE Tg = -110°C),
* un polymère cristallin à bas poids moléculaire,
* un élastomère,
* un thermodurcissable.
1. Représenter sur un même graphique l’évolution du module en fonction de la température pour ces mêmes matériaux.

**Exercice N°6 : Rhéologie des polymères**

Un polymère ayant le comportement d’un corps de Maxwell, on impose une déformation instantanée 0 = 0,25 que l’on maintient constante au cours du temps. On enregistre alors l’évolution des contraintes et on obtient le tableau suivant :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) |  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|  (N/m2 = Pa) | 2,5.105 | 2,047.105 | 1,676.105 | 1,372.105 | 1,123.105 | 0,920.105 | 0,338.105 | 0,124.105 | 0,046.105 | 0,017.105 | 0,006.105 |

1. Tracer l’évolution de la contrainte en fonction du temps,
2. calculez graphiquement le temps de relaxation,
3. calculez les paramètres du modèle sachant que pour une contrainte de 105 Pa on a une déformation égale à 0,1 initiale instantanée.

**Exercice N°7 :** Le module de relaxation E(t) dans un test de cisaillement, pour une certaine catégorie de polymères peut être approximé par le modèle de Maxwell et a pour équation :



Il a pour valeur 2 GPa et 1GPa à t=0 et t=104 secondes respectivement.

En quoi consiste un test de relaxation ?

Déterminer la complaisance de fluage dans ce modèle et calculer la déformation après 1000s après avoir appliqué une contrainte de 100 MPa.

**Plasturgie**

**Exercice N°8 : Quel procédé de mise en œuvre** ?

1. Quel procédé conseilleriez-vous pour fabriquer :
* Des films pour l’agriculture
* Des tableaux de bord pour automobile
* Des conditionnements d’œufs : thermoformage
* Des pots de yaourt
* Des bouteilles d’eau minérale
* Des containers de gros volume
1. Comment fabriquer des corps creux ?
2. Comment fabriquer des profilés ?

Tg

Tf

Td

Solide

Viscoélastique

Liquide visqueux

1

2

3

4

5

6

7

8

9

E



Module d’Young

Déformabilité 

**Exercice N°9 : De nombreux procédés** de transformation des matières organiques existent sur le marché et se distinguent suivant les caractéristiques thermiques et mécaniques des matériaux. Parmi ceux-ci, on distingue l’injection, l’extrusion, le calandrage, le tirage de films ou de fibres à chaud ou à froid, la mise en forme sous pression ou encore sous vide et la fabrication de pièces creuses.

Compte tenu de leurs spécificités, classez chacun d’entre eux par ordre croissant comme l’indique le schéma suivant.



