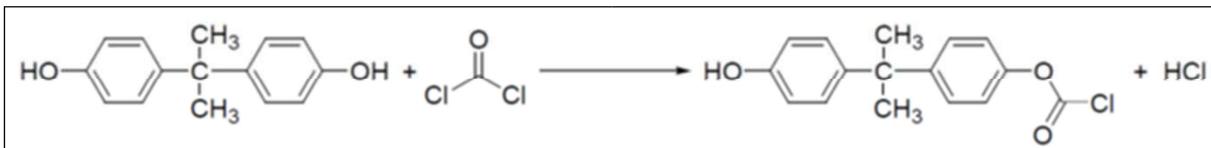


Examen final du 28 Juin 2024
LES MATERIAUX ORGANIQUES
Sans document, calculatrice seulement autorisée

Exercice N°1 : Le casque est un élément de sécurité indispensable lorsqu'on se déplace en 2 roues motorisées. Il est constitué de divers matériaux plastiques qu'on se propose d'étudier ici. La structure du casque est donnée en annexe 1.

La coque d'un casque est réalisée par injection d'un polymère amorphe obtenu par réaction 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.

- Ecrire l'unité de répétition du polycarbonate et calculer sa masse molaire M_{UR} .
- Quel est le type de réaction mis en jeu ?

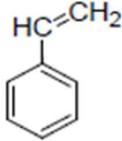
On soumet un échantillon de ce polymère à une précipitation fractionnée. En effet, les différentes masses molaires présentent des solubilités différentes et on peut les précipiter une à une dans un mélange de solvant. On obtient ainsi 5 fractions isomoléculaires réunies dans le Tableau 3.

- Que signifie isomoléculaire ?
- Caractériser cette répartition de masse avec les trois paramètres statistiques conventionnels, dont l'indice de polymolécularité, I .

N° de la fraction	Fraction en masse	Masse molaire en $g.mol^{-1}$.
1	0,11	53000
2	0,22	29000
3	0,31	18000
4	0,24	7500
5	0,12	3000

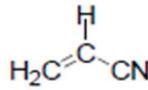
- Calculer le nombre moyen d'unités de répétition de ce polymère et son degré de polymérisation moyen en nombre.
- En dessous de la coque se trouve le calotin. Il est constitué de polystyrène expansé (PSE) qui est un matériau léger qui amortit bien les chocs. On compare deux échantillons A et B de polystyrène, de masse 10g chacun. L'échantillon A occupe un volume de 9,5 cm³ et l'échantillon B un volume de 250cm³. Quel échantillon est de polystyrène expansé ? Justifier.
- L'aérateur du casque est constitué d'un polymère statistique Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS). Ce matériau, qui est un polymère thermoplastique, a de bonnes propriétés mécaniques sur une large plage de température et se décore bien. Il résulte de la polymérisation de 3 monomères dont les formules semi-développées sont données dans le tableau suivant :

Monomère 1



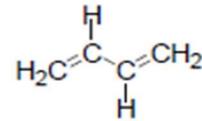
styrène

Monomère 2



acrylonitrile

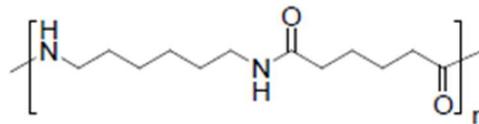
Monomère 3



butadiène

- h) Ecrire le motif des homopolymères correspondants
- i) Dessiner un segment de chaîne constitué de 5 unités monomères contenant 20% en mole d'acrylonitrile et 40% en mole de styrène.
- j) De quelle classe de polymère s'agit-il ?

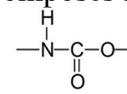
La jugulaire permet au casque de bien rester en place même sous un choc violent. Elle est en polyamide PA6.6. Les polyamides peuvent être extrudés en fils puis tissés pour donner un matériau à la fois résistant et souple. La structure générale de la chaîne est représentée ci-dessous :



On admet que chaque macromolécule de polyamide possède une seule fonction amine NH_2 disposée sur une des extrémités, l'autre extrémité portant une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$.

- k) Redessiner la structure générale de la chaîne en précisant les deux extrémités.

Afin de protéger la tête du pilote, on place de la mousse de polyuréthane à l'intérieur du casque. Cette mousse se comporte bien en compression et amorti les chocs. Les polyuréthanes résultent de la réaction entre des composés isocyanates $\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ et des composés polyols R_2-OH pour donner un

composé uréthane :  et se prêtent bien à la fabrication de produits expansés.

Si on emploie un triol et un diisocyanate, une classe spécifique de polymère peut être synthétisée.

- l) Dessiner un exemple de macromolécule
- m) A quelle classe de polymères correspond t-il ?
- n) Quelles sont les conséquences en ce qui concerne la solubilité de ce matériau et sa mise en forme ?

Exercice N°2 : Un poly(éthylène téréphtalate) est refroidi rapidement de 300° (état 1) à la température ambiante (état 2) : le matériau résultant est rigide et parfaitement transparent. L'échantillon est alors chauffé à 100° (état 3) et est maintenu à la température jusqu'à ce qu'il devienne translucide (état 4). Il est alors refroidi à température ambiante : le matériau est alors rigide et translucide (état 5)

- a) Tracer la courbe volume spécifique = f (température), placer les différents états et expliquer les propriétés obtenues ($T_f=267^\circ$; $T_g=69^\circ$).
- b) Comment est-il possible de mesurer ces différentes transitions et caractéristiques : volumes spécifiques ; températures de transitions ?

Propriétés mécaniques

Exercice N°3 : Rhéologie des polymères

Une bande de caoutchouc de longueur initiale 1m est étirée de 1 cm et maintenue à cet allongement dans un bâti de traction équipé d'un dynamomètre. A l'instant initial du maintien, la contrainte appliquée est de 1.4 MPa. Après 90 jours, la contrainte n'est plus que de 1MPa.

- a) On considère que le comportement de ce caoutchouc répond au modèle rhéologique ci-



dessous :

A partir de sa loi de comportement, définir les

caractéristiques constantes du caoutchouc utilisé.

- b) 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 ?

Exercice N°4 : effet de la nature des chaînes

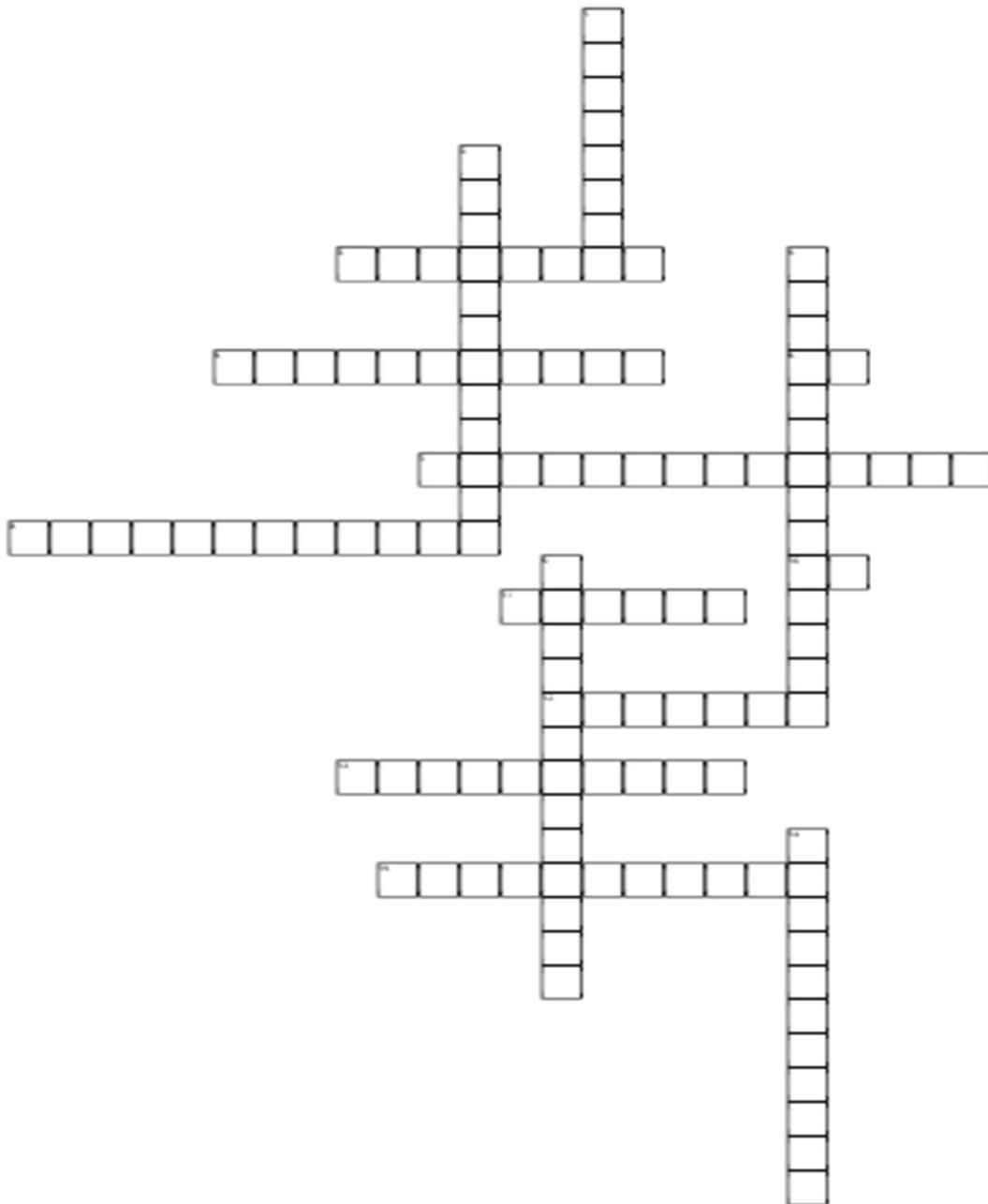
En supposant que des éprouvettes de polymère aient été fabriquées, on se propose d'étudier leur comportement mécanique.

- a) Représenter sur un même graphique l'allure des courbes contrainte / déformation
- un polymère vitreux à température ambiante (ex. PS $T_g = 100^\circ\text{C}$),
 - un polymère cristallin (ex. PE $T_g = -110^\circ\text{C}$),
 - un polymère cristallin à bas poids moléculaire,
 - un élastomère,
 - un thermodurcissable.
- b) Représenter sur un même graphique l'évolution du module en fonction de la température pour ces mêmes matériaux.

Plasturgie

Exercice N°5 : Quel procédé de mise en œuvre ?

- a) Quel procédé conseilleriez-vous pour fabriquer :
- Des sacs poubelle
 - Des tableaux de bord pour automobile
 - Des conditionnements d'œufs
 - Des pots de yaourt
 - Flacons plastiques
 - Des containers de gros volume
 - Queues de casseroles
 - Profilé composite
- b) Comment fabriquer des corps creux fermés toute matière organique confondue ?
- c) Comment fabriquer des profilés ?
- d) Comment fabriquer des plaques de grandes largeurs
- e) Quelle est la différence entre les procédés de fabrication par injection pour les thermoplastiques et les thermodurcissables ?



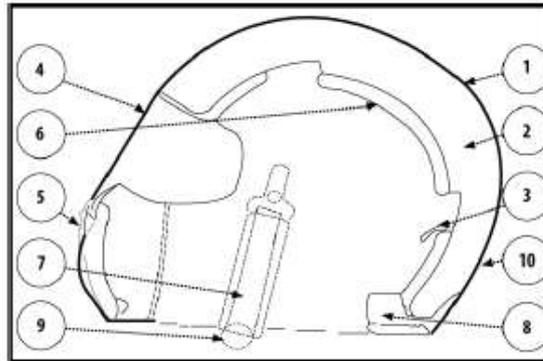
Horizontal

3. caractérise les matériaux thermoplastiques
5. structure la cristallisation
6. définit le nombre d'unités dans la chaîne
7. propriété mécanique spécifique des polymères
8. réaction de polymérisation sans résidus
10. justifie la transition ductile-fragile
11. caractérise les zones cristallines
12. état de pelote statistique
13. caractérise les matériaux thermodurcissables
15. présentent une ductilité accrue

Vertical

1. maillon élémentaire de la chaîne
2. réaction de synthèse des thermodurcissables
4. configuration de chaînes en alternance
9. réaction de synthèse des élastomères
14. configuration de chaîne polymère homogène et régulière

Annexe 1.



PARTIE	NOM	MATIERE
1	Coque	
2	Calotin	
3	Estampille	Tissu
4	Ecran	
5	Aérateur maxillaire	
6	Rembourrage	
7	Jugulaire	Polyamide
8	Protège nuque	Mousse polyuréthane (PUR)
9	Boucle de fermeture	Acier Z8C17
10	Peinture ext�rieure	polyur�thane

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\chi_v = \frac{V_c}{V_T}$$

$$\chi_m = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} = \frac{M_c}{M_T}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
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 MAGNÉSIEUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	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 RUTHÉRFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (288) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNIUM	111 (272) Uuu UNUNIUM	112 (285) Uub UNUBIUM	114 (289) Uuq UNQUADIUM					

Lanthanides

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRUM	59 140.91 Pr PRASEODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	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 HOLIUM	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 BERKÉLIUM	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.