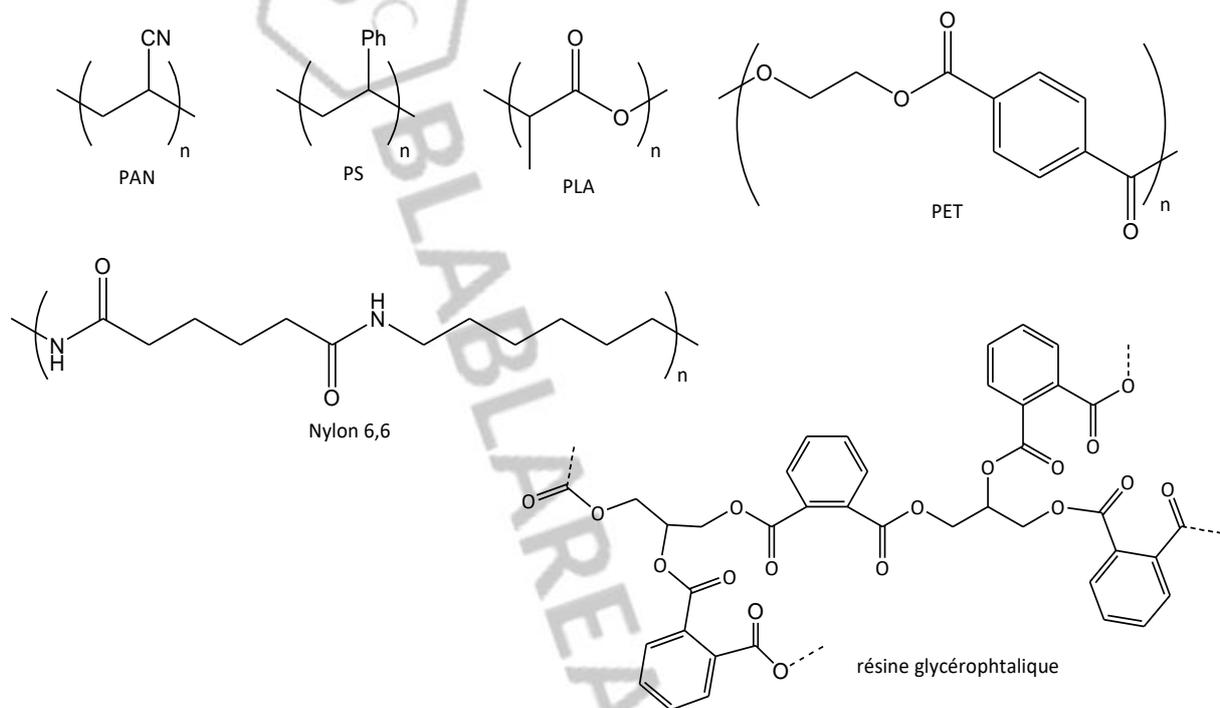


Exercices

Matériaux polymères organiques

Questions de cours et applications directes

1. Pour chaque macromolécule, préciser le ou les monomère(s) utilisé(s) pour la synthétiser. Indiquer quel(s) polymère(s) est(sont) réticulé(s).



2. Une étude expérimentale réalisée à 175° C fournit la répartition suivante en fraction molaire pour différents polymères de courte chaîne (oligomères) :

Pourcentages respectifs (fractions molaires) d'oligomères : X-(CF ₂ -CF ₂) _n -Y suivant la valeur de n, et masses molaires respectives approchées (en g/mol)		
n = 1 : 70%	n = 2 : 20%	n = 3 : 10%
M ₁ ≈ 400	M ₂ ≈ 500	M ₃ ≈ 600

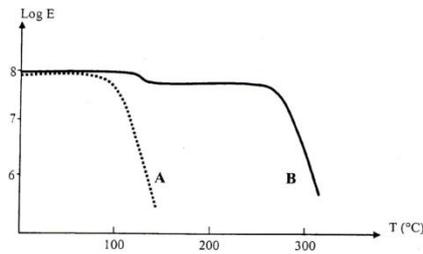
2.a. Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en nombre du polymère obtenu.

2.b. Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en masse du polymère obtenu.

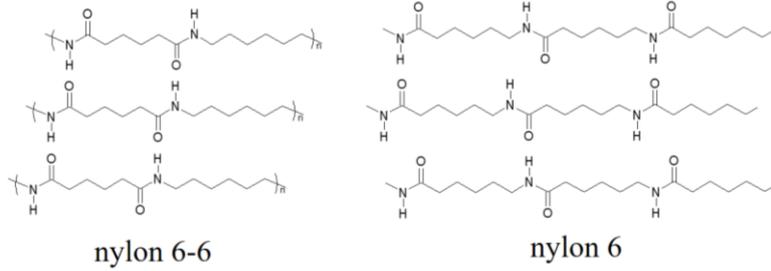
2.c. Déterminer l'indice de polymolécularité du matériau obtenu.

3. Décrire les états physiques des polymères cristallins, semi-cristallins et amorphes en fonction de la température. Dans chaque cas, représenter l'évolution du module d'Young en fonction de la température.

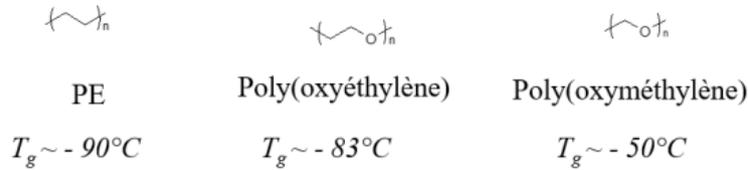
4. Ci-après est représentée les variations avec la température du module d'Young pour deux polystyrènes de tacticité différentes : atactique et syndiotactique. Attribuer les courbes. Donner une représentation de chacune de ces chaînes de polystyrène. Quelles sont les caractéristiques de ces polymères ?



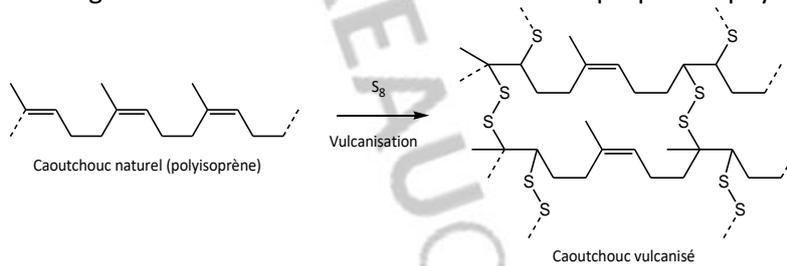
5. Le Nylon 6,6 et le Nylon 6 possèdent respectivement des taux de cristallinité de 70 % et 35 %. Expliquer. Donner l'allure de leur module de Young en fonction de la température.



6. Interpréter l'ordre observé pour les températures de transition vitreuse.

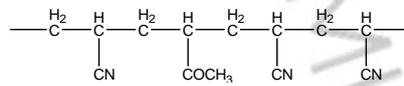


7. Quelle est l'influence de l'augmentation du taux de réticulation sur les propriétés physiques d'un polymère ?



8. Rappeler les quatre types d'enchaînement rencontrés dans les copolymères.

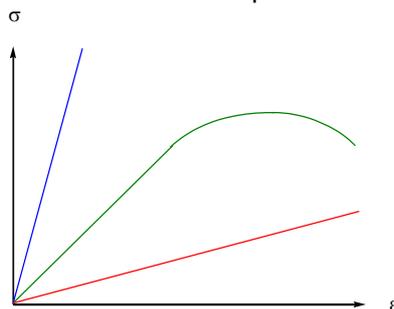
9. On donne le motif du copolymère suivant :



Reconnaitre les monomères et les nommer.

Combien de températures de transition vitreuse présente ce copolymère ?

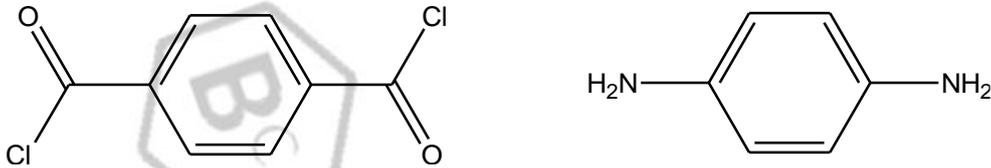
10. Attribuer les courbes de traction ci-dessous aux trois comportements suivants : fragile, ductile, élastomère.



Exercice 1 : Étude de polyamides

Le poly(para-phénylène)téréphtalamide) ou PPD-T, associé à d'autres matériaux, est utilisé pour le renforcement des coques et pour les voiles. C'est un aramide, c'est-à-dire un polyamide aromatique. Il est commercialisé sous le nom de Kevlar.

Il est synthétisé à partir des réactifs suivants.



1. Indiquer la structure du polymère et le mécanisme de sa formation.
2. Le polymère obtenu est-il linéaire ou ramifié ?
3. Proposer un réactif à ajouter pour obtenir un polymère réticulé, sans pour autant changer notablement la composition chimique de celui-ci.

Le PPD-T possède les propriétés suivantes : une très haute contrainte à la rupture, un module d'élasticité élevé, une excellente stabilité thermique, y compris à très haute température, une très faible conductivité électrique.

4. Définir le module d'Young d'un matériau. Indiquer à laquelle des propriétés ci-dessus il se réfère.
5. Indiquer si le PPD-T est plutôt amorphe ou fortement cristallin. Expliquer.
6. On compare les températures de transition vitreuse du PPD-T et du polyamide 6,6 (ou Nylon 6,6). Pour l'un, elle est d'environ 360 °C, pour l'autre, d'environ 20 °C. Attribuer à chaque polymère sa température de transition vitreuse.

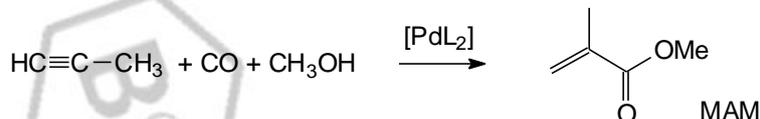


7. Expliquer comment on peut synthétiser le Nylon 6,6.
8. Un inconvénient du PPD-T est qu'il a une forte reprise d'humidité (4 %), ce qui diminue sa résistance mécanique. Expliquer ce phénomène.

Exercice 2 : LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMAM)

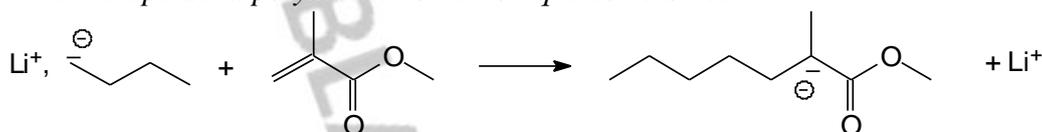
Extrait de Mines 2010

Le polyméthacrylate de méthyle (PMAM) est le polymère qui constitue le Plexiglas ou l'Altuglas. Le monomère correspondant, noté MAM est actuellement de plus en plus préparé en présence d'un catalyseur formé d'un complexe de Palladium.



Étude de la polymérisation anionique

La première étape de la polymérisation anionique est la suivante :



- 1- En écrivant des formules mésomères, mettre en évidence les différents sites électrophiles du méthacrylate de méthyle.
- 2- Dans l'hypothèse où on peut appliquer l'approximation des orbitales frontières à la réaction d'amorçage, et sachant que l'on peut modéliser les orbitales moléculaires du méthacrylate de méthyle par celles de l'acroléine (voir les données en annexe), justifier la régiosélectivité de la première étape de la polymérisation. On indique que pour l'acroléine, les électrons des OM π sont les électrons délocalisables par mésomérie.
- 3- En gardant la même régiosélectivité, donner la formule générale du PMAM.
- 4- Discuter de la stéréorégularité, ou tacticité, du PMAM obtenu par polymérisation anionique.

Étude d'un polymère PMAM.

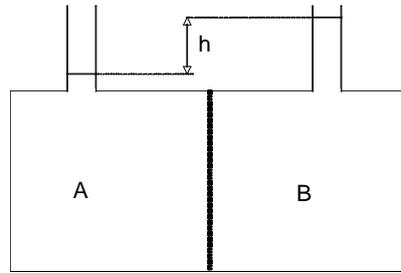
La température de transition vitreuse du PMAM est de 105°C.

- 5- Qu'est-ce que la température de transition vitreuse ? De quoi dépend-elle principalement ? Sous quelle forme le PMAM se trouve-t-il à température ambiante ? et à 110°C ?
- 6- L'indice de polymolécularité atteint pour la synthèse radicalaire du PMAM vaut presque 2, alors qu'il est compris entre 1 et 1,1 pour une synthèse anionique. Définir l'indice de polymolécularité et proposer une allure pour les courbes de distribution.

Soit un échantillon de polymolécularité égale à 1 : la détermination de la masse molaire du PMAM peut se faire par osmométrie.

Deux compartiments A et B sont séparés par une membrane semi perméable ne laissant passer que les molécules de solvant, les polymères demeurant dans le compartiment dans lequel ils ont été introduits. Le compartiment A contient ainsi du benzène pur, et le compartiment B du benzène et du PMAM.

Du solvant passe alors du compartiment A au compartiment B, et lorsque l'équilibre est atteint, la différence de niveau de liquide entre les deux compartiments atteint une hauteur h . La pression extérieure vaut $P^0=1$ bar.



Document : influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps condensé

Pour un corps condensé (solide ou liquide), l'influence de la pression sur le potentiel chimique est souvent négligée. Dans le cas de l'étude du phénomène d'osmose, il est nécessaire de la prendre en compte. Le potentiel chimique d'un constituant A_i en mélange idéal s'écrit alors :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i) + V_{m,i}(P - P^\circ)$$

Avec :

- $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard de A_i
- x_i la fraction molaire de A_i ;
- $V_{m,i}$ le volume molaire de A_i
- P la pression et P° la pression standard
- R la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On suppose que la masse volumique est la même dans les compartiments A et B, égale à celle du benzène $\rho_{\text{benzène}} = 8800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On considèrera que la pression est uniforme dans chacun des deux compartiments A et B.

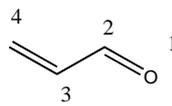
7- Écrire la condition d'équilibre pour le solvant à la température T entre les compartiments A et B. En déduire une relation entre R, T, $\rho_{\text{benzène}}$, g la constante de gravitation, h, $V_{m\text{benzène}}$ et x_P .

8- Soit c_P la concentration du polymère en masse par unité de volume et M_P sa masse molaire. Déduire de la relation précédente, dans l'hypothèse où la solution est suffisamment diluée pour que le volume total soit égal à celui du benzène, la relation donnant la masse molaire du polymère :

$$M_P = \frac{R.T.c_P}{\rho.g.h}$$

9- Rappeler ce qu'est le degré de polymérisation n du polymère, et donner la relation permettant de le calculer à partir de sa masse molaire M_P . Pourquoi cette méthode ne peut-elle pas être utilisée dans le cas d'un polymère de polymolécularité différente de 1 ?

Données orbitales du système π de l'acroléine : 4 électrons π à considérer



Chaque orbitale moléculaire s'écrit $\psi_j = \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i$

Energie	c_1	c_2	c_3	c_4
$E_4 = \alpha - 1,55\beta$	0,25	-0,60	0,65	-0,42
$E_3 = \alpha - 0,38\beta$	0,44	-0,56	-0,25	0,66
$E_2 = \alpha + 0,99\beta$	-0,58	-0,3	0,48	0,58
$E_1 = \alpha + 1,91\beta$	0,66	0,58	0,42	0,22

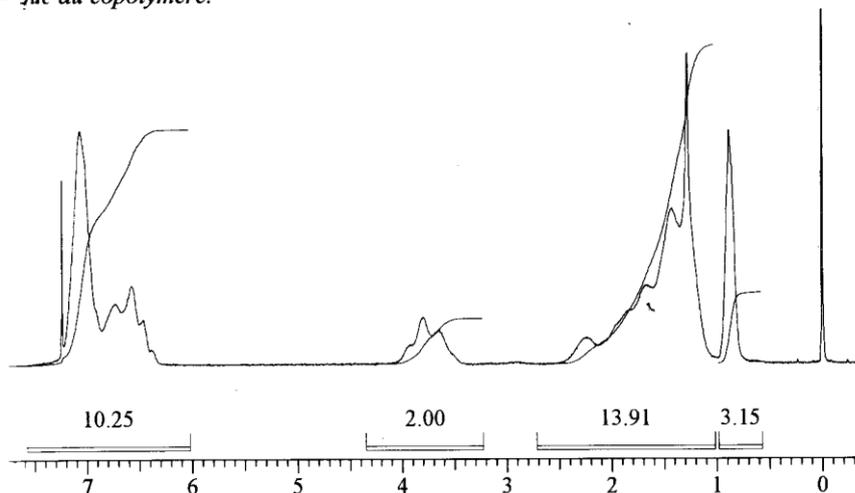
Exercice 3 : Étude du copolymère styrène-acrylate de butyle

(D'après Centrale-Supelec PC 2007)

Le styrène $H_2C=CH-Ph$ forme un copolymère statistique avec l'acrylate de butyle $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_3-CH_3$ que l'on peut analyser par RMN 1H en solution dans $CDCl_3$. On distingue dans le spectre ci-dessous quatre massifs (on précise en dessous de chaque massif la valeur des intégrations relatives) :

Analyse d'un copolymère par résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre RMN 1H d'un copolymère styrène - acrylate de butyle en solution dans $CDCl_3$ est représenté ci-dessous. Attribuer les différents signaux et déterminer la composition molaire du copolymère.



- 1) Représenter l'unité de répétition pour un polystyrène, puis pour un polyacrylate de butyle.
- 2) Déterminer les pourcentages molaires et massiques de chacun des monomères dans le matériau polymère. Calculer la masse molaire M_0 de l'unité de répétition du polymère.
- 3) On donne le nombre N_i de chaînes macromoléculaires ainsi que leur nombre d'unités de répétition i dans le matériau polymère étudié.

i	150	200	250	400	350
N_i	800	900	1000	1100	1200

Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse, les degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse, et enfin l'indice de polymolécularité.

Données de RMN 1H ordre de grandeur des déplacements chimiques (en ppm) de quelques types d'hydrogène :

CH_3-C : 0,9	$C-CH_2-C$: 1,3	$C-CH_2COOR$: 2,4
$-CH_2-Ph$: 2,7	$-CH-COOR$: 2,7	$-CH-Ph$: 3,0
$-CH_2-O-COR$: 3,8	$Ph-H$: 7,0	

Exercice 4 : Un polymère naturel, la cellulose (D'après ENS 2017)

Les polysaccharides sont des polymères constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-sidiques. Parmi ceux-ci, la cellulose constituée d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose (entre 200 et 26 000 molécules) est la matière organique la plus abondante sur Terre (plus de 50 % de la biomasse). Sa structure est donnée sur la Figure 5. La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an. On retrouve notamment de la cellulose dans le papier et les textiles.

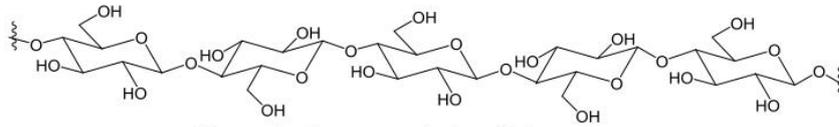
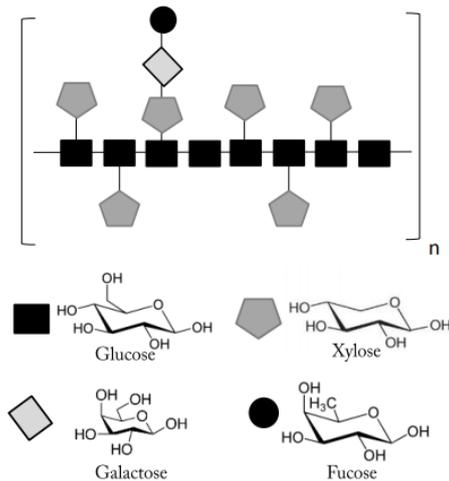


Figure 5 : Structure de la cellulose.

La cellulose est l'un des trois composants principaux du bois, avec les lignines et les hémicelluloses qui sont des polymères constitués d'unités osidiques différentes. La Figure 6 illustre certaines de ces structures. La cellulose possède une température de transition vitreuse T_g comprise entre 230 et 255 °C, les hémicelluloses entre 165 et 220 °C et les lignines entre 135 et 235 °C.

Structure générale d'une hémicellulose (Xyloglucane)



Structure possible d'une lignine

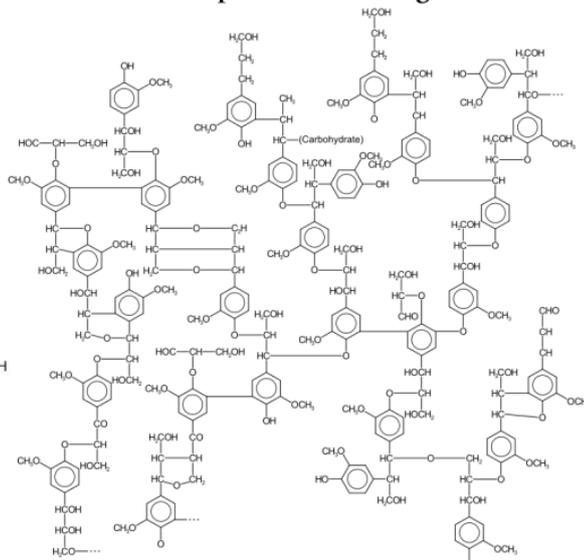


Figure 6 : Structure générale d'une hémicellulose (xyloglucane) et d'une lignine.

- 3.1 Identifier le motif de répétition de la cellulose si l'on considère celle-ci comme un homopolymère. La masse molaire du motif vaut 324 g.mol⁻¹.
- 3.2 Identifier le caractère linéaire, ramifié ou réticulé de la cellulose, du xyloglucane et de la lignine.
- 3.3 Expliquer la valeur élevée de la température T_g pour la cellulose. Dédire de la question 3.2 une interprétation des températures de transition vitreuse du xyloglucane et de la lignine.

Des travaux sur l'évolution de la température de transition vitreuse T_g d'un papier contenant de la cellulose en fonction de son pourcentage d'humidité, noté Hu , ont montré qu'il existe une relation empirique entre ces deux grandeurs :

$$T_g (\text{°C}) = 234,2 \times \exp(-0,131 \times Hu)$$

3.4 Interpréter cette équation et expliquer pourquoi l'eau est qualifiée de « plastifiant » dans le cas de la cellulose.

Une étude des propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose, représentée sur la Figure 7, est possible grâce à l'analyse des courbes de traction. Celles-ci, obtenues à différentes températures, sont données sur la Figure 8.

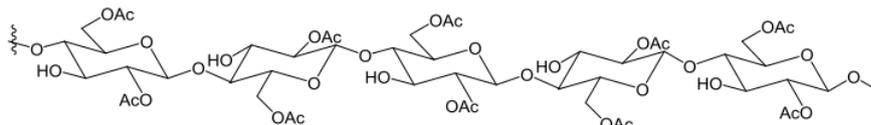


Figure 7 : Structure de l'acétate de cellulose.

AcO- = CH_3COO -

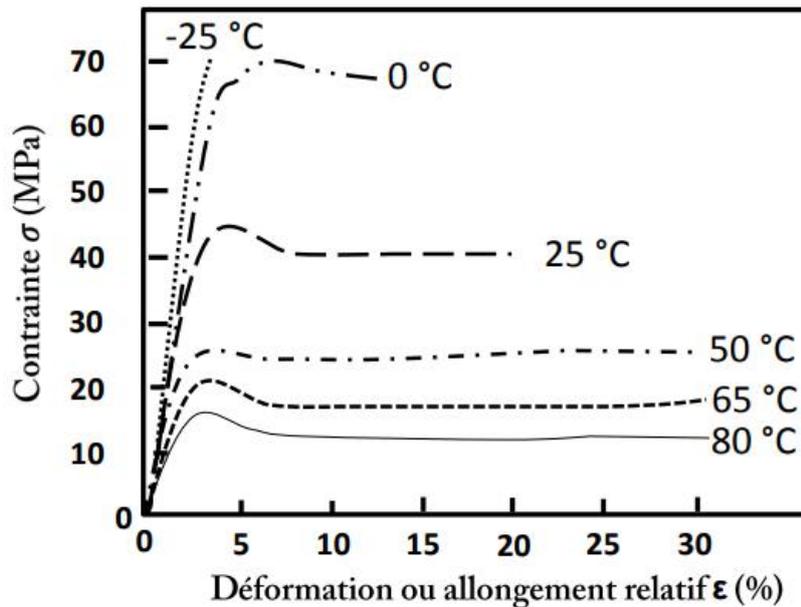


Figure 8 : Courbes de traction obtenues à différentes températures dans le cas d'un polymère d'acétate de cellulose.

- 3.5 Interpréter la courbe de contrainte de l'acétate de cellulose à 25 °C en identifiant plusieurs régions caractéristiques.
- 3.6 Décrire l'évolution des propriétés mécaniques (dur, fragile, résistant, mou) et du module d'Young E de l'acétate de cellulose avec la température en s'appuyant sur la Figure 8. Indiquer pour chaque température à quel type de matériau appartient la cellulose.
- 3.7 La température T_g de l'acétate de cellulose est de l'ordre de 80 °C. Analyser la cohérence de cette valeur avec celle de la température T_g de la cellulose et l'étude de la Figure 8.