

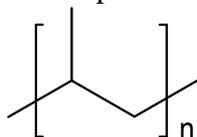
TD 12 : Matériaux organiques polymères

Exercice 1 : Pour les macromolécules représentées ci-dessous , identifier l'unité de répétition

Kevlar Fibre synthétique	
Garraghénane Gélifiant E407 Polymère naturel extrait d'algues	

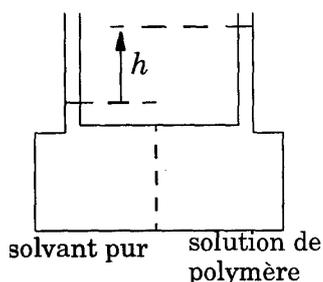
Proposer deux monomères permettant de synthétiser le kevlar.

Exercice 2 La formule du polypropylène (PP) est représentée ci-dessous :



- 1) Représenter une macromolécule de PP isotactique .
- 2) Parmi les polypropylènes (isotactique, syndiotactique et atactique), quel est celui qui donnera le polymère le moins cristallin ? Justifier pourquoi un polymère cristallin possède une meilleure résistance mécanique supérieure à celui d'un polymère amorphe.
- 3) Le polypropylène isotactique est caractérisé par une température de transition vitreuse $T_g = - 8 \text{ } ^\circ\text{C}$ et une température de fusion $T_f = 170 \text{ } ^\circ\text{C}$.
 Donner l'allure de la courbe donnant les variations en fonction de la température du volume massique de ce polymère .
 Donner l'allure de la courbe donnant les variations du module de Young en fonction de la température .
 Le polypropylène isotactique est largement utilisé aujourd'hui pour la fabrication d'objets moulés et de films bi-orientés (emballages alimentaires , pièces moulées pour la construction automobile....) .S' agit-il d'un thermoplastique ou d'un thermodurcissable ?
- 4) Dans le domaine des textiles le polypropylène (PP) est utilisé essentiellement sous sa forme isotactique . Les fibres obtenues à partir de ce polymère sont plus fines que celles obtenues à partir du polyamide et leur caractère hydrophobe est utilisé pour réaliser des sous vêtements très chauds , toujours secs .
 Proposer une interprétation à la différence de grosseur des fibres de PP et de polyamide 6,6 .
 Indication : pour obtenir une fibre il faut pouvoir étirer le matériau .

Exercice 3 : Masse molaire moyenne en nombre d'un PVC



La masse molaire moyenne en nombre M_p d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymère beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane .

Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre : ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$)

I.B.1)

a) Dans un mélange, pour le constituant B_j , donner l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_i}$

b) En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_P , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).

I.B.2) Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_{mS} , x_P , h et P .

I.B.3) Si C est la concentration du polymère en masse par unité de volume montrer que si la solution est suffisamment diluée

$$C = x_p \frac{M_p}{V_{mS}}$$

I.B.4) En déduire que si la solution est suffisamment diluée la pression osmotique Π vaut

$$\Pi = \rho g h = RT \frac{C}{M_p} \quad (\text{loi colligative de Van't Hoff})$$

I.B.5) Les valeurs de h , pour différentes concentrations c , à 25°C sont données ci-dessous

$C (\text{g L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h (\text{cm})$	0,47	0,92	1,78	2,94	3,63

Tracer sur papier millimétré Π / C en fonction de C et en déduire la masse moyenne en nombre M_p du PVC ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

I.B.6) Les masses atomiques molaires de H , C et Cl valant respectivement en gmol^{-1} 1, 12 et 35,5, calculer le degré de polymérisation moyen (nombre moyen de monomère par chaîne) DP_n de ce PVC.

Exercice 4 : Relation entre degré de polymérisation en nombre et degré d'avancement de la réaction pour des polymérisations par étapes

Hypothèses : Nous envisageons des polymérisations en milieu homogène, à partir de monomères possédant deux groupes fonctionnels différents, de type $A-B$, ou d'un mélange de deux monomères possédant chacun deux groupes fonctionnels identiques, de type $A-A$ et $B-B$. Nous supposons la réactivité des groupes fonctionnels A et B indépendante de la longueur des chaînes qui les portent.

A- Monomères bifonctionnels de type A-B

1) Donner deux exemples de tels monomères et l'équation de formation d'un polymère de degré de polymérisation n à partir du monomère.

2) Soit N_0 le nombre de monomères à $t = 0$, au début de la réaction de polymérisation. Soit N_t le nombre de molécules (polymères, oligomères et monomères restants) à l'instant t . Le degré d'avancement de la réaction de polymérisation p est défini comme le rapport du nombre de groupes fonctionnels disparus à l'instant t au nombre de groupes fonctionnels présents à l'instant $t = 0$

Donner l'expression du degré d'avancement en fonction de N_0 et de N_t . On suppose qu'il n'y a pas de réaction parasite (décarboxylation, cyclisation...) détruisant des groupes fonctionnels.

3) Donner l'expression du degré moyen de polymérisation en nombre défini en fonction de N_0 et de N_t puis en fonction du degré d'avancement de la réaction de polymérisation p .

- 4) Quel doit être le degré d'avancement pour obtenir un degré moyen de polymérisation en nombre de 50, valeur à partir de laquelle beaucoup de polymères commencent à montrer des propriétés mécaniques suffisantes pour constituer des matériaux utiles ?
- 5) On peut montrer que l'indice de polymolécularité I a pour expression $I = 1 + p$. Vers quelle limite tend cet indice lorsque le degré de polymérisation devient très grand ?

B- Monomères bifonctionnels de type A-A et B - B

Soit N_A^0 et N_B^0 les nombres de groupes fonctionnels A de A—A et B de B—B à $t = 0$, N_A et N_B les nombres de groupes fonctionnels A et B (présents dans des monomères A—A et B—B, et dans des polymères schématisés A—A—A, A—A—B et B—B—B) à l'instant t . Soit N_0 et N_t les nombres de molécules (monomères et polymères) présentes initialement et à l'instant t .

En supposant $N_A^0 \leq N_B^0$ le rapport stoechiométrique r est

$$r = \frac{N_A^0}{N_B^0}$$

1) Donner deux exemples de tels monomères et l'équation de formation d'un polymère de degré de polymérisation n à partir de ces monomères.

2) a) Donner les expressions des nombres de molécules N_0 et N_t en fonction de N_A^0 , p et r .

b) Établir l'expression du degré moyen de polymérisation en nombre en fonction du rapport stoechiométrique r et du degré d'avancement p défini à partir de A comme le rapport entre le nombre de groupes fonctionnels A disparus au nombre initial N_A^0 .

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1+r}{1+r-2pr}$$

c) Quelle est l'expression de \overline{DP}_n si $r = 1$?

3) Calculer le degré moyen de polymérisation en nombre pour un degré d'avancement de 98 % et 2 % d'excès de B—B par rapport à A—A. Commenter.

Exercice 5 (Extrait XPC 2017)

Les polysaccharides sont des polymères constitués de plusieurs *oses liés* entre eux par *des* liaisons O- osidiques. 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.

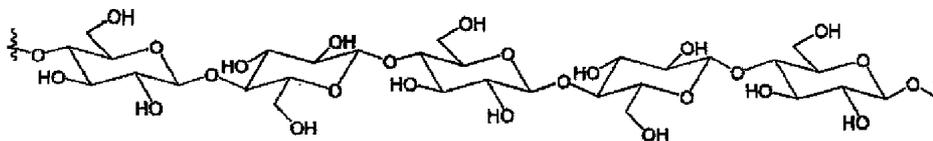


Figure 5 : Structure de la cellulose.

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.

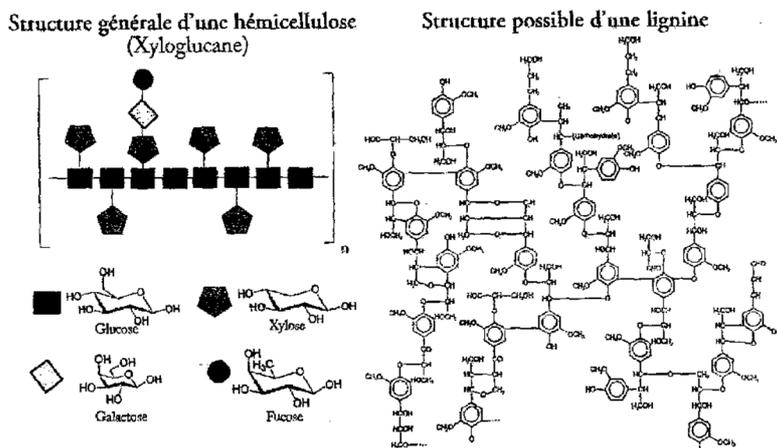


Figure 6 : Structure générale d'une hémicellulose (xyloglucane) et d'une lignine.

- 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} .
2. Identifier le caractère linéaire, ramifié ou réticulé de la cellulose, du xyloglucane et de la lignine.
3. Expliquer la valeur élevée de la température T_g pour la cellulose. Déduire de la question 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 H_u , ont montré qu'il existe une relation empirique entre ces deux grandeurs :

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

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.

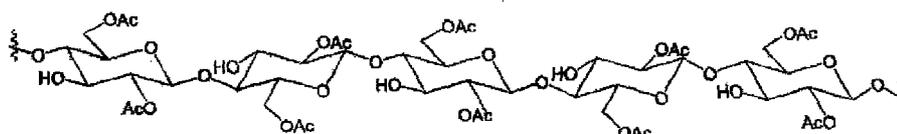


Figure 7 : Structure de l'acétate de cellulose.

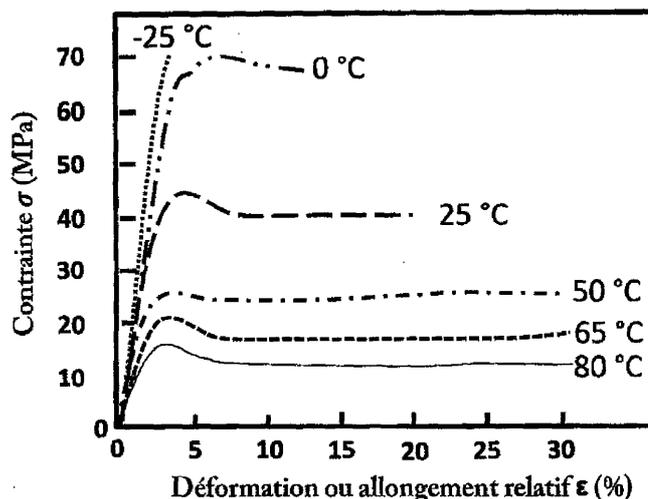


Figure 8 : Courbes de traction obtenues à différentes températures dans le cas d'un polymère d'acétate de cellulose.

5. Interpréter la courbe de contrainte de l'acétate de cellulose à 25 °C en identifiant plusieurs régions caractéristiques.
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.
7. La température T_5 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.

Exercice 6 (extrait Centrale PC 2017)

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle (MMA) est la fabrication du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont la consommation mondiale a été estimée à 1,7 millions de tonnes en 2012. Le procédé de polymérisation du MMA a été découvert dès 1877 par les chimistes allemands Fittig et Paul. Un autre chimiste allemand Otto Röhm a breveté en 1933 la marque Plexiglas® et a lancé la première production commerciale de PMMA. La polymérisation du MMA se fait suivant trois procédés : par coulée, en suspension et en masse. Le procédé par coulée permet d'obtenir des plaques de forte épaisseur. C'est ce procédé qui est mis en œuvre en France par la société Arkema dans l'usine de sa filiale Altuglas située à Saint-Avold.

III.A – Structure et propriétés du PMMA

Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire du MMA. Cette polymérisation conduit à un polymère ramifié dont l'enchaînement partiel est représenté figure 5.

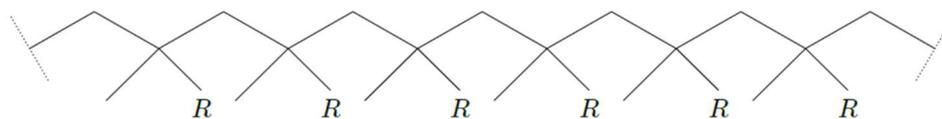
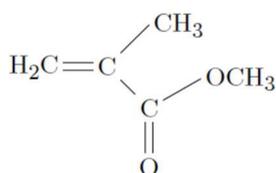


Figure 5 MMA et enchaînement partiel du PMMA

III.A.1) Donner la structure de R et indiquer l'unité de répétition du PMMA.

III.A.2) La figure 6 représente la courbe de distribution¹ des masses molaires pour le PMMA, pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 77 h et pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 115 h.

¹ http://file.scirp.org/Html/2-1800022_22207.htm Svetlana A. Bulgakova*, Evgeniya S. Volgutova, Irina E. Khokhlova Open Journal of Polymer Chemistry Vol.2 No.3(2012)

Quelle est, qualitativement, l'influence de l'accroissement de la chaîne du PMMA sur l'indice de polymolécularité ?

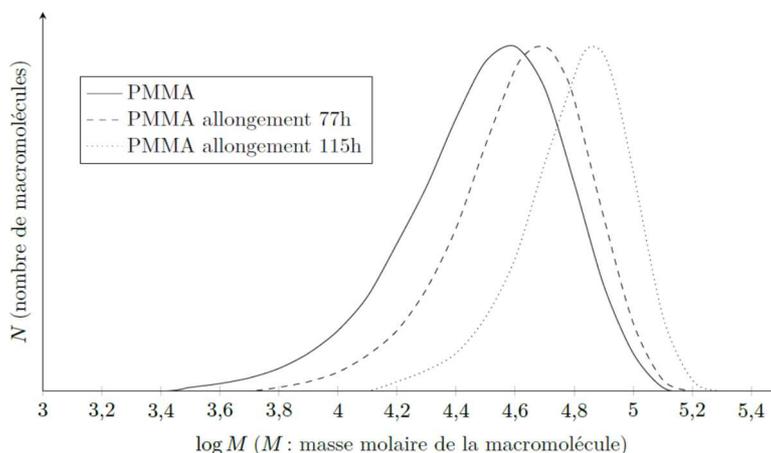


Figure 6 Courbe de distribution des masses molaires pour le PMMA

III.A.3) Le document 2 du document réponse regroupe différentes analyses relatives au PMMA. À l'aide de ce document et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes en explicitant votre raisonnement ou votre démarche.

a) Le PMMA est-il un polymère amorphe ou semi-cristallin ?

b) Évaluer la température de transition vitreuse du PMMA.

c) Certains double-décimètres des fournitures scolaires sont en PMMA. Que se passe-t-il si on tente de plier le double décimètre à 20 °C ? Qu'en est-il avec un double-décimètre sorti d'un réfrigérateur ? d'une étuve à 60 °C ?

d) Quelle est la propriété remarquable du PMMA à l'origine de ses principales utilisations ? Citer quelques-unes de ces utilisations.

e) Quel est l'influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C(graphite) sur les propriétés physiques du PMMA composite ? Quel peut être l'intérêt pratique à ajouter des nanoparticules Ag/C(graphite) au PMMA composite ?

III.B – Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

L'influence du méthacrylamide (MAM) en tant que comonomère sur la température de transition vitreuse du copolymère poly(MMA-co-MAM) a été étudiée.

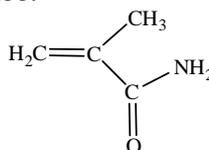


Figure 7 Méthacrylamide (MAM)

Les copolymères ont été obtenus par copolymérisation radicalaire de MMA avec du MAM. On obtient des copolymères statistiques. L'enchaînement partiel est le même que celui du PMMA mais R représente aléatoirement le groupe fonctionnel ester ou le groupe fonctionnel amide. Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire, par infrarouge et par RMN du proton. L'analyse élémentaire du copolymère permet de déterminer le pourcentage massique en azote. Les températures de transition vitreuse des différents copolymères ont été déterminées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 1.

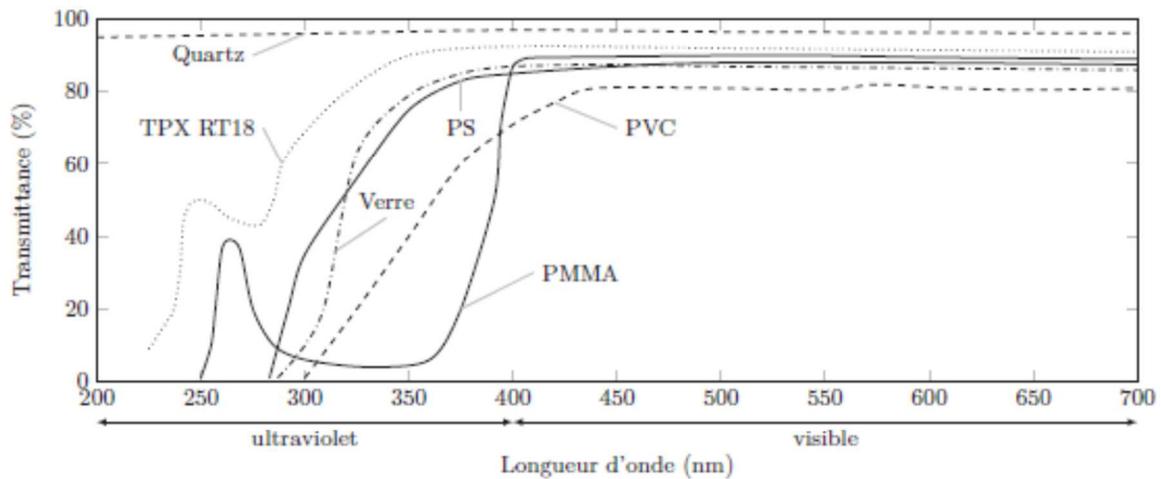
Fraction molaire en unités MAM	0	0,09	0,15	0,32	0,45	0,56	1
Fraction massique en unités MAM	0	0,08	0,13	0,29	0,41	0,52	1
T _g (°C)				100	126	149	203

Tableau 1

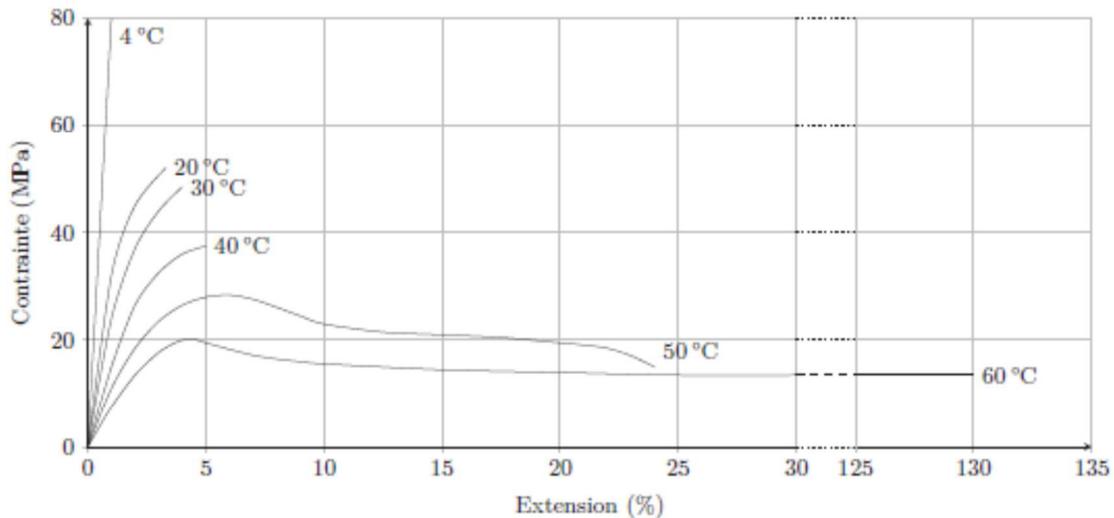
III.B.1) Montrer que le pourcentage massique en azote obtenu par analyse élémentaire permet de déterminer la valeur de la fraction molaire en unités MAM dans le copolymère poly(MMA-co-MAM).

III.B.2) Expliquer l'évolution de la température de transition vitreuse du tableau 1. Conclure.

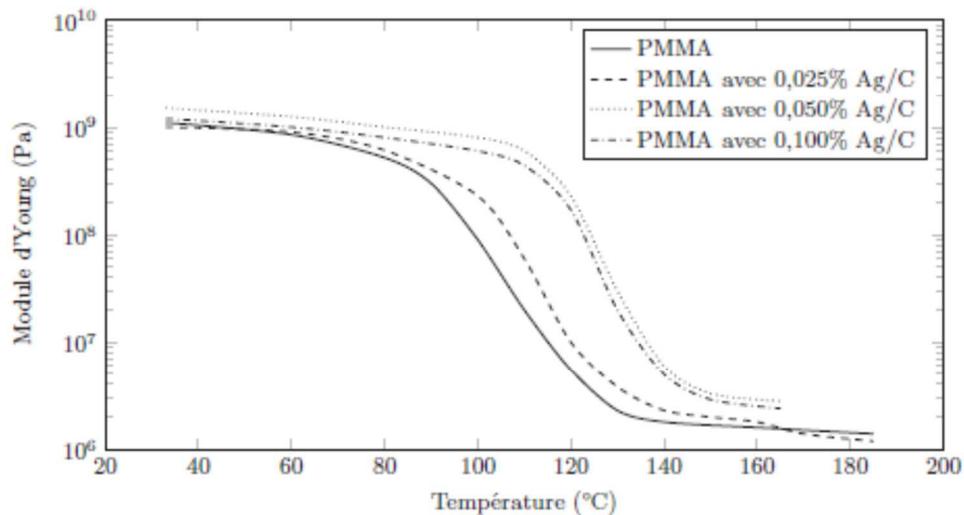
Document 2 : Analyse de quelques propriétés du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)



Spectres de transmission du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polychlorure de vinyle (PVC), du polystyrène (PS), du TPX RT 18 (copolymère organique), du verre et du quartz



Influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction du PMMA



Evolution du module d'Young du PMMA avec la température et influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C (graphite) (à 0,025 % en masse, 0,050 % en masse et 0,100 % en masse)