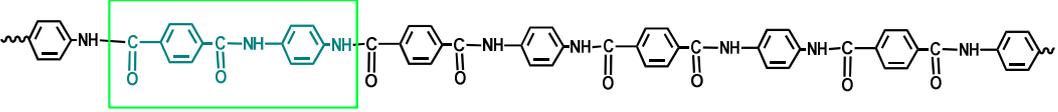
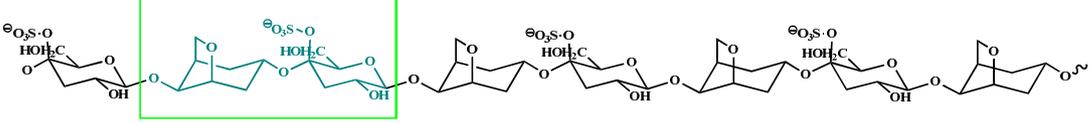


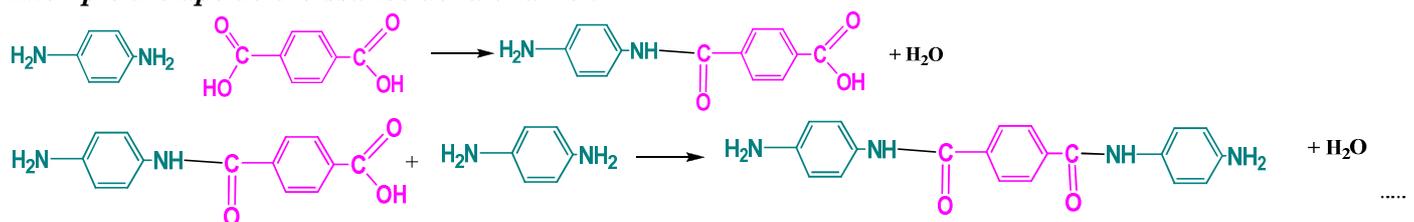
Exercice 1 :

<p>Kevlar Fibre synthétique</p>	
<p>Garraghénane Gélifiant E407 Polymère naturel extrait d'algues</p>	

Le kevlar est un exemple de polyamide, polymère obtenu par polycondensation. Il est obtenu à partir des 2 monomères



Exemple d'étape de croissance de la chaîne :



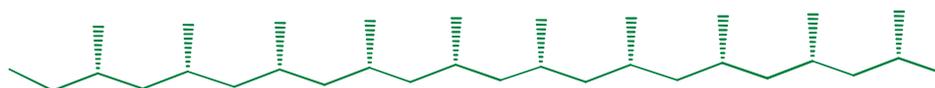
Exercice 2

1) Le polypropylène est un polymère d'addition issu de la polymérisation du propène. L'unité de répétition présente un carbone stéréogène à l'origine de l'existence de tacticités diverses.

Pour la macromolécule isotactique, tous les atomes de carbone stéréogènes doivent avoir la même configuration, d'où la représentation :



Ou

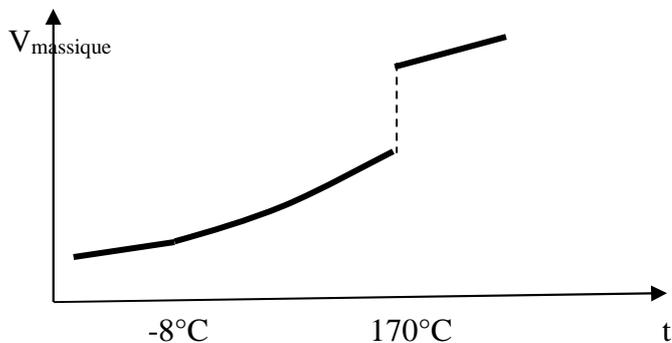


2) La stéréorégularité des macromolécules est un facteur favorisant la formation de zones cristallines.

Le polymère le moins cristallin est obtenu à partir des macromolécules atactiques

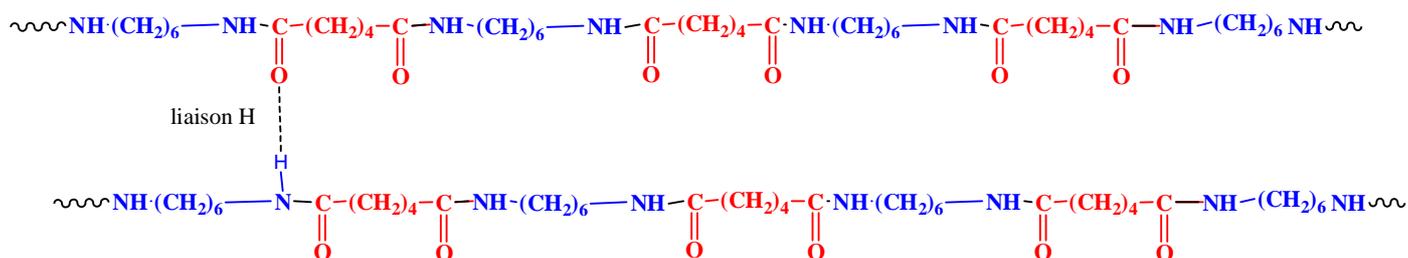
Les zones cristallines sont des zones où il existe des interactions entre macromolécules, suffisamment fortes pour qu'elles ne soient pas détruites lorsque le polymère est soumis à une contrainte.

3) Cf cours : bien faire apparaître les deux températures T_g et T_f , la continuité autour de T_g et la discontinuité pour T_f :

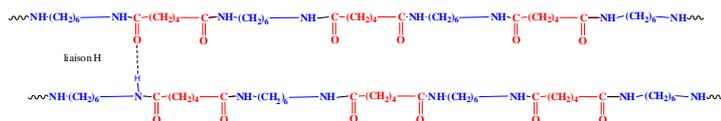
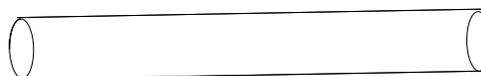
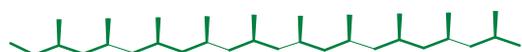


Les macromolécules de PP sont mondimensionnelles ; **le PP est un thermoplastique**.

4) Le polyamide 6,6 est constitué des macromolécules très fortement associées par liaison H :



Lorsqu'on étire le matériau, c'est alors un ensemble de macromolécules associées qu'on « étire ». Pour le PP, lorsqu'on étire, on peut se ramener à une chaîne macromoléculaire



Exercice 3 :

Masse molaire moyenne en nombre d'un PVC

I.B.1)

a) En revenant à la définition du potentiel chimique, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_i \neq j}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}\right)_{T, P, n_i \neq j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_i \neq j} \quad \boxed{\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \bar{V}_j}$$

volume molaire partiel de l'espèce j.

b) Par définition même d'un mélange idéal, l'expression du potentiel chimique du solvant (comme de toute autre espèce du mélange idéal) s'exprime selon

$$\mu_s(T, P) = \mu_s^*(T, P) + RT \ln(x_s)$$

▪ x_s : la fraction molaire du solvant

Si la solution ne contient que le solvant et le polymère : $x_s = 1 - x_p$.

▪ Expression de $\mu_s^*(T, P)$

$\mu_s^*(T, P)$: potentiel chimique du solvant pur

A partir de la relation rappelée au a) et appliquée au solvant pur (volume molaire partiel = volume molaire), on obtient par intégration : En utilisant la relation rappelée au a)

$$\mu_s^*(T, P) = \mu_s^*(T, P^\circ) + \int_{P=P^\circ}^P V_{mS} dP$$

Le volume molaire du solvant étant indépendant de la pression, l'intégrale se calcule simplement selon $V_{mS}(P - P^\circ)$

En notant $\mu_s^*(T, P^\circ) = \mu_s^{\circ}(T)$, grandeur qui représente le potentiel standard du solvant, on obtient finalement

$$\mu_s(T, P) = \mu_s^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^\circ) + RT \ln(1-x_p)$$

I.B2)

A l'équilibre, il y a unicité du potentiel, ce qui s'écrit ici :

$$\mu_s(\text{compartiment 1}) = \mu_s(\text{compartiment 2}) \quad (1)$$

compartiment 1 à gauche : le solvant est pur, ($x_s = 1$ soit $x_p = 0$), $\mu_{s1} = \mu_s^{\circ}(T) + V_{mS}(P_1 - P^\circ)$

compartiment 2 à droite : solution de polymère (assimilée à un mélange idéal)

$$\mu_{s2} = \mu_s^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^\circ) + RT \ln(1-x_p)$$

Expression de la condition d'équilibre (1) :

$$V_{mS}(P_1 - P^\circ) = V_{mS}(P_2 - P^\circ) + RT \ln(1-x_p)$$

Les pressions entre les deux compartiments vérifient

$$P_2 = P_{atm} + \rho g h_2 \quad \text{et} \quad P_1 = P_{atm} + \rho g h_1 \quad \text{d'où} \quad P_2 - P_1 = \rho g (h_2 - h_1) \quad \text{soit} \quad P_2 - P_1 = \rho g h$$

$$RT \ln(1-x_p) = - V_{mS} \rho g h$$

I.B3).

Par définition le concentration en masse du polymère s'exprime selon :

$$C = \frac{\text{masse du polymère}}{\text{volume de la solution}}$$

D'autre part, si n_p et M_p désignent respectivement le nombre de moles et la masse molaire du polymère, on a masse du polymère = $n_p M_p$

En ce qui concerne le volume de la solution, si la solution est suffisamment diluée, on peut l'assimiler au volume du solvant : $n_s V_{mS}$

$$C \approx \frac{n_p M_p}{n_s V_{mS}}$$

Pour une solution « suffisamment diluée » : $n_p \ll n_s$ $n_p + n_s \approx n_s$ et $x_p \frac{n_p}{n_p + n_s} \approx \frac{n_p}{n_s}$ et

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

I.B4).

Pour une solution « suffisamment diluée », on peut faire l'approximation $x_P \ll 1$,
 Un développement limité au premier ordre conduit à $\ln(1-x_P) = -x_P$

$$\Pi = \rho gh \quad \text{et} \quad RT \ln(1-x_P) = -V_{ms} \rho gh \Rightarrow -x_P RT = -V_{ms} \Pi$$

On introduit la concentration du polymère $RT \ C \ V_{ms} / M_p = V_{ms} \Pi$

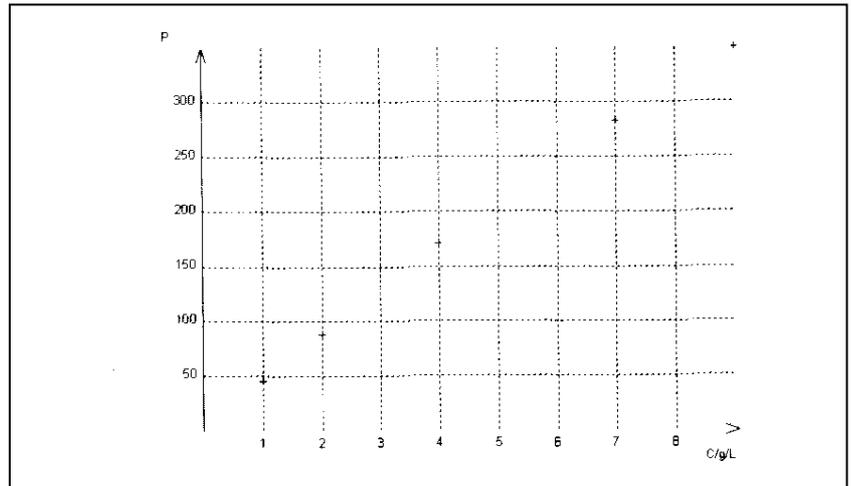
D'où :

$$\Pi = RT \frac{C}{M_p}$$

Attention en unités : en exprimant ρ en kg m^{-3} et **h en mètres**, Π est exprimée en $\text{kgm}^{-1} \text{s}^{-1}$, c'est à dire en Pascal. Les valeurs de C en g/L^1 sont aussi les valeurs de C en kgm^{-3} .

Les valeurs de Π et de Π / C sont indiquées ci-dessous, le graphe représente les variations de Π en fonction de C

C	h	Π	Π / C
g/L	cm		
1	0.47	45.18	45.18
2	0.92	88.45	44.22
4	1.78	171.1	42.78
7	2.94	282.6	40.38
9	3.63	349	38.78



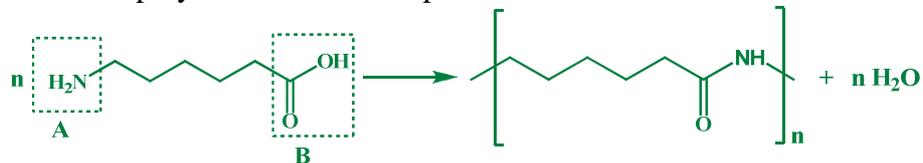
La valeur moyenne de RT / M_p est 42,27. On en déduit $M_p = 8,314 \cdot 298 / 42,27 = 58,6 \approx 59 \text{ kg mol}^{-1}$

$$M_p = 59 \text{ kgmol}^{-1}$$

Exercice 4 :

A-Monomères bifonctionnels de type A-B

- 1) Exemples classiques
- polyesters obtenus à partir d'un acide-alcool
 - polyamides obtenus à partir d'un acide aminé



Polyamide PA6 (nylon)

- 2) Objectif : degré d'avancement défini par : $p = \frac{\text{nombre de groupes fonctionnels ayant disparus à l'instant } t}{\text{nombre de groupes fonctionnels présents à l'instant } t=0}$

Vocabulaire . Oligomères : macromolécules de faible degré de polymérisation

Nombre de groupes fonctionnels à l'instant $t = 0$

Un monomère présente deux groupes fonctionnels : initialement on compte donc 2 fois plus de groupes fonctionnels que de monomères :

$$\text{Nombre initial de groupes fonctionnels} : 2 N_0$$

Nombre de groupes fonctionnels disparus à l'instant t

► Pour évaluer le nombre de groupes fonctionnels disparus, il suffit de faire la différence entre ceux initialement présents et ceux qui restent.

► Pour chaque molécule présente à l'instant t (que ce soit un monomère ou une macromolécule) elle présente aussi 2 groupes fonctionnels situés aux extrémités ; d'où

Nombre de groupes fonctionnels présents à l'instant t : $2 N_t$

► Expression de p : $p = \frac{2N_0 - 2N_t}{2N_0}$

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = 1 - \frac{N_t}{N_0}$$

3) Définition (cf cours) $\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t}$

$$p = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n}$$

ou

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

4) A. N. $\overline{DP}_n = 50$ $p = 0,98$

5) A partir de l'expression trouvée précédemment : $\lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} p = \lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{\overline{DP}_n}\right) = 1$, d'où

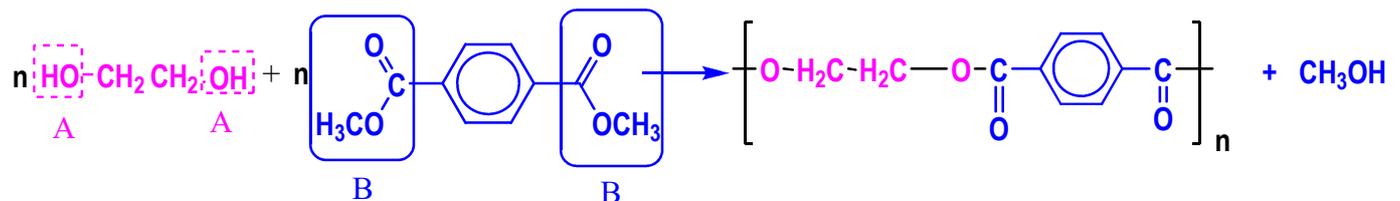
$$\lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} I = \lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} (1+p) = 1 + \lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} p = 2$$

$$\lim_{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} I = 2$$

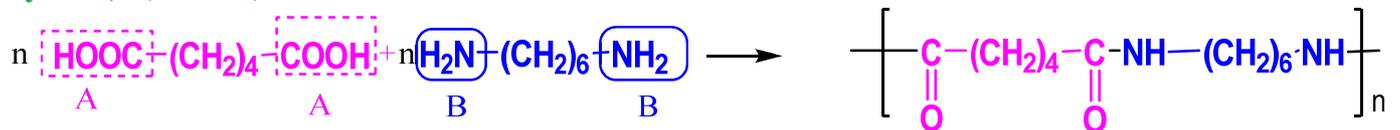
B- Monomères bifonctionnels de type A-A et B-B

1) cf cours :

PET :



nylon 6,6 (PA 6-6) :



2) A l'instant initial : seulement les monomères

Chaque monomère compte 2 groupes fonctionnels

On introduit n° (A-A) le nombre de monomères de type A-A

n° (B-B) le nombre de monomères de type B-B

$N_A^\circ =$ Nombre initial de groupes fonctionnels A = $2 n^\circ$ (A-A)

$N_B^\circ =$ Nombre initial de groupes fonctionnels B = $2 n^\circ$ (B-B)

$N_0 = n^\circ$ (A-A) + n° (B-B) d'où

$$N_0 = \frac{1}{2}(N_A^\bullet + N_B^\bullet) = \frac{1}{2}N_A^\bullet \left(1 + \frac{1}{r}\right)$$

A un instant t, le nombre de molécules présentes N_t se déduit du nombre initial de molécules et du nombre de molécules ayant réagi, soit :

$$N_t = N_0 - n_A - n_B$$

n_A = nombre de molécules (A-A) ayant disparu à l'instant t

n_B = nombre de molécules (A-A) ayant disparu à l'instant t

degré d'avancement par rapport par exemple au groupe fonctionnel A :

$$p = \frac{\text{nombre de groupes fonctionnels A ayant disparu à l'instant t}}{\text{nombre de groupes fonctionnels A présents initialement}} = \frac{2n_A}{N_A^\circ} \quad n_A = \frac{1}{2}pN_A^\bullet$$

Hypothèse : réactivité du groupe B analogue à celle du groupe A

Alors

nombre de groupes fonctionnels B ayant disparu = au nombre de groupes fonctionnels A ayant disparu ,

$$n_B = n_A$$

D'où

$$N_t = N_0 - n_A - n_B = N_0 - \frac{1}{2}pN_A^\bullet - \frac{1}{2}pN_A^\bullet = N_0 - pN_A^\circ = \frac{1}{2}(N_A^\circ + N_B^\circ) - pN_A^\circ = \frac{1}{2}\left(N_A^\circ + \frac{N_A^\circ}{r}\right) - pN_A^\circ$$

$$N_t = N_A^\bullet \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2r} - p\right)$$

Degré de polymérisation moyen

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{\frac{1}{2}(N_A^\circ + N_B^\circ)}{N_A^\circ \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2r} - p\right)} = \frac{\frac{1}{2}N_A^\circ \left(1 + \frac{1}{r}\right)}{N_A^\circ \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2r} - p\right)} \quad : \quad \overline{DP}_n = \frac{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{r}\right)}{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2r} - p\right)} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

c) $r = 1$ $\overline{DP}_n = \frac{2}{2-2p} = \frac{1}{1-p}$

on retrouve l'expression correspondant aux monomères bifonctionnels A-B.

3) Les conditions décrites se traduisent par

$p = 0,98$ et

$$r = \frac{N_A^\bullet}{N_B^\bullet} = \frac{N_A^\bullet}{N_A^\bullet(1+0,02)} = \frac{1}{1,02} = 0,98, \quad \text{d'où} \quad \overline{DP}_n = \frac{1+0,98}{1+0,98-2*0,98*0,98} = 33$$

Le degré de polymérisation est donc inférieur à celui obtenu pour les monomères difonctionnels A-B (la valeur de p étant inchangée).

Apparaît alors l'influence de la valeur du rapport r : si les deux groupes ne sont pas introduits dans les mêmes proportions, \overline{DP}_n diminuent.

Exercice 5 : 1. **Vocabulaire**

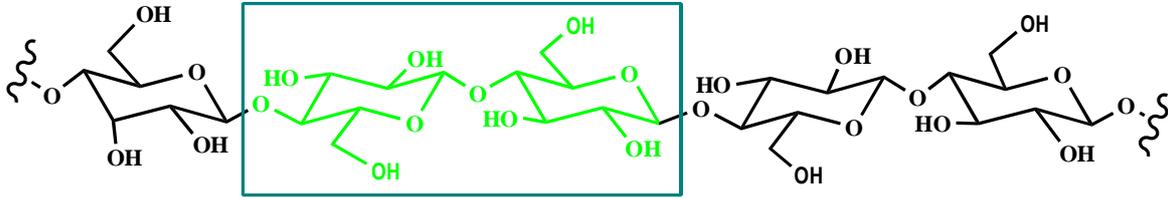
Homopolymère : polymère formé à partir d'un seul monomère

Par opposition :

Copolymère : polymère associé à des macromolécules issues de plusieurs monomères et présentant plusieurs unités de répétition

Motif de répétition = unité de répétition

Cellulose :



Formule chimique de l'unité de répétition : $C_{12} H_{20} O_{10}$: $M = 12 \cdot 12 + 20 + 10 \cdot 16 = 324 \text{ gmol}^{-1}$

La masse molaire indiquée permet de comprendre que dans le motif de répétition, il y a bien 2 cycles de type glucose

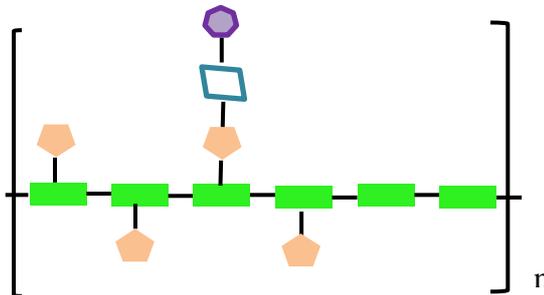
2. La macromolécule de cellulose résulte de l'enchaînement linéaire des motifs de répétition : il s'agit d'une macromolécule linéaire

Cellulose :



Enchaînement linéaire des motifs de répétition : **macromolécule linéaire**

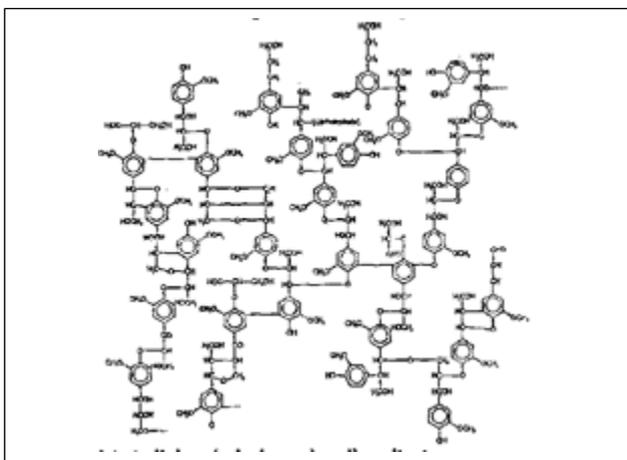
Hémicellulose de type xyloglucane :



Chaîne linéaire sur laquelle viennent se greffer d'autres chaînes mais une extrémité de chaînes reste libre :

Macromolécule ramifiée

Lignine



Réseau de chaînes macromoléculaires interconnectées entre elles :

Macromolécule réticulée

Liaison chimique **covalente** aux nœuds d'interconnexion ou nœuds de réticulation

3. Il y a possibilité de **liaisons hydrogène** entre les macromolécules de cellulose, d'où des zones cristallines dans lesquelles on observe structuration des macromolécules, ce qui réduit la flexibilité, facteur à l'origine de la valeur élevée de T_g .

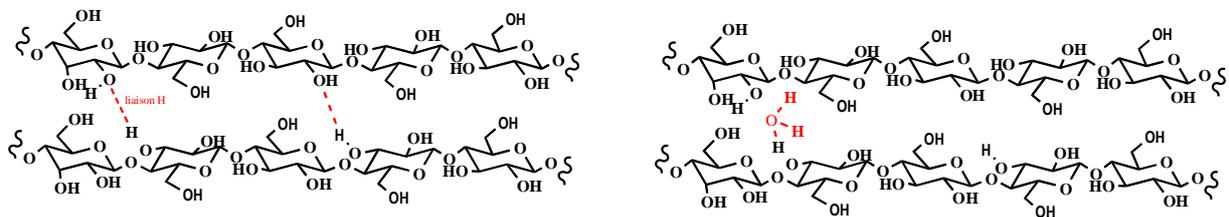
Dans le cas du xyloglucane , les **ramifications** empêchent d’avoir une organisation aussi marquée que pour la cellulose , d’où des interactions moins fortes entre macromolécules et un flexibilité plus grand et une température de transition vitreuse plus faible .

Pour la lignine , macromolécule tridimensionnelle , la température de transition plus basse que celle de la cellulose peut s’interpréter par la **présence de volumes libres** permettant aux branches situées entre deux nœuds de réticulation de se mouvoir .

Par ailleurs , dans l’énoncé il est écrit « structure possible d’une lignine » , ce qui laisse supposer qu’il existe plusieurs structures et donc des différences au niveau des réticulations en particulier , d’où un intervalle de valeurs large pour la température de transition vitreuse.

4. U plastifiant est par définition un additif permettant d’abaisser la valeur de la température de transition vitreuse , et c’est bien ce qui est observé : la relation empirique donnée montre que T_g diminue lorsque le taux d’humidité augmente .

Ceci peut s’interpréter par l’existence de liaisons H impliquant l’eau , ces liaisons remplaçant celles existant entre les macromolécules , d’où une diminution de la structuration et une plus grande flexibilité .



Cf schéma du cours (collier + perles de plastifiant)

5.

<p>Pour $t = -25^\circ\text{C}$, on observe simplement une relation de proportionnalité entre contrainte et allongement relatif , la constante de proportionnalité ayant une forte valeur : on ne fait apparaître que l’aspect rigidité</p>	
<p>Pour les autres températures , on observe deux zones : une zone liée à la rigidité et une zone liée à la ductilité</p>	

Pour $t = -25^\circ\text{C}$, la courbe est analogue à celle d’un **plastique dur** : très faible allongement relatif même pour de fortes contraintes , aucune ductilité .

Pour $t = 0^\circ\text{C}$, on voit que la ductilité devient modérée

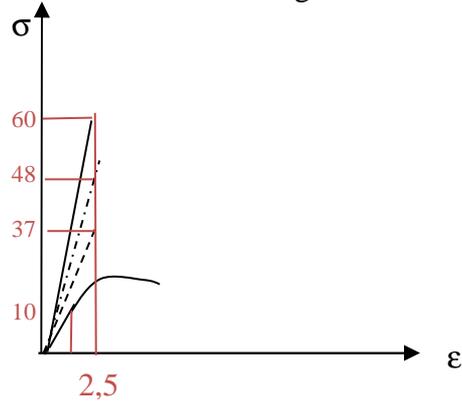
Pour $t = 25^\circ\text{C}$, on voit la ductilité augmenter

Pour $80^\circ\text{C} < t < 80^\circ$, on retrouve la courbe classique des **plastiques mous** , avec une ductilité importante .

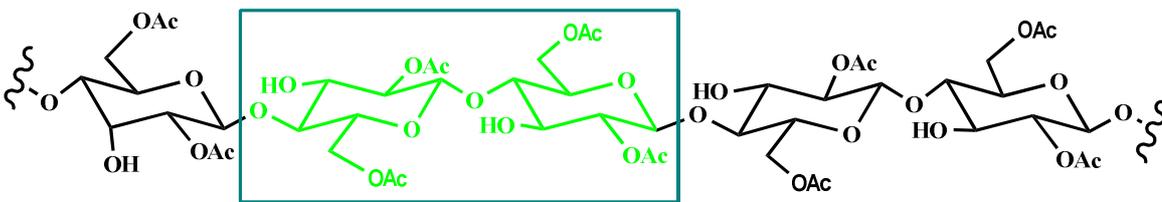
On observe une augmentation de la ductilité avec la température .

Le module de Young E (coefficient de proportionnalité entre contrainte et allongement relatif ; $E = \sigma / \epsilon$) diminue quand la température augmente.

Par exemple , à -25°C , $E \approx 60 / 2,5 = 24 \text{ MPa}$
 à 0°C , $E \approx 48 / 2,5 = 19 \text{ MPa}$
 à 25°C , $E \approx 37 / 2,5 = 15 \text{ MPa}$
 à 80°C , $E < 10 / 1,25 = 8 \text{ MPa}$



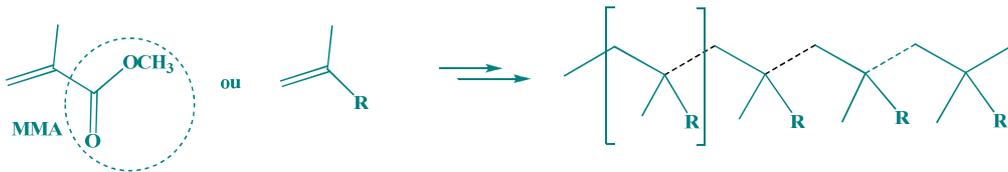
7. Dans l'acétate de cellulose , le groupes hydroxyles sont remplacés par les des groupes acétyl : il ne peut plus y avoir de liaisons H et donc on perd la structuration , le lien entre les macromolécules , d'où une plus grande flexibilité et une diminution considérable de la température de transition vitreuse.



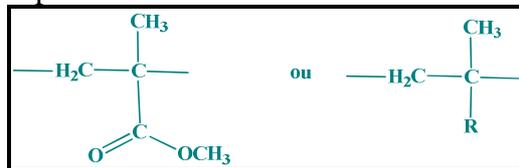
Exercice 6 : Extrait Centrale PC 2017

III.A- Structure et propriétés du PMMA

II.A.1)



R : - C(O) - OCH₃ et unité de répétition :



II.A.2) L'accroissement de chaîne s'accompagne d'une diminution de la largeur de la courbe , ce qui traduit une diminution de la diversité des macromolécules :

L'indice de polymolécularité diminue avec l'allongement de chaîne

III.A.3) L'allure de la courbe illustrant l'évolution du module de Young en fonction de la température est caractéristique d'un **polymère amorphe**.

b) La température de transition vitreuse s'identifie à la température pour laquelle on observe une forte décroissance du module de Young : $T_g = 100^\circ\text{C}$.

c) $20^\circ\text{C} < T_g$ et $60^\circ\text{C} < T_g$: le PMMA se trouve dans un état solide .

Si on se réfère au graphe donnant l'évolution de la contrainte en fonction de l'extension à différentes températures :

A 4°C , on observe une rigidité élevée , le PMMA ne peut supporter qu'un allongement de 1% environ : **le double décimètre sorti du réfrigérateur casse**

A 20°C , la rigidité est moins importante que dans le cas précédent et l'allongement à la rupture est de l'ordre de 4% . **le double décimètre risque de se couper , ce risque étant moins important qu'à 4°C**

A 60°C : n retrouve un comportement analogue à ceux des plastiques très souples , des élastomères . **Le double décimètre à la sortie de l'étuve peut être plié.**

d) la principale propriété est la **transparence** , c'est un substitut du verre : cf spectres fournis .
Exemples d'utilisation : parois d'une sorbone en salle de TP , pare -brise

e) On constate que l'ajout des nanoparticules d'argent /graphite a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse et le module de Young. Par conséquent **ca augmente sa rigidité** .

III.B- Modulation de la température de transition vitreuse .

III.B.1 . *revenir aux notions de base*

La fraction massique en azote peut s'exprimer selon

$$w_N = \frac{m_N}{m} = \frac{n_N M_N}{m} \quad \text{avec } n_N = n(\text{MAM}) \quad \text{et } m = n_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + n_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}$$

$$w_N = \frac{n_{\text{MAM}} M_N}{n_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + n_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}} = \frac{x_{\text{MAM}} M_N}{x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + x_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}}$$

$$w_N = \frac{x_{\text{MAM}} M_N}{x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + (1 - x_{\text{MAM}}) M_{\text{MMA}}}$$

La connaissance de w_N permettra donc de déterminer la valeur de x_{MAM} :

$$w_N (x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + (1 - x_{\text{MAM}}) M_{\text{MMA}}) = x_{\text{MAM}} M_N$$

$$x_{\text{MAM}} = w_N M_{\text{MMA}} \frac{w_N M_{\text{MMA}}}{M_N + w_N (M_{\text{MMA}} - M_{\text{MAM}})}$$

(...cf diagrammes binaires , conversion fraction molaire en fraction massique)

III.B.2).L'augmentation de la fraction molaire en MAM a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse , ce que l'on peut expliquer par des interactions de plus en plus fortes entre chaînes macromoléculaires , ces interactions sont des liaisons H possibles au niveau du groupe $-\text{NH}_2$

