

# Corrigé du TD 08 : Matériaux organiques polymères

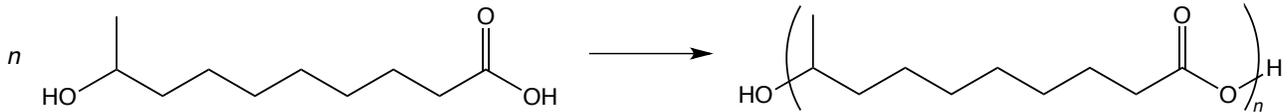
## QCM DE COURS

1/ **Vrai**2/ **Faux** : c'est le contraire, car les chaînes interagissent plus entre elles, il faut plus d'énergie pour rompre cette cohésion et obtenir un plastique visco-élastique.3/ **Vrai**4/ **Vrai**5/ **Vrai**

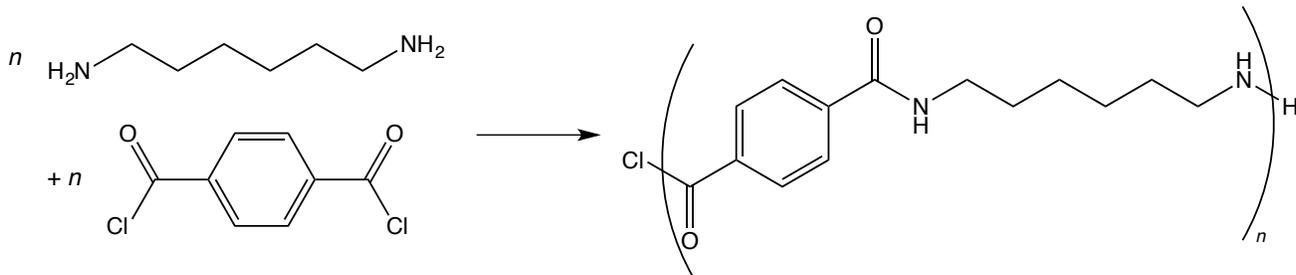
## EXERCICES DE BASE

### EXERCICE 1 : DU MONOMERE A LA MACROMOLECULE

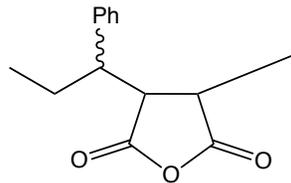
1/ Le produit de la polyestérification est :



2/ Le produit est un polyamide :



3/ Si l'enchaînement est régulier :



### EXERCICE 2 : POLYMERISATION ET SPECTROSCOPIE DE MASSE

1/ Entre chaque pic du spectre de masse, l'écart est exactement de  $68 \text{ g mol}^{-1}$ , masse molaire du motif issu de l'isoprène, ce qui confirme qu'on est en présence de polyisoprène.2/  $1022 = 68 \times 15 + 2$  donc le premier pic correspond à une macromolécule possédant un degré de polymérisation de 15.

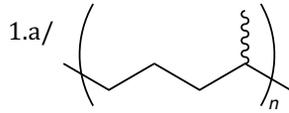
$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	1022	1090	1158	1226	1294	1362	1430	1498	1566	1634
<b>Intensité</b>	0,1284	0,2776	0,5172	0,7912	0,9623	0,9681	0,8056	0,5533	0,3099	0,1525
<b><math>DP_i</math></b>	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
<b><math>x_i \text{ (%)}</math></b>	2,349	5,079	9,462	14,47	17,60	17,71	14,74	10,12	5,669	2,790
<b><math>w_i \text{ (%)}</math></b>	1,802	4,156	8,226	13,32	17,10	18,11	15,82	11,38	6,665	3,423

Alors,  $\overline{DP}_n = \sum(x_i \cdot DP_i)$  avec  $x_i = \frac{\text{Intensité}_i}{\text{Intensité totale}}$  (voir tableau ci-dessus). Le calcul donne :  $\overline{DP}_n \approx 19,5(6)$ .3/  $\overline{M}_n = \sum(x_i \cdot M_i) = \overline{DP}_n \times M_{\text{motif}} + 2 \approx 1332 \text{ g mol}^{-1}$ .

D'autre part :  $\bar{M}_w = \sum(w_i \cdot M_i)$  avec  $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum x_i \cdot M_i} = \frac{x_i \cdot M_i}{\bar{M}_n}$  (voir tableau ci-dessus). Le calcul donne :  $\bar{M}_w \approx 1347 \text{ g mol}^{-1}$ .

4/  $I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \approx 1,011$ . En négligeant les queues de distribution, on réduit artificiellement la largeur de la distribution de masse molaire. Cela entraîne une sous-évaluation de l'indice de polymolécularité.

### EXERCICE 3 : COPOLYMERES ETHYLENE/PROPYLENE : SYNTHESE ET PROPRIETES (E3A 2011)



1.b/ La chaîne polymérique ne présente aucune fonction chimique et est donc essentiellement inerte.

2.a/ La présence de substituants méthyle en nombre sur la chaîne linéaire empêche l'organisation des interactions de Van der Waals entre chaînes. Cela implique que plus le taux d'unités propylène est grand, moins l'apparition de cristallites est favorisée au sein du matériau, donc moins le taux de cristallinité est important (sauf quand on a du polypropylène quasi-pur, voir gauche du graphe).

2.b/ La température de transition vitreuse d'un polymère est la température à laquelle le polymère passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchoutique (ou visco-élastique).

2.c/ Il faut que  $T_g > -20 \text{ °C}$  pour que le polymère soit rigide à des températures de l'ordre de  $-20 \text{ °C}$ . On choisira donc un copolymère à un taux de plus de 90 % en unités propylène.

2.d/ Ces copolymères sont caoutchoutiques = visco-élastiques. Ils sont peu rigides et plutôt résistants à la déformation (difficiles à casser).

### EXERCICE 4 : DIAGRAMME DE TRACTION D'UN MATERIAU

Commentaires : voir cours photocopié.

On mesure la module de Young dans la zone d'élasticité réversible, entre les points E1 et E2 : il s'agit de la pente de la courbe de traction, assimilable à une droite passant par l'origine dans ce domaine.

### EXERCICE 5 : PROPRIETES MECANQUES D'UN COPOLYMERE SBS

1.a/ On représente le logarithme du module de Young du matériau à différentes températures, obtenu par une expérience de traction en mesurant le coefficient directeur de la contrainte  $\sigma$  en fonction de l'allongement relatif  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ , dans la zone d'élasticité réversible du matériau.

1.b/ Polystyrène :  $T_g \approx 85 \text{ °C}$

Polyisoprène brut ou vulcanisé :  $T_g \approx -65 \text{ °C}$

1.c/ A  $60 \text{ °C}$ , le polystyrène est un matériau rigide, dans son état vitreux ; le polyisoprène a tendance à être un liquide visqueux, alors que le polyisoprène vulcanisé est encore solide, et a un comportement caoutchoutique.

2.a/ Le PB (0% de S) a une température de transition vitreuse voisine de celle du polyisoprène :  $-60 \text{ °C}$ , alors que celle du PS utilisé (100% de S) est d'environ  $100 \text{ °C}$ . On retrouve, pour le SBS, ces deux températures de transition vitreuse, car chaque domaine PB et PS a une transition de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique qui intervient indépendamment de l'autre.

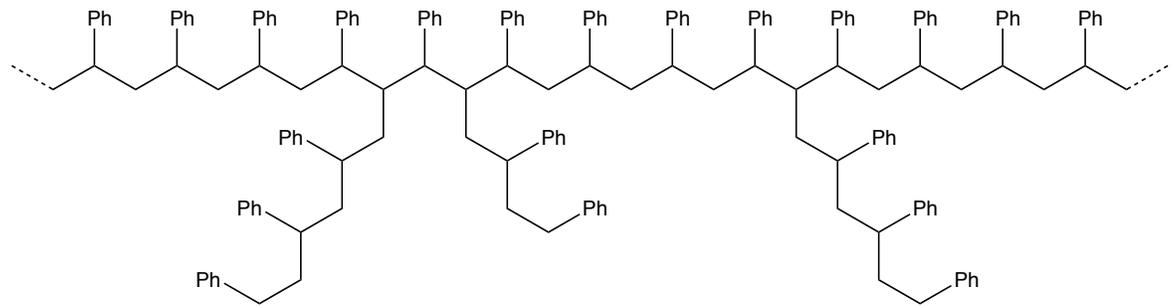
Aux températures intermédiaires, seuls les domaines PB sont caoutchoutiques, ce qui rend le matériau moins rigide, plus ductile, d'autant plus que le pourcentage en B incorporé est grand.

2.b/ On utilisera le matériau le plus ductile, **Y**, comme matériau souple mais résistant au choc, grâce à son élasticité relativement grande. En revanche, pour un pneumatique qui doit être un élastomère qui conserve relativement bien sa forme sous contrainte élevée, on choisira l'élastomère le plus rigide, **X**.

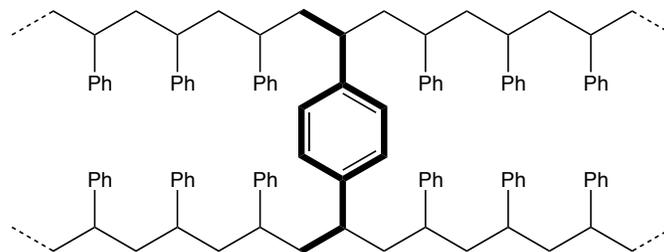
3/ Contrairement au cas du copolymère bloc, il n'y a plus de domaine exclusif PB ou PS au sein du matériau dans un copolymère statistique. On n'observe donc qu'une seule température de transition vitreuse, qui reflète les propriétés globales du matériau. Cette température de transition vitreuse sera d'autant plus grande que le pourcentage en motifs styrène **B** est grand et celui en motifs butadiène **A** est faible, comme attendu au vu des températures de transition vitreuse relatives du PB et du PS.

**EXERCICE 6 (\*\*\*) : RESINES ECHANGEUSES D'IONS**1.a/ Unité de répétition :  $-(\text{CHPh} - \text{CH}_2) -$ .

1.b/ PS ramifié :

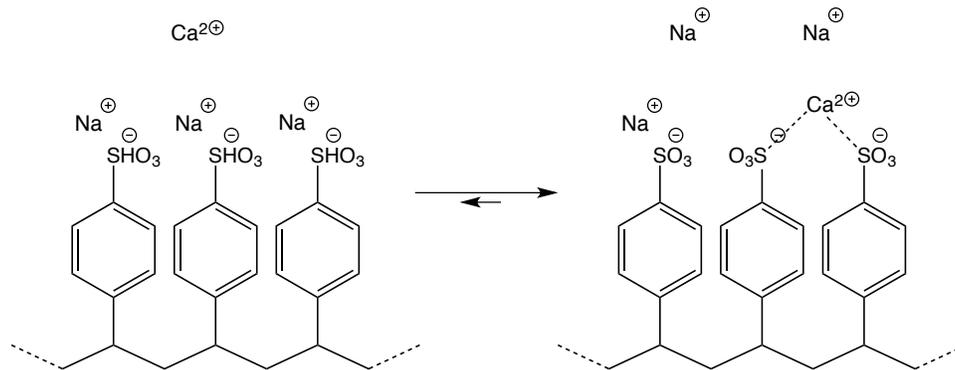


2/ Le paradi-vinylbenzène est un monomère bifonctionnel, possédant deux liaisons doubles  $\text{C}=\text{C}$ . De ce fait, il peut s'intégrer en tant que monomère dans deux chaînes polymériques en cours de croissance. Cela crée une réticulation entre chaînes, ce qui explique la structure tridimensionnelle observée. La rigidification est donc due à une réticulation chimique en cours de polymérisation.

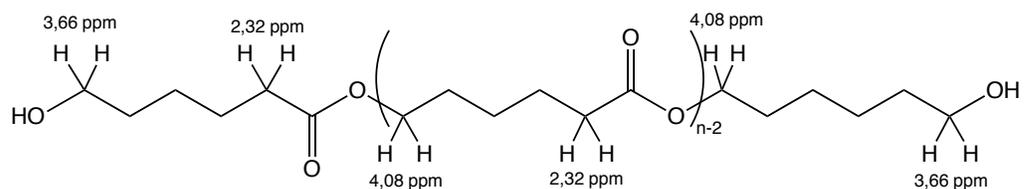


3.a/ Pour régénérer la résine, il faut ajouter une grande quantité d'acide chlorhydrique (ou sulfurique) concentré à la résine. De ce fait, on déplace l'équilibre d'échange vers la gauche.

3.b/ Le principe est le même qu'en présence de chlorure de sodium : en traversant la résine, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont captés par les groupement sulfonate qui perdent un ion sodium. Cela nécessite un équilibre de complexation de ces ions aux groupement sulfonate favorable :

**EXERCICE 7 (\*\*\*) : DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE PAR SPECTROSCOPIE DE RMN  $^1\text{H}$** 

Polyester synthétisé :



Les signaux à 2,32 et 4,08 ppm intègrent pour  $2(n - 1)$  protons et le signal à 3,66 ppm intègre pour 4 protons. D'après les intégrations relatives relevées sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , on a donc :  $\frac{2(n-1)}{4} \approx 1/0,0526 \approx 19,0$  donc  $n \approx 39,0$ . Le degré de polymérisation moyen en nombre est donc :  $\overline{\text{DP}}_n \approx 39,0$ , et la masse molaire moyenne en nombre s'en déduit :  $\overline{M}_n =$

$\overline{DP}_n \times M_{\text{motif}} + M_{\text{H}_2\text{O}}$ , en prenant en compte les bouts de chaîne. Avec  $M_{\text{motif}} = 6 M_{\text{C}} + 10 M_{\text{H}} + 2 M_{\text{O}} = 114 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ , on trouve :  $\overline{M}_n \approx 4,46 \text{ kg mol}^{-1}$ .

### EXERCICE 8 (\*\*+) : VIEILLISSEMENT D'UNE CORDE EN POLYÉTHYLÈNE (ANALYSE DOCUMENTAIRE)

1/ Ce PE est semi-cristallin, ayant une température de transition vitreuse et une température de fusion pour ses zones cristallines. Comme  $T_g < T_{\text{amb}} < T_{\text{fus}}$ , il est dans un état caoutchoutique à température ambiante.

2/ On décèle l'apparition d'une bande d'absorption IR autour de  $1740 \text{ cm}^{-1}$  pour le polymère ayant subi une irradiation UV, témoin de l'apparition de liaison C = O (document 3). Le polymère est donc modifié chimiquement.

De plus, deux caractéristiques mécaniques changent (document 4, courbes b) : sa ductilité (aptitude à la déformation sous contrainte) diminue sous l'effet de cette modification chimique car le module de Young croît ; d'autre part, sa résistance à la rupture est plus basse après irradiation (courbes b). Tout cela est très embêtant pour une corde ayant une certaine élasticité...

3/ La benzophénone possède une large bande d'absorption dans le domaine du proche-UV, ce qui permet de penser qu'en tant qu'additif, elle réduirait en proportion l'absorption de rayonnement UV par le polymère. De ce fait, elle pourrait permettre un ralentissement du vieillissement du polymère.

4/ Plus un PE est ramifié, moins il est dense. Cela peut être relié au fait que les ramifications entraînent une réduction des interactions de Van der Waals entre chaînes polymériques, ce qui entraîne une réduction de la compacité du matériau.