

TD 08

Matériaux organiques polymères

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Repérer l'unité de répétition au sein d'une macromolécule naturelle ou artificielle (O81)	Exo 1, 3
Relier l'allure de la courbe de distribution de masses molaires à l'indice de polymolécularité (O82)	Exo 2
Distinguer interactions faibles et réticulation chimique (O83)	Exo 6
Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude (O84)	Exo 3, 5
Associer un diagramme de traction à un type de matériau à température fixée (O85)	Exo 4, 5
Analyser une courbe d'évolution du module d'Young avec la température (O86)	Exo 5

QCM DE COURS

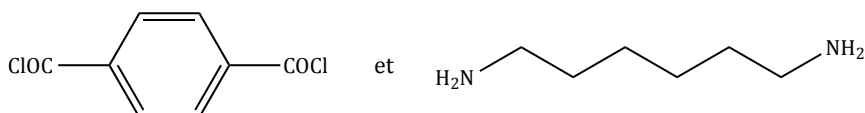
Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

- 1/ Un polymère semi-cristallin exhibe une transition vitreuse.
- 2/ Plus le taux de réticulation d'un thermoplastique augmente, plus la température de transition vitreuse diminue.
- 3/ La présence d'un grand nombre de réticulations permet de distinguer un polymère thermodurcissable d'un thermoplastique.
- 4/ La densité d'un polymère thermoplastique isotactique est plus élevée que celle du même polymère atactique.
- 5/ Plus on chauffe un polymère, plus son module d'Young est faible.

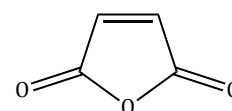
EXERCICES DE BASE

EXERCICE 1 (*+): DU MONOMERE A LA MACROMOLECULE

- 1/ Décrire l'unité de répétition du polymère linéaire obtenu par polymérisation de l'acide 9-hydroxydécanoïque.
- 2/ A partir des composés bifonctionnels suivants, identifier l'unité de répétition du polymère obtenu.



- 3/ Décrire le copolymère alterné obtenu par polymérisation du styrène (phényléthène) et de l'anhydride maléïque (ci-contre) ? On indique qu'il s'agit d'un polyalcène (« polyoléfine »).



EXERCICE 2 (*+) : POLYMERISATION ET SPECTROSCOPIE DE MASSE

La polymérisation de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène, C_5H_8 , 68 g mol^{-1}) conduit à un polymère analysé par spectroscopie de masse. Cette méthode permet de séparer les différentes molécules de polymères selon leur masse molaire M . On relève le spectre suivant (intensité totale : 5,4661) :

$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	1022	1090	1158	1226	1294	1362	1430	1498	1566	1634
Intensité	0,1284	0,2776	0,5172	0,7912	0,9623	0,9681	0,8056	0,5533	0,3099	0,1525

1/ Montrer que ce spectre est cohérent avec celui d'un polyisoprène.

2/ Attribuer à chaque pic le degré de polymérisation correspondant, et en déduire le degré de polymérisation moyen.

3/ En déduire la masse molaire moyenne en nombre et calculer la masse molaire moyenne en masse du polymère.

4/ Quel est l'indice de polymolécularité I_p du polymère ? Un expérimentateur surévalue-t-il ou sous-évalue-t-il l'indice de polymolécularité s'il ne peut repérer (intensité relative trop faible) les deux macromolécules de masses molaires extrêmes (1022 et 1634 g mol^{-1}) ?

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

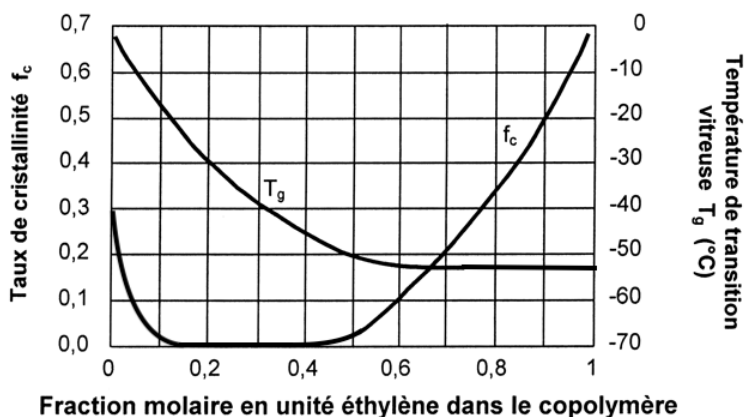
Les copolymères à base d'éthylène (ou éthène) et de propylène (ou propène) sont des produits amorphes ayant d'intéressantes propriétés élastomériques. Ils sont notamment employés pour la fabrication de tuyaux pour le transport d'eau ou de produits chimiques, de joints ou de feuilles d'étanchéité.

1.a/ Représenter la structure de copolymères alternés éthylène/propylène.

1.b/ Justifier l'inertie de ce matériau vis-à-vis de nombreux produits chimiques.

Les propriétés des copolymères dépendent très fortement de la composition chimique et de la nature des enchainements des unités monomères. Elles font notamment varier le taux de cristallinité et la température de transition vitreuse, et par conséquent la facilité de mise en œuvre de ce matériau.

On représente ci-dessous les variations du taux de cristallinité et de la température de transition vitreuse du copolymère en fonction de la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.



2.a/ Justifier l'augmentation du taux de cristallinité avec la fraction molaire en unité éthylène dans le copolymère.

Afin d'obtenir un matériau ayant une bonne tenue aux basses températures, le polymériste doit ajuster correctement la température de transition vitreuse des copolymères éthylène/propylène utilisés.

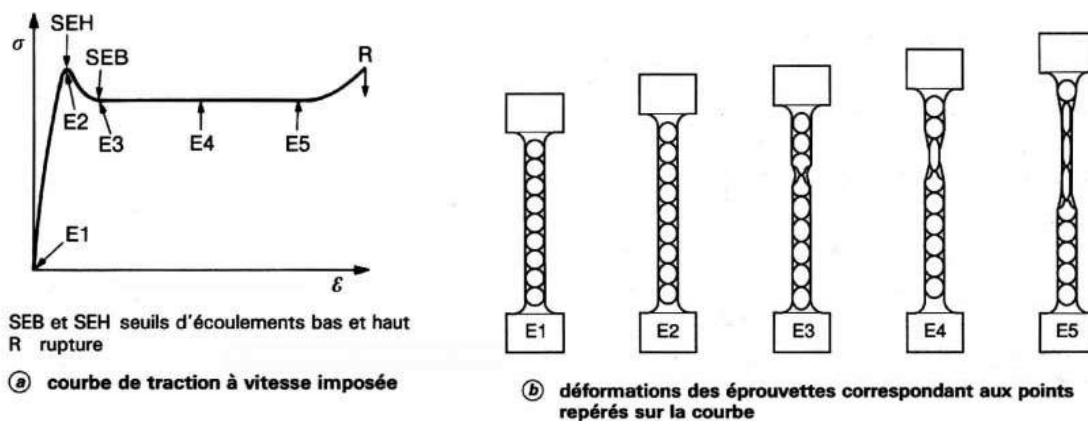
2.b/ Rappeler la définition de la température de transition vitreuse.

2.c/ On cherche à obtenir un copolymère ayant une bonne tenue mécanique aux basses températures, de l'ordre de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans quelle fourchette doit-on ajuster la fraction molaire en unité éthylène du copolymère ?

2.d/ Comment peut-on décrire les propriétés mécaniques de ces copolymères à température ambiante ?

EXERCICE 4 (**): DIAGRAMME DE TRACTION D'UN MATERIAU

Commenter le diagramme de traction ci-dessous. Dans quelle zone de celui-ci peut-on accéder au module de Young du matériau ? Comment le mesure-t-on ?



EXERCICE 5 (**): PROPRIETES MECANQUES D'UN COPOLYMERE SBS

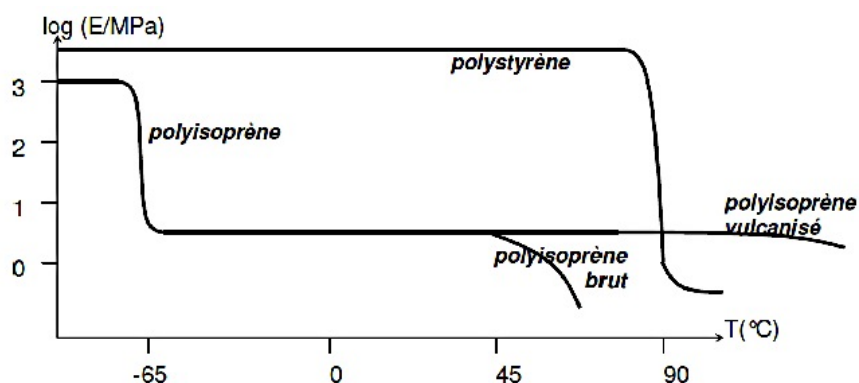
1/ Polystyrène et polyisoprène

En première approche, on étudie les propriétés thermomécaniques de trois homopolymères : le polystyrène, le polyisoprène et le polyisoprène vulcanisé (analogues du polybutadiène et du polybutadiène vulcanisé).

1.a/ Comment obtient-on ces courbes ?

1.b/ Légender le diagramme en identifiant les températures de transition vitreuse des différents polymères.

1.c/ Décrire l'état de chacun des polymères suivants à la température d'utilisation de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Commenter.



2/ Copolymères blocs

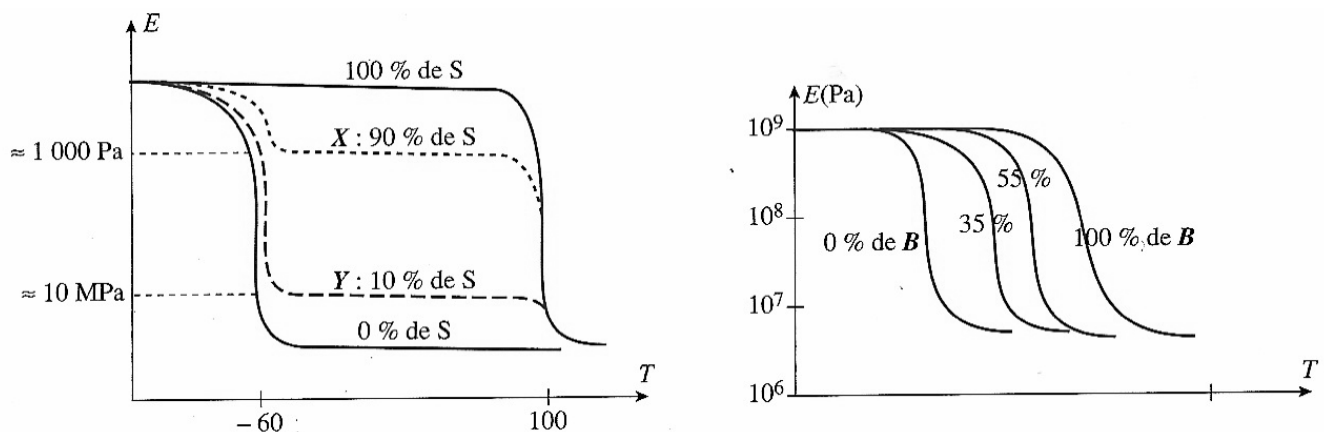
On considère un copolymère tribloc SBS (Styrène-Butadiène-Styrène). La synthèse a permis d'obtenir une structure hétérogène, avec des domaines polystyrène (PS) et des domaines polybutadiène (PB).

2.a/ On donne les courbes donnant le module de Young en fonction de la température pour différents pourcentages en styrène **S** incorporé dans le copolymère. Commenter l'allure de ces courbes par rapport à celles des homopolymères correspondant (PS et PB), en ce qui concerne la température de transition vitreuse.

2.b/ Entre **X** et **Y**, quel est, à température ambiante, celui que l'on va utiliser comme matériau souple mais résistant aux chocs ? comme élastomère pour la fabrication de pneumatiques ?

3/ Copolymères statistiques

On a obtenu, par copolymérisation radicalaire, un copolymère statistique présentant les motifs de répétition **A** (butadiène) et **B** (styrène). On donne les courbes donnant le module d'Young en fonction de la température pour différents taux de motif **B** incorporé au polymère. Commenter l'évolution de la température de transition vitreuse de tels copolymères, et comparer l'allure des courbes à celles obtenues pour un copolymère bloc.



EXERCICES DE REFLEXION

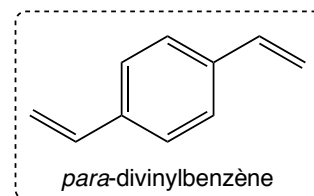
EXERCICE 6 (***) : RESINES ECHANGEUSES D'IONS

1/ Le styrène, ou phényléthène est un monomère très employé pour la synthèse du polystyrène, qui est un thermoplastique.

1.a/ Quelle est l'unité de répétition de ce polymère ?

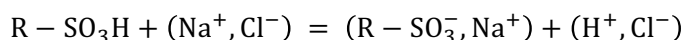
1.b/ Représenter une portion d'un polystyrène ramifié.

2/ Afin de rigidifier la structure du polystyrène, on ajoute lors de la synthèse une petite quantité de *para*-divinylbenzène. Le copolymère obtenu a une structure tridimensionnelle. Expliquer ces observations.



3/ Par action de l'acide sulfurique, on aboutit à la fonctionnalisation des cycles benzéniques de ce copolymère. On obtient une résine comportant des groupements fonctionnels acide sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$ (fonction acide forte).

Plongée dans une solution de chlorure de sodium, la réaction d'échange suivante est observée :



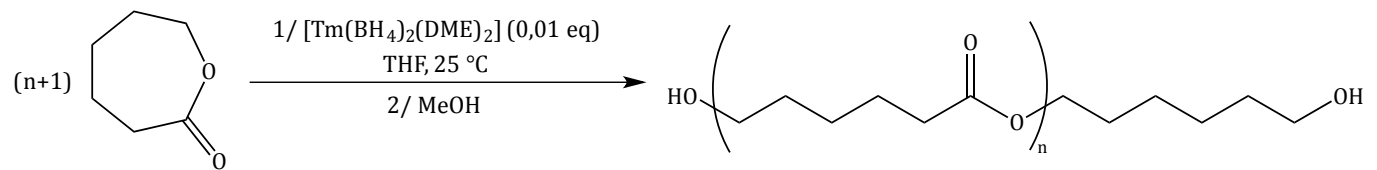
Le taux d'avancement de cette réaction est d'autant plus important que l'ion échangé (ici Na^+) est polarisant et concentré.

3.a/ Proposer une méthode pour régénérer la résine une fois cet échange d'ions terminé.

3.b/ Une telle résine peut être utilisée dans les adoucisseurs pour le traitement des eaux dures (riches en ions Mg^{2+} et Ca^{2+}) : exemple des carafes Brita, qui contiennent une résine initialement sodique. Expliquer le fonctionnement de ces résines dans les adoucisseurs.

EXERCICE 7 (***) : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE PAR SPECTROSCOPIE DE RMN ^1H

On a obtenu la poly(ϵ -caprolactone) par polymérisation de la ϵ -caprolactone dans le THF, catalysée par $\text{Tm}(\text{BH}_4)_2(\text{DME})_2$, suivie d'une méthanolyse :

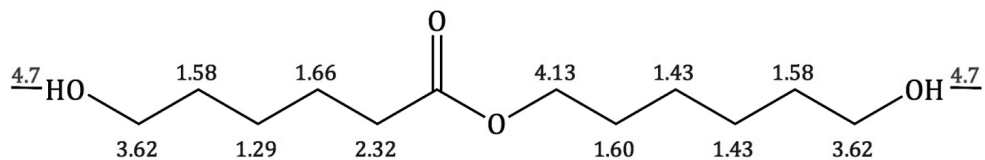


On reporte ci-dessous :

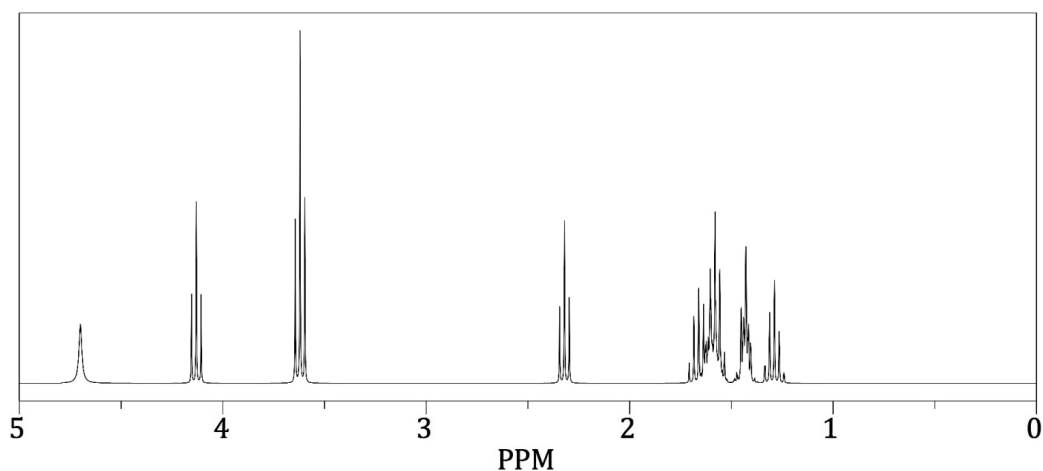
- une simulation de spectre RMN ^1H pour un dimère de l' ϵ -caprolactone ($n = 1$), dans le DMSO ;
- le spectre RMN ^1H de la poly(ϵ -caprolactone) synthétisée dans les conditions de manipulation, dans le chloroforme deutérié.

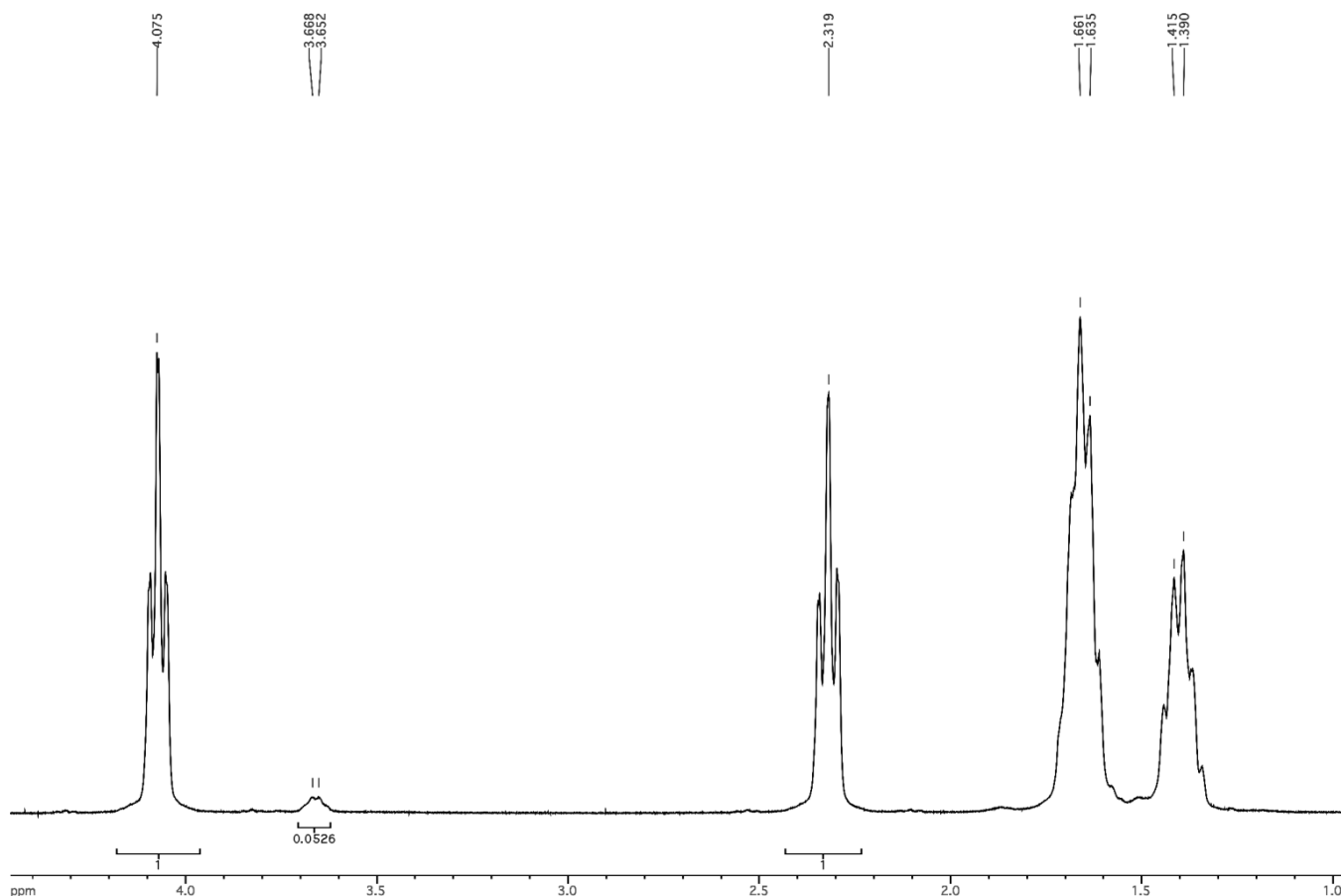
Estimer la masse molaire moyenne en nombre de ce polymère, en prenant en compte les signaux des extrémités de chaîne.

Donnée : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough





EXERCICE 8 (**+) : VIEILLISSEMENT D'UNE CORDE EN POLYETHYLENE (ANALYSE DOCUMENTAIRE)

On se propose d'étudier le vieillissement d'une corde en polyéthylène (PE), représentée à droite sur la photographie, sous l'effet de la lumière solaire. La corde acquiert un aspect comparable à la corde de gauche.



Vous répondrez aux questions suivantes grâce à l'examen des documents et à vos connaissances.

1/ L'échantillon de PE neuf étudié est-il amorphe, semi-cristallin ou cristallin ? Quel est son état physique à température ambiante ?

2/ Montrer que l'irradiation UV est responsable :

- d'une modification chimique du polymère ;
- d'une détérioration de ses propriétés mécaniques.

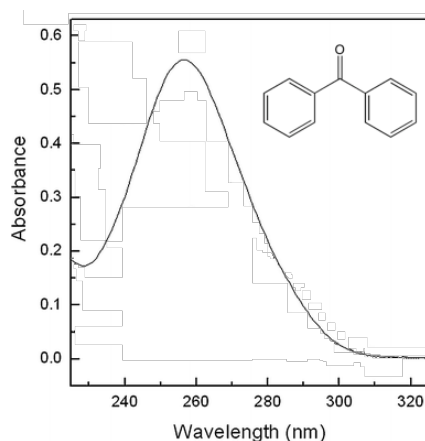
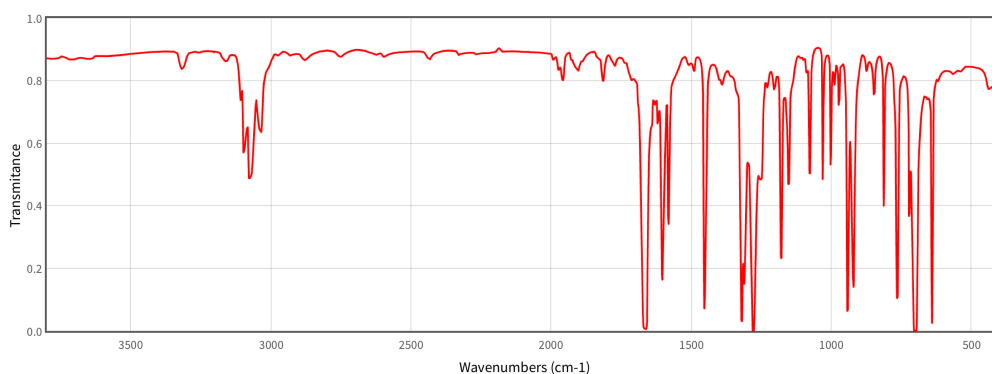
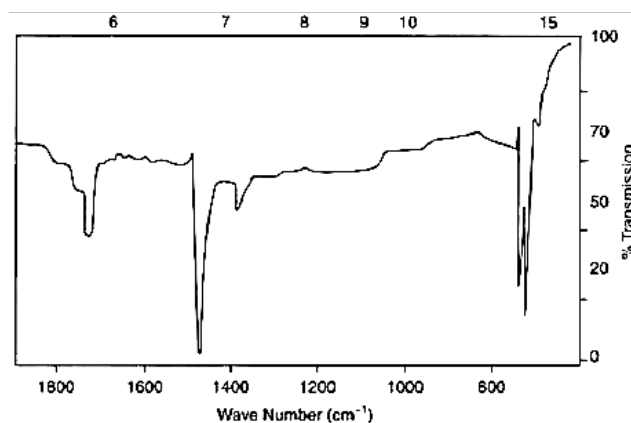
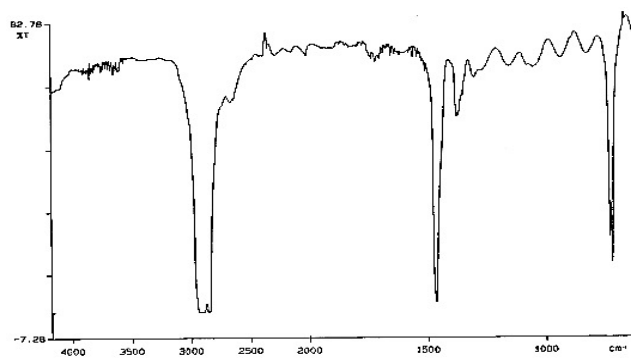
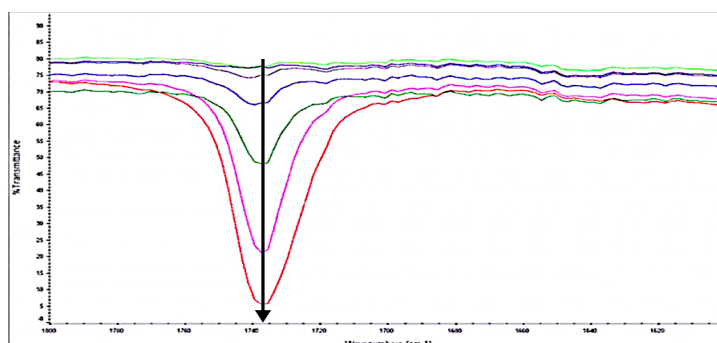
3/ Pourrait-on utiliser la benzophénone comme additif pour ralentir le vieillissement du PE ?

4/ Quel lien peut-on établir entre taux de ramification et densité du PE ? Proposer une explication au niveau microscopique.

Document 1 : rapport d'analyse thermique

L'échantillon de PE analysé a été obtenu par polymérisation par voie radicalaire. Il présente :

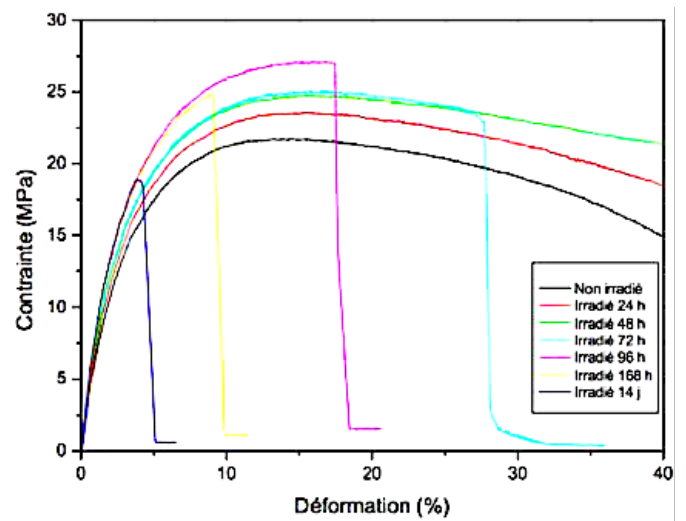
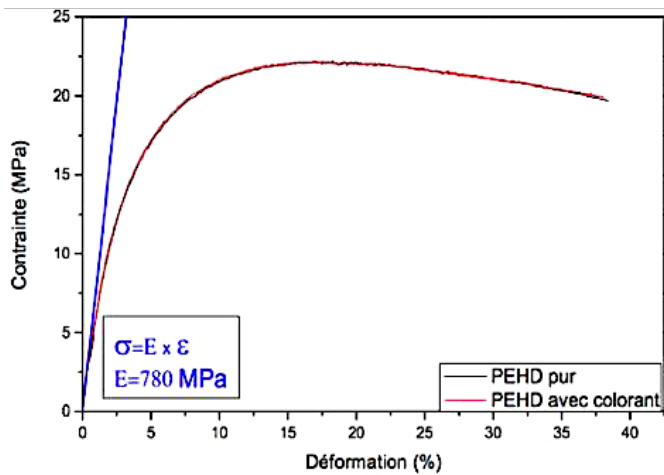
- une température de transition vitreuse de $-100\text{ }^\circ\text{C}$;
- une température de fusion de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Document 2 : spectres d'absorption IR et UV-visible de la benzophénone**Document 3 : spectres d'absorption IR du PE étudié avant et après irradiation**a- *PE non irradié*b- *PE irradié*c- *Suivi cinétique de la bande d'absorption à 1738 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation*

Document 4 : Courbes de traction de l'échantillon non irradié ou irradié de façon variable

a- *PE non irradié*

b- *PE irradié de façon variable*



Document 5 : Différents types de PE (bd : basse densité, md : moyenne densité, hd : haute densité)

