



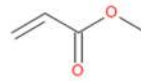
TD – Polymères organiques

Exercices d'application

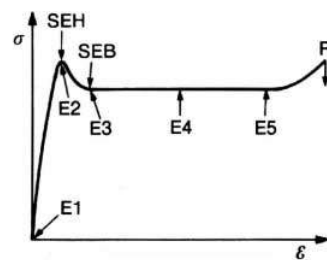
1. Vrai / Faux et questions courtes

1. Un polymère amorphe possède une température de transition vitreuse et une température de fusion.
2. Lors du chauffage d'un polymère semi-cristallin, les cristallites fondent à la température de transition vitreuse.
3. Le module d'Young d'un polymère est plus faible à l'état caoutchoutique qu'à l'état vitreux.
4. Un échantillon de polyacrylate de méthyle possède une masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 25 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Calculer son degré de polymérisation moyen en nombre.

Acrylate de méthyle

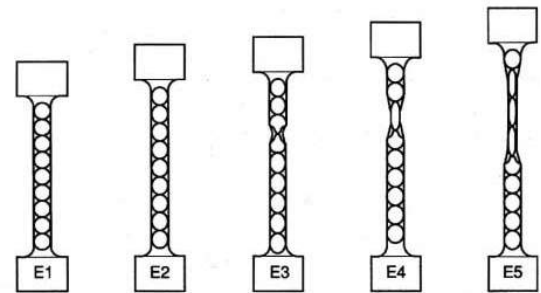


5. Commenter le diagramme de traction reproduit ci-dessous. Dans quelle zone de celui-ci peut-on accéder au module d'Young du matériau ? Comment le mesure-t-on ?



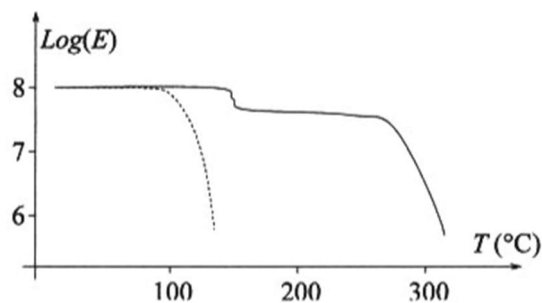
SEB et SEH seuils d'écoulements bas et haut  
R rupture

(a) courbe de traction à vitesse imposée



(b) déformations des éprouvettes correspondant aux points repérés sur la courbe

6. La figure ci-contre représente les variations avec la température du module d'Young d'un polystyrène atactique et d'un polystyrène syndiotactique. Attribuer à chaque polymère sa courbe.

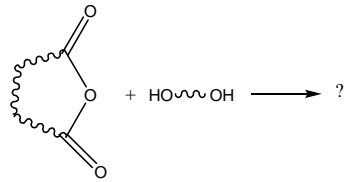


2. Du monomère au polymère (et réciproquement)

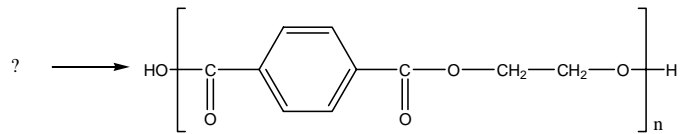
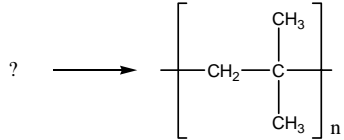
1. À partir du composé bifonctionnel suivant, écrire le bilan de la première étape de formation du polymère, et en déduire le motif du polymère :



2. À partir des composés bifonctionnels suivants, donner la première étape de formation du polymère puis déduire le motif :

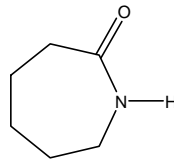


3. Retrouver le(s) monomère(s) utilisé(s) pour obtenir la macromolécule écrite :



### 3. Nylon

La structure du caprolactame (hexano-4-lactame) est indiquée ci-dessous :



1. Écrire l'équation de l'hydrolyse du caprolactame.
2. En quoi le produit obtenu est-il susceptible de jouer le rôle de monomère ?
3. Écrire l'équation de formation du nylon 6 à partir de  $n$  molécules du caprolactame. Préciser le motif de la macromolécule et la famille de ce polymère.
4. Quelle différence existe-t-il entre le nylon 6 et le nylon 6,6 formé à partir d'acide hexanedioïque et d'hexane-1,6-diamine ?

### 4. Distribution des tailles des macromolécules

Un polymère a été séparé par chromatographie d'exclusion stérique en 8 échantillons quasiment monodisperse (un échantillon est dit monodisperse si les molécules qui le constituent ont le même nombre de motifs).

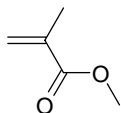
Echantillon	Masse molaire moyenne	Fraction molaire
1	15 000	0,03
2	25 000	0,09
3	35 000	0,15
4	45 000	0,25
5	55 000	0,22
6	65 000	0,14
7	75 000	0,08
8	85 000	0,04

1. Calculer la masse molaire moyenne en nombre de ce polymère.
2. Calculer la masse molaire moyenne en masse de ce polymère.
3. Déterminer la valeur de l'indice de polymolécularité de ce polymère.
4. Que devient l'indice de polymolécularité  $IP'$  si les deux fractions extrêmes (1 et 8) ne sont pas prises en compte dans le calcul ? Cette évolution était-elle prévisible ?

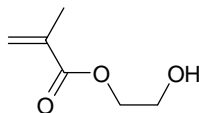
## 5. Lentilles de contact

Extrait d'un dossier sur les polymères du site internet Furuta-Sciences :

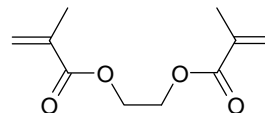
Les premières lentilles de contact ont été élaborées en PMMA. Mais la rigidité du matériau les rendait impropres à leur usage (irritation, faible perméabilité aux gaz). Le PMMA a donc été remplacé dans un premier temps par des copolymères PMMA-Silicone pour des lentilles semi-rigides perméables aux gaz. Les lentilles souples vendues aujourd'hui sont faites à partir d'hydrogels de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) réticulé (PHEMA). Ce dernier, grâce au groupement hydroxyle et à la réticulation avec du diméthacrylate d'éthylène glycol est hydrophile sans être soluble. Ce matériau aurait une faible tenue mécanique en l'absence de réticulation.



MMA



HEMA



Diméthacrylate d'éthylène glycol

1. Pourquoi le copolymère PMMA-Silicone a-t-il des propriétés mécaniques différentes de celles du PMMA ?
2. Proposer une explication au fait que le PHEMA est moins rigide que le PMMA.
3. Comment le diméthacrylate d'éthylène glycol permet de réticuler le polymère ?
4. Tracer le diagramme donnant l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour un polymère semi-cristallin linéaire ou réticulé.
5. Pourquoi la réticulation est ici nécessaire ? En quoi améliore-t-elle les propriétés du matériau ?

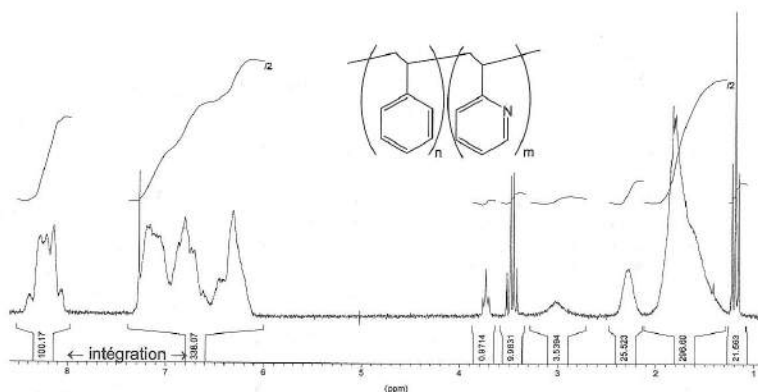
## 6. Recyclage des bouteilles en PVC

1. Un échantillon de polychlorure de vinyle a une masse molaire moyenne (en nombre)  $\overline{M}_n = 1,0 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quel est son degré de polymérisation moyen ? On donne  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
2. Une polymérisation radicalaire à basse température donne une prédominance syndiotactique. Représenter le polymère.
3. Calculer la masse d'élément chlore contenu dans 1 kg de bouteilles à 90 % en PVC.
4. Chaque année, on fabrique en France plus de 150 000 tonnes de bouteilles à base de PVC (à 90 % en masse). Quelle serait la masse totale d'acide chlorhydrique libéré annuellement dans l'atmosphère si ces bouteilles étaient incinérées (on admet que la moitié de l'acide reste fixé dans les cendres) ?

## Exercices d'approfondissement

### 7. Identification d'un copolymère par RMN $^1\text{H}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  représenté ci-dessous est celui d'un copolymère diblocs polystyrène-polyvinylpyridine (PS-PVP). Sachant que le massif de protons obtenu au-dessus de 8 ppm correspond au H en  $\alpha$  de l'atome d'azote sur le cycle pyridinique, estimer le rapport des degrés de polymérisation m/n des deux blocs.



## 8. Explosif

Pourquoi le diazométhane  $\text{CH}_2\text{N}_2$  est-il explosif ?

## 9. Polyéthylène (exercice avec documents)

Cet exercice, illustré par plusieurs documents, aborde différents aspects du polyéthylène noté PE.

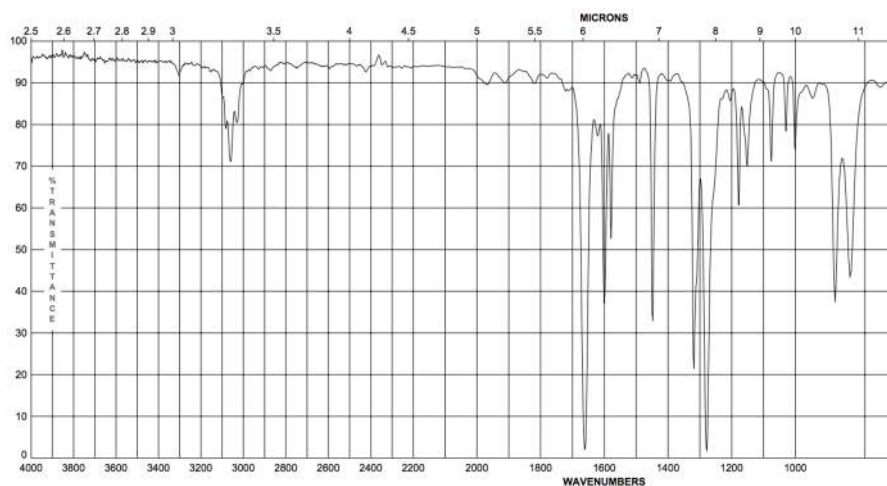


Corde irradiée en plastique (à gauche) et neuve (à droite)

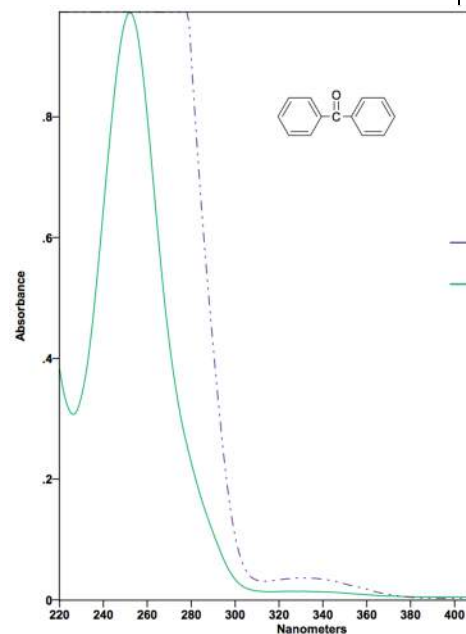
### Rapport d'analyse thermique :

L'échantillon de polyéthylène (PE) étudié, a été obtenu par voie radicalaire. Il présente :

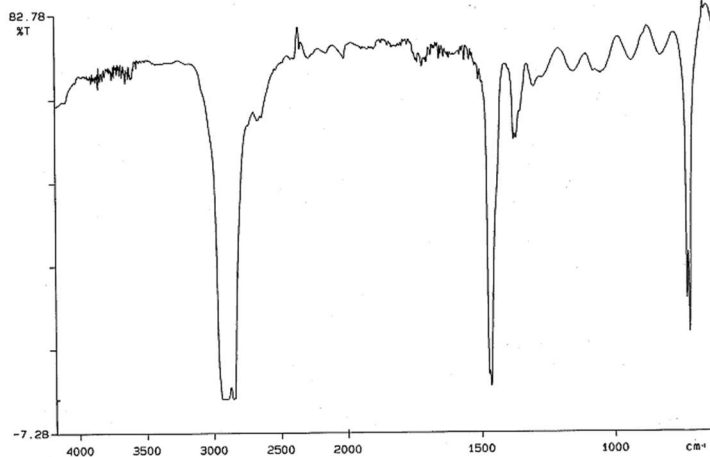
- une température de transition vitreuse  $T_g$  de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$
- et une température de fusion  $T_f$  de  $115\text{ }^\circ\text{C}$ .



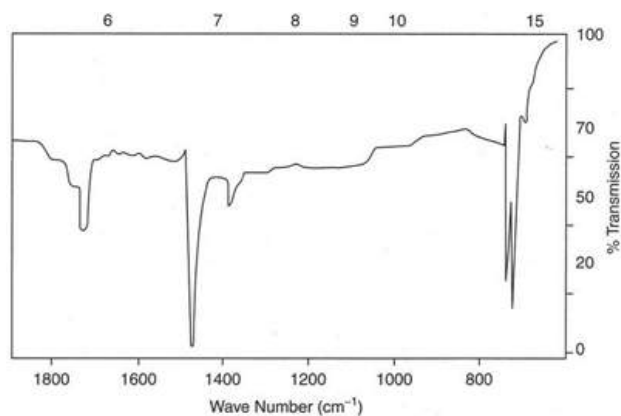
Spectre IR de la benzophénone



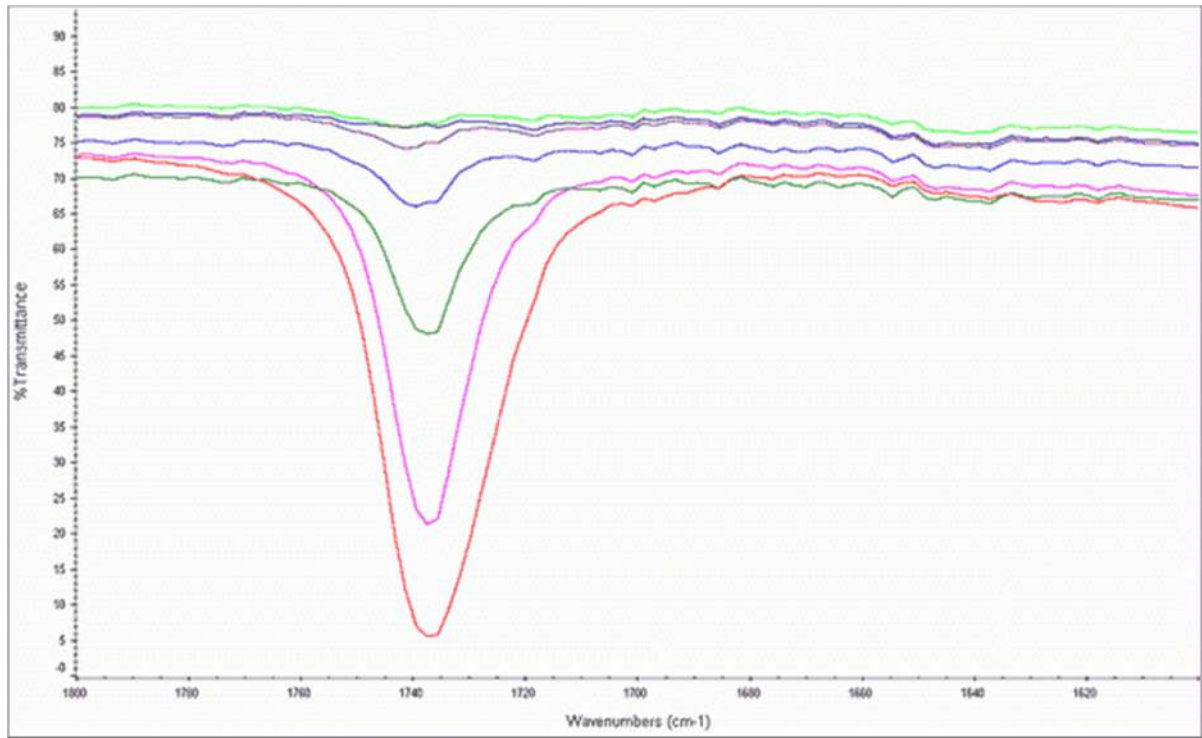
Spectre UV de la benzophénone



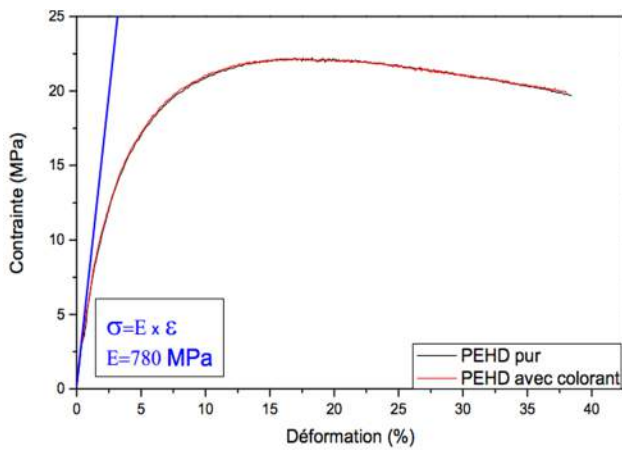
Spectre IR d'un PE non irradié : transmittance =  $f(\sigma)$



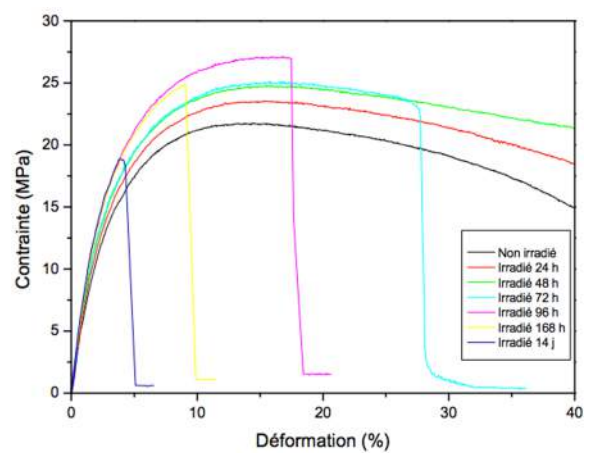
Extrait de spectre IR d'un PE irradié



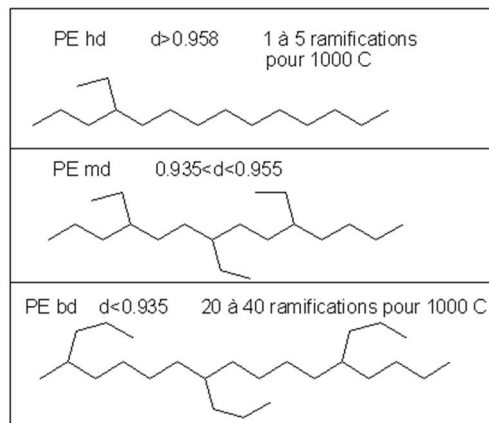
Evolution de la transmittance du polymère dans la zone 1600-1800 cm<sup>-1</sup> avec le temps d'exposition au Soleil



Courbe de traction d'un PE neuf



Courbes de traction superposées de PE irradiés

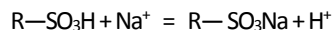


Lien entre densité et taux de ramification du polyéthylène  
(hd : haute densité ; md : densité moyenne ; bd : base densité)

1. L'échantillon de PE étudié est-il amorphe, semi-cristallin ou cristallin ? En déduire l'allure du diagramme module d'Young en fonction de la température et préciser l'état physique du polymère à 25 °C.
2. Montrer que l'irradiation UV est responsable :
  - a) D'une modification chimique du polymère,
  - b) D'une détérioration de ses propriétés mécaniques.
3. Pourrait-on utiliser la benzophénone pour ralentir le vieillissement du PE ? Comment ?
4. Quel lien peut-on établir entre taux de ramification du PE et densité ? Proposer une explication physique.
5. Proposer une méthode pour faire le suivi cinétique de la réaction de dégradation du PE.

## 10. Résine échangeuse d'ions

1. Le styrène a pour formule semi-développée  $C_6H_5-CH=CH_2$ .
  - a) Indiquer le nom du styrène en nomenclature systématique.
  - b) L'application la plus importante du styrène est le polystyrène. Préciser ce que l'on entend par monomère et par motif.
  - c) Afin de rigidifier le polystyrène, on ajoute un peu de paradinylbenzène ( $CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$ ). Le polymère obtenu a alors une structure tridimensionnelle. Expliquer.
2. Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une structure macromoléculaire tridimensionnelle portant un grand nombre de groupes actifs ionisables. Une telle structure peut être obtenue par action de  $H_2SO_4$  (ou de  $ClSO_3H$ ) sur le copolymère styrène-divinylbenzène.  
On obtient ainsi une résine comportant des acides sulfoniques (acide fort analogue à l'acide sulfurique).  
Ainsi, dans le cas d'une résine sous forme acide notée  $R-SO_3H$  et plongée dans une solution de chlorure de sodium, l'échange d'ions suivant est possible :



Le taux d'avancement dans le sens direct est d'autant important que la charge de l'ion est élevée.

- a) Comment régénérer la résine (déplacement dans le sens inverse) une fois l'échange d'ions terminé ?
- b) Une telle résine peut être utilisée pour le traitement des eaux dures qui contiennent des cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . Expliquer le fonctionnement d'un adoucisseur d'eau (expl : carafe Brita) sachant que ces dispositifs contiennent généralement une résine cationique préalablement saturée en ions  $Na^+$ .