

Calculatrice obligatoire. Feuille A4 recto-verso manuscrite autorisée. Aucun autre document.

Questions de cours : (4 points)

1. Donner la forme que prend un filament d'actine. Vous préciserez les molécules qui entrent en jeu pour la polymérisation de ce type de filament et vous expliciterez la notion de tanktreading.
2. Donner la forme que prend un microtubule. Vous préciserez les molécules qui entrent en jeu pour la polymérisation de ce filament et vous expliciterez ce qu'est la catastrophe.
3. Quels sont les ingrédients nécessaires pour former dans un système microfluidique des fibres de soie d'araignée ?
4. Par quelle expérience peut-on caractériser la formation d'un film interfacial de soie d'araignée ? Vous pouvez faire un schéma si besoin.

Exercices 1 : Recyclage d'un composite PA66 - carbone (4 points)

Le recyclage d'un composite composé de Polyamide PA66 et de fibres de carbone est envisagé par deux techniques différentes : vapo-thermolyse et pyrolyse. L'objectif est de dégrader la matrice pour retrouver les fibres de carbone intactes comme visible sur la photo.

En vapo-thermolyse : Composite + H₂O $\xrightarrow{\Delta}$ Fibres + gaz

En pyrolyse : Composite $\xrightarrow{\Delta}$ Fibres + gaz

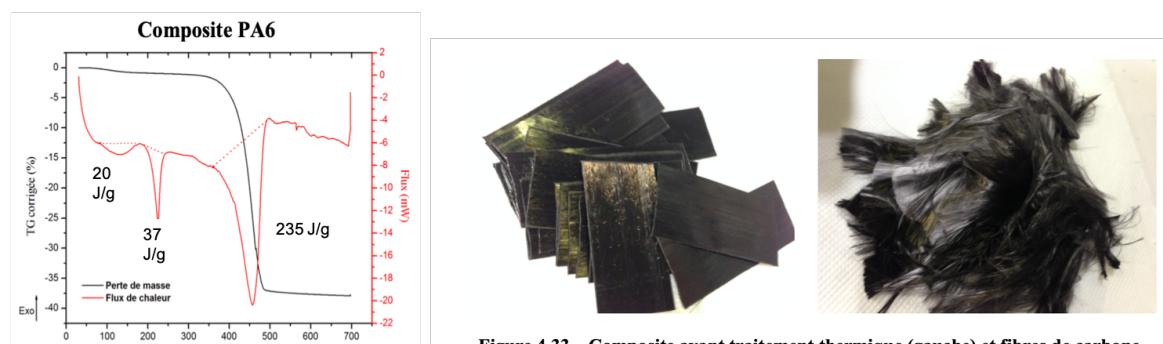


Figure 4.33 – Composite avant traitement thermique (gauche) et fibres de carbone récupérées après la vapo-thermolyse (droite)

Thermogramme DSC du composite PA66 + fibres de carbone ainsi que la courbe thermogravimétrique (ATG) en vapo-thermolyse.

1. Décrire le diagramme DSC. A quoi peut-on attribuer les 3 pics ?
2. Que représente la courbe ATG ? Quelle est la composition du composite ?
3. D'après la mesure DSC, quelle quantité d'énergie est nécessaire afin de dégrader 1g de composite ?
4. Quel serait le coût énergétique pour le recyclage d'un kg de composite. Est-ce rentable ? Données : 1J = 2,8.10⁻⁷kWh. Prix de l'énergie : 140 €/MWh (juin 2024)
5. Quelle quantité d'énergie est alors nécessaire pour dégrader 1 mole de **PA66 pur** (en approximant que les fibres de carbone n'ont pas absorbé d'énergie et ne sont pas dégradées) (M=226g/mol).

La méthode de Kissinger permet de déterminer l'énergie d'activation de la dégradation du PA66 suivant la loi d'Arrhenius. Pour cela l'échantillon est placé à différentes températures et l'énergie de dégradation est mesurée. Nous obtenons une énergie d'activation de 179 kJ/mol pour la vapo-thermolyse et 239kJ/mol pour la pyrolyse.

6. Expliquer pourquoi la pyrolyse nécessite plus d'énergie pour dégrader spécifiquement le PA66 que la vapo-thermolyse

Exercices 2 : Mécanique (3 points) - Un escalier

Nous souhaitons réaliser des marches d'escalier extérieur dans le style marches flottantes en Thermoplastique + fibres. Notre choix se porte sur le polyamide 11 ($E=1,2$ GPa) pour sa très grande résistance aux attaques chimiques et environnementales là où le bois s'abimerait trop vite sans traitement. De plus, le PA11 (appelé Nylon français ou Rilsan) est biosourcé à partir d'huile de ricin. L'objectif est de définir le taux de renfort pour ces marches.



Nous admettons que ces marches en PA11 de section 40 mm de hauteur x 200 mm de largeur et 80 cm de longueur sont sollicitées en flexion pure, attachées par une seule extrémité.

$$\text{En flexion pure, la flèche } f \text{ est donnée par : } f = \frac{P.L^3}{48.E.I_{Gz}}$$

Avec E le module d'Young, L la distance entre l'effort et l'ancrage, P la charge et I_{Gz} le moment quadratique.

$$\text{Ici pour une section rectangulaire il est défini par : } I_{Gz} = \frac{B.h^3}{12}$$

Avec B la largeur et h la hauteur de la section.

Idéalement, la flèche à l'extrémité de la marche doit être maximum de 2 mm pour une personne de 100 kg.

1. Est-ce que le PA11 pur peut répondre à cette flèche maximale ? Justifier
2. Que choisissez-vous comme renfort d'après vos connaissances et sous quelle forme (matrice TP) ? Comment maximiser l'adhésion entre la matrice et les renforts ? Justifier
3. Afin de simuler les efforts dynamiques (personne qui saute), on ajoute un coefficient de sécurité de 2 sur la charge. Quelle taux de renforts doit-on ajouter au minimum pour avoir une flèche à moins de 2 mm ?

Exercices 3 : Rhéologie (5 points) - Les questions sont indépendantes

Une éprouvette de polypropylène ($C_3H_6)_n$ de section 4 mm x 10 mm et 200 mm de longueur est sollicitée en traction longitudinale à $20^\circ C$. La force de maintien (F en N) des chaînes les unes par rapport aux autres dépend directement du nombre de liaisons Van der Walls inter-moléculaires et de l'enchevêtrement des macro-molécules (longueur des chaînes xn). Elle est définie empiriquement par (2) :

$$F(xn)(enN) = \left(\frac{E_{co}(enJ/mol)}{e^{(\frac{100}{xn})}} \right)^{\frac{110}{13}} .9,28.10^{-34} + 548 \quad (1)$$

Le module d'élasticité (module d'Young) est quant à lui uniquement dépendant de la longueur des macromolécules et est lié au déploiement des chaînes. Donc plus elles sont longues, moins elles seront rigides. Le module E est défini par (3) :

$$E(xn)(enMPa) = -195,4 \ln(xn) + 1503 \quad (2)$$

Nous faisons l'hypothèse que l'éprouvette n'est composée que de 5 familles de chaînes (et non une infinité) de masse molaire M_n 4200 g/mol, 21000 g/mol, 42000 g/mol, 63000 g/mol et 84000 g/mol.

1. Montrer que l'énergie de cohésion (E_{co}) du polypropylène ($M = 42g.mol^{-1}$, $\rho = 0,946$), sachant que le paramètre de solubilité à $20^\circ C$ vaut $\delta = 18,8MPa^{-1}$, est égale à $15,7kJ.mol^{-1}$
2. Dessinez un modèle de St-Venant correspondant à votre matériaux, et indiquez les paramètres des différents éléments du modèle. Quel est le module d'Young du matériau ? Quelle est sa résistance élastique ? Quelle est sa résistance maximale ?
3. Pour la suite de l'exercice, nous prendrons $E=1$ GPa et une température de $30^\circ C$. En considérant que le PP peut-être décrit par un modèle de Kelvin-Voigt, indiquez un temps de stabilisation approximatif de l'éprouvette lorsqu'elle est fixée dans le banc de traction. La contrainte appliquée par les mors est de 2.5 MPa. La viscosité du PP à $30^\circ C$ est $10^{11} Pa.s$. Quelle est alors la longueur initiale de l'éprouvette au début de l'essai de traction si on attend la stabilisation ?

Exercices 4 : Étude de la solubilité d'un mélange de polymère (4 points)

On considère un mélange de deux polymères A et B. La fraction volumique du polymère A dans le mélange est notée Φ_A et celle du polymère B est notée Φ_B . La température du mélange est T (en Kelvin). On utilise la théorie de Flory-Huggins pour modéliser le comportement thermodynamique du mélange.

Les paramètres suivants sont donnés :

- Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est noté χ et dépend de la température selon la relation $\chi = \chi_0 + \frac{\chi_1}{T}$, où χ_0 et χ_1 sont des constantes.
- Le degré de polymérisation du polymère A est N_A et celui du polymère B est N_B .

1. Écrivez l'expression de l'énergie libre de mélange par unité de volume ΔG_m en fonction de Φ_A , Φ_B , χ , N_A et N_B . Sans refaire la démonstration.
2. Déduisez l'expression de la température critique T_c (c'est-à-dire où la deuxième dérivé de l'énergie libre de mélange par rapport à Φ_A est nul) au-dessus de laquelle les deux polymères deviennent miscibles ;
3. Si $\chi_0 = -0,2$, $\chi_1 = 1000$, $N_A = 1000$, $N_B = 500$ et $\Phi_A = 0,4$, calculez la température critique. Conclure sur le comportement du mélange.
4. Que représente les deux paramètres de χ ?