

TD MA12 - POLYMERES I

J. PLAIN - J. PROUST

- (1) Donner le nom et la structure de l'unité monomère des polymères suivant: PE, PS, PVC, PTFE et PMMA.
- (2) Combien y a-t-il en moyenne d'unités structurales dans une molécule de PVC de masse molaire \overline{M}_n égale 50000 g.mol⁻¹ ?
- (3) Calculer la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n du PMMA, la masse molaire moyenne en poids \overline{M}_w du PE (polydispersité I=2) si le nombre moyen d'unités structurales par macromolécule est de 50000.
- (4) En admettant que la densité du PE linéaire soit égale 0,96, calculer le nombre de molécules de polymère par cm³ si le degré de polymérisation \overline{x}_n , est égal à 1000, 10000, 100000.
- (5) Soient deux échantillons de PTFE (densité 2,15) ayant une polydispersité de respectivement 1,5 et 3. Que pouvez vous dire de ces deux échantillons sachant que le nombre de molécules de polymère par cm³ est de $2,15 \cdot 10^{20}$.
- (6) Soit la polymérisation isotrope d'un polyéthylène téréphtalate (PET), durant laquelle 40% de l'éthylène glycol est substitué par du triol. Décrire les réactions de polymérisation. Calculer la valence moyennes des mélanges. Calculer le point critique de la transition sol-gel. Tracer $\overline{M}_n=f(p)$. Quelles sont les propriétés du PET réticulé.
- (7) Déterminer le meilleur solvant pour solubiliser le PS et le PVC. On donne $\rho_{styrene} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho_{pvc} = 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$. (tableaux en annexe).

Groupe		F $\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{\frac{3}{2}}$	Groupe		F $\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{\frac{3}{2}}$
-CH ₃	Simple liaison	437	Cl	Moyenne	530
-CH ₂ -		271	Cl	Seul	550
-CH<		57	Cl	Double (>CCl ₂)	530
>C<		-190	Cl	Triple (-CCl ₃)	510
CH ₂ =	Double liaison	388	Br	Seul	695
-CH=		227	I	Seul	869
>C=		39	CF ₂	Fluorocarbones seulement	307
-CH=C<		582	CF ₃		560
>C=C<		454	S	Sulfures	460
Phenyl		1500	SH	Thiols	644
Naphtyl		1345	NO ₂	Composés aliphatiques nitrés	900
Cycle	5 atomes	215-235	PO ₄	Phosphates organiques	1020
	6 atomes	194-215	Si	Silicones	-78
Conjugaison		41-61	CO	Cétones	562
H	(Variable)	163-204	COO	Esters	634
-O-	Ethers	143	CN		838

Solvant	$\delta \left(\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{\frac{-3}{2}} \right)$	Liaison hydrogène	Masse volumique à 20°C (g.cm ⁻³)
Acétone	20,3	+	0,7899
Benzène	18,8		0,87865
Tétrachlorure de carbone	17,6		1,5940
Cyclohexane	16,8		0,7785
n-decane	13,5		-
Dibutyl amine	16,6	++	-
Difluorodichlorométhane	10,4		-
1,4-Dioxane	20,5	+	1,0337
Toluène	18,2		0,8669
Eau	47,9	++	0,99823
Xylène	18,0		0,8611
Méthanol	29,7	++	0,7914

TD MA12 - POLYMERES II: MÉLANGE DE POLYMÈRES

J. PLAIN

Le développement de nouveaux matériaux polymères peut se faire suivant 2 stratégies: la première est d'imaginer et de synthétiser une nouvelle molécule dotée des performances recherchées. La seconde est d'associer les avantages de polymères existants pour concevoir un matériau présentant une synergie des propriétés. Malheureusement, il ne suffit pas de mélanger deux polymères pour obtenir un nouveau matériau intéressant doté de propriétés inédites. Nous allons essayer de comprendre pourquoi.

1. MÉLANGE DE PETITES MOLÉCULES

On considère tout d'abord une solution idéale de n_A petites molécules A (le soluté) et de n_B petites molécules B (le solvant), représentée sur une structure de grille 2D.

1.1. Entropie de mélange.

1.1.1. On suppose que le volume reste constant ($V_{A+B} = V_A + V_B$). Quel est le nombre de configurations du système après le mélange ?

1.1.2. Déterminer la variation d'entropie de mélange $\Delta S = S_{mel} - S_{init}$ associée à la mise en solution de A dans B. A l'aide de la relation de Stirling, montrer que :

$$\Delta S = -k_B(n_A \ln \frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A+n_B})$$

1.1.3. Exprimer l'entropie de mélange par site $\frac{\Delta S}{n_t}$ en fonction de la fraction de sites occupés par les molécules A: $\phi = n_a/n_t$.

1.2. Energie de mélange.

1.2.1. On définit les énergies de liaisons suivantes : ω_{AA} est l'énergie d'une liaison AA, ω_{BB} est l'énergie d'une liaison BB, et ω_{AB} est l'énergie d'une liaison AB. Exprimer l'énergie de formation $\Delta\epsilon$ d'une liaison AB après rupture d'une liaison AA et d'une liaison BB.

1.2.2. On introduit Z, le nombre de premiers voisins de chaque site. Montrez que l'énergie totale de mélange par site $\frac{\Delta E}{n_t}$ est donnée par $\frac{\Delta E}{n_t} = Z\phi(1-\phi)\Delta\epsilon$.

1.2.3. On suppose que les interactions dans le système sont de type van der Waals ; on prend donc les énergies de liaisons suivantes : $\omega_{AA} = -\frac{\alpha_A^2}{r^6}$, $\omega_{BB} = -\frac{\alpha_B^2}{r^6}$, $\omega_{AB} = -\frac{\alpha_A\alpha_B}{r^6}$, où les α_i sont les polarisabilités des molécules i. Calculer $\Delta\epsilon$. Quel est le signe de $\Delta\epsilon$? Ces interactions sont-elles favorables au mélange ?

1.3. **Energie libre.** Exprimer l'énergie libre du système après mélange. De quels facteurs dépend la qualité du mélange ?

2. MÉLANGES COMPRENANT DES POLYMÈRES

2.1. **Polymère dans un solvant.** Dans le cas d'une solution d'un polymère A de X segments dans un solvant B, établir l'expression de l'énergie libre. Quel terme de l'énergie libre du système est modifié par rapport au cas du mélange de petites molécules ? Que peut-on dire de la miscibilité du polymère A dans B en comparaison avec celle des particules de soluté A ? Quels sont les paramètres qui gouvernent la miscibilité du polymère ?

TD MA12 - POLYMERES III

J. PLAIN

Exercice 1.

Estimez le paramètre d'interaction de Flory χ entre le polystyrène et le polybutadiène à la température ambiante. Etablir l'expression de χ .

$$\delta_{PS} = 1.84.10^4(J.m^{-3})^{(0.5)}$$

$$\delta_{PB} = 1.62.10^4(J.m^{-3})^{(0.5)}$$

On fait l'hypothèse que $V_0 = 100\text{\AA}^3$

Exercice 2. Diagramme de phases

Dans le cas d'une solution régulière, l'énergie libre de mélange par site et par mole peut s'écrire:

$$RT[\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi)]$$

avec R la constante des gaz parfaits et le paramètre d'interaction $\chi = \frac{B}{T}$ (avec $B = 600K$). Construire les courbes binodale et spinodale dans le diagramme de phases température - composition.

TD MA12 - POLYMERES IV

J. PLAIN

Exercice 1.

On veut dans la fabrication de polymère maintenir le produit fini dans un domaine de cristallinité compris entre 40% et 65%. On sait que la cristallinité varie linéairement avec le volume spécifique massique, et qu'à 30°C les masses volumiques des phases amorphe et cristalline sont:

$$\rho_a = 0,8525 g.cm^{-3}$$

$$\rho_c = 0,9328 g.cm^{-3}$$

Dans quel domaine de masse volumique devra se situer le produit pour répondre à la norme de fabrication?

Exercice 2.

La chaleur de fusion du PE est d'environ 3,348kJ par mol d'unité monomère et que la température de fusion du PE de degré de polymérisation infini est de 135°C, calculer la température de fusion d'un PE de $\bar{X}_n = 1000$.

Peut on appliquer la relation précédemment utilisée au cas d'une paraffine? On prendra l'exemple du triacontane ($\bar{X}_n = 30$). Son point de fusion est de 65,8°C. Conclure.

Exercice 3.

A la température de 420K un polymère de densité 1,06 et de masse molaire de 50000 a un comportement élastomérique. Son module est égal 2.10^5 Pa. Quelle information concernant l'architecture de la molécule ce résultat indique-t-il? Comment varie le module si la masse molaire est doublée? est divisée par un facteur 5?

Exercice 4.

Pour un mélange enchevêtré de polybutadiène, la valeur du plateau du module de cisaillement est de $1,15.10^6$ Pa, et la viscosité de cisaillement η_0 (Pa.s) en fonction du degré de polymérisation X et de la température T (K) s'écrit:

$$(1) \quad \eta_0 = 3,68.10^{-3} \exp\left(\frac{1404}{T - 128}\right) X^{3,4}$$

(a) Calculer la masse molaire entre enchevêtrements (b) Estimer le coefficient de diffusion pour une masse molaire de 100000 à 298K.

Note: La densité du polybutadiène est de 0,9. La longueur du pas statistique est de 0,65nm et la masse molaire du monomère est de $54 g.mol^{-1}$.