

TD MA12 - POLYMERES IV

J. PLAIN - J. PROUST

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: $\rho_a = 0,8525g.cm^{-3}$ et $\rho_c = 0,9328g.cm^{-3}$. Dans quel domaine de masse volumique devra se situer le produit pour répondre à la norme de fabrication?

La masse volumique du produit test est mesurée à $\rho_s = 0,8924g.cm^{-3}$. Quel est le taux de cristallinité de ce polymère ?

$$Taux_{cristaux} = \frac{\rho_c \cdot (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

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 $C_{30}H_{62}$ ($\bar{x}_n = 15$), qui est un oligomère du PE. Son point de fusion est en réalité de 65,8°C. Conclure.

Exercice 3.

Décrire et commenter les thermogrammes (voir fig 1) obtenus pour du poly(téréphtalate d'éthylène).

Soit le thermogramme d'un échantillon de 1g de PET semi-cristallin obtenu à température croissante avec une vitesse de chauffe de 10K/min. La différence entre l'aire du pic correspondant à la fusion et l'aire du pic correspondant à la cristallisation est de 0.797 $JKs^{-1}g^{-1}$. Que signifie cette différence ?

Déterminer le taux de cristallinité massique de cet échantillon avant la mesure sachant que la chaleur spécifique de fusion du PET est de 115 J/g ?

Exercice 4.

Soit une bille de polystyrène expansible de 500 μm de diamètre externe, composée d'une coque interne de polystyrène (PS) d'épaisseur $e=100\mu m$, remplie à température ambiante de pentane (C_5H_{12}).

1) Calculer le volume du pentane contenu dans la bille à température ambiante, ainsi que sa quantité de matière n.

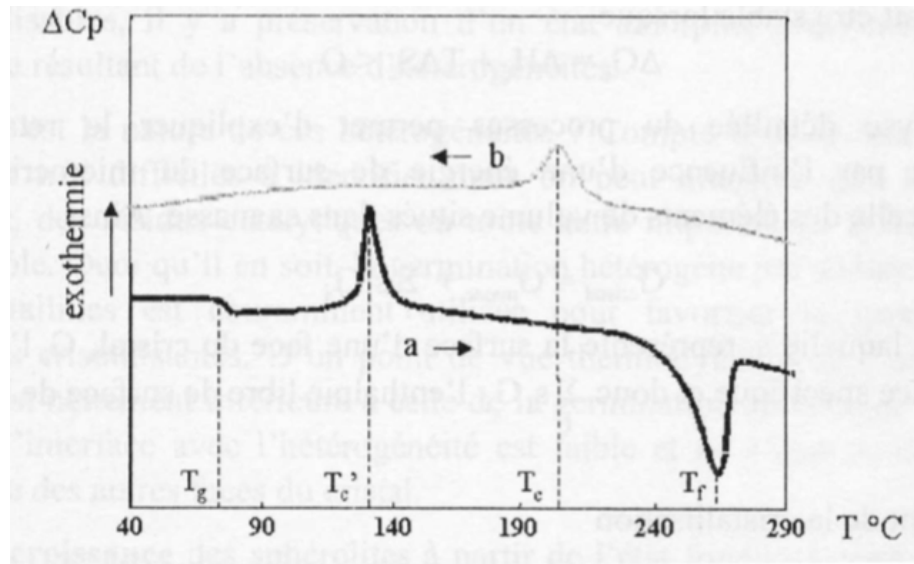


FIGURE 1. Thermogrammes du PET (a) à température croissante après trempe et (b) à température décroissante à partir de l'état fondu.

2) Pour les expanser, les billes sont brassées en présence de vapeur d'eau à $T = 110^\circ\text{C}$. Calculer le volume que pourrait occuper le pentane contenu dans la bille à cette température, s'il était libre (pression atmosphérique) et parfait.

3) Calculer le facteur d'expansion k du pentane lorsqu'il change d'état et passe de la température ambiante à $T = 110^\circ\text{C}$ (température d'expansion). Conclure sur le comportement de la bille.

4) Lorsque la bille s'expande, l'épaisseur de la coquille de polystyrène diminue jusqu'à ce qu'elle cède sous la pression, à une épaisseur $e = 5\mu\text{m}$. Calculer le diamètre final de la bille au maximum de son expansion (à la rupture du PS).

5) Après expansion, le pentane diffuse hors de la bille afin de laisser la place à de l'air. Calculer la masse volumique finale (en kg.m^{-3}) des billes expansées lorsqu'il n'y aura plus de pentane.

- $\rho(\text{pentane}) = 0,621\text{g.cm}^{-3}$
- $T_{f\text{pentane}} = -129^\circ\text{C}$
- $T_{e\text{pentane}} = 36,06^\circ\text{C}$
- $R = 8.314\text{J.mol}^{-1}.K^{-1} = 8,314\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-1}.K^{-1}$
- $P_{atm} = 10^5\text{Pa} = 10^5\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$
- $T_g(\text{PS}) = 100^\circ\text{C}$
- $\rho(\text{PS}) = 1,06\text{g.cm}^{-3}$
- $\rho(\text{air}) = 1,225.10^{-3}\text{g.cm}^{-3}$
- $(a - b)^3 = a^3 - 3a^2b + 3ab^2 - b^3$