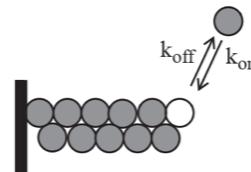


Calculatrice obligatoire. Feuille A4 recto-verso manuscrite autorisée. Aucun autre document.

Exercices 1 : Bio polymères (5 points)

On considère un polymère pouvant polymériser à une de ses extrémité comme on peut le voir sur le dessin ci-contre :



La concentration d'un monomère disponible est $[A1]$.

- Exprimer la vitesse de croissance $\frac{dn}{dt}$ de ce polymère formé de n monomères.
- Dessiner cette vitesse en fonction de $[A1]$ lorsque $[A1]$ varie de 0 à $5 \mu M$.
- Montrer qu'il existe une concentration critique de monomère que l'on nommera K_c pour laquelle soit on n'a pas de polymérisation soit tous les monomères servent à construire un filament. Que vaut K_c ?
- Si l'on considère un filament d'actine, que doit on rajouter, modifier pour prendre en compte le fait que la polymérisation puisse à présent se faire des deux côtés du polymère ?
- Quel cas remarquable pourrait on observer ?

Données : $k_{on} = 1 \mu M^{-1} \cdot s^{-1}$ et $k_{off} = 1 s^{-1}$

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'abîmerait 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.

En flexion pure, la flèche f est donnée par :

$$f = \frac{P.L^3}{48.E.I_{Gz}} \quad (1)$$

Avec E le module d'Young, L la distance entre l'effort et l'ancrage, P la charge et I_{Gz} le moment quadratique. Ici pour une section rectangulaire il est défini par :

$$I_{Gz} = \frac{B.h^3}{12} \quad (2)$$

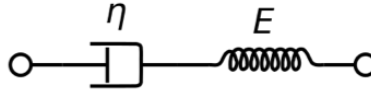
Avec B la largeur et h la hauteur de la section.

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

- Est-ce que le PA11 pur peut répondre à cette flèche maximale ? Justifier
- Que choisissez vous comme renfort d'après vos connaissances ? Comment maximiser l'adhésion entre la matrice et les renforts ? Justifier
- 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 : Fichue corde à linge (4 points)

Nous installons un fil à linge en PA66, de diamètre 2mm sur une distance de 4m. Nous tendons initialement le fil au maximum, mais sans contrainte initiale. Nous tendons ensuite le fil de 1cm à l'aide d'un tendeur (allongement initial). Au bout d'un certain temps, nous remarquons que le fil n'est plus tendu. Nous considérons qu'il faille retendre le fil si la contrainte descend au dessous de 1% de la contrainte initiale. **Au bout de combien de semaines devons nous retendre le fil ?**



Aides :

Le polymère peut être modélisé par un modèle de Maxwell. Décrire les lois de comportement de chaque élément du modèle, ainsi que celles du modèle. Décrire la variation de la déformation dans le temps. Exprimez en fonction de la contrainte. Décrire l'équation différentielle de la contrainte. Ce modèle permet de décrire les comportements à contrainte ou déformation constante. Résoudre l'équation différentielle à **déformation constante** : il s'agit alors de l'équation de la relaxation de contrainte.

Données : PA66 : $\eta = 10^{15} Pa.s$ $E = 3.5 GPa$

Exercices 4 : Peinture difficile (3 points)

Nous souhaitons peindre un tuyau d'évacuation sanitaire en PVC (densité 1,38), initialement gris, en bleu taupe à paillettes. Nous choisissons une peinture composée à 40% d'acide acrylique, 20% de pigments et 40% d'eau. Une mesure d'une goutte pendante nous permet de calculer une tension de surface de $\gamma_l = 43,3 mJ/m^2$. Malheureusement lors de notre premier essais, la peinture démouille. Un peintre m'a un jour dit que « railler » le PVC avec un papier de verre permettrait de faire accrocher la peinture. Il s'agit en fait d'éviter le démouillage par une augmentation de rugosité.

Quel facteur de rugosité r doit-on avoir au minimum pour peindre le PVC ?

Parachor : P in $10^6 (mN/m)^{1/4} (m^3/mol)$.

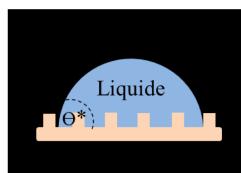
-C-	9
-H-	15.5
-CH2-	40
-Cl	55.2

Le PVC est un semi-cristallin avec très peu de cristaux. On prendra $p=3.75$

Neumann :

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} e^{-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2} \quad \beta = 0.0001247$$

Modèle de Wenzel :



$$\cos(\theta) = r \cdot \cos(\theta_c)$$

r le facteur de rugosité (rapport surface réelle/surface apparente). $r=1$ si surface lisse, sinon $r>1$.

θ l'angle apparent (schéma)

θ_c l'angle de Young (surface lisse)

Exercices 5 : Lithographie électronique (5 points)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de masse volumique $\rho = 1190 kg/m^3$, est un polymère électrosensible identifié à la fin des années 60. Il peut être utilisé en résine positive ou négative selon la dose utilisée. Nous considérons ici sa capacité de résine positive. Une couche de PMMA d'épaisseur 200 nm est déposée sur un substrat de silicium.

Une dose électronique volumique $\epsilon = 3,57 \cdot 10^{28} eV/m^3$ est appliquée au PMMA au travers d'un masque. La longueur initiale des chaînes macromoléculaires est de $x_n = 9000$ unités de répétition. Lors de l'irradiation aux électrons, les chaînes de PMMA réagissent aux électrons en se cassant avec une scission tous les 52,6 eV. Elles

deviennent alors solubles dans un mélange de solvant MIBK :IPA (1 :3), alors qu'elles ne le sont pas avant irradiation.

Sachant que la masse molaire après irradiation Mf peut être calculé par la relation suivante :

$$Mf = \frac{Mn}{1 + \frac{g \cdot \epsilon \cdot Mn}{\rho \cdot N_a}} \quad (3)$$

avec Mn la masse molaire initiale du PMMA, ρ sa masse volumique, g le nombre de scissions par eV et N_a le nombre d'Avogadro.

Et que la vitesse de dissolution v (en Angstrom/min) du PMMA dans un mélange MIBK :IPA (1 :3) peut être calculé par la relation suivante :

$$v = v_0 + \frac{\beta}{Mf^\alpha} \quad (4)$$

avec v_0 la vitesse de dissolution avant irradiation, α et β deux facteur dépendant du couple polymère/solvant (ici $\alpha = 3,86$ et $\beta = 9,332.10^{14}$ avec Mf en $g.mol^{-1}$)

- Définir résine positive et résine négative
- Comment dépose t'on des couches nanométriques de polymères sur des substrats ?
- Pourquoi les chaines plus courtes se dissolvent mieux que les chaînes longues ?
- Quel est l'utilité de l'ajout d'IPA dans le MIBK ?
- Calculer le temps (en minute) nécessaire au développement, c'est à dire à la dissolution complète de la couche de PMMA irradiée dans du MIBK :IPA (1 :3)