

Série n°1

Exercice n°1 : *

Un échantillon de polytétrafluoroéthylène ($\text{CF}_2\text{-CF}_2$)_n a été analysé par une méthode chromatographique.

Les résultats suivants ont été obtenus

Intervalle de masse molaire (g/mol)	n_x	w_x
10000-20000	0.03 : 3%	0.01
20000-30000	0.09	0.04
30000-40000	0.15	0.11
40000-50000	0.25	0.23
50000-60000	0.22	0.24
60000-70000	0.14	0.18
70000-80000	0.08	0.12
80000-90000	0.04	0.07

fraction massique de l'intervalle

- a) Calculer la masse moléculaire moyenne numérique : a) *masse moyenne nbr (g/mol)*.
 b) Calculer la masse moléculaire moyenne pondérale $\overline{M}_x = \frac{\sum n_x \cdot M_x}{\sum n_x} = 49800 \text{ g/mol}$.
 c) Déterminer l'indice de polydispersité
 d) En déduire le degré de polymérisation
 e) Faire les représentations graphiques des distributions en nombre et en masse.

Exercice n°2 :

Voici un tableau des plages de masses molaires d'un polymère. Calculez

- a) la masse molaire moyenne en nombre ;
 b) la masse molaire moyenne en masse. *en poids // pondérale*. $\overline{M}_x = \frac{\sum M_x \cdot w_x}{\sum w_x}$
 c) Sachant que ce polymère a un degré moyen de polymérisation de 477, identifiez-le et justifiez votre réponse.

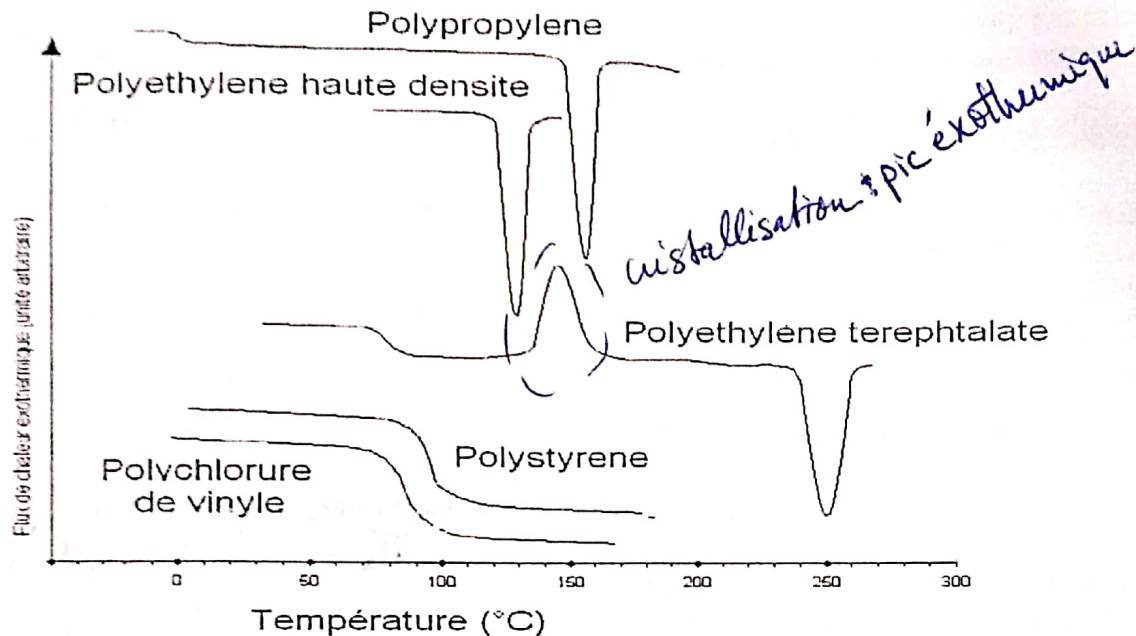
Intervalle de masse molaire (g/mol)	n_x	w_x
8,000-20,000	0,05	0,02
20,000-32,000	0,15	0,08
32,000-44,000	0,21	0,17
44,000-56,000	0,28	0,29
56,000-68,000	0,18	0,23
68,000-80,000	0,10	0,16
80,000-92,000	0,03	0,05

Exercice n°3 : *

Les noms des cinq polymères de plus grande consommation sont le polyéthylène, polypropylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et le polyéthylène téréphtalate

- a) Ecrire la formule semi-développée du motif de répétition.
 b) Dans la colonne polymère ajouter l'abréviation (française) pour chaque polymère.
 c) Indiquer s'il y a lieu les T_v , T_f et la nature du polymère (amorphe ou semi-cristallin) en vous référant à la figure des thermogrammes DSC.

- d) Expliciter les termes PEhd et PP syndiotactique. Quelles relations faites-vous entre ces termes et le caractère semi-cristallin des deux polymères ?
- e) Sur le thermogramme du PET expliciter l'exotherme enregistré vers 150°C.



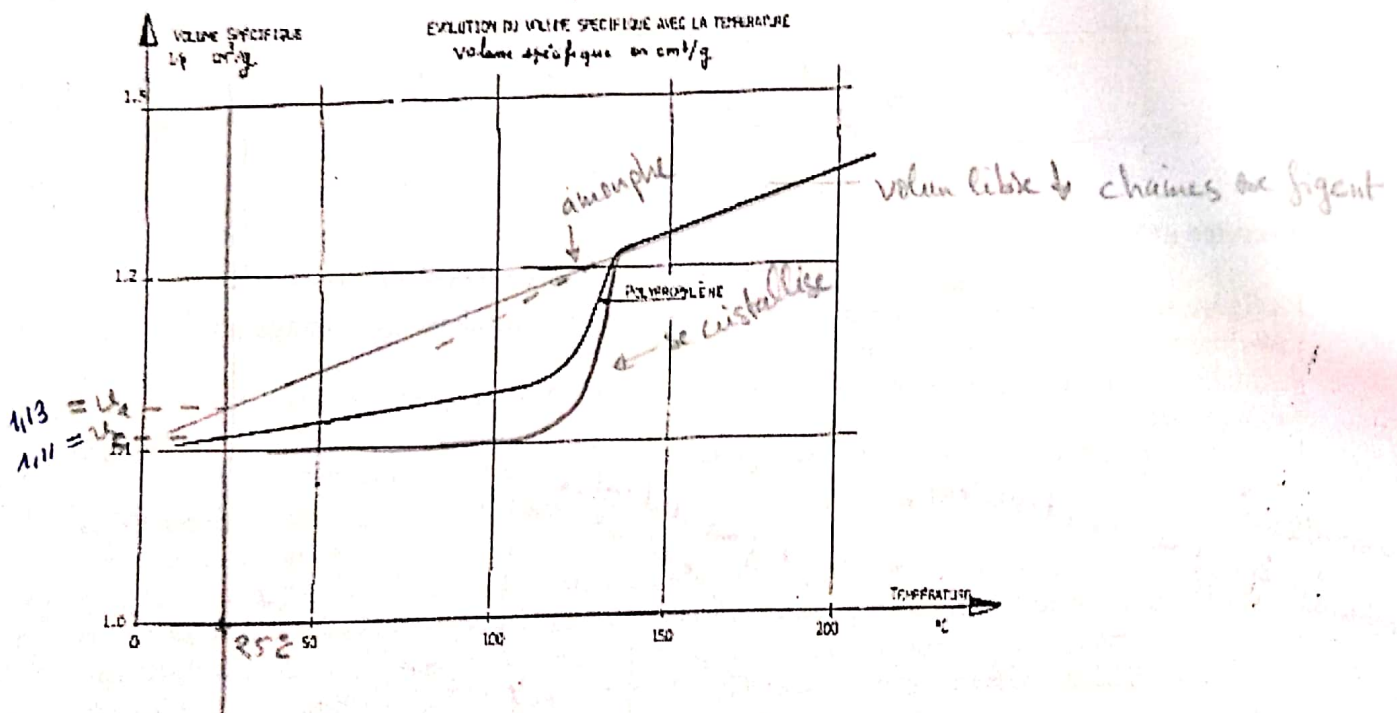
Exercice n°4 :

Grâce aux catalyseurs organo-métalliques, dits Ziegler-Natta, le polypropylène isotactique a pu être produit en 1957 par Montecatini et Hoechst en Europe, et par Hercules Powder aux U.S.A.

1. Quelle est l'unité constitutive du polypropylène ?
2. Qu'est-ce qu'un polymère isotactique ? A quelle caractéristique de la structure moléculaire s'applique le qualificatif « isotactique » ?
3. Quel était le type de polypropylène produit avant 1957 ?
4. Rappeler la définition du taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin.
5. Montrer que lorsque l'on connaît les masses volumiques respectives, ρ_c et ρ_a , des phases cristalline et amorphe, il est possible de déterminer le taux de cristallinité d'un échantillon à partir d'une mesure de sa masse volumique ρ (ou de son volume spécifique v).
6. La masse volumique d'un cristal de polypropylène est $1,014 \text{ g/cm}^3$ à 20°C . le même polymère, amorphe, a une densité à 20°C de $0,84 \text{ g/cm}^3$. Estimer le pourcentage de cristallinité :
 - a) D'un polypropylène à basse densité, de masse volumique $0,92 \text{ g/cm}^3$ à 20°C ,
 - b) D'un polypropylène à haute densité, de masse volumique $0,97 \text{ g/cm}^3$ à 20°C .
7. La masse volumique et le pourcentage de cristallinité pour deux matériaux en polypropylène sont comme suit :

$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Cristallinité (%) x_c
0.904	62.8
0.895	54.4

- a) Calculer les masses volumiques du polypropylène totalement cristallin ρ_c et totalement amorphe ρ_a .
- b) Déterminer la masse volumique d'un échantillon ayant une cristallinité de 74,6%.
8. On a mesuré sur un échantillon de masse $m = 20$ mg, une variation d'enthalpie de 1,95 J lors de la fusion. On donne la variation d'enthalpie massique de fusion pour un polypropylène 100% cristallin : $\Delta H_f = 209$ J g⁻¹. Calculer :
 - a) La variation d'enthalpie massique correspondant à la fusion de ce polypropylène.
 - b) Le taux de cristallinité.
9. Le volume spécifique d'un échantillon de polypropylène a été mesuré au cours d'un refroidissement très lent, à partir de 200°C. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la figure 1, sous la forme d'une courbe volume spécifique-température. En déduire le taux de cristallinité de cet échantillon de polypropylène, à 25 °C. On prendra $\rho_c = 0,936$ g/cm³.



Exercice n°5 :

La température de transition vitreuse du PMMA est 100°C, Quelle est la structure du polymère

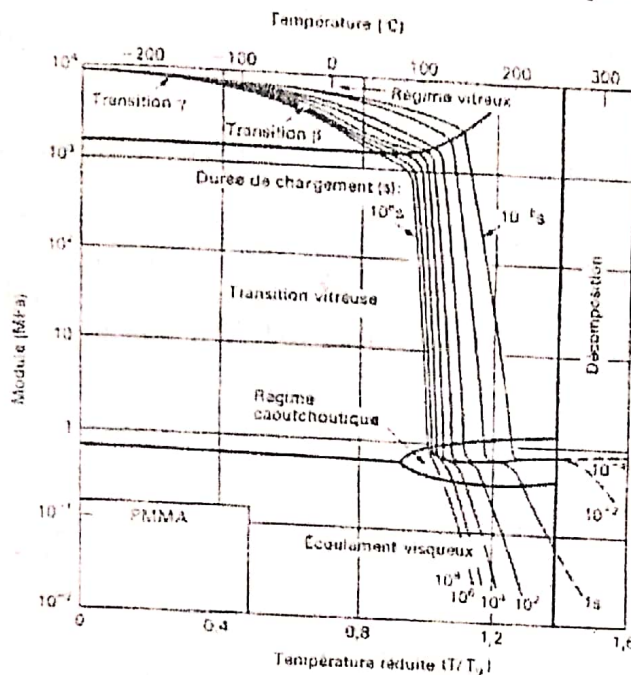
- a) en dessous de T_g
- b) en dessus de T_g

La température de transition vitreuse du caoutchouc naturel est voisine de -70 °C, Quelles sont les propriétés de ce polymère à -196°C.

Exercice n°6 :

La carte de module du PMMA (en annexe), présente le domaine vitreux, la transition vitreux/caoutchouteux, le domaine caoutchouteux et le domaine d'écoulement visqueux.

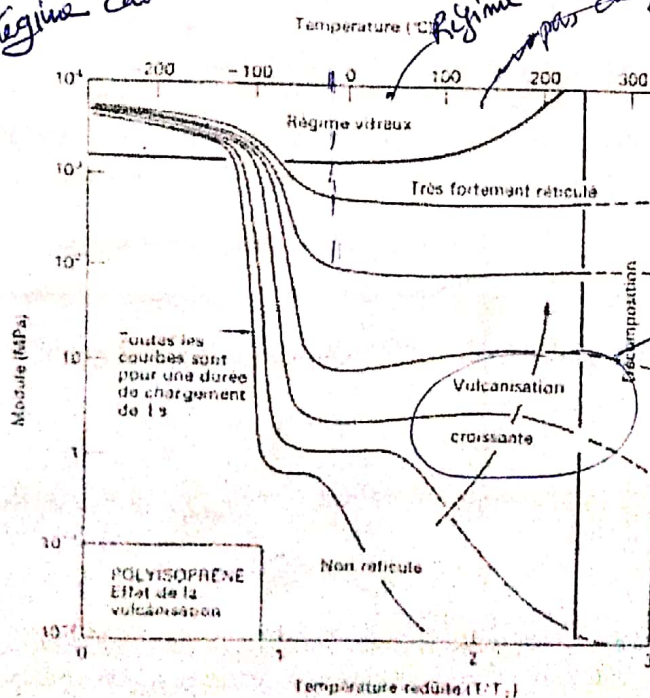
- Expliquer plus en détail le comportement du polymère dans chaque domaine.
- Est ce que cette carte est représentative des polymères linéaires amorphes.
- Quelle est l'effet des facteurs température et temps sur le module



Exercice n°7 :

La figure en annexe montre, pour une seule durée d'essai, l'influence du pontage sur l'évolution du module pour le polyisoprène

- Quelle est l'influence de la réticulation sur le comportement du polymère dans le domaine caoutchouteux.
- Quelle est l'effet de la densité de ponts et de la cristallisation sur le module

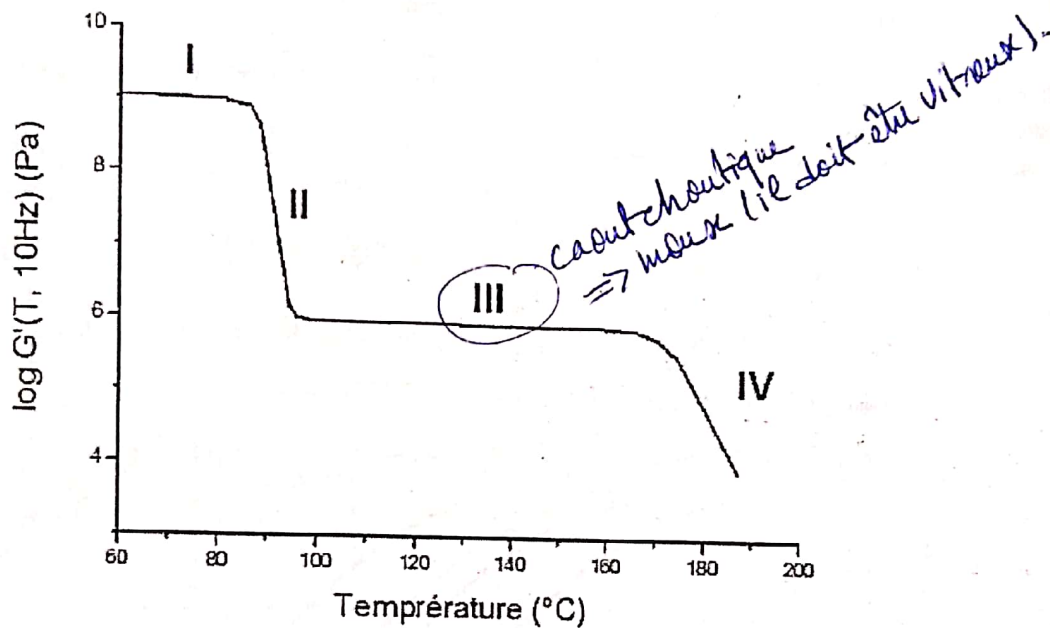


polymer réticulé.
Souffle = feutrage + PP.

Exercice n°8 :

Le module élastique a été mesuré à une fréquence de 10 Hz et à différentes températures T dans le cas d'un échantillon de polystyrène radicalaire de masse $M_n = 200000 \text{ g.mol}^{-1}$.
Que se passe-t-il en II et IV ? *(les n°gles)*

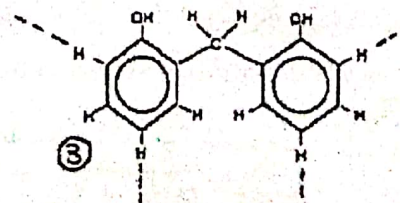
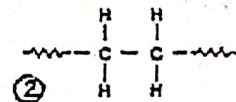
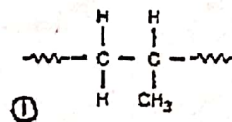
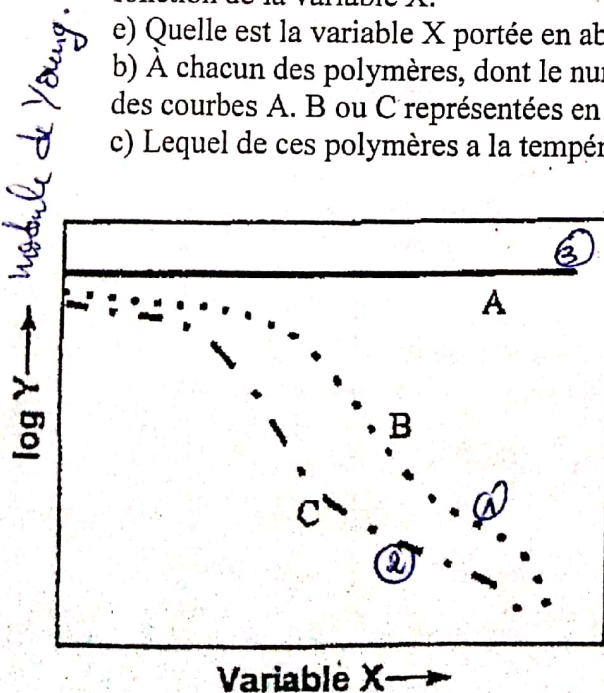
On désire utiliser ce polymère pour protéger un moteur thermique des chocs extérieurs (Correspondant à une fréquence de 10 Hz), sachant que la température du moteur peut monter à 150°C que se passe-t-il ?



Exercice n°9 :

La figure suivante schématise la variation du logarithme de la propriété Y d'un polymère en fonction de la variable X .

- e) Quelle est la variable X portée en abscisse et la propriété Y portée en ordonnée ?
b) À chacun des polymères, dont le numéro 1, 2 ou 3 est représenté en annexe, associez l'une des courbes A, B ou C représentées en figure 4. Justifiez votre réponse.
c) Lequel de ces polymères a la température de transition vitreuse la plus élevée ?



Exercice n°10:

a) La résistance à la traction et la masse molaire moyenne en nombre de deux matériaux de polyméthacrylate de méthyle PMMA (plexiglass) sont les suivantes

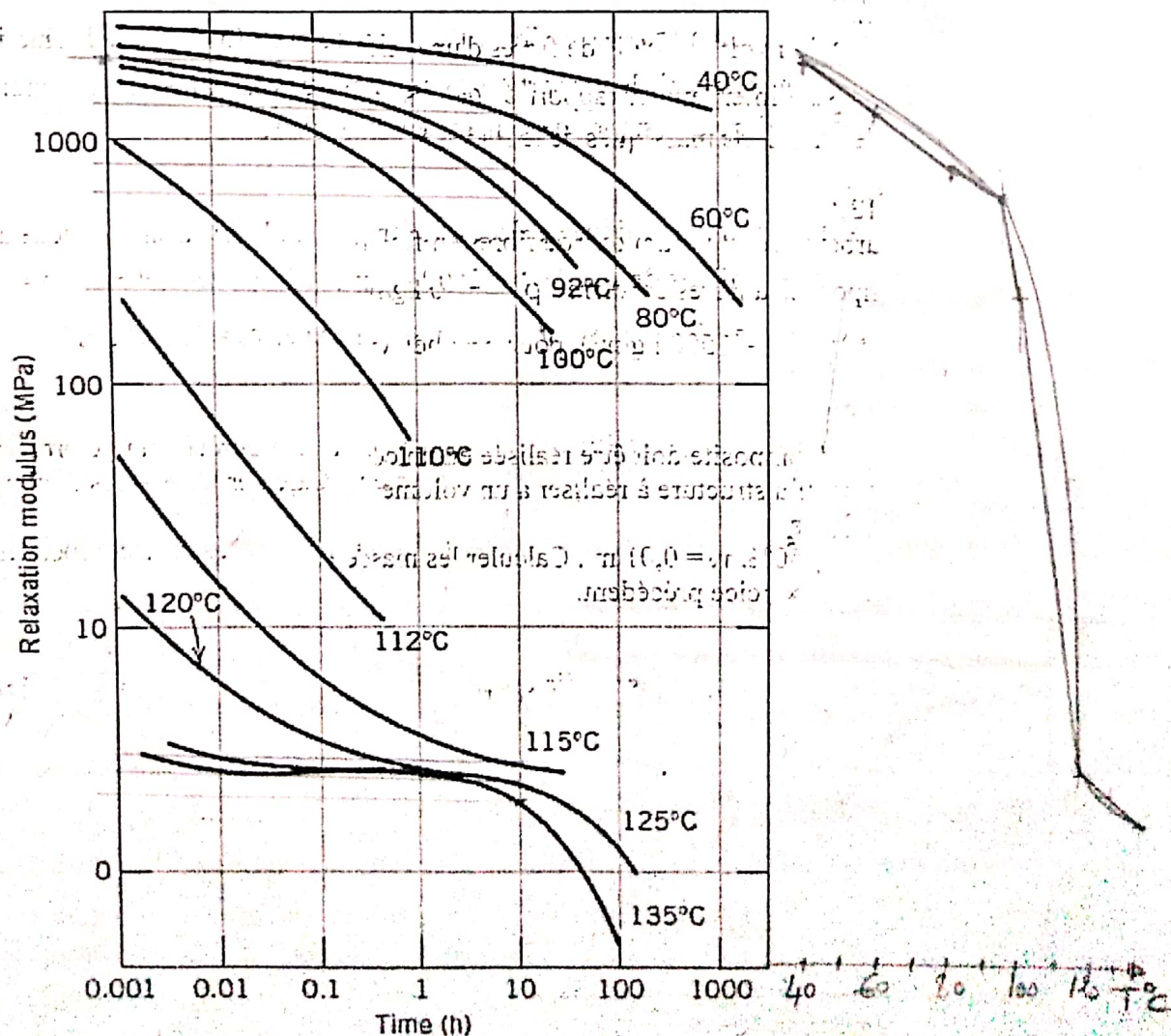
Résistance à la traction (MPa)	Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)
107	40000
170	60000

La résistance à la traction (R_m) est fonction de la masse molaire moyenne en nombre selon l'équation suivante :

$R_m = R_{m\infty} - A/M_n$, où R est la résistance à la traction pour une masse molaire infinie, et A une constante. Calculez la résistance à la traction pour une masse molaire moyenne en nombre de 30000 g/mol.

b) La figure suivante montre les courbes, à diverses températures, du logarithme de $E_r(t)$ en fonction du logarithme du temps dans le cas du PMMA.

Tracez la courbe de $E_r(10)$ en fonction de la température, puis calculez la valeur de T_v .



Exercice n°11:

Exprimer la fraction volumique V_f de fibres d'un composite en fonction de la fraction massique en faisant intervenir le rapport ρ_f / ρ_m des masses volumiques et le rapport $(1 - P_f) / P_f$ des fractions massiques de la matrice et des fibres.

Exercice n°12:

Tracer la courbe fraction volumique de fibres en fonction de la fraction massique de fibres pour des composites à fibres de verre ($\rho_f = 2500 \text{ kg/m}^3$), à fibres de carbone ($\rho_f = 1900 \text{ kg/m}^3$), de Kevlar ($\rho_f = 1500 \text{ kg/m}^3$), pour une même matrice $\rho_m = 1200 \text{ kg/m}^3$.

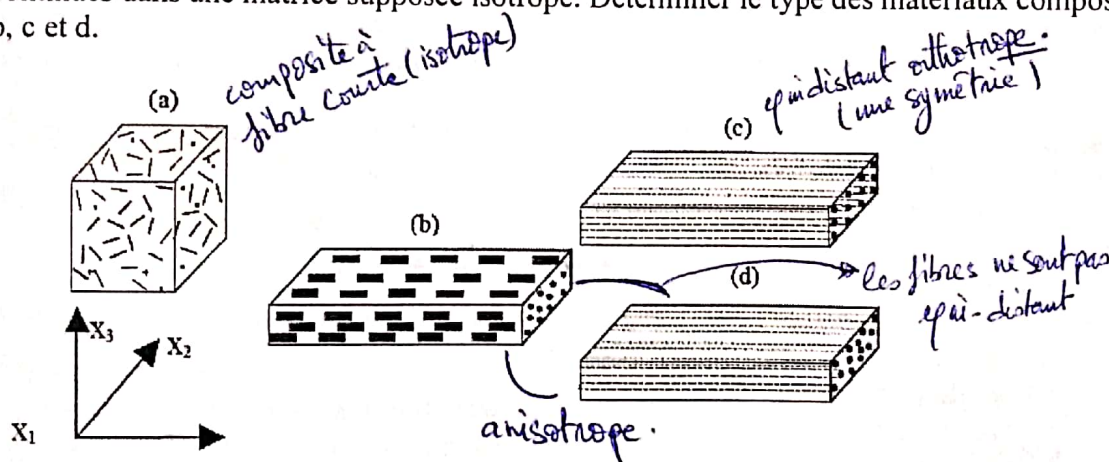
Exercice n°13:

Une structure en composite doit être réalisée en un composite contenant une proportion V_f en volume de fibres. La structure à réaliser a un volume v_c . Calculer les masses de fibres et de matrice nécessaires

Application : $V_f = 50\%$, $v_c = 0,01 \text{ m}^3$. Calculer les masses dans le cas des composites considérés dans l'exercice précédent.

Exercice n°14:

- Donner la définition d'un matériau orthotrope et isotrope
- Les matériaux composites sont très souvent macroscopiquement anisotropes, d'où provient cette anisotropie ?
- La figure suivante présente quelques types d'organisation de fibres discontinues et continues dans une matrice supposée isotrope. Déterminer le type des matériaux composites a, b, c et d.

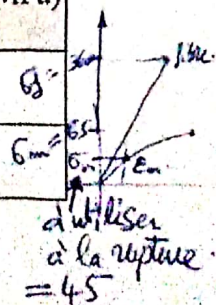
**Exercice n°15 :**

On fabrique un composite à fibres continues et alignées fait de 30%vol de fibres d'aramide et de 70%vol de polycarbonate pour la matrice. Lors de la rupture des fibres, la charge s'exerçant sur la matrice est de 45 MPa. Calculez :

- la résistance à la traction longitudinale du composite ;
- le module d'élasticité longitudinal du composite.

Le tableau suivant donne les propriétés mécaniques de ces matériaux.

Composant	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)
fibres d'aramide	131	3600
polycarbonate	2,4	65



Exercice n°16 :

On veut fabriquer un composite de nylon 6,6 renforcé par des fibres de verre continues et alignées.

Les fibres de ce composite devront supporter 94 % d'une charge appliquée en direction longitudinale.

- À l'aide des données ci-dessous, calculez la fraction volumique des fibres à utiliser.
- Calculez la résistance à la traction de ce composite dans l'hypothèse où la contrainte s'exerçant sur la matrice lors de la rupture des fibres est de 30 MPa.

Composant	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)
fibres de verre	72,5	3400
nylon 6,6	3	76

Exercice n°17 :

Un composite à fibres continues unidirectionnel est formé de 40% en volume de fibres avec un module d'élasticité de 69 GPa et 60% de résine époxy. Après traction le module de Young de la matrice composite est 3.4 GPa.

- Calculez le module longitudinal du composite
- Supposons que la section est de 250 mm² et qu'une contrainte de 50 MPa est appliquée dans la direction longitudinale, calculez les forces appliquées sur les fibres et sur la matrice.
- Déterminez la déformation sur chaque phase quand cette contrainte est appliquée.
- Calculez le module longitudinal du composite lorsque la même contrainte est appliquée perpendiculairement à la direction des fibres.

Exercice n°18:

En utilisant la loi des mélanges, calculez E_L et en utilisant la formule d'Halpin-Tsai calculez E_T pour les composites suivants (fibres rondes):

- * fibre de verre - epoxy
- * fibre de carbone - epoxy
- * fibre de Kevlar - epoxy

et pour les différentes fractions volumiques en fibre 20, 45, 60 %.

Propriétés des matériaux

matériau	E (GPa)	ν	Densité (g/cm ³)	σ_u (MPa)
Epoxy	3.5	0.34	1.2	52.5
Fibre de verre	70	0.21	2.5	700
Fibre de carbone	350	0.21	1.8	700
Fibre Kevlar	147	0.23	1.5	1300
Fibre de Bore	390	0.22	2.63	2800

= Résistance utile

Exercice n°19 :

Quelle fraction volumique de carbone faut-il ajouter à un composite fibre de verre - epoxy pour doubler E_L en maintenant la fraction volumique de la matrice égale à 35% ?
Que vaut la réduction de densité suite à l'inclusion des fibres de carbone ?
Calculer la résistance longitudinale du premier composite.

Exercice n°20 :

Pour une application donnée, vous avez le choix de réaliser une pièce en composite ayant une matrice d'époxy pouvant être renforcée par des fibres continues alignées soit de verre, soit de carbone. Le tableau suivant résume les propriétés mécaniques de ces composants

Composant	E (GPa)	R_e (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
Époxy	4	65	90	4
Verre	70	---	1 700	nd*
Carbone	200	---	3 000	nd

*nd = non disponible

Pour l'application considérée, vous avez déterminé que le composite « Carbone – Époxy » ayant une fraction volumique V_f de renfort égale à 22 % pouvait satisfaire le critère de rigidité imposé. Toutefois, une analyse de coûts révèle que le prix de la pièce sera trop élevé si l'on prend en compte le fait que le coût d'un renfort de carbone est 20 fois plus élevé que celui d'un renfort de verre. Vous décidez alors de réaliser le composite en « Verre – Époxy » en ajustant comme il se doit la fraction volumique de renfort pour obtenir la même rigidité recherchée.

- Quelle est la valeur recherchée du module d'Young E_c (en GPa) du composite ?
- Quelle est la fraction volumique V_f (en %) de fibres de verre que vous devez utiliser pour obtenir cette rigidité ?
- Lequel de ces composites (« Verre – Époxy » ou « Carbone – Époxy ») se comportera de façon purement élastique jusqu'à sa rupture? Justifiez
- Quelle est la résistance à la traction R_m (en MPa) du composite déterminé à la question précédente

Exercice n°21 :

La structure tubulaire de la navette spatiale comprend plusieurs éléments (entretoises, raidisseurs) qui sont faits d'un matériau composite ayant une matrice d'aluminium renforcée de fibres continues et alignées de bore. La fraction volumique de renfort V_f est égale à 45 %.

- Quelle est la valeur (en GPa) du module d'Young E_c du composite ?
- Quelle est la valeur du rapport E_c/E_m , où E_m est le module d'Young de la matrice ?
- Quelle est la valeur (en MPa) de la limite d'élasticité R_{ec} du composite ?
- À la limite d'élasticité du composite, quelle est la valeur du rapport $r = F_f/F_m$ de la force F_f supportée par les fibres à la force F_m supportée par la matrice ?
- Quelle est la valeur (en %) de l'allongement relatif final à la rupture A_c du composite ?

Les propriétés des composants sont données au tableau suivant :

Composant	E (GPa)	R_e (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
Aluminium	70	400 <i>R_{ec}</i>	600	12
Bore	400	na	3600	?