

A complex, three-dimensional molecular structure, likely a polymer or a large organic molecule, rendered in a ball-and-stick model. The structure is composed of numerous atoms, represented by spheres, connected by bonds. The spheres are colored in shades of blue and grey, with the blue spheres being more prominent. The structure is highly branched and extends across the entire page, serving as a background for the text.

Devoir Maison du cours de polymère

préparé par Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

17 décembre 2020

Résumé

Le peuple a voté! Et m'a surtout bien eu ... je ne me souvenais pas avoir voté J'aime cette motivation qui transparait! Il y a du talent.

| | Oui, je le veux ! Plus il y en a et mieux je me porte ! | Non ! Comme si on avait pas assez de DM à faire. Noël c'est sacré, gâteau, chocolat, gâteau, chocolat, gâteau, chocolat, gât... | Je coche cette case parce que je voulais truander le prof. Méfait ac- compl |
|---------------------------|--|---|---|
| | ✓6 | ✓1 | ✓3 |
| Final options | ★ | ★ | ★ |
| ☺ Coline | ✓ | | |
| ☺ Pierre, pas aussi en... | ✓ | | |
| ☺ Aude Palant-Vergoz | | | ✓ |
| ☺ Léa | ✓ | | |
| ☺ JFO | | ✓ | |
| ☺ JBB | | | ✓ |
| ☺ Nicolas Levy | | | ✓ |
| ☺ JBB | ✓ | | |
| ☺ Briec | ✓ | | |
| ☺ Thibault Helme-Gui... | ✓ | | |

Ce DM a pour objectif de vous faire balayer plusieurs techniques afin de vous familiariser avec les notions du cours. La diversité des techniques et des méthodologies abordées est inhérente à la science des polymères. Il m'est impossible de vous y faire échapper.

Vous avez voté pour plus de souffrance, alors vous êtes servi. Ce sujet compile des sujets de concours, des publications et autres sources pour vous faire revisiter plusieurs aspects du cours :

- l'écriture des mécanismes,
- la caractérisation des polymères par les principales méthodes,
- les propriétés.

Le DM balaie "l'intégralité ++" des sujets de concours qui ont été donné aux classes préparatoires PC/PC* ces 20 dernières années. Ce choix est volontaire de ma part afin que vous utilisiez ces références devant le jury. Vous pourrez montrer que vous est au fait de ce que l'on fait ces dernières années !

Les polymères que l'on vous fait étudié dans ce sujet sont quasi-exclusivement des polymères de *large diffusion*, dont la structure est vinylique : polyéthylène (PE), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et l'acide polyacétique (PAC). Je vous fixerai certaines limites en cours, ceci inclue de ne pas utiliser n'importe quel polymère pour vos leçons !

Votre réussite est la notre. Je compte sur vous pour garder la motivation qui vous porte tous pour l'année qui suit et cette dynamique de groupe qui vous fera réussir au delà de vos attentes.

Joyeux Noël et bonne année 2021 à tous !

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Étude de quelques polymères formés à partir de styrène (inspiré de Centrale-Supélec 2007) | 2 |
| 1.1 | Polymérisation radicalaire du styrène | 2 |
| 1.2 | Polymérisation anionique du styrène | 2 |
| 1.3 | Analyse de la masse molaire du styrène | 3 |
| 1.4 | Étude du copolymère styrène-acrylate de butyle | 5 |
| 1.5 | Synthèse d'une résine polyester | 6 |
| 1.6 | Synthèse d'une résine fonctionnalisée : la résine de Merrifield | 6 |
| 2 | Structure, caractérisation et purification des protéines (inspiré de X-ENS PC 2020) | 9 |
| 2.1 | Étude structurale des enzymes et protéines | 9 |
| 2.2 | Étude des protéines par osmométrie | 11 |
| 2.3 | Utilisation de la chromatographie par exclusion stérique | 12 |
| 3 | Propriétés du polyméthacrylate de méthyle (inspiré de Centrale-Supélec PC 2017) | 17 |
| 3.1 | Structure du PMMA | 17 |
| 3.2 | Distribution en taille du PMMA | 17 |
| 3.3 | Propriétés du PMMA | 18 |
| 3.4 | Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA | 19 |

Chapitre 1

Étude de quelques polymères formés à partir de styrène (inspiré de Centrale-Supélec 2007)

1.1 Polymérisation radicalaire du styrène

On s'intéresse d'abord à la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'azobisisobutyronitrile noté sous le sigle AIBN dont la décomposition thermique s'accompagne d'un dégagement de diazote.

Q 1 Écrire les étapes d'amorçage et de croissance de la chaîne polymérique en justifiant la régiosélectivité. Indiquer l'unité de répétition.

Q 2 L'analyse élémentaire d'un échantillon de polystyrène indique une teneur massique en azote égale à 0.075 %. En faisant l'hypothèse que les réactions de terminaison ont lieu uniquement par couplage de radicaux, déterminer la masse molaire moyenne en nombre de ce polymère.

Q 3 En déduire la longueur moyenne de chaîne de ce polymère.

1.2 Polymérisation anionique du styrène

On étudie la cinétique de la réaction de polymérisation anionique du styrène en solution dans le tétrahydrofurane THF anhydre à 25 °C, amorcée par le butyllithium BuLi. La disparition du monomère est suivie par spectrophotométrie UV à 291 nm (seul le styrène absorbe à cette longueur d'onde). Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| t [s] | 2.7 | 4.0 | 5.6 | 7.6 | 10.2 | 11.9 |
| A [∅] | 1.41 | 1.22 | 1.02 | 0.820 | 0.610 | 0.505 |

TABLE 1.1 – Évolution de l'absorbance de la solution de styrène en fonction du temps de réaction de polymérisation.

Q 4 Montrer que le styrène est favorable à une polymérisation anionique.

Q 5 Écrire les étapes d'amorçage et de croissance de la chaîne. Pourquoi s'agit-il d'un polymère vivant ?

Q 6 On considère que l'amorçage est total et instantané, que la concentration totale en centres actifs est constante et que les constantes de vitesse sont identiques pour chaque étape de la croissance de la chaîne polymérique. Dans ces conditions, proposer une loi de vitesse pour la disparition du monomère.

Q 7 En supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée, les résultats expérimentaux confirment-ils la loi précédente ?

1.3 Analyse de la masse molaire du styrène

Après la synthèse du polystyrène, les expérimentateurs ont cherché à déterminer la masse molaire moyenne de leur échantillon.

Un viscosimètre d'Ubbelohde a été utilisé pour calibrer la viscosité spécifique en fonction de la masse molaire du polystyrène à partir d'échantillons isométriques. À basse concentration, une régression par une méthode des moindres carrés a été réalisée et les données expérimentales suivantes ont été obtenues :

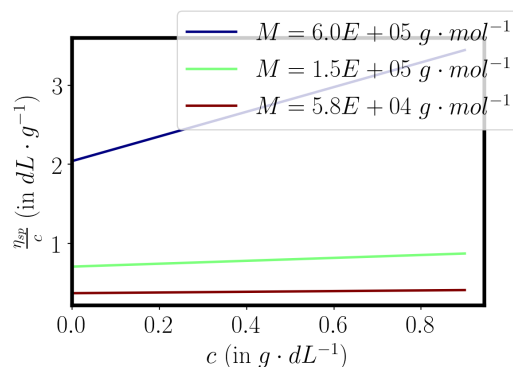


FIGURE 1.1 – Évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polystyrène dans le toluène à 30 °C pour 3 masses molaires différentes.

Q 8 Déterminer la masse molaire intrinsèque pour les différentes masses molaires.

Les données suivantes estimées à la question 8 sont représentées ci-dessous :

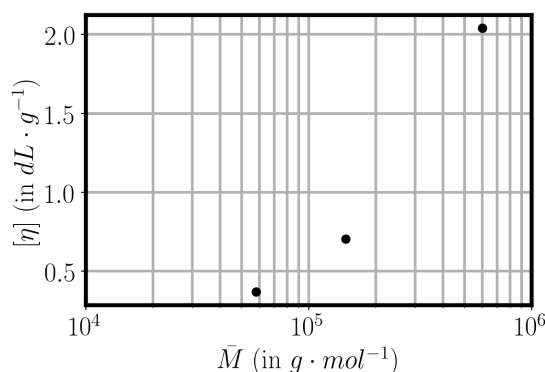
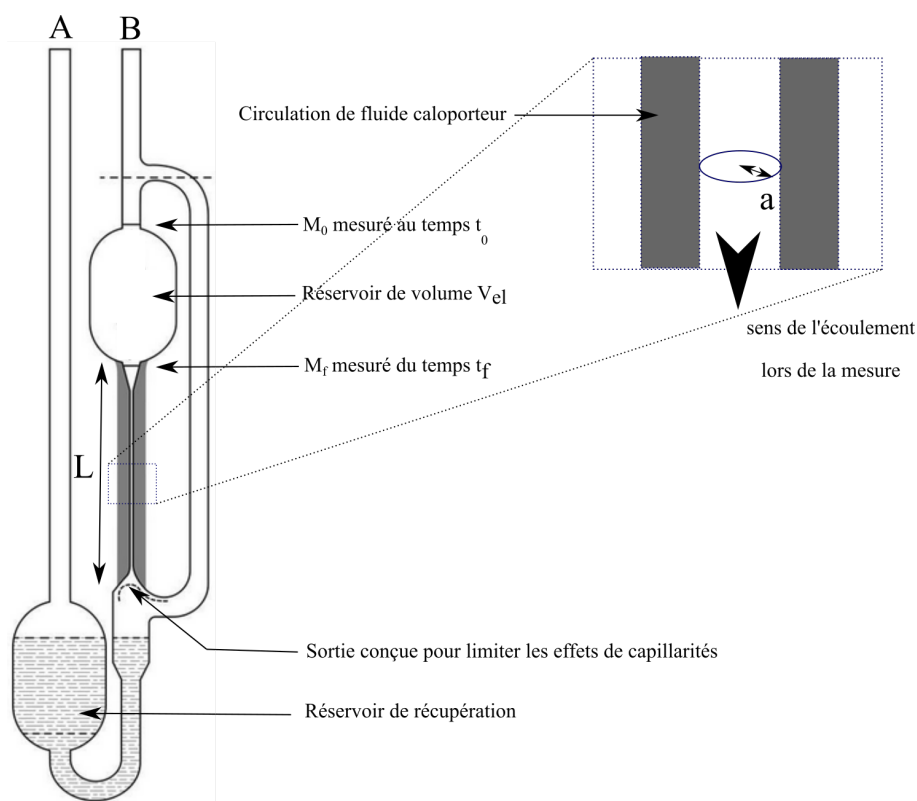


FIGURE 1.2 – Évolution de la viscosité intrinsèque pour les 3 échantillons précédents.

Q 9 Appliquer la loi de Mark-Houwink-Sakurada sur le set de données de la fig. 1.2. Vérifier la validité de la loi. En déterminer les paramètres.

La loi de Mark-Houwink-Sakurada a été calibrée. Vous allez chercher à comprendre comment l'appareil d'Ubbelohde est conçu. En jouant sur les caractéristiques géométriques (rayon a , longueur L) du tube capillaire cylindrique, cet appareil permet de mesurer la viscosité dynamique sur plusieurs ordres de grandeurs.



Une mesure peut être décrite par la procédure simplifiée suivante (pour une visualisation https://www.youtube.com/watch?v=pIoYM5F14xI&ab_channel=MarkBajor) :

1. l'opérateur remplit le réservoir du bas par le biais du tube A de tel sorte que le liquide atteigne le bas du capillaire. À l'aide d'un appareillage approprié (pompe électrique, propipette, ...), l'opérateur va créer une dépression pour faire remonter le fluide dans le tube ;
2. l'opérateur arrête la dépression lorsque le fluide est passé au-dessus de la marque M_0 , l'écoulement gravitaire du fluide commence ;
3. l'opérateur mesure à l'aide d'un chronomètre le temps t_0 lors du passage du fluide sur la marque M_0 puis mesure le temps t_f sur la marque M_f . Le différentiel de temps $\Delta t = t_f - t_0$ est le temps d'éluion de son fluide.

Les expériences se feront dans le cadre expérimental suivant :

- la solution et le solvant employés ont été préalablement lavé pour éliminer toutes les impuretés éventuellement présentes ;
- le tube est calorifugé de tel sorte de maintenir l'écoulement à température fixe (l'incertitude-type est autour de ± 0.1 °C) ;

On va approximer ce fluide comme étant un fluide Newtonien soumis à un différentiel de pression. Dans ce cadre, l'écoulement du fluide peut être modélisé par une loi de Poiseuille :

$$\frac{dV_{el}}{dt} = \frac{\pi a^4}{8\eta} \left| \frac{\Delta P}{L} \right| \quad (1.1)$$

On va supposer que l'écoulement atteint un régime permanent avec un temps caractéristique très court devant le temps d'éluion Δt de la solution :

$$\frac{dV_{el}}{dt} \approx \frac{V_{el}}{\Delta t} \quad (1.2)$$

où V_{el} correspond au volume d'éluion, c'est-à-dire le volume contenu entre M_0 et M_f , Δt au temps d'éluion.

Q 10 On va modéliser le tube d'écoulement d'un viscosimètre d'Ubbelohde comme un tube capillaire cylindrique de rayon a et de hauteur L . La force motrice de l'écoulement est le poids de la solution.

1. Justifier que l'on puisse employer l'hydrostatique. Appliquer la loi de l'hydrostatique et trouver le différentiel de pression $|\frac{\Delta P}{L}|$. Vous ferez le lien avec l'utilité du bras reliant le tube B en amont et en aval du tube capillaire, qui constitue la principale amélioration de la verrerie de Ubbelohde.
2. En déduire que la viscosité dynamique peut s'écrire sous la forme :

$$\eta = A\rho\Delta t \quad (1.3)$$

où A est un coefficient à déterminer, dépendant des caractéristiques techniques de l'appareil et du champ de pesanteur g .

3. En déduire que la viscosité relative/spécifique s'exprime comme :

$$\eta_r = \frac{\rho\Delta t}{\rho_0\Delta t_0} \quad (1.4)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\rho\Delta t - \rho_0\Delta t_0}{\rho_0\Delta t_0} \quad (1.5)$$

où ρ_0 est la masse volumique du solvant pur et ρ la masse volumique du mélange.

Un échantillon de 0.1 g de polystyrène atactique après synthèse est dissous dans 100 mL de benzène. Les temps d'écoulements mesurés sont :

$$\begin{array}{ll} \text{benzène pur} & \Delta t_0 = 100 \text{ s} \end{array} \quad (1.6)$$

$$\begin{array}{ll} \text{polystyrène-benzène} & \Delta t = 160 \text{ s} \end{array} \quad (1.7)$$

Q 11 Le mélange est fortement dilué. En supposant $\rho \approx \rho_0$, en déduire la viscosité relative, spécifique et réduite de cet échantillon.

Q 12 En utilisant l'approximation de dilution, assimiler la viscosité spécifique à la viscosité intrinsèque. En déduire la masse molaire moyenne viscosimétrique.

1.4 Étude du copolymère styrène-acrylate de butyle

Le styrène forme un copolymère statistique avec l'acrylate de butyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ que l'on peut analyser par RMN ^1H en solution dans CDCl_3 . On distingue dans le spectre quatre massifs :

| Massif | δ [ppm] | Intensité |
|----------------------------------|----------------|-----------|
| 1 ^e massif | 0.9 | 1.00 |
| 2 ^e massif très large | 1.2 à 3.1 | 4.31 |
| 3 ^e massif | 3.9 | 0.66 |
| 4 ^e massif | 7 | 3.30 |

TABLE 1.2 – Évolution de l'absorbance de la solution de styrène en fonction du temps de réaction de polymérisation.

Q 13 Qu'appelle-t-on copolymère ? Qu'appelle-t-on copolymère statistique ?

Q 14 Analyser le spectre.

Q 15 Déterminer le rapport : nombre moyen d'unités styrène/nombre moyen d'unités acrylate de butyle dans le copolymère.

1.5 Synthèse d'une résine polyester

Afin de synthétiser une résine polyester insaturée, on fait réagir dans une première étape à 200°C , en présence de 0.5 % d'acide para-toluènesulfonique : 1 mole de propane-1,2-diol, 0.5 mol d'anhydride ortho-phthalique et 0.5 mol d'anhydride maléïque. Dans une seconde étape, le polyester obtenu est dilué dans du styrène, puis le mélange est chauffé en présence de 1 % en masse de peroxyde.

Q 16 Que se produit-il au cours de la 1ère étape ? On suppose que les deux anhydrides possèdent la même réactivité. Représenter le polymère obtenu.

Q 17 Décrire ce qui se passe lorsqu'on chauffe à 140°C le mélange (polyester + styrène) en présence de peroxyde du point de vue de la réaction chimique et de l'élévation de la viscosité. Représenter un morceau du réseau macromoléculaire obtenu.

1.6 Synthèse d'une résine fonctionnalisée : la résine de Merrifield

On effectue la copolymérisation radicalaire du styrène avec environ 1 % de para-divinylbenzène de formule : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, puis 10 % des cycles aromatiques issus du styrène sont substitués en para par un groupement chlorométhyle CH_2Cl ; ce groupe est introduit par traitement du polymère avec le chlorométhyléthyléther $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ en présence d'un acide de Lewis ZnCl_2 .

Q 18 Expliquer comment la réticulation est assurée par le para-divinylbenzène.

Q 19 Proposer un mécanisme pour la chlorométhylation sachant qu'il y a d'abord substitution d'un hydrogène aromatique par le groupe $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Q 20 Expliquer pourquoi cette résine ainsi fonctionnalisée peut fixer des réactifs nucléophiles.

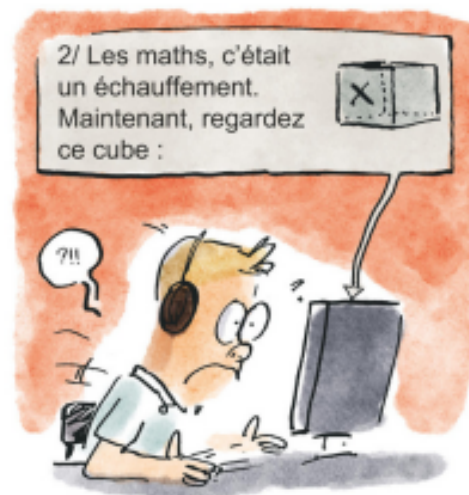
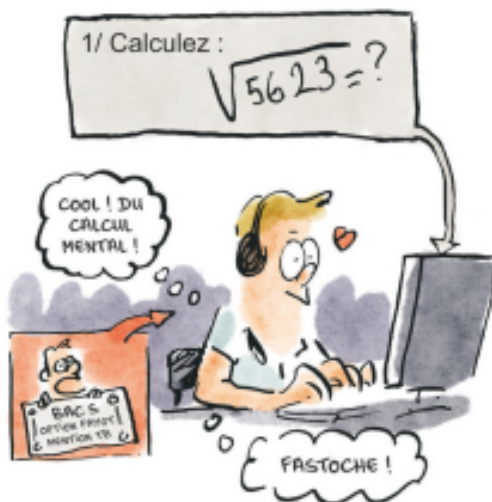
Annexe

| Proton | δ [ppm] |
|------------------------------------|----------------|
| CH_3-C | 0.9 |
| $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ | 1.3 |
| $\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ | 2.4 |
| $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ | 2.7 |
| $-\text{CH}-\text{COOR}$ | 2.7 |
| $-\text{CH}-\text{Ph}$ | 3.0 |
| $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COR}$ | 3.8 |
| $\text{Ph}-\text{H}$ | 7.0 |

FIGURE 1.3 – Déplacement chimique du proton pour différentes fonction chimiques

Je fais une pause et je me moque des cachanais (désolé Emilie) ...





Chapitre 2

Structure, caractérisation et purification des protéines (inspiré de X-ENS PC 2020)

2.1 Étude structurale des enzymes et protéines

Chez les êtres vivants, la majorité des fonctions biologiques repose sur l'action de protéines, macromolécules du milieu biologique. Certaines, comme les enzymes, accélèrent les réactions chimiques, alors que d'autres jouent un rôle de défense, emmagasinent ou transportent des substances, interviennent dans les communications cellulaires, permettent de produire le mouvement ou soutiennent les tissus. Les protéines sont des polymères d'acides aminés, molécules possédant un groupement amine et un groupement acide carboxylique (figure 2.1).

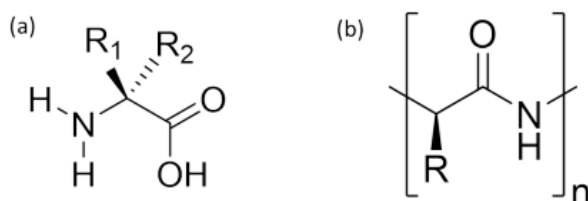


FIGURE 2.1 – (a) Structure générale d'un acide aminé, où R_1 et R_2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée. (b) Schéma général d'un acide aminé impliqué dans la structure primaire d'une protéine.

Une protéine est caractérisée non seulement par sa séquence, c'est-à-dire l'ordre dans lequel ses acides aminés constitutifs sont liés, mais également par sa conformation tridimensionnelle, par exemple repliée ou dépliée.

Q 21 Indiquer quelles interactions entre acides aminés favorisent la forme repliée d'une protéine. Préciser pour chacune l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et le comparer avec l'énergie thermique à 300 K.

La plupart des protéines sont actives sous leur forme repliée, et perdent leur activité **lors- qu'elles se déplient**. Ce phénomène dit de dénaturation correspond à la désorganisation de la structure spatiale mais n'affecte pas la séquence.

Q 22 À partir des interactions proposées à la question 21, justifier qu'une variation de pH puisse entraîner la dénaturation d'une protéine.

Une variation de quelques degrés Celsius suffit en général pour entraîner une dénaturation thermique. Pour déterminer précisément la température à laquelle une protéine se dénature, on utilise un calorimètre différentiel à balayage (figure 2.2). Un tel dispositif est composé d'une enceinte contenant deux calorimètres identiques, parfaitement isolés thermiquement. L'un contient l'échantillon à analyser, l'autre contient une référence. Les deux compartiments sont initialement à la même température,

puis sont chauffés de façon à maintenir l'égalité des températures dans les deux compartiments. L'information recueillie est la différence de puissance nécessaire à fournir aux deux compartiments afin qu'ils conservent une température identique.

La température T à un instant t durant un balayage linéaire en température est

$$T = T_0 + \alpha t \quad (2.1)$$

où α est la vitesse de balayage en température.

Q 23 Exprimer la chaleur totale q_p fournie au système à l'instant t en fonction de sa capacité calorifique C_p et de la vitesse de balayage α . On supposera que la capacité calorifique est indépendante de la température dans la petite gamme de températures balayée.

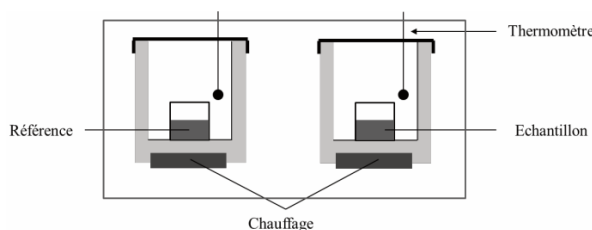


FIGURE 2.2 – Calorimètre différentiel à balayage.

Lorsqu'un processus endothermique comme la dénaturation d'une protéine a lieu au sein de l'enceinte contenant l'échantillon, il faut fournir une énergie supplémentaire q_p^{ex} afin d'obtenir la même variation de température que dans l'enceinte de référence. Cet excédent d'énergie peut être exprimé comme une contribution supplémentaire à la capacité calorifique, qu'on notera C_p^{ex} .

Q 24 Exprimer la capacité calorifique C_p^{ex} en fonction de l'excédent de puissance électrique ^{ex}P nécessaire pour égaliser les températures dans les deux compartiments.

Pour déterminer la température au-dessus de laquelle une protéine perd sa structure native, on trace un thermogramme, représentant C_p^{ex} en fonction de la température. La figure 2.3 présente le thermogramme de l'ubiquitine, une protéine.

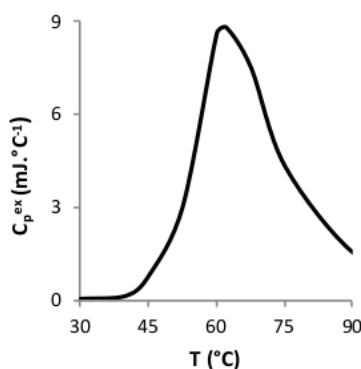


FIGURE 2.3 – Thermogramme de l'ubiquitine.

Q 25 À l'aide du thermogramme, déterminer la température au-dessus de laquelle l'ubiquitine commence à perdre sa structure native. Comment ferait-on pour déterminer la variation d'enthalpie associée au processus de dénaturation à partir du thermogramme ?

Très souvent la dénaturation entraîne la perte de solubilité de la protéine et donc sa précipitation. On peut alors utiliser ce phénomène pour isoler une protéine, ou séparer les protéines de plus petites molécules.

Q 26 En s'appuyant sur un schéma pour argumenter la réponse, expliquer comment la dénaturation pourrait entraîner la précipitation d'une protéine dans l'eau.

2.2 Étude des protéines par osmométrie

Une fois la protéine isolée, il est possible de lui faire retrouver sa forme repliée native en la replaçant dans ses conditions biologiques : elle reprend alors sa conformation initiale. Une fois renaturée, la protéine peut être mise en solution et étudiée par osmométrie, technique permettant de caractériser la masse molaire moyenne en nombre du polypeptide.

Lorsque l'on place dans un compartiment A un solvant pur, séparé d'un compartiment B contenant le même solvant ainsi qu'un soluté, par une membrane perméable uniquement au solvant (figure 2.4.a), on observe un passage spontané de solvant pur du compartiment A vers le compartiment B. C'est le phénomène d'osmose. On appelle pression osmotique la pression qui devrait être appliquée à la solution (compartiment B) afin d'empêcher le flux de solvant de A vers B (figure 2.4.b).

L'osmométrie est une méthode permettant d'accéder à la masse molaire du soluté par mesure de la pression osmotique à différentes concentrations en soluté ; et dans le cas de macromolécules en solution, à la masse molaire moyenne en nombre.

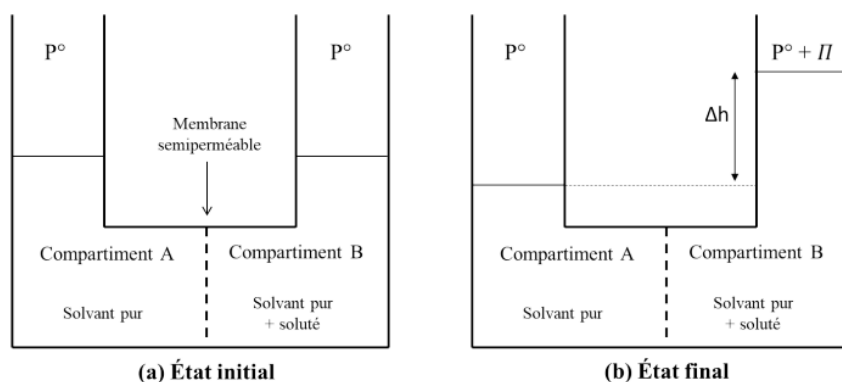


FIGURE 2.4 – (a) État initial avant passage du solvant de A vers B. (b) État final à l'équilibre, après passage du solvant de A vers B.

Pour la suite de cette partie, la fraction molaire du solvant est notée x_1 , celle du soluté x_2 , et la pression P° est égale à 1 bar.

On rappelle que pour un polymère constitué de n_i chaînes de masse molaire M_i , on définit :

— la masse molaire en nombre :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.2)$$

— la masse molaire en masse :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.3)$$

Q 27 Justifier qu'à l'état initial (figure 2.4.a), le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant pur de A vers B.

Q 28 En supposant la solution du compartiment B idéale, et sachant que l'on travaille en conditions diluées, établir l'expression de la pression osmotique en fonction de la concentration C_2 en soluté. Cette égalité est la relation de van't Hoff.

Q 29 Démontrer que dans le cas où le soluté est un polymère en solution, la relation de van't Hoff peut s'écrire :

$$\frac{\Pi}{C_m} = \frac{RT}{\bar{M}_n} \quad (2.4)$$

où \bar{M}_n est la masse molaire moyenne en nombre du polymère et C_m sa concentration massique.

Q 30 Sans la relation de van't Hoff précédente, indiquer si on aurait pu prévoir le type de masse molaire moyenne (en nombre ou en masse) mesurable par osmométrie. La réponse pourra s'appuyer sur le raisonnement fourni à la question 27.

Afin de déterminer la masse molaire d'une enzyme, on mesure les pressions osmotiques de solutions de concentrations croissantes de cette enzyme à 298.15 K. Les données sont reportées dans le tableau 2.1.

| | | | | | |
|------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| C_m [g L ⁻¹] | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 7.00 | 9.00 |
| Π [10 ⁻² kPa] | 2.75 | 6.96 | 19.70 | 50.00 | 78.50 |

TABLE 2.1 – Mesure de la pression osmotique pour des solutions d'une enzyme à 298.15 K.

Les interactions entre le soluté et le solvant ne peuvent être négligées dans les polymères (non idéalité). On utilise alors une expression corrigée de la loi de van 't Hoff :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 C_m \quad (2.5)$$

Le terme A_2 tient compte de l'écart à l'idéalité.

Q 31 En traçant la relation de l'équation 2.5, valider l'emploi de cette relation.

Q 32 À partir d'une régression linéaire, déterminer la valeur de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n et du terme A_2 .

On décrit le polymère en solution par le modèle de la pelote statistique : c'est une conformation d'un polymère dans laquelle les unités de monomères sont orientées de façon aléatoire, en étant néanmoins liées aux unités adjacentes (figure 2.5). Cette description correspond à une répartition statistique de la forme des macromolécules en solution.



FIGURE 2.5 – Représentation d'une pelote statistique.

Le terme A_2 permet de décrire l'interaction entre le polymère en solution et le solvant. Lorsque le terme A_2 est positif, on qualifie le solvant de "bon solvant" : il interagit favorablement avec le polymère et le solvant. Lorsqu'il est négatif, le solvant est qualifié de "mauvais solvant".

Q 33 Justifier d'un point de vue thermodynamique qu'une macromolécule dans un "bon solvant" n'adopte pas la conformation d'une chaîne étirée. Interpréter le signe du terme A_2 déterminé à la question 32.

Q 34 Illustrer à l'aide d'un schéma une macromolécule en "bon solvant".

Q 35 Représenter la macromolécule dans un "mauvais solvant".

2.3 Utilisation de la chromatographie par exclusion stérique

La méthode précédente permet d'accéder uniquement à la valeur de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et non à la masse molaire moyenne en masse (\bar{M}_w). Une autre méthode de caractérisation, la chromatographie d'exclusion stérique, permet d'accéder à ces deux grandeurs.

La chromatographie d'exclusion stérique est le nom donné à la séparation, par chromatographie liquide, de macromolécules selon leur taille. Une phase mobile liquide contenant le polymère est injectée en tête de colonne, et est ensuite entraînée à travers la colonne par l'action d'une pompe. La phase stationnaire est un matériau poreux, constitué de petites billes sphériques gonflées par le solvant de la phase mobile. Chaque bille contient des pores de volume variable.

Le solvant d'élution est choisi de façon à être un "bon solvant" (terme introduit dans la partie précédente) du polymère étudié. Le suivi de l'évolution de l'élution des macromolécules constituant le polymère étudié est réalisé en sortie de colonne grâce à un détecteur qui mesure généralement la différence d'indice de réfraction entre la fraction éluee et une référence.

Q 36 Pourquoi doit-on choisir un "bon solvant" comme éluant ?

Q 37 Discuter de l'interaction d'une macromolécule avec un pore, en fonction de la taille de la macromolécule.

Q 38 Expliquer comment la chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer les macromolécules en fonction de leur taille, puis comparer de façon qualitative la taille des macromolécules ayant suivi les chemins 1 et 2 indiqués sur la figure 2.6.

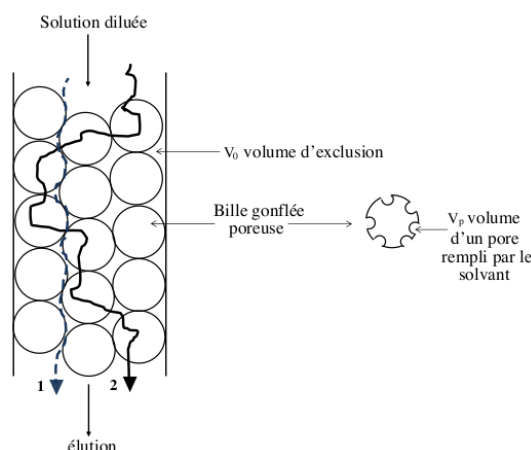


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d'une chromatographie d'exclusion stérique.

Afin de déterminer la masse molaire des macromolécules éluées, il est nécessaire d'effectuer une courbe d'étalonnage au préalable. Pour cela, on élue des échantillons étalons dont les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont connues. La figure 2.7 représente le chromatogramme typique d'une solution étalon de macromolécules. Les macromolécules sont détectées en sortie de colonne entre le volume d'exclusion V_0 , et le volume V_t qui correspond à la somme du volume d'exclusion et de celui des pores.

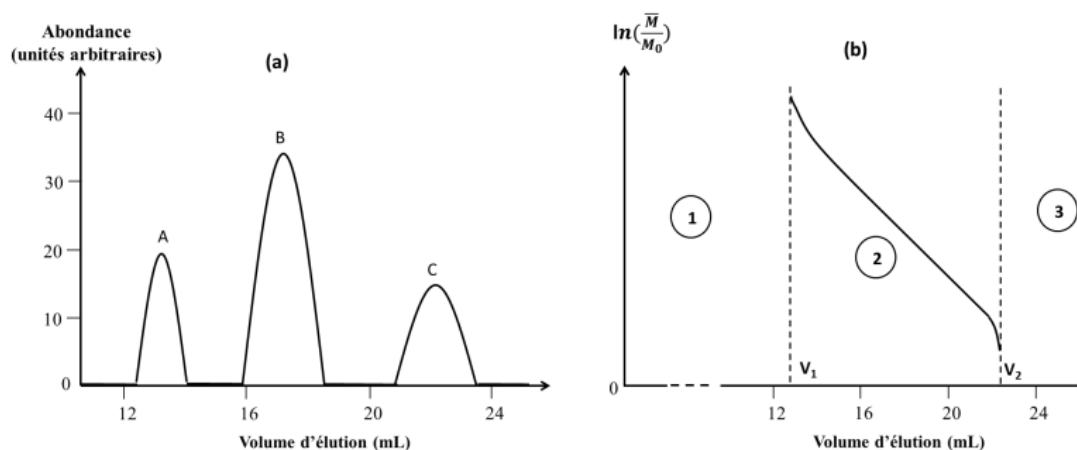


FIGURE 2.7 – (a) Chromatogramme d'une solution étalon. (b) Courbe d'étalonnage des masses molaires représentant $\ln \bar{M}/M_0$ en fonction du volume d'élution (l'allure est la même pour \bar{M}_n et \bar{M}_w ; $M_0 = 1 \text{ g mol}^{-1}$)

Q 39 Donner l'expression du volume d'élution d'une macromolécule donnée, en fonction du volume d'exclusion V_0 , du volume V_t et de x_j , la fraction du volume total des pores accessibles à la macromolécule j . Préciser à quel volume sont éluées les plus petites macromolécules.

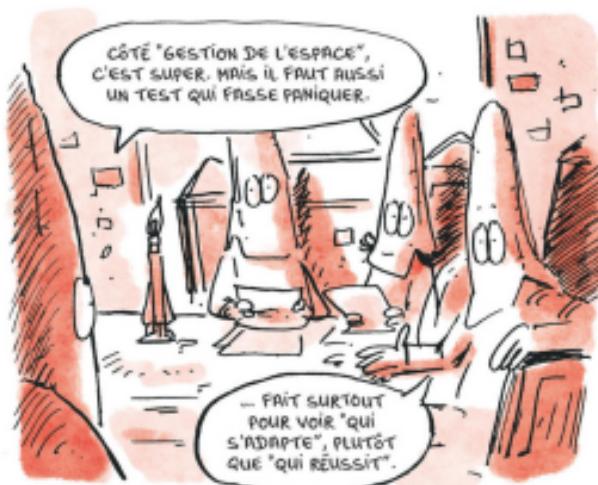
Q 40 Indiquer à quoi correspondent les zones 1, 2 et 3 de la courbe d'étalonnage des masses molaires représentée à la figure 2.7.b. Indiquer à quoi correspondent les volumes V_1 et V_2 de cette même figure.

En pratique, l'expérimentateur doit d'une part, découper le diagramme représentant la réponse du détecteur en fonction du volume d'élution en un grand nombre de tranches verticales de hauteur h_i et de fraction volumique V_i , et d'autre part, se servir de la courbe d'étalonnage donnant la correspondance entre le volume d'élution V_e et la masse M_i .

Q 41 Expliquer comment on peut déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en masse à partir de cette découpe du diagramme. La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.

Je fais une pause et je me moque du jury de l'agrégation ...





Chapitre 3

Propriétés du polyméthacrylate de méthyle (inspiré de Centrale-Supélec PC 2017)

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle (MMA) est la fabrication du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont la consommation mondiale a été estimée à 1,7 millions de tonnes en 2012. Le procédé de polymérisation du MMA a été découvert dès 1877 par les chimistes allemands Fittig et Paul. Un autre chimiste allemand Otto Röhm a breveté en 1933 la marque Plexiglas® et a lancé la première production commerciale de PMMA. La polymérisation du MMA se fait suivant trois procédés : par coulée, en suspension et en masse. Le procédé par coulée permet d'obtenir des plaques de forte épaisseur. C'est ce procédé qui est mis en œuvre en France par la société Arkema dans l'usine de sa filiale Altuglas située à Saint-Avold.

3.1 Structure du PMMA

Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire du MMA.

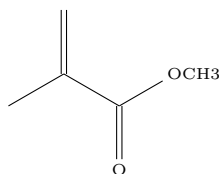


FIGURE 3.1 – Structure du MMA

Cette polymérisation conduit à un polymère ramifié.

Q 42 Représenter une fraction linéaire du polymère. Quel est le motif ?

3.2 Distribution en taille du PMMA

La figure 3.2 représente la courbe de distribution des masses molaires pour le PMMA, pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 77 h et pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 115 h.

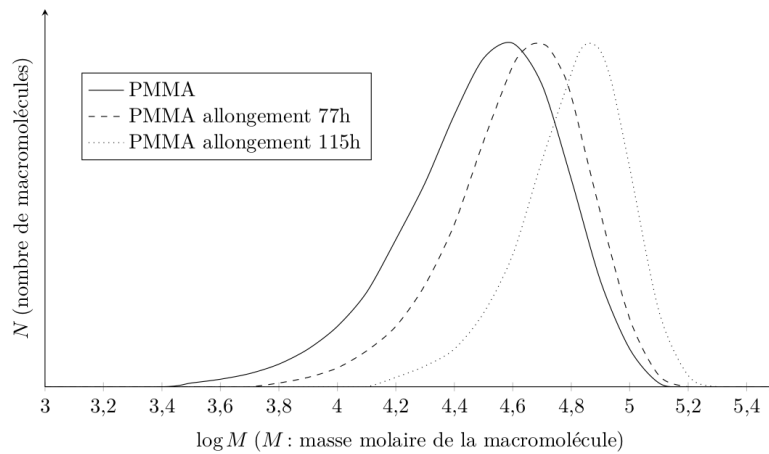


FIGURE 3.2 – Courbe de distribution des masses molaires pour le PMMA

Q 43 Quelle est, qualitativement, l'influence de l'accroissement de la chaîne du PMMA sur l'indice de polymolécularité ?

3.3 Propriétés du PMMA

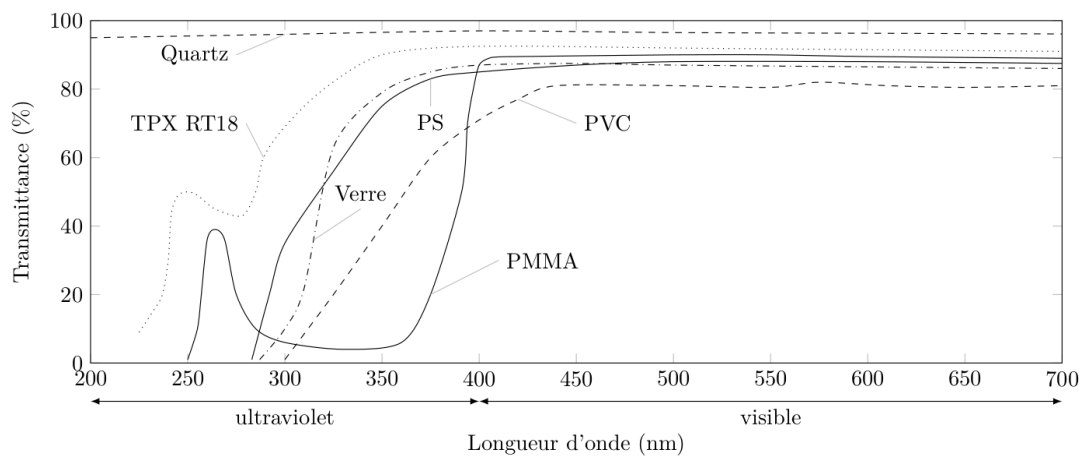


FIGURE 3.3 – Spectres de transmission du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polychlorure de vinyle (PVC), du polystyrène (PS), du TPX RT 18 (copolymère organique), du verre et du quartz

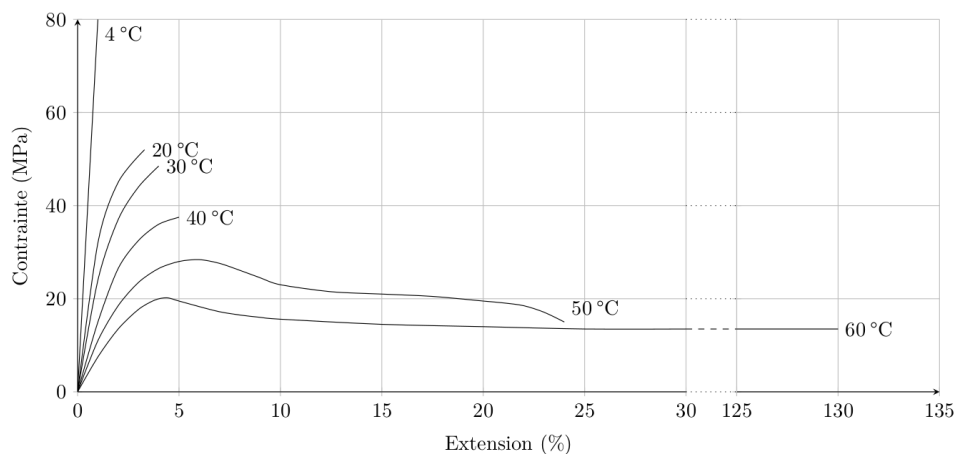


FIGURE 3.4 – Influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction du PMMA

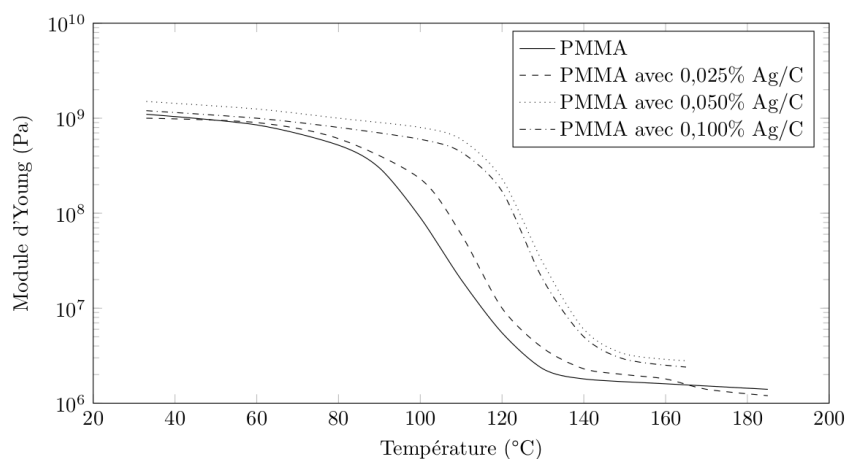


FIGURE 3.5 – Evolution du module d'Young du PMMA avec la température et influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C(graphite) (à 0.025 % en masse, 0.050 % en masse et 0.100 % en masse)

Différentes analyses relatives au PMMA sont représentées à la Fig. 3.3, 3.4 et 3.5. À l'aide de ce document et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes en explicitant votre raisonnement ou votre démarche.

Q 44 Le PMMA est-il un polymère amorphe ou semi-cristallin ?

Q 45 Évaluer la température de transition vitreuse du PMMA.

Q 46 Certains double-décimètres des fournitures scolaires sont en PMMA. Que se passe-t-il si on tente de plier le double décimètre à 20 °C ? Qu'en est-il avec un double-décimètre sorti d'un réfrigérateur ? D'une étuve à 60 °C ?

Q 47 Quelle est la propriété remarquable du PMMA à l'origine de ses principales utilisations ? Citer quelques-unes de ces utilisations.

Q 48 Quel est l'influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C(graphite) sur les propriétés physiques du PMMA composite ? Quel peut être l'intérêt pratique à ajouter des nanoparticules Ag/C(graphite) au PMMA composite ?

3.4 Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

L'influence du méthacrylamide (MAM) en tant que comonomère sur la température de transition vitreuse du copolymère poly(MMA-co-MAM) a été étudiée.

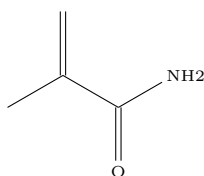


FIGURE 3.6 – Structure du MAM

Les copolymères ont été obtenus par copolymérisation radicalaire de MMA avec du MAM. On obtient des copolymères statistiques. L'enchaînement partiel est le même que celui du PMMA mais R représente aléatoirement le groupe fonctionnel ester ou le groupe fonctionnel amide. Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire, par infrarouge et par RMN du proton. L'analyse élémentaire du copolymère permet de déterminer le pourcentage massique en azote. Les températures de transition vitreuse des différents copolymères ont été déterminées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 3.1.

| | | | | | | | |
|--|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <i>Fraction molaire en unités MAM</i> | <i>0</i> | <i>0.09</i> | <i>0.15</i> | <i>0.32</i> | <i>0.45</i> | <i>0.56</i> | <i>1</i> |
| <i>Fraction massique en unités MAM</i> | <i>0</i> | <i>0.08</i> | <i>0.13</i> | <i>0.29</i> | <i>0.41</i> | <i>0.52</i> | <i>1</i> |
| <i>T_g [°C]</i> | <i>100</i> | <i>126</i> | <i>149</i> | <i>203</i> | <i>227</i> | <i>244</i> | <i>251</i> |

TABLE 3.1 – Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'unités MAM dans le copolymère

Q 49 Montrer que le pourcentage massique en azote obtenu par analyse élémentaire permet de déterminer la valeur de la fraction molaire en unités MAM dans le copolymère poly(MMA-co-MAM).

Q 50 Expliquer l'évolution de la température de transition vitreuse du tableau 3.1. Conclure.