



Université Mustapha Stambouli de Mascara
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
1^{ère} Année Master Chimie Macromoléculaire
Module: Processus de polymérisation

Durée d'examen : 1h30 min
Dr H. Gherras
2022/ 2023

Examen

Questions de cours:

- 1- Que signifie le terme "polymérisation vivante" ?
- 2- Quel type de polymérisation permet d'obtenir le Nylon 6,6 ?
- 3- Donner la formule de la masse molaire moyenne viscosimétrique?

Exercice 01 :

On a deux polymères monodisperses de masse molaire 10^3 g/mol et 10^5 g/mol que l'on mélange de façon équimolaire et équipondérale.

- 1- Calculer les fractions en nombre et en masse, dans les deux cas.
- 2- Calculer également les masses molaires moyennes en nombre et en masse du mélange ainsi que l'indice de polydispersité.

Exercice 02 :

On considère la polymérisation de 1 mole d'oxyde d'éthylène amorcée par 0,05 mole du sel de potassium du 2-méthoxy étanol. En fin de réaction, après traitement acide (addition de méthanol/acide chlorhydrique) on récupère le polymère.

- 1- Ecrire les étapes de la réaction de polymérisation, en précisant les extrémités de la chaîne.
- 2- Déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre et la masse molaire moyenne en nombre.
- 3- On remplace le 2-méthoxy étanol par la même quantité en mole d'éthylène glycol.
- Déterminer la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre et préciser la nouvelle structure de la chaîne.

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Année universitaire 2022-2023

1^{ère} Année Master Chimie Macromoléculaire

Module: Processus de Polymérisation

Corrigé type de l'examen

Questions de Cours: (04,50 Pts)

1. Le terme "polymérisation vivante", signifie une polymérisation en chaîne ne comprenant pas de réactions de transfert ou de terminaison de chaîne. (01,50)
2. Le type de polymérisation qui permet d'obtenir le nylon 6.6 est la polymérisation par polycondensation. (01,50)
3. La formule de la masse molaire moyenne viscosimétrique:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{(1+a)}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/a} \Rightarrow \bar{M}_v = \left[\sum_i w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (01,50)$$

Exercice 01: (07,50 Pts)

* Cas du mélange équiolaire :

Dans ce cas, le nombre de mole de chacun des polymères est identique

$$n_1 = n_2 = n$$

On en déduit facilement les fractions en nombre et en masse.

$$\frac{n_i}{\sum n_i} \Rightarrow x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n}{2n} = 0,5 \quad ; \quad x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 0,5$$

(0,25) (0,25)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \quad ; \quad w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{10^3 n_1}{10^3 n_1 + 10^5 n_2} = \frac{10^3}{10^3 + 10^5} = 0,0099 \quad (0,25)$$

$$w_2 = 1 - w_1 = 0,9901 \quad (0,25)$$

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse du mélange:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,5 \cdot (10^3 + 10^5) = 50500 \text{ g/mol.} \quad (0,50)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = w_1 M_1 + w_2 M_2 = 0,0099 \cdot 10^3 + 0,9901 \cdot 10^5 = 99020 \text{ g/mol} \quad (0,50)$$

Indice de polydispersité: $I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{99020}{50500} = 1,96 \quad (0,50)$

Cas du mélange équimoléculaire:

Les deux polymères sont mélangés en masse égales: $m_1 = m_2 = m$

on en déduit les fractions en masse.

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2m} = 0,5 \quad (0,25) \quad ; \quad w_2 = 0,5 \quad (0,25)$$

Les fractions en nombre:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{m/M_1}{m/M_1 + m/M_2} = \frac{m/10^3}{m/10^3 + m/10^5} = 0,9901, \quad x_2 = 1 - x_1 = 0,0099 \quad (0,25)$$

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse du mélange:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 0,9901 \cdot 10^3 + 0,0099 \cdot 10^5 = 1980 \text{ g/mol.} \quad (0,50)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0,5 \cdot (10^3 + 10^5) = 50500 \text{ g/mol.} \quad (0,50)$$

Indice de polydispersité:

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{50500}{1980} = 25,50. \quad (0,50)$$

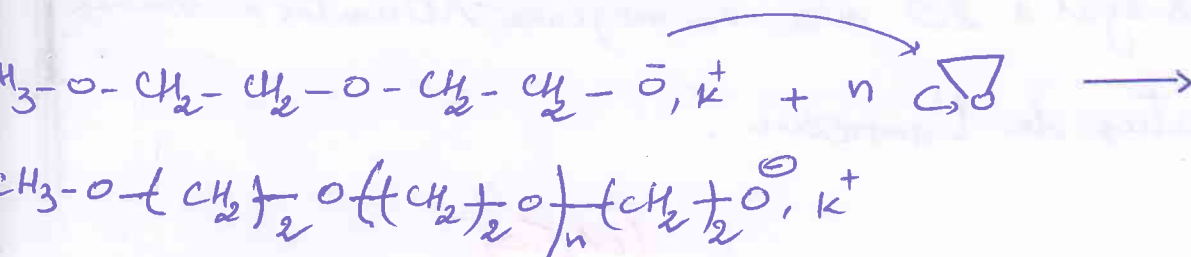
Exercice 02: (08,00pts)

1. Les étapes de la réaction de polymérisation:

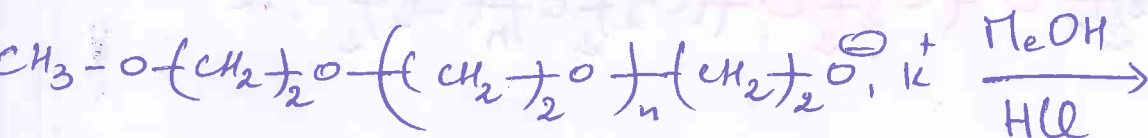
- Amorçage par le sel de potassium du 2-méthoxyéthanol: (01,00)



Les étapes de propagation se font par ouvertures successives des molécules d'oxyde d'éthylène. (01,00)



Désactivation (01,00)



2. Le degré de polymérisation:

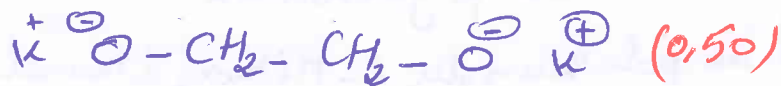
$$\bar{X}_n = \frac{[\text{M}]_0 \cdot \text{conversion}}{[\text{A}]} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{A}]} \quad (0,50) \quad \text{en fin de réaction}$$

$$\text{soit } \bar{X}_n = \frac{1}{0,05} = 20 \quad (0,50)$$

La Masse molaire moyenne en nombre: \bar{M}_n

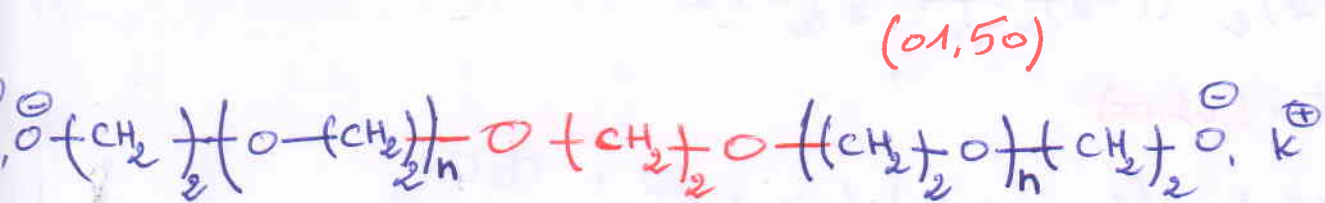
$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \cdot M_0 = 20 \cdot 44 = 880 \text{ g/mol.} \quad (0,50)$$

Le remplacement du 2-méthoxy éthanol par la même quantité en mole d'éthylène glycol conduit au dianion suivant :



La propagation se déroulera sur les deux centres actifs. Etant donné que le nombre de chaînes est toujours égal au nombre de molécules d'amorces.

X_n sera toujours égal à 20 avec en moyenne 10 unités monomères de part et d'autre de l'amorces. (01,00)



avec $n = 9$