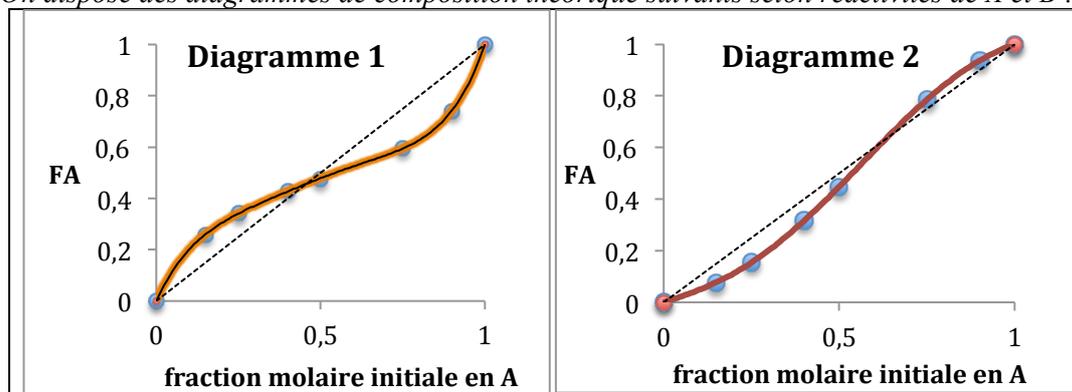


I) Des rapports de réactivité aux diagrammes de composition /5 pts

Sachant que la linéarisation de l'équation de copolymérisation, utilisée par Finemann-Ross est une relation qui exprime le terme $(X-1)/x$ en fonction de X/x^2 :

- Donner l'expression générale de Finemann-Ross déduite de l'équation de copolymérisation $X=f(x)$. Vous donnerez aussi le sens chimique (définitions) de X , x , r_A et r_B .
- Expliquer le principe de la méthode de calcul de Finemann-Ross pour déduire r_A et r_B ?

On dispose des diagrammes de composition théorique suivants selon réactivités de A et B :



- Commenter et comparer les diagrammes 1 et 2. Quel est l'intérêt de ces diagrammes ?
- Le Diagramme 1 correspond à la copolymérisation des monomères choisis A et B ayant respectivement des valeurs de rapport de réactivité de $r_A=0,22$ et $r_B=0,35$. Quel pourcentage molaire (f_A) doit-on utiliser initialement en monomère A pour avoir une composition azéotrope ($F_A=f_A$ ou $X=x$) ? Justifier votre calcul.
- Même question à partir du diagramme 2, sachant que $r_A=2,0$ et $r_B=2,7$.

II) Homopolymérisation : échantillon inconnu (P) /10 pts

2.1) Calcul des masses molaires moyennes

Le tableau suivant présente les résultats d'une séparation de l'échantillon polymère (P) par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). On y annonce les hauteurs h_i de chacun des signaux détectés par le réfractomètre UV, et le volume d'élution correspondant :

V_i	125	130	135	140	145	150
h_i	45	85	170	80	28	5

L'étalonnage préalable de la colonne a conduit, dans cette gamme de volumes d'élution, à l'expression : $\text{Log}(M_i) = -0,06V_i + 12$ à partir d'échantillons standard de PS commerciaux.

Après avoir expliqué l'origine des expressions suivantes, calculer les masses moyennes de l'échantillon (P) à l'aide d'un tableau de calcul :

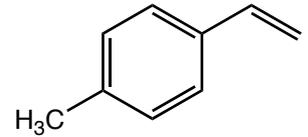
$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i/M_i} ; \bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i}$$

2.2) Synthèse de (P)

Le polymère (P) a été fabriqué à partir du monomère (M) (1-méthyl-4-vinylbenzène) dont la formule présentée a pu être déduite par RMN ^1H .

Deux méthodes de préparation sont comparées en vue d'obtenir le polymère (P) :

- (1) Polymérisation anionique : (M) + Butyl Lithium + Toluène
- (2) Polymérisation radicalaire : (M) + AIBN + Hexane



Un échantillon $^1\text{(P)}$ préparé par la méthode (1) présente une masse molaire moyenne en nombre M_n de 950 000 g/mole après analyse. Afin de comparer les méthodes, les résultats d'une cristallisation fractionnée pour l'échantillon $^2\text{(P)}$ issu la méthode (2) sont :

Numéro fraction	1	2	3	4
Masse molaire M_i	500 000	250 000	180 000	50 000
Fraction massique w_i	0,15	0,25	0,20	0,40

- a) Calculer la masse moyenne en nombre M_n de l'échantillon $^2\text{(P)}$ à partir de ces données expérimentales. Justifier les grandes différences constatées avec $^1\text{(P)}$.
- b) Donner les mécanismes mis en jeu pour chacune des méthodes de polymérisation (1) et (2). On rappelle que AIBN peut être noté $\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ et le butyl Lithium BuLi .
- c) Calculer la vitesse de polymérisation ($\text{mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$) dans la méthode (2) si l'on part de 0,001 mole/L d'amorceur efficace à 55% et de 5 moles/L de styrène ? Justifier votre réponse en rappelant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire.

$$\text{On donne } k_d = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \quad k_p = 176 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_t = 7,2 \cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- d) Quel est le temps nécessaire pour atteindre 10% de conversion ?
- e) Quelle est la conversion atteinte après 10h de réaction ?

III) Notions de Cours (/6pts)

1. Comment améliorer les propriétés d'un caoutchouc pour fabriquer un pneu de voiture? Préciser les types d'additifs usuels qu'il faut ajouter au caoutchouc brut.
2. Définir les termes suivants :
 - Thermoplastiques
 - Thermodurcissables
 - Efficacité d'un amorceur
3. Citez succinctement les 4 procédés généraux connus pour synthétiser un polymère à l'échelle industrielle ? On précisera simplement le principe général dans chacun des cas.