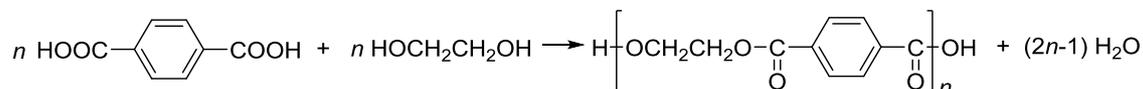


TD Polymères 3

Exercice 1

Le poly(téréphtalate d'éthylène) est obtenu par condensation en quantité stoechiométrique de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.



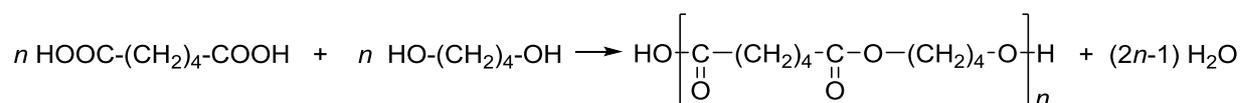
On dose les groupes carboxyliques par une solution de KOH : une prise d'essai de 1.35 g de polyester nécessite l'emploi de 1.5 mL de KOH 0.1 mol·L⁻¹

1. Calculer la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n en supposant qu'il y a un groupe carboxylique à seulement l'une des extrémités de chaque chaîne.

2. Calculer la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n en supposant qu'il y a un groupe carboxylique à chacune des extrémités de chaque chaîne.

Exercice 2

On réalise une réaction de polycondensation de l'acide adipique avec le 1,4-butanediol. La réaction globale s'écrit :

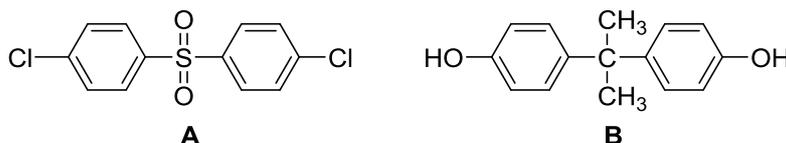


On part de 756 g de diol et on obtient une masse maximale d'eau de 295.2 g. On considère que l'eau est éliminée dès sa formation.

1. Indiquer s'il y avait stoechiométrie dans le mélange des réactifs de départ. Indiquer par quel(s) groupe(s) les chaînes sont terminées en fin de réaction.
2. Calculer la quantité d'acide adipique utilisée.
3. Sachant que le degré moyen de polymérisation en nombre X_n est de 83, calculer la masse moyenne en nombre obtenue.

Exercice 4 : Synthèse d'une polysulfone

En vue de préparer une polysulfone, on désire réaliser la polycondensation de la bis(4-chlorophényl) sulfone (**A**) et du bisphénol A (**B**):



1. Ecrire la réaction de polymérisation.
2. En fait, la réaction directe du bisphénol sur la sulfone ne conduit pas aisément à la réaction recherchée. Pourquoi ? En pratique, on préfère utiliser un dérivé simple du bisphénol qui permet de réaliser la

polycondensation à 140 °C, en solution dans le DMSO. De quel dérivé s'agit-il et comment l'obtenir ? Expliquer pourquoi ce dérivé permet de réaliser la réaction dans des conditions plus douces ?

3. À partir de solutions 1 M de chacun des constituants utilisés en quantités stoechiométriques, déterminer la valeur de la masse moyenne en nombre du polymère attendu pour un degré d'avancement de la réaction p de 0.95.

Exercice 5 : Cinétique de polycondensation

Un polyamide est préparé à 280 °C par réaction en masse d'une mole d'acide adipique avec une mole d'hexaméthylène diamine. L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation. La réaction est arrêtée au bout de 5 heures et un échantillon de 21.3 g du polymère obtenu est dosé par la soude 1 M. L'équivalence est obtenue pour un volume de soude de 2.5 mL.

1. Déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre, la masse molaire moyenne en nombre ainsi que l'indice de polymolécularité ($I = 1 + p$).

2. Quelle masse d'eau est éliminée ?

Exercice 6 : Calcul des masses en prenant en compte les phénomènes d'équilibre

1. On polycondense un diacide avec un diol en éliminant continuellement l'eau formée au cours de la réaction. Quel est le degré de polymérisation moyen en nombre X_n du produit obtenu à 99% de conversion sachant que le mélange de réactifs de départ contient 100 moles de diacide et 99 moles de diol?

2. On part toujours des mêmes monomères mais en quantités équimolaires. Cependant dans cette nouvelle réaction, l'eau formée n'est pas éliminée. Sachant que la constante d'équilibre K_{eq} de cette réaction est égale à 10, calculer le degré de polymérisation du produit et la conversion à l'équilibre.

À quel niveau doit être abaissée la teneur en eau pour obtenir un degré de polymérisation moyen en nombre de 200 avec une concentration initiale en fonctions acide de 2 éq/L (ou 2 mol/L) ?