Ce problème illustre **la synthèse, la mise en forme et la caractérisation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)** et comporte trois volets indépendants : cinétique de polymérisation du PMMA (première partie), réalisation de plaques par injection de polymère fondu (seconde partie) et caractérisation optique du matériau élaboré (troisième partie).

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italiques ont pour objet d'aider à la compréhension du problème mais ne donnent pas lieu à des questions ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par les candidat(e)s.*

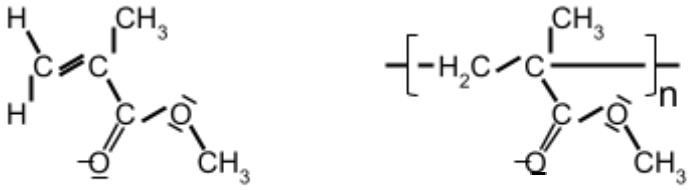
Le polyméthacrylate de méthyle est plus connu sous le nom de plexiglas®. De par sa parfaite transparence et sa remarquable tenue au temps, il est principalement utilisé pour remplacer le verre : verres optiques organiques, vitres incassables, hublots d'avion, vitrines, lanternerie automobile, sanitaires, baignoires, …

Tournez la page S.V.P.

PREMIERE PARTIE
PMMA ET CINETIQUE DE POLYMERISATION

A / POLYMERISATION ET MMA

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) résulte de la polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (MMA). Les formules moléculaires du monomère et du polymère sont représentées sur le schéma 1 :



MMA **PMMA** (motif constitutif)

Schéma 1

Le MMA, liquide à la température ordinaire, est un monomère vinylique.

A1. Préciser le sens de l'appellation : monomère vinylique.

Rappelons que le MMA est obtenu à partir de cyanure d'hydrogène HCN et de propanone $H_3C\text{-}CO\text{-}CH_3$; le produit est déshydraté et hydrolysé en acrylamide en présence d'acide sulfurique, puis une estérification par le méthanol donne le méthacrylate de méthyle, selon le schéma 2 suivant :

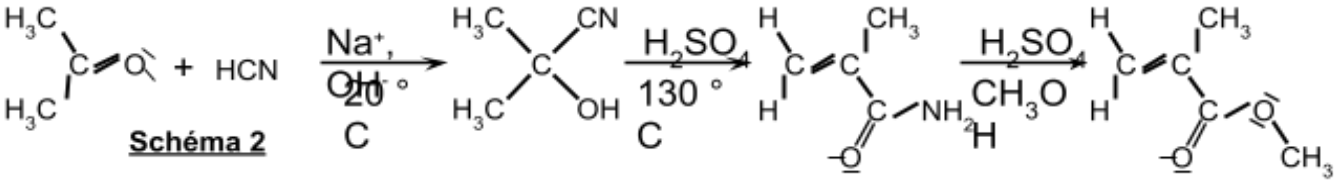


Schéma 2

A2. Expliquer pourquoi le méthacrylate de méthyle est une base de Lewis.

A3. Ecrire deux formules mésomères de la représentation de Lewis du méthacrylate de méthyle. En déduire les types d'attaques auxquelles il peut être sensible.

A4. Préciser (en le justifiant) sur quel atome de carbone de la double liaison, se fait l'addition d'un radical carboné.

B / CINETIQUE DE POLYMERISATION

Le PMMA peut être obtenu par polymérisation anionique ou radicalaire, mais c'est presque exclusivement la voie radicalaire qui est exploitée dans l'industrie.

L'amorceur de réaction (A) généralement utilisé est un peroxyde, tel le peroxyde de benzoyle qui, sous l'effet de la chaleur, se décompose en radicaux libres selon le mécanisme rappelé sur le schéma 3 :

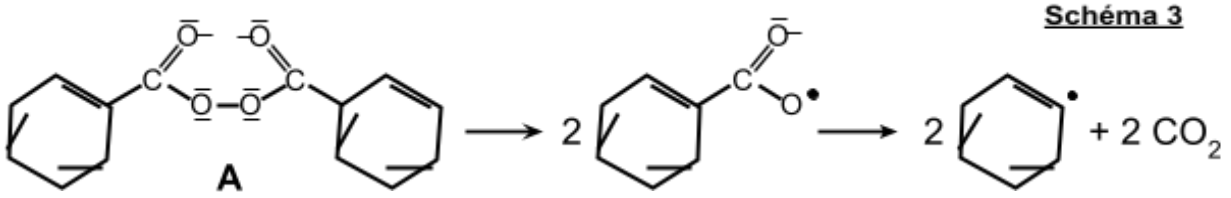


Schéma 3

Les deux types de radicaux sont susceptibles d'amorcer la polymérisation et seront indifféremment notés $R^{\bullet}$.

Le schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire du PMMA comporte quatre étapes principales, décrites ci-dessous : (absence totale de ramification)

Amorçage $\quad A \xrightarrow{f k_a} 2\,R^{\bullet}$ (1)

Transfert $\quad R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} R - M_1^{\bullet}$ (2)

Propagation

$$\begin{cases} R - M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R - M_2^{\bullet} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ R - M_j^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R - M_{j+1}^{\bullet} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ R - M_{n-1}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R - M_n^{\bullet} \quad (1 < n < \infty) \end{cases} \quad (3)$$

Terminaison

$$\begin{cases} RM_{j+k} & \textit{(recombinaison)} \\ RM_j + RM_k & \textit{(dismutation)} \end{cases} \quad (4)$$

A est l'amorceur, M le monomère, les $R^{\bullet}$ *sont les radicaux générés par la décomposition de l'amorceur et les* $R - M_j^{\bullet}$ *(j = 1,2,…,n) sont les intermédiaires réactionnels formés lors de la croissance des chaînes de polymère (ils sont supposés avoir la même réactivité). Le facteur d'efficacité f de l'amorceur représente la fraction des radicaux* $R^{\bullet}$ *qui servent réellement à amorcer la polymérisation. Les constantes de vitesses* k_a, k_i, k_p *et* k_t *sont relatives aux diverses réactions, toutes étant des actes élémentaires.*

Dans le stade de terminaison, deux macro-radicaux, identiques ou différents, réagissent entre eux pour donner naissance à une ou plusieurs molécules de polymère, RM_j *représentant un polymère à j motifs. La réaction de terminaison est, soit une recombinaison, soit une dismutation en fonction du type de monomère employé et de l'accessibilité des sites radicalaires ; dans cette phase, la constante de vitesse vaut* k_t *si* $j \neq k$ *et* $k_t/2$ *si* $j = k$ *.*

B1*a. Préciser le rôle de l'amorceur.

B1*b. Définir puis donner l'expression de la vitesse d'amorçage V_a.

La phase d'amorçage étant plus « difficile » que la phase de transfert, introduisons l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux radicaux $R^{\bullet}$ *.*

B1*c. En quoi consiste cette hypothèse ? A quel savant la doit-on ?

B1*d. Appliquer cette hypothèse aux radicaux $[R^{\bullet}]$; en déduire la vitesse de transfert (ou d'initiation) V_i en fonction de f, k_a, et [A]. La comparer à la vitesse d'amorçage.

La vitesse globale de réaction ou vitesse de polymérisation V_p *est la vitesse de disparition du monomère. Notons [S] la concentration globale en radicaux propagateurs de chaîne :*

$$[S] = \sum_{k=1}^{\infty} [R - M_k^{\bullet}]$$

.

B2*a. Dans l'hypothèse de polymères à chaînes longues, comparer la vitesse des deux premières étapes aux vitesses des étapes de propagation de la chaîne. En déduire que la vitesse de polymérisation V_p peut s'écrire sous la forme : $V_p = k_p [M][S]$.

B2*b. Appliquer l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire à chaque intermédiaire réactionnel $R - M_j^{\bullet}$; en déduire l'expression de [S] en fonction de V_i et k_t.

B2*c. Ecrire l'expression finale de la vitesse de polymérisation V_p en fonction de k_a, k_p, k_t, f, $[A]$ et $[M]$. Montrer que la constante de vitesse apparente de polymérisation s'écrit sous la forme : $K = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}}$.

B3*a. En admettant que seule se produit la terminaison par dismutation, définir la vitesse de terminaison V_t. Préciser son expression en fonction de k_t et de [S], sachant qu'elle est indépendante de la longueur de la chaîne.

B3*b. Comparer les vitesses d'initiation V_i et de terminaison V_t. Commenter.

C / ANALYSE DE RESULTATS EXPERIMENTAUX

La variation de la vitesse de polymérisation V_p du PMMA en fonction de la concentration $[M]$ en monomère est représentée sur la figure 4, d'après les travaux de Sigimura et Minoura.

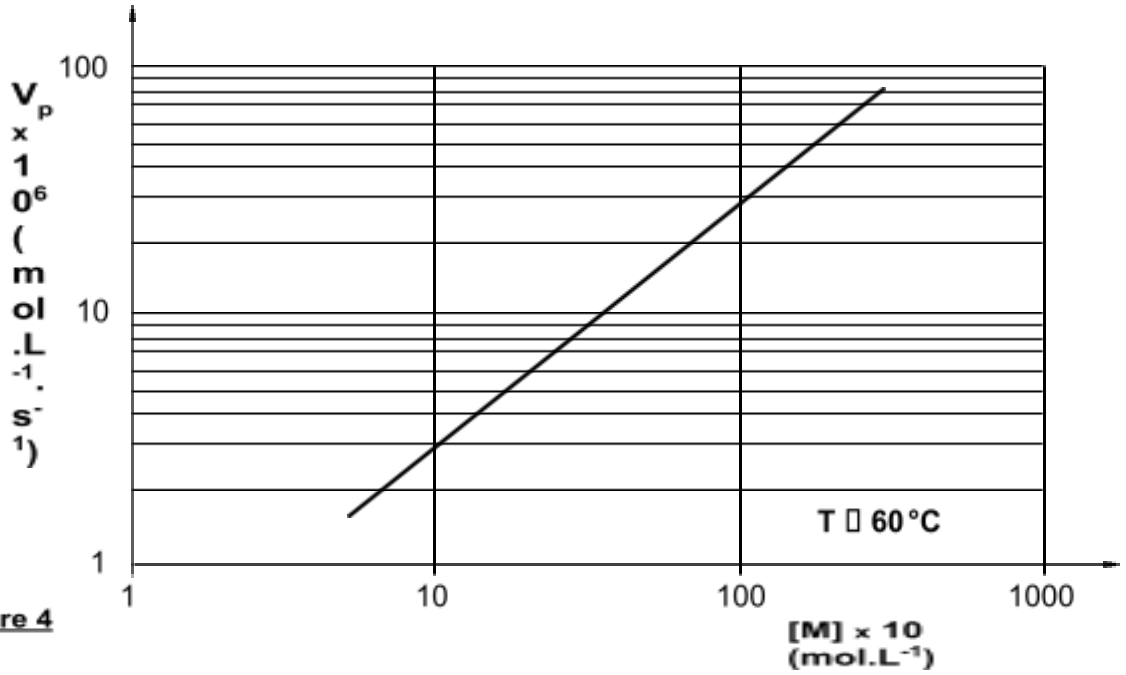


Figure 4

C1*a. Préciser, à l'aide de cette courbe, l'ordre de la réaction vis à vis du monomère M.

C1*b. A partir de la figure 4, pour une concentration en amorceur $[A]$ de $6{,}6.10^{-6}$ mol.L^{-1}, calculer la valeur de $\frac{k_p^2}{k_t}$, sachant que f = 0,8 et $k_a = 4{,}7.10^{-5}$ s^{-1} pour le peroxyde de dibenzoyle.

Afin de préciser les valeurs des constantes k_p et k_t, il faut mesurer le temps de vie moyen des radicaux à l'état stationnaire ; ce temps est défini par la relation : $\tau_S = \frac{[S]}{V_t}$.

C2*a. Exprimer le temps de vie moyen τ_S en fonction de K, k_p, k_t et [A]. En déduire la relation permettant d'écrire le rapport $\frac{k_p}{k_t}$ en fonction de K, τ_S et [A].

La durée de vie τ_S pour la polymérisation du PMMA est déterminée à 60 °C par une méthode optique de suivi de polymérisation.

C2*b. Sachant que $\tau_S = 7,5\ s$ pour une concentration en amorceur $[A]$ de $6,6.10^{-6}\ mol.L^{-1}$, calculer numériquement les constantes K, k_p et k_t.

Etudions maintenant l'influence de la température sur cette cinétique et reprenons l'expression de la constante de vitesse apparente K.

C3*a. Sachant que chacune des constantes de vitesses k_a, k_p, k_t suit une loi d'Arrhenius et en supposant que f est indépendant de la température, déterminer l'expression de K en fonction de la température, en introduisant les énergies d'activation d'amorçage E_a, de propagation E_p et de terminaison E_t. En déduire l'énergie d'activation apparente E_{app}.

C3*b. Si la température T de polymérisation (60 °C) s'élève d'une quantité ΔT, écrire la variation ΔV_p de la vitesse de polymérisation.

Exprimer et calculer la variation relative de vitesse apparente, dans le cas où $\Delta T = 10\ °C$, avec $E_a = 248\ kJ.mol^{-1}$, $E_p = 42\ kJ.mol^{-1}$, $E_t = 8\ kJ.mol^{-1}$ et $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.
Analyser le résultat obtenu.