

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

PLASTURGIE

SCIENCES DES MATERIAUX

Durée 3 heures

coefficient 3,5

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7 .*

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Il est conseillé, pour chaque exercice, de lire attentivement l'ensemble du sujet avant de commencer sa résolution.

CALCULATRICE AUTORISÉE

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

*Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.
Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.*

CHIMIE

Les trois exercices sont indépendants

Étude d'un copolymère styrène – méthacrylate de méthyle

Données : masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

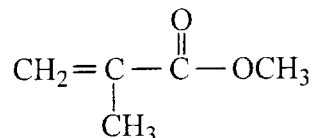
$M(\text{C}) = 12$	$M(\text{H}) = 1$	$M(\text{O}) = 16$
--------------------	-------------------	--------------------

I. Le styrène (sur 8 points)

1. Écrire la formule semi - développée du styrène .
2. Calculer sa masse molaire en précisant l'unité.
3. Le monomère styrène en présence d'un amorceur polymérise par voie radicalaire pour donner du polystyrène.
Nommer les trois étapes de cette polymérisation.
Quel type d'amorceur peut on utiliser, en donner un exemple.

II. Le méthacrylate de méthyle (sur 7 points)

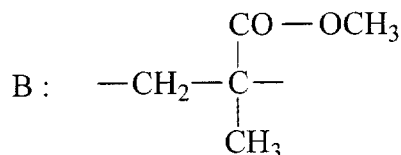
Le méthacrylate de méthyle a pour formule semi -développée :



1. Donner le nom de cet ester selon la nomenclature systématique (règle de UICPA).
2. Calculer sa masse molaire en précisant l'unité.
3. Le monomère méthacrylate de méthyle polymérise par voie radicalaire pour donner du polyméthacrylate de méthyle ou PMMA. Représenter le motif du PMMA.
4. Le PMMA est un thermoplastique amorphe. Préciser le sens des adjectifs amorphe et thermoplastique.

III. Copolymère styrène - méthacrylate de méthyle (sur 25 points)

1. Donner la définition d'un copolymère.
2. On désigne par A le motif correspondant au styrène et B celui qui correspond au méthacrylate de méthyle.



Représenter le motif A correspondant au styrène.

Représenter, en utilisant les lettres A et B, trois enchaînements différents.

Associer à chaque type de copolymère représenté le qualificatif correspondant.

3. Détermination de la fraction molaire en styrène d'un copolymère styrène -méthacrylate de méthyle par spectroscopie UV.

L'analyse de la structure chimique de polymères peut se faire par des techniques de spectroscopie d'absorption (Infra-rouge, Ultra-Violet, etc ...).

Dans le cas des copolymères styrène - méthacrylate de méthyle la technique de spectroscopie UV est bien adaptée. En effet, les motifs correspondants au styrène absorbent bien certaines radiations UV alors que les motifs correspondants au méthacrylate de méthyle sont transparentes à ces radiations. On se placera à la longueur d'onde $\lambda = 262$ nm. Le solvant utilisé est le dichloroéthane.

Préalablement à toute mesure relative au copolymère, on mesure l'absorbance A de solutions de polystyrène de concentration C_s en motifs correspondants au styrène. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

C_s en g.L ⁻¹	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
Absorbance A	0,41	0,63	0,85	1,07	1,29	1,51	1,73

- 3.1. Tracer sur l'annexe 1 (à rendre avec votre copie) la courbe qui représente les variation de l'absorbance A de la solution en fonction de sa concentration C_s en motifs correspondants au styrène.
- 3.2. On considère maintenant une solution de copolymère styrène - méthacrylate de méthyle dans le chloroéthane de concentration $C = 10,0$ g.L⁻¹. Son absorbance a pour valeur 1,05. Déterminer, en utilisant la courbe tracée précédemment, la concentration C'_s en motifs correspondants au styrène dans le copolymère étudié.
- 3.3. La fraction en poids ω_s des motifs correspondants au styrène dans le copolymère est donné par la relation :

$$\omega_s = \frac{C'_s}{C}$$

avec

C'_s : concentration de motifs correspondants au styrène,

C : concentration de copolymère.

Déterminer la fraction en poids de motifs correspondants au styrène dans le copolymère analysé ci-dessus

En déduire, pour un gramme de copolymère, la quantité de matière n_s de motifs correspondants au styrène.

On rappelle qu'une quantité de matière s'exprime en mol.

- 3.4. Calculer, pour un gramme de copolymère, la quantité de matière n_{MMA} de motifs correspondants au méthacrylate de méthyle.
En déduire la fraction molaire x_s de motifs correspondants au styrène dans le copolymère.

4. Température de transition vitreuse d'un copolymère

Certaines propriétés physiques d'un copolymère dépendent de sa composition chimique. C'est le cas de sa température de transition vitreuse T_v .

Considérons un copolymère A styrène - méthacrylate de méthyle 80 - 20 (80 % de motifs correspondants au styrène et 20 % de motifs correspondants au méthacrylate de méthyle) et un copolymère B styrène - méthacrylate de méthyle 45 - 55 (45 % de motifs correspondants au styrène et 55 % de motifs correspondants au méthacrylate de méthyle).

L'un a une température de transition vitreuse égale à 106 °C.

Celle de l'autre est égale à 96 °C .

En utilisant les données ci-dessous, attribuer à chaque copolymère la température de transition vitreuse qui lui correspond. Justifier la réponse donnée.

Données

Température de transition vitreuse du polystyrène : 90°C,

Température de transition vitreuse du polyméthacrylate de méthyle : 120°C.

5. Prévention des risques professionnels

La mise en œuvre des polymères peut libérer, dans certaines conditions, des résidus de monomères dont la toxicité varie.

La lecture, dans le tableau ci-dessous, de données extraites des fiches de sécurité relatives à deux monomères permet de répondre aux questions posées.

MONOMÈRE	VME (mg/m ³)	DL50 orale rat (mg/kg)	Point éclair (°C)
Styrène	215	5000	31
Méthacrylate de méthyle	410	8500	2

5.1. Que signifie l'indication 50 dans DL50 ? Que signifie l'abréviation VME ?

5.2. Indiquer, pour chaque indicateur du tableau, le(s) type(s) de danger correspondant(s) (voies de pénétration, incendie, pollution des eaux, etc...).

5.3. Pour chaque indicateur, préciser le monomère qui présente le plus de dangers. Justifier brièvement.

PHYSIQUE

Les deux exercices sont indépendants

Injection du polypropylène (PP)

I. Comportement thermique dans le moule d'une presse à injecter (sur 8 points)

Lors de la fabrication de pièces en polypropylène par injection, l'influence de la température du moule est très importante. On se propose d'étudier le refroidissement de la matière dans le moule.

Le polypropylène est injecté à l'état fondu à la température de $\theta_i = 250$ °C. La masse de matière injectée est de 50 g. On suppose que la température de solidification du polymère est constante et égale à $\theta_s = 165$ °C. La température finale, obtenue lorsque la pièce est démoulée, est $\theta_m = 110$ °C.

Données :

capacité thermique du polypropylène à l'état solide et à l'état fondu : $c_p = 1,8 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. variation d'enthalpie massique de solidification : $\Delta H_{\text{sol}} = - 30,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$
--

1. Décrire brièvement les trois étapes du refroidissement de la matière de l'injection au démoulage.
2. Calculer, pour chacune de ces étapes, les valeurs de l'énergie cédée par le polymère. On désignera par Q_1 , Q_2 et Q_3 ces valeurs.
En déduire la quantité totale d'énergie perdue par le polymère.
3. Le temps de refroidissement (t_{ref}) d'une pièce dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels on peut citer la température du moule. Il est donné avec une bonne approximation par la relation :

$$t_{\text{ref}} = \frac{e^2}{D \pi^2} \times \text{Ln} \left(\frac{4}{\pi} \times \frac{\theta_i - \theta_M}{\theta_m - \theta_M} \right)$$

Avec :

t_{ref} : temps de refroidissement de la pièce exprimé en secondes.

θ_i : température du PP à l'injection, $\theta_i = 250$ °C.

θ_M : température de la paroi du moule .

θ_m : température du centre de la pièce en PP considérée comme la température de démoulage, $\theta_m = 110$ °C.

D : coefficient de diffusion, $D = 6,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

e : épaisseur des parois du moule, $e = 1,5 \times 10^{-3} \text{ m}$.

- 3.1. Calculer le temps de refroidissement de la pièce lorsque le moule est froid : $\theta_M = 20$ °C.
- 3.2. Calculer le temps de refroidissement de la pièce lorsque le moule est chaud : $\theta_M = 80$ °C.

II. Observation des pièces au microscope optique par transmission (sur 12 points)

Le PP est un polymère semi-cristallin. L'organisation des parties cristallines varie en fonction de la température du moule. Les propriétés mécaniques des pièces dépendent directement de cette organisation cristalline. Il est donc important de pouvoir observer les pièces fabriquées. Pour cela on utilise un microscope optique .

Aucune connaissance sur le microscope n'est nécessaire pour traiter l'exercice.

1. L'objectif du microscope est assimilé à une lentille convergente L_1 de distance focale 4 mm et de centre optique O_1 . L'oculaire est assimilé à une lentille convergente L_2 de distance focale 30 mm et de centre optique O_2 . La distance O_1O_2 a pour valeur 160 mm.

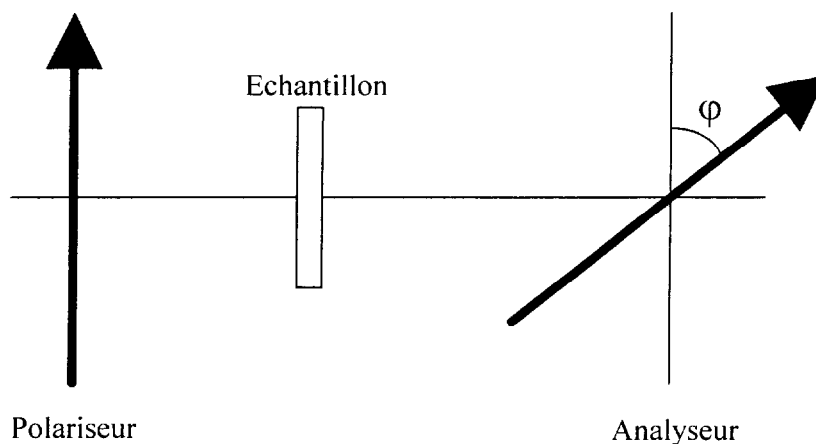
L'objet AB, placé sur le porte-échantillon.

L'image A'B' formée par l'objectif est située à 140 mm de celui-ci, elle est caractérisée par sa grandeur $A'B' = 20$ mm.

- 1.1. Représenter l'image A'B' sur le schéma de l'annexe 2 (à rendre avec votre copie).
 1.2. A'B' joue maintenant le rôle d'objet pour la lentille L_2 . Quelle est la nature de cet objet ?
 1.3. Déterminer, en utilisant la méthode de votre choix, la position, la grandeur et la nature de l'image A''B'' formée par l'oculaire.
 Représenter A''B'' et la marche de deux rayons lumineux issus de B' sur le schéma de l'annexe 2.

2. Pour faciliter l'observation des zones cristallines, on observe l'échantillon de polymère au microscope optique entre polariseur et analyseur.

Le principe de fonctionnement est schématisé ci-dessous :



- 2.1. Le polariseur est fixe. L'échantillon est éclairé par la lumière polarisée. Elle traverse les parties amorphes de l'échantillon du polymère sans modification de la direction de polarisation. Par contre, dans les zones cristallines le plan de polarisation de la lumière tourne autour de la direction de propagation de la lumière.
 φ est l'angle que font les directions caractéristiques du polariseur et de l'analyseur. Quelle valeur de cet angle permet d'observer, à la sortie de l'analyseur, uniquement la lumière qui traverse les parties cristallines de l'échantillon ?
- 2.2. L'analyseur est orienté de façon à éteindre la lumière qui traverse les parties amorphes. Les structures cristallines apparaissent alors avec un meilleur contraste.
 Dans quelle configuration (moule froid ou moule chaud) observera-t-on le plus de zones cristallines ? Justifier votre réponse.

Spécialité/option :

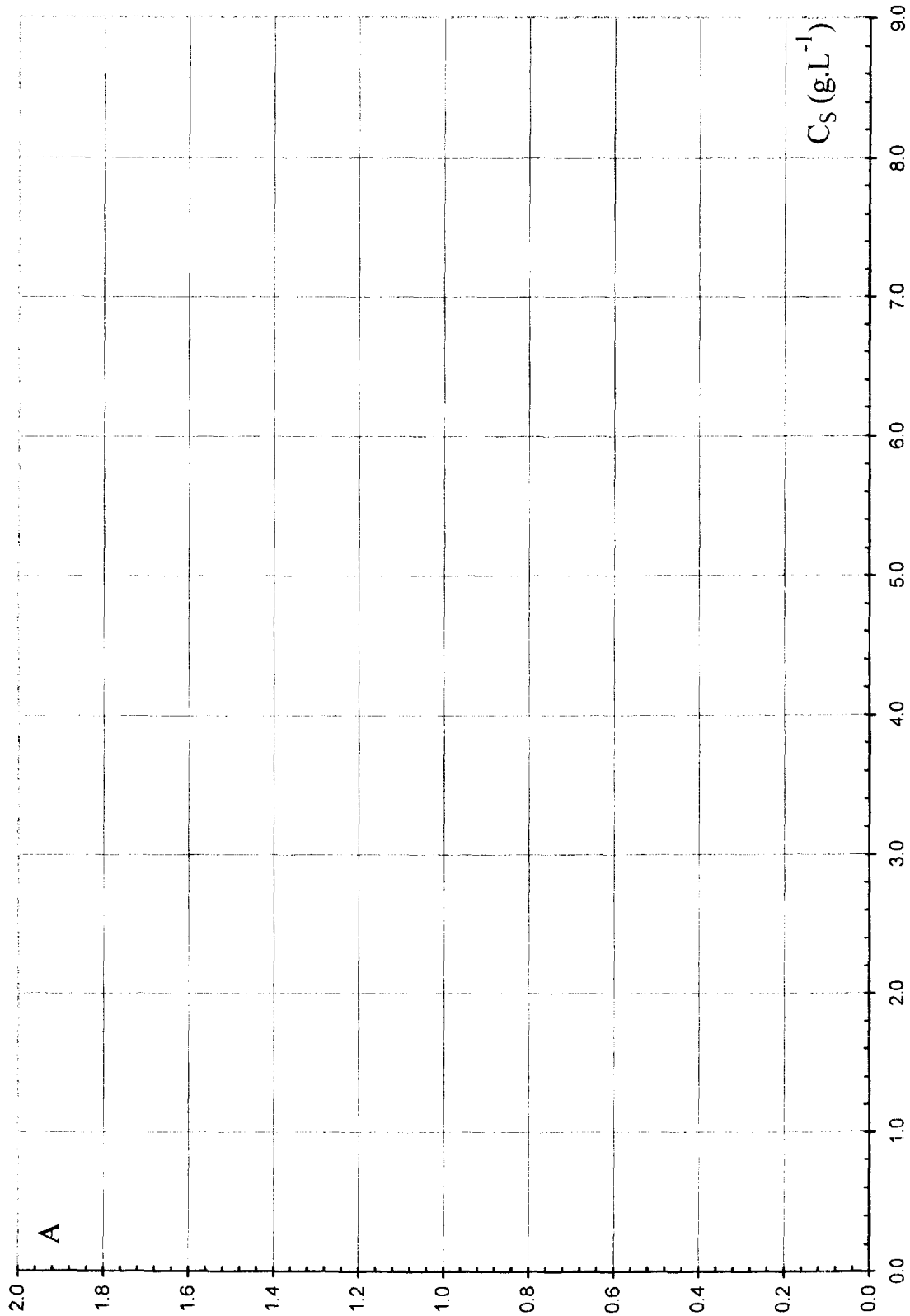
Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :
(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

Annexe 1 à rendre avec la copie

PLE3SM



Spécialité/option :

Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

Annexe 2 à rendre avec la copie

PLE3SM

