



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Campagne 2013

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR INDUSTRIES PLASTIQUES - EUROPLASTIC

SCIENCES PHYSIQUES

SESSION 2013

Durée 3 heures coefficient 3,5

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.

Matériel autorisé :

Calculatrice conformément à la circulaire n°99-186 du 16/11/1999

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.

Tout autre matériel est interdit

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce sujet comporte 9 pages numérotées de 1/9 à 9/9.

Une feuille de papier millimétré sera distribuée avec le sujet

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 1/9 |

PARTIE CHIMIE (40 points)

EXERCICE 1 : LE POLYTÉRÉPHTALATE D'ÉTHYLÈNE (15 POINTS)

1. Structure et caractéristiques

Le polytéréphtalate d'éthylène (PET), représenté sur la figure 1 ci-dessous, est un polymère dit « technique » : son prix de revient étant raisonnablement faible, il est utilisé à un tonnage relativement important dans l'industrie (en retrait cependant des polymères de grande diffusion tels que le polystyrène ou le polyéthylène). Il trouve des applications dans les fibres textiles (dites « polaires »), les bouteilles et emballages recyclables pour des produits alimentaires de toutes sortes (l'eau, notamment).

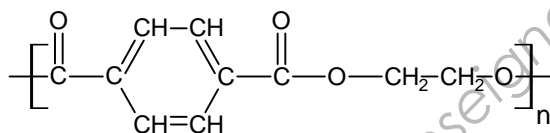


figure 1 - Le polytéréphtalate d'éthylène (PET)

Le PET est obtenu par polymérisation de l'acide téréphtalique (ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) et de l'éthylène glycol (ou éthane-1,2-diol).

- 1.1. Représenter les formules semi-développées de chacun des deux monomères du PET.
- 1.2. Écrire et ajuster l'équation de la réaction de polymérisation du PET.
- 1.3. La polymérisation du PET correspond-elle à une polymérisation par addition ou une polymérisation par condensation ? Justifier votre réponse.
- 1.4. S'agit-il d'un homopolymère ou d'un copolymère ? Justifier votre réponse.
- 1.5. Quel sera le degré de polymérisation moyen en nombre d'un PET de masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n = 46 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$?

On donne : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Étude d'un PET par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

On souhaite déterminer le taux de cristallinité d'un échantillon de PET analysé en DSC, avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute et sous balayage de diazote. La courbe obtenue est représentée ci-après :

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 2/9 |

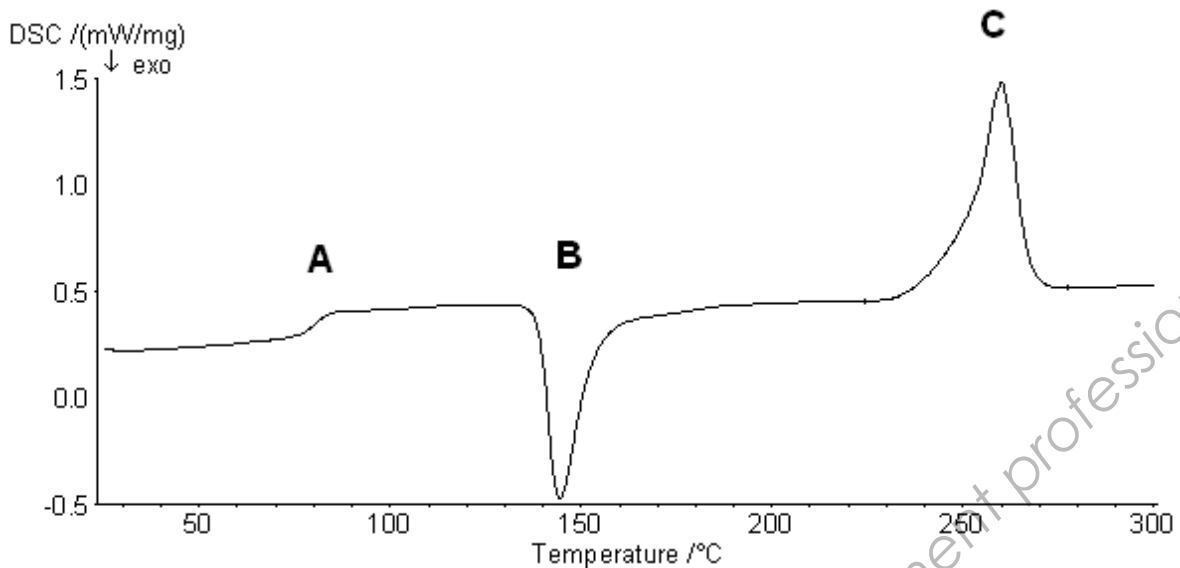


figure 2 - Thermogramme du PET analysé en DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; sous N_2)

- 2.1. En légende de l'ordonnée de la figure 2, on peut observer une indication « exo », précédée d'une flèche verticale descendante. Que signifient ces indications ?
- 2.2. A quels phénomènes correspondent les variations de la courbe observées en A et en C ?
- 2.3. Déterminer les températures associées aux trois phénomènes visibles en A, B et C.

On donne :

| | |
|--|---|
| Masse de l'échantillon : | $m_{\text{PET}} = 8,9\text{ mg}$ |
| Enthalpie massique de fusion du PET 100% cristallin : | $\Delta h_c = 117,6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Variation d'enthalpie de l'échantillon au pic de recristallisation (pic B) : | $\Delta H_B = -0,282\text{ J}$ |
| Variation d'enthalpie de l'échantillon au pic C : | $\Delta H_C = 0,350\text{ J}$ |

- 2.4. Montrer que le taux de cristallinité de cet échantillon avant l'essai est de 6,5 %.
- 2.5. Que peut-on en conclure quant aux propriétés optiques de ce PET ?

EXERCICE 2 : LE PBAT (13,5 POINTS)

Le PET est un polymère aromatique qui n'est pas reconnu comme étant biodégradable, au regard de la grande stabilité des fonctions esters aromatiques qu'il contient. Cependant, les polyesters possédant moins de 25 % de motifs téréphtalates (comme celui représenté sur la figure 3 de la page suivante) sont, quant à eux, capables de se biodégrader. De nouveaux polyesters ont ainsi été créés, comme le PBAT (**P**oly **B**utylène **A**dipate **T**éréphtalate).

1. Structure et relations structure - propriétés

On admettra que le PBAT est préparé en faisant réagir du butane-1,4-diol (100 mol) avec un mélange d'acide téréphtalique (20 mol) et d'acide adipique (80 mol) de telle manière que le PBAT soit un polymère comportant les deux types de motifs présentés ci-après :

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 3/9 |

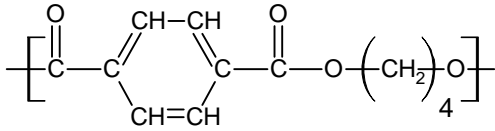


figure 3 - Motif téréphtalate

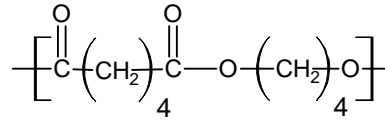


figure 4 - Motif adipate

- 1.1. Le PBAT est un copolymère statistique. A quoi correspond ce terme ?
- 1.2. Calculer les pourcentages de motifs de chaque type.
- 1.3. Justifier que le PBAT est bien biodégradable.

Le tableau suivant indique les températures caractéristiques du PBAT et du PET :

| Températures caractéristiques | PBAT | PET |
|--------------------------------------|-------------|------------|
| θ_g | -30 °C | 80 °C |
| θ_f | 110-115 °C | 265 °C |

- 1.4. Étant donnée la structure de ces polymères, expliquer pourquoi les températures caractéristiques du PBAT sont plus basses que celles du PET.

2. Détermination de la masse molaire moyenne en nombre par la méthode de Pohl

La méthode de Pohl consiste à déterminer le nombre de fonctions acide carboxylique terminales d'un échantillon de PET ou de PBAT par titrage acido-basique en solvant non aqueux, pour ensuite calculer sa masse molaire moyenne en nombre.

La procédure employée est la suivante :

- Un échantillon de PBAT de masse m est dissout à chaud (203 °C) dans 5 mL d'alcool benzylique, pendant deux minutes.
- La solution est ensuite refroidie rapidement à 140 °C puis elle est versée dans un bécher contenant 10 mL de chloroforme (nécessaire pour que le PBAT reste dissout dans le mélange).
- Quelques gouttes de rouge de phénol sont ensuite ajoutées au mélange.
- Le titrage de la solution est alors réalisé avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{HO}^- ; \text{Na}^+$) dans un mélange méthanol/alcool benzylique de concentration C_b . Une ultramicroburette est utilisée pour réaliser le titrage. On trouve un premier volume équivalent, noté V_1 .
- Un titrage à blanc est réalisé de la même manière, mais sans PBAT. On obtient alors un autre volume équivalent, noté V_0 .

| | | |
|------------|----------------------------------|--------------------------|
| On donne : | $m = 145 \text{ mg}$ | $V_1 = 35,0 \mu\text{L}$ |
| | $C_b = 0,105 \text{ mol.L}^{-1}$ | $V_0 = 7,0 \mu\text{L}$ |

- 2.1. Identifier, en justifiant, le réactif titrant et le réactif titré utilisés dans cette manipulation.
- 2.2. Quel est le rôle du rouge de phénol ? Comment nomme-t-on les molécules ayant cette utilité ?
- 2.3. On admet qu'il n'y a en moyenne qu'une seule fonction acide carboxylique par macromolécule de PBAT que l'on représente par R-COOH. Écrire l'équation de la réaction de titrage entre l'ion hydroxyde et la fonction acide carboxylique terminale des chaînes macromoléculaires.
- 2.4. Calculer le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ qui correspond à la seule réaction de l'ion hydroxyde avec la fonction acide des macromolécules de polymère.
- 2.5. Déterminer la quantité de matière de PBAT dosée au cours du titrage, notée n .
- 2.6. Donner l'expression de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n de cet échantillon de PBAT, puis calculer sa valeur.
- 2.7. Sachant que la masse molaire moyenne en masse de ce PBAT est $\overline{M}_w = 250 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, déterminer l'indice de polydispersité IP de ce polymère.
- 2.8. Que peut-on conclure de cette valeur élevée de l'indice de polydispersité ?

EXERCICE 3 : LE PVAL, UN AUTRE POLYMÈRE BIODÉGRADABLE

(11,5 POINTS)

Le motif du polyalcool vinylique (PVAL) est le suivant :

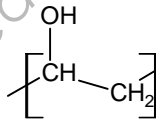


figure 5 – Motif du polyalcool vinylique

1. Structure

- 1.1. Dessiner schématiquement la structure d'un PVAL syndiotactique.
- 1.2. Donner les noms des autres configurations possibles pour ce type de polymère.

2. Biodégradabilité

La biodégradabilité d'un échantillon peut être quantifiée en faisant appel aux indicateurs écotoxicologiques qui ont pour acronyme DCO et DBO.

- 2.1. Donner le nom et l'acronyme de l'indicateur de toxicité chronique pour un employé exposé à une substance sur son lieu de travail, puis pour l'indicateur de toxicité aiguë, dans le même cadre.
- 2.2. Donner le nom et la définition correspondant aux acronymes DCO et DBO.

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 5/9 |

La mesure indirecte de la DCO peut être réalisée par colorimétrie.

On réalise une série de mesures d'absorption de différentes solutions étalon dont la DCO est connue. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

| Échantillon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| DCO (mg.L ⁻¹) | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 6,0 | 7,5 | 9,0 |
| A | 0,27 | 0,50 | 0,77 | 1,01 | 1,27 | 1,55 |

On réalise par ailleurs une solution aqueuse de PVAL. Un prélèvement de cette solution est analysé de la même manière et on trouve l'absorbance $A_{\text{PVAL}} = 1,18$.

2.3. Tracer sur une feuille de papier millimétré la courbe d'étalonnage indiquant l'absorbance d'un échantillon en fonction de sa DCO. Préciser l'échelle utilisée sur le graphe.

2.4. Déterminer la DCO de la solution analysée.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'Enseignement Professionnel
Réseau SCEREN

PARTIE PHYSIQUE (20 points)

EXERCICE 1 : INJECTION ET THERMORÉGULATION DE MOULE (13,5 POINTS)

On souhaite produire par injection des plaques circulaires de PMMA qui serviront de hublot dans de petites embarcations de plaisance. On cherche à atteindre une production de 140 pièces par heure et on veut déterminer la température à utiliser pour le moule thermostaté ainsi que la puissance à utiliser pour le système de refroidissement.

Données concernant la vitre moulée en PMMA :

Diamètre : $d = 3,0 \times 10^{-1} \text{ m}$

Épaisseur : $e = 4,0 \times 10^{-3} \text{ m}$

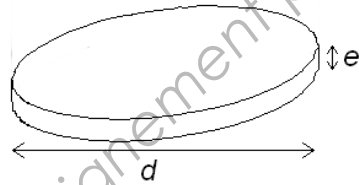


figure 6 – plaque circulaire de PMMA

Données concernant le PMMA :

Capacité thermique massique pour $\theta < \theta_g$: $c_{p1} = 1,4 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Capacité thermique massique pour $\theta > \theta_g$: $c_{p2} = 1,5 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Masse volumique : $\rho = 1,18 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Coefficient de diffusion moyen : $D = 1,05 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Température de transition vitreuse : $\theta_g = 120 \text{ }^\circ\text{C}$

1. Calcul du temps de refroidissement à cœur et de la température du moule

Le processus d'élaboration d'une pièce, au niveau du moule, comprend trois étapes :

- injection de la matière,
- refroidissement,
- éjection de la pièce.

Le temps global des opérations d'injection et d'éjection est estimé à : $t_{inj} + t_{éj} = 5,7 \text{ s}$.

1.1. Calculer le temps de refroidissement, noté t_c , que doit passer une pièce dans le moule pour pouvoir produire 140 pièces par heure.

Le PMMA est injecté dans le moule à la température $\theta_0 = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. Au moment du démoulage, la température au cœur de la pièce θ_c doit être de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. En supposant que la pièce de PMMA peut être assimilée à une plaque infinie (épaisseur réduite par rapport à la surface de

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 7/9 |

la pièce), on peut utiliser la relation suivante dans laquelle θ_M est la température des parois du moule.

$$\frac{\theta_M - \theta_C}{\theta_M - \theta_0} = \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t_c}{e^2}\right)$$

1.2. Vérifier que la température des parois du moule nécessaire pour assurer la cadence de production est $\theta_M = 36^\circ\text{C}$.

2. Évaluation de la puissance thermique du thermorégulateur du moule

2.1. Calculer le volume de la pièce V .

2.2. En déduire la masse de PMMA contenue dans le moule m .

2.3. Le PMMA obtenu à la sortie du moule est parfaitement amorphe. Détailler les étapes que le polymère subit au cours du refroidissement entre sa température d'injection et la température moyenne de la pièce au moment du démoulage θ_D , que l'on estimera à 65°C .

2.4. Ce refroidissement est-il exothermique, endothermique ou athermique ?

2.5. Montrer que l'énergie thermique Q_1 échangée par le PMMA lors du refroidissement vaut environ -75 kJ .

Nota : On rappelle que la transition vitreuse est un processus athermique : $\Delta H_g = 0\text{ J}$.

2.6. En déduire l'énergie thermique Q_2 récupérée par le thermorégulateur au cours du refroidissement.

2.7. Calculer la puissance thermique P_2 que doit absorber le thermorégulateur pendant l'étape de refroidissement de la pièce, qui dure 20 s .

EXERCICE 2 : LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC) **(6,5 POINTS)**

On utilise fréquemment la DSC pour déterminer les caractéristiques thermiques d'un polymère.

Un calorimètre à balayage différentiel est essentiellement constitué de deux récipients identiques chauffés par deux résistances identiques, dans un environnement isolé thermiquement. On place un échantillon du polymère à étudier dans l'un des récipients, en laissant l'autre vide (cf. figure 7).

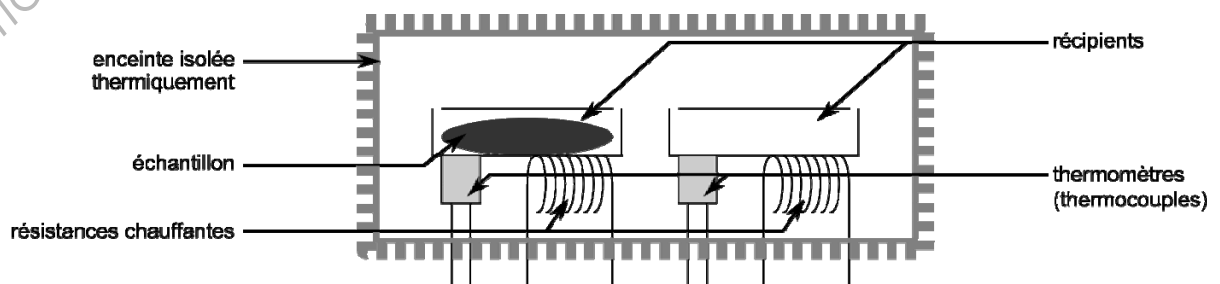


figure 7

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 8/9 |

On chauffe (ou refroidit) alors les deux récipients en s'assurant que leurs températures restent égales.

On place dans l'un des récipients un échantillon de polyoxyméthylène (POM) de masse $m_{\text{POM}} = 0,010 \text{ g}$.

Pour que les deux récipients s'échauffent à la même vitesse, il est nécessaire d'adapter la puissance de chauffe de celui contenant l'échantillon. Pour cela, des thermocouples mesurent continuellement les températures des récipients. Ils délivrent alors des tensions qui sont traitées par un amplificateur opérationnel. Celui-ci délivre un signal de commande U_s , directement proportionnel à la différence de température entre les deux récipients. Ce signal de commande permet d'ajuster l'intensité du courant qui traverse la résistance chauffante du récipient contenant l'échantillon.

On donne :

U_0 est la tension délivrée par le thermocouple du récipient vide.

$U_{\text{éch}}$ est la tension délivrée par le thermocouple du récipient contenant l'échantillon.

U_s est la tension de sortie de l'amplificateur opérationnel.

$$U_s = R_s \cdot \left(\frac{U_0}{R_0} - \frac{U_{\text{éch}}}{R_{\text{éch}}} \right)$$

avec : $R_0 = R_{\text{éch}} = 0,20 \Omega$ et $R_s = 5,0 \Omega$

Peu de temps après le démarrage du calorimètre, le thermocouple du récipient contenant l'échantillon délivre une tension $U_{\text{éch}} = -2,920 \text{ mV}$, alors que celui du récipient vide délivre une tension $U_0 = -2,851 \text{ mV}$.

1. Déterminer alors la valeur de U_s , tension du signal de commande, à la sortie de l'amplificateur opérationnel.

L'intensité du courant qui circule dans la résistance qui chauffe le récipient de l'échantillon évolue jusqu'à prendre une valeur $I_{\text{chauff}} = 15,5 \text{ mA}$. Elle reste constante jusqu'à ce que la température des récipients atteigne $155 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Durant la phase où I_{chauff} est constante, calculer la puissance P_{chauff} fournie au récipient contenant l'échantillon de POM, si on considère que sa résistance chauffante vaut $R_{\text{chauff}} = 17,7 \Omega$.

3. Sachant que le récipient absorbe une puissance $P_{\text{récip}} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ W}$, déterminer la puissance P_{POM} absorbée par l'échantillon de polyoxyméthylène.

4. En déduire la chaleur que reçoit le polymère lorsque sa température passe de $\theta_1 = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ à $\theta_2 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute.

5. Vérifier que la capacité calorifique massique du POM à l'état solide vaut $c_{\text{POM}} = 1,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

| | | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|
| BTS INDUSTRIES PLASTIQUES-EUROPLASTIC | SUJET | SESSION 2013 |
| Epreuve : SCIENCES PHYSIQUES | Code : ILE3SP | Page : 9/9 |