

Cours GCH3310 : Ingénierie des Polymères
Quiz
Mercredi 8 octobre 2003.

Les notes de cours et les calculatrices sont autorisées.
Durée : 2 heures.

Exercice # 1 (6 points):

Vous disposez de 3 échantillons monodisperses d'un même polymère. Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une technique de diffusion de la lumière a donné les informations suivantes :

	Poids moléculaire (g/mol)
#1	100 000
#2	200 000
#3	300 000

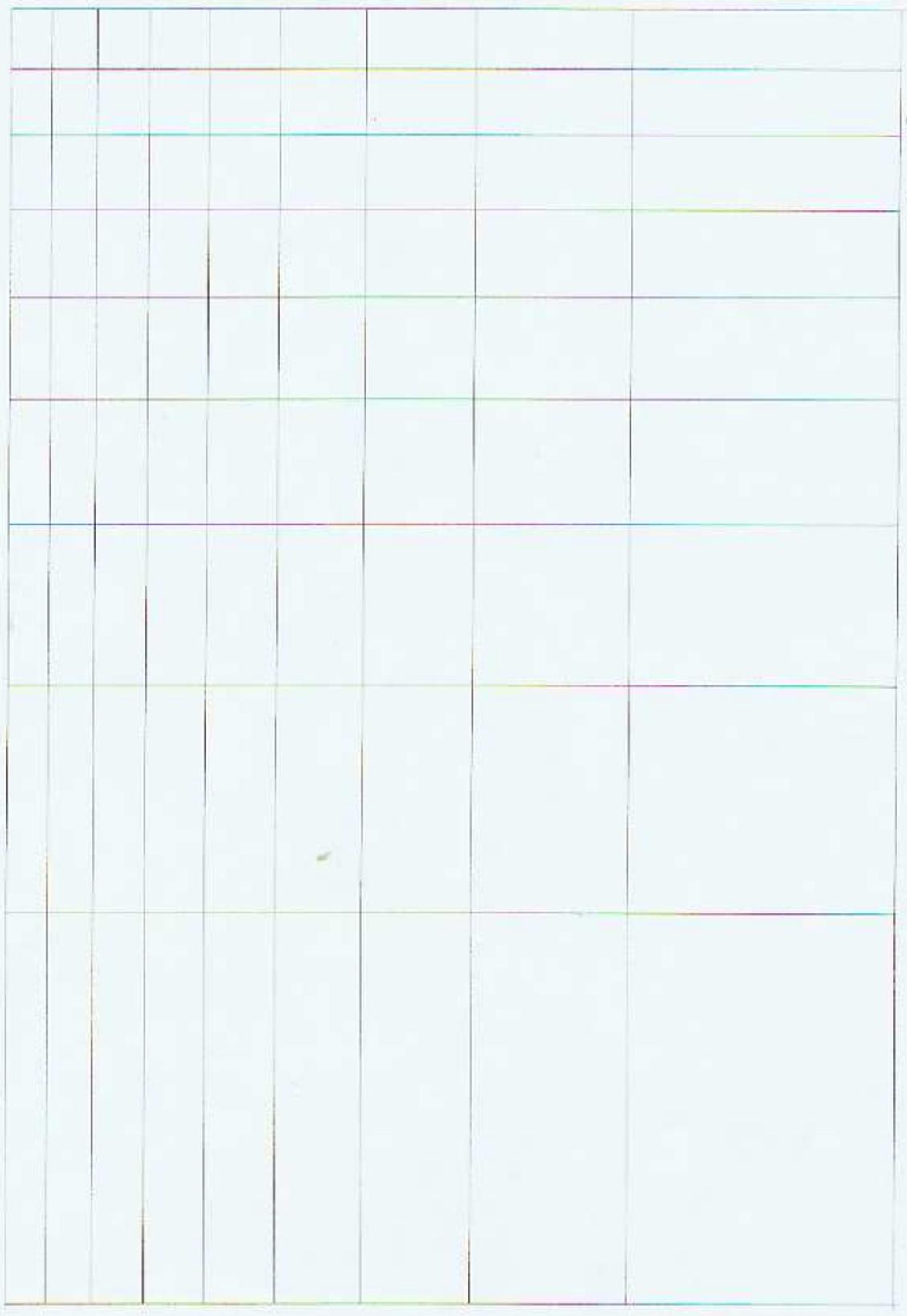
Afin de déterminer les constantes de Mark-Houwink du polymère, vous analysez les 3 échantillons en viscosité intrinsèque. Vous obtenez les résultats suivants :

c (g/L)	Temps d'élution (s)		
	#1	#2	#3
0.2	252	256	259
0.8	273	292	307

Temps d'élution du solvant pur : $t_0=246s$.

- a) En vous basant sur la variation de la viscosité réduite avec la concentration, déterminez la viscosité intrinsèque de chacun des 3 échantillons.
- b) Montrez que les solutions de polymère suivent une loi de Mark-Houwink dont on calculera les coefficients K et a.

$\frac{dC}{dt}$



O₂ concentration

Exercice # 2 (7 points) :

Vous venez de recevoir un chromatographe d'exclusion stérique de marque Waters. En l'absence du technicien responsable, vous décidez de l'installer vous-même afin de pouvoir l'utiliser rapidement pour votre projet.

- Partie A (calibration) :

Le chromatographe est livré avec 2 standards de polystyrène. La phase mobile est constituée de tétrahydrofurane (THF) à 25°C. Pour un débit volumétrique de 1 cm³/min, l'analyse des 2 standards de polystyrène donne les résultats suivants :

Poids moléculaire (g/mol)	Temps d'élution (min)
800 000	6.25
20 000	8.00

a) Quelle est la particularité des standards de polystyrène utilisés pour la calibration ?

b) En supposant que la relation entre le volume d'élution et logarithme du poids moléculaire du PS est linéaire dans la zone étudiée, déterminez les paramètres c_1 et c_2 de l'équation suivante :

$$\ln M_{(PS)} = c_1 * V_e + c_2$$

- Partie B (calibration universelle) :

Dans le cadre de votre projet, vous avez commandé un polyméthacrylate de méthyle (PMMA) commercial que vous désirez caractériser.

c) Connaissant les constantes de Mark-Houwink pour le PS et pour le PMMA en solution dans le THF, appliquez le principe de calibration universelle et déterminez les paramètres c_3 et c_4 de l'équation suivante :

$$\ln M_{(PMMA)} = c_3 * V_e + c_4$$

Constantes de Mark-Houwink :

$$K_{PMMA-THF} = 10.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} @ 25^\circ\text{C}$$

$$a_{PMMA-THF} = 0.70 @ 25^\circ\text{C}$$

$$K_{PS-THF} = 16.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} @ 25^\circ\text{C}$$

$$a_{PS-THF} = 0.70 @ 25^\circ\text{C}$$

Rappel : $[\eta] \cdot M = \text{constant}$, \forall polymère (principe de calibration universelle).

- Partie C (analyse du PMMA) :

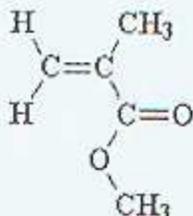
L'analyse de votre échantillon de PMMA donne les résultats suivants :

Temps d'éluion (min)	h_i (mV)
6.3	0.025
6.6	0.330
7.0	0.520
7.4	0.150
7.9	0.056

- d) Déterminez le poids moléculaire moyen en masse de votre PMMA.

Exercice # 3 (7 points):

On considère la polymérisation du méthacrylate de méthyle, dont la formule chimique est :



Le réacteur de polymérisation contient une concentration initiale de monomère de 2 mol/L. La réaction est initiée en utilisant un amorceur radicalaire de type peroxyde. L'efficacité de cet amorceur est de 85%.

Sachant que les constantes de la cinétique de réaction sont:

- $k_d = 4,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
- $k_p = 145 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- $k_{tc} = 7,0 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- a) Calculer la concentration initiale nécessaire en amorceur pour obtenir une conversion de 5 % après un temps de réaction de 6 heures :
- conc ete*
- En supposant que la concentration en amorceur demeure constante durant la réaction,
 - En supposant que la concentration en amorceur est fonction du temps.
- b) En considérant que le mécanisme de terminaison par dissociation est négligeable, déterminer le poids moléculaire moyen en nombre du polymère obtenu.
- c) Quel effet produit une augmentation de 100% de la concentration initiale en amorceur sur le poids moléculaire moyen en nombre ?

Rappel (masse atomique) :

H=1g/mol

C=12g/mol

O=16g/mol