

* Un technicien supérieur « Plasturgie » doit savoir maîtriser certaines techniques expérimentales.

Pour cela, un certain nombre de travaux pratiques sont obligatoires et devront être réalisés durant les deux années de formation.

Ces travaux pratiques correspondent aux termes suivants :

- Conduction de la chaleur.
- Détermination de capacités thermiques massiques et de variations d'enthalpie de changement d'état.
- Réflexion et réfraction de la lumière.
- Lentilles minces.
- Obtention de spectres d'émission.
- Obtention de spectres d'absorption. Couleur d'un objet.
- Utilisation des appareils de mesures électriques.
- Systèmes monophasés.
- Systèmes triphasés.
- Montages simples faisant intervenir un capteur et un ou deux amplificateurs opérationnels.

- Détermination graphique d'une vitesse de formation ou de disparition ; influence des facteurs cinétiques.
- Influence de l'introduction d'un réactif en excès ou de l'élimination d'un produit formé sur un équilibre obtenu par estérification ou hydrolyse.
- Dosages acides / bases ; application à la détermination des indices d'acide et d'ester ; application au dosage des groupements terminaux.
- Dosages redox appliqués aux matières plastiques.
- Dosages spectrophotométriques.
- Spectrophotométrie infrarouge.
- Préparations de polymères ; dépolymérisation.
- Viscosimétrie.
- Extraction en continu.

* On entraînera les élèves à un jugement critique des ordres de grandeur des résultats obtenus.

* La finalité de l'enseignement de la chimie est la chimie des matières plastiques.

Les parties I , II et III doivent donc être considérées comme des outils permettant la compréhension des parties IV , V et VI.

* L'ordre de présentation des différentes parties apparaissant dans le programme de sciences physiques est laissé à l'appréciation du ou des professeurs enseignant cette discipline.

* Poids relatif physique / chimie : 40 % / 60 %.

* Horaire : en classe entière : 1,5 h (cours)
en groupes : 2,5 h (TP)

CHIMIE

PROGRAMME

I- NOTIONS FONDAMENTALES DE CHIMIE GENERALE.

1/ Atomes, ions et édifices chimiques.

Atomes. Nombres Z et A. Structure électronique.

Éléments : nucléïdes, classification périodique.

Ions monoatomiques, liaisons ioniques.

Molécules, ions polyatomiques, liaisons covalentes, liaisons covalentes polarisées, énergies de liaison, géométries, formules de Lewis.

2/ Liaisons intermoléculaires.

Liaison hydrogène.

Liaisons de Van Der Waals.

Conséquences sur les propriétés physiques.

3/ Etat cristallin.

Exemples d'édifices cristallins.

Différence entre état cristallin et état amorphe.

4/ Réactions chimiques.

Ecriture d'une équation-bilan.

Unité de quantité de matière.

Bilan quantitatif de matière, calcul de rendements.

Calcul d'une variation d'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.

CHIMIE

COMPETENCES EXIGIBLES

Connaître toutes ces notions de base.

Savoir expliquer la possibilité de l'existence de liaisons hydrogène. Connaître les conséquences des liaisons hydrogène intermoléculaires sur les propriétés physiques .

Connaître la différence entre état cristallin et état amorphe.

Savoir écrire une équation-bilan ; effectuer un bilan quantitatif de matière ; calculer une variation d'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

5/ Dissolution d'un composé moléculaire.
ou ionique

Solvant, soluté.
Solvants polaires et apolaires,
conséquences sur la solubilité.
Principaux solvants organiques.
Cas particulier de l'eau.
Concentrations molaires et massiques.
Dissolution des matières plastiques.

Savoir définir un soluté, un solvant, un
solvant polaire.
Savoir calculer des concentrations.

6/ Equilibre chimique : estérification-
hydrolyse.

Définition.
Etude d'un équilibre chimique :
Cas de l'estérification-hydrolyse.
Influence qualitative de l'introduction d'un
réactif en excès ou de l'élimination d'un
produit formé sur un équilibre.

Prévoir qualitativement l'influence de
l'introduction d'un réactif en excès ou de
l'élimination d'un produit formé sur un
équilibre.
La loi d'action de masse n'est pas exigible
à l'examen.

7/ Cinétique chimique et catalyse -

Réactions lentes.
Détermination graphique d'une vitesse de
formation ou de disparition :
On se limite aux réactions chimiques en
milieu condensé pour lesquels le volume
du milieu réactionnel sera considéré
comme constant.
On pourra définir la vitesse par
 $v = \pm dn_A/dt$ ou $v = \pm d[A]/dt$
Etude expérimentale des facteurs
cinétiques.

Savoir déterminer graphiquement une
vitesse de formation ou de disparition.
Connaître l'influence des facteurs
cinétiques *et catalyse*

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

II- LES DOSAGES.

1/ Les dosages acide-base.

Définitions nécessaires à la réalisation d'un dosage colorimétrique ou pH-métrique.
Réalizations de dosages permettant de déterminer les indices d'acide et d'ester.

Connaître les définitions suivantes : acides et bases (de Brönsted), acides et bases forts et faibles, couples acide-base, solutions acides et basiques, pH, point d'équivalence.

Savoir utiliser les courbes $\text{pH} = f(V)$.

Savoir écrire les équations-bilans des réactions de dosages acide fort / base forte, acide faible / base forte, base faible / acide fort.

Savoir calculer les indices d'acide et d'ester.

Les notions de K_A et $\text{p}K_A$ ne sont pas exigibles à l'examen.

2/ Les dosages redox.

Définitions nécessaires à la réalisation d'un dosage redox colorimétrique.
Réalizations de dosages.

Connaître les définitions suivantes : oxydant et réducteur.

(Les équations- bilans utilisées lors du dosage sont données).

3/ Les dosages spectrophotométriques.

Loi de Beer-Lambert.
Tracé d'une courbe d'étalonnage.
Application à un dosage.

Savoir résoudre un problème de dosage spectrophotométrique.

4/ Autres dosages.

Savoir traiter un problème sur n'importe quel type de dosage ; les équations-bilans du dosage, le mode opératoire et le principe sont donnés.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

III- NOTIONS FONDAMENTALES DE CHIMIE ORGANIQUE.

1/ Présentations des fonctions et définitions générales.

Les alcanes, les alcènes, les composés aromatiques, les dérivés halogénés, les alcools, les aldéhydes et les cétones, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les amines.

Nomenclature.

Isomérisme plane et stérique limitée à z-E-

2/ Principaux types de réactions.

Destruction (combustion).

Substitution. Addition. Elimination.

Estérification. Hydrolyse. Saponification.

3/ Préparation de certains monomères.

Ethylène, propène, styrène, chlorure de vinyle, éthane-1,2-diol, hexaméthylènediamine.

4/ Spectrophotométrie infrarouge.

Reconnaissance de groupes fonctionnels par spectrophotométrie infrarouge.

Nommer un composé organique de formule donnée.

Donner la formule d'un composé organique à partir de son nom.

Savoir écrire les équations-bilans de ces réactions connaissant les réactifs et les types de réactions.

Connaître une méthode de préparation de l'éthylène et du propène.

Savoir écrire les équations-bilans des réactions de préparation (connaissant les réactifs et les types de réactions) : du styrène, du chlorure de vinyle, de l'éthane-1,2-diol, de l'hexaméthylènediamine.

Savoir, à partir d'un spectre et d'une table de données, reconnaître la présence de groupes fonctionnels.

Les spectres utilisés doivent comporter des pics suffisamment nets.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

IV- CHIMIE DES POLYMERES.

1/ Définitions générales.

Monomères, macromolécules, homopolymères, copolymères, matières plastiques.

Connaître les définitions.

2/ Polymérisations. Techniques de polymérisations.

Polymérisations par addition et condensation.
Mécanisme radicalaire des polymérisations par addition.
Techniques de polymérisation (procédés en masse, en suspension, en émulsion).
Existence de la polymérisation selon Ziegler-Natta. Conséquences sur la structure.

Savoir écrire l'équation-bilan d'une réaction de polymérisation.
Savoir écrire les équations-bilans correspondant aux trois phases du mécanisme.
Connaître le nom et la formule d'un amorceur.
Connaître la description, les avantages et les inconvénients de chaque technique de polymérisation.

3/ Structure des macromolécules et des polymères.

Macromolécules linéaires, ramifiées, réticulées, tridimensionnelles.
Stéréoisomérisation.
Polymères thermoplastiques, thermodurcissables.
Elastomères.
Copolymères statistiques, alternés, séquencés, greffés.
Cristallinité et amorphisme.
Définitions et déterminations du taux de cristallinité.
Transition vitreuse et fusion. Mouvements moléculaires correspondants.
Relations structures / propriétés :
- propriétés optiques
- solubilité
- températures de transition
- cristallinité
- masse volumique
- souplesse et rigidité.

Connaître les définitions.

Savoir calculer un taux de cristallinité à partir de données expérimentales.
Connaître les principaux facteurs influençant le taux de cristallinité.

Connaître les relations structure / propriétés.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

4/ Grandeurs moyennes.

Grandeurs moyennes en nombre, en poids, viscosimétriques.
Polydispersité.
Principes de détermination des grandeurs moyennes : dosages des groupements terminaux, cryométrie, osmométrie, viscosimétrie, CPG.

Savoir que les polymères ne sont pas des corps purs (en général).
Connaître les expressions permettant de calculer les masses moyennes en nombre, en poids et l'indice de polydispersité.
Exploiter les principes de détermination, les formules étant données.

5/ Dégradations lentes (vieillissements).

Dégradation thermique.
Dégradation due aux rayonnements.

Comparer l'énergie d'une liaison et l'énergie d'un photon $E = h.v$.

6/ Additifs.

Citer les principaux types d'additifs.
Donner le rôle de chacun.
Expliquer, au niveau moléculaire, l'action des plastifiants.
Exemples des phtalates et des adipates.
Problèmes liés à l'utilisation d'un additif (migration, dégradation, évaporation,...).

Connaître les principaux types d'additifs : plastifiants, stabilisants et antioxydants, colorants (solubles) et pigments (insolubles), ignifugeants, agents porogènes, charges.
Connaître le rôle de chacun.
Expliquer, au niveau moléculaire, l'action des plastifiants .
Connaître les problèmes liés à l'utilisation d'un additif (migration, dégradation, évaporation).

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

V- LES MATIERES PLASTIQUES.

Polyoléfines.
Polyvinyliques.
Polystyréniques.
Polyacryliques.
Polymères fluorés.

Polyesters.
Polycarbonates.
Polyamides.
Phénoplastes et aminoplastes.
Polyoxyméthylène, polyoxyéthylène,
polyoxyphénylène.
Polyuréthanes.
Silicones.
Polysulfure de phénylène.
Polysulfone.
Ionomères.

Connaître les monomères, les motifs des polymères à macromolécules linéaires.

Ecrire les équations-bilans des réactions de polymérisations :

- par addition
- par condensation pour les polyesters, polyamides, polycarbonates, silicones.
- des polyuréthanes thermoplastiques.

Connaître les principales relations structure / propriété.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

VI- PREVENTION DES RISQUES PROFESSIONNELS.

1/ Notions élémentaires de toxicologie et d'écotoxicologie.

Impacts des nuisances physiques et chimiques de la plasturgie sur l'homme et l'environnement (eau, air, sol).

Notions élémentaires de toxicologie et d'écotoxicologie.

Notions d'indicateurs de nocivité et de pollution : VLE, VME, CL50, DL50, DBO, DCO.

2/ Détection précoce des risques.

Risques inhérents aux monomères, amorceurs, polymères, adjuvants et charges, solvants, durcisseurs.

Connaître les typologies de nuisances sur l'homme : par inhalation, par contact cutané et par ingestion.

Connaître les différents types de pollution des eaux (métaux lourds, produits organiques,...).

Définir les impacts à court et long termes. Définir les indicateurs.

Savoir utiliser les méthodes et les documents pour identifier, a priori, les principaux risques inhérents à n'importe quel monomère, amorceur, polymère, adjuvant et charge, durcisseur, solvant, vis à vis des opérateurs et de l'environnement. Connaître les risques inhérents aux :

- Monomères : styrène, méthacrylate de méthyle, diisocyanates, phénol, méthanal.

- Amorceurs : les peroxydes.

- Polymères :

formation de monoxyde de carbone lors d'une combustion incomplète ;
formation de cyanure d'hydrogène et d'ammoniac lors de la combustion des polyuréthanes et polyacrylonitriles;
formation de chlorure d'hydrogène lors de la combustion des polymères chlorés ;
formation de composés fluorés lors de la combustion des polymères fluorés.

-Adjuvants : les plastifiants (phtalates et phosphates) ; les pigments minéraux (oxydes métalliques) ; les stabilisants et antioxydants (oxydes métalliques, amines

COMPETENCES EXIGIBLES

aromatiques) ; les ignifugeants (savoir que la toxicité est plus grande dans le cas de la combustion d'une matière ignifugée) ; agents porogènes (inflammabilité du pentane).

- Durcisseurs : amines aromatiques.

- Solvants : savoir que les solvants chlorés et les solvants aromatiques peuvent être toxiques ; connaître le rôle et l'utilité des containers de récupération.

PHYSIQUE

PROGRAMME

I- GRANDEURS PHYSIQUES ET UNITES.

II- THERMODYNAMIQUE.

1/ Notion de température.

Echelles de température.

2/ Coefficients thermoélastiques.

Définitions des coefficients thermoélastiques linéique λ et volumique α à pression constante.
Courbes donnant le volume massique v en fonction de la température T .

3/ Transferts de chaleur.

Conduction ; conductivité thermique.
Convection.
Rayonnement.

PHYSIQUE

COMPETENCES EXIGIBLES

Connaître les unités du système international.
Effectuer l'analyse dimensionnelle d'une relation.
Expression d'un résultat : chiffres significatifs.

Connaître la correspondance entre les échelles Celsius et Kelvin.

Connaître et appliquer les formules permettant de calculer les coefficients de dilatation linéique et volumique à pression constante.
Savoir utiliser les courbes donnant v , λ et α en fonction de T pour la mise en évidence des transitions de phase (changement d'état et transition vitreuse).

Connaître et appliquer les formules permettant de calculer les puissances transférées par conduction et rayonnement. (Les formules concernant la convection seront données).

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

4/ Bilans énergétiques-Enthalpie.

Capacité thermique massique.
Variation d'enthalpie massique de changement d'état.
Variations d'enthalpie.
Application au cas des polymères.

Connaître et appliquer les formules
 $dH = m \cdot c_p \cdot dT$ ou $dh = c_p \cdot dT$.
Utiliser les courbes : $\Delta h = f(T)$ et $c_p = g(T)$
dans le cas des polymères.

5/ Diffusivité.

Le temps de production est conditionné par le temps de cycle de l'injection, lui-même dépendant fortement *du temps de refroidissement à cœur* de la pièce dans l'outillage.

Modèle : plaque infinie d'épaisseur e formée d'un matériau isotrope dont la conductivité thermique (λ), la capacité thermique massique à pression constante (c_p) et la masse volumique (ρ) sont constantes lorsque la température varie. L'échange thermique est supposé unidirectionnel suivant Ox (la direction Ox est celle de l'épaisseur). Une face de la plaque correspond à $x = 0$, l'autre face correspond à $x = a$.

Savoir appliquer la formule :
$$\frac{T_M - T_C}{T_M - T_0} = \frac{4 \cdot \exp(-\pi^2 \cdot \frac{D \cdot t_C}{e^2})}{\pi}$$

(et toute formule du même type correspondant à une forme géométrique donnée) pour la détermination approximative du temps de refroidissement à cœur t_C à partir de la donnée de la température à cœur T_C (ou l'inverse).

On note :

- D : le coefficient de diffusion ou diffusivité thermique : $D = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$
- $T(x,t)$: la température d'un point de la plaque d'abscisse x , à l'instant t .
- t_C : le temps de refroidissement à cœur de la pièce pour atteindre la température à cœur T_C : $T_C = T(x = e/2, t_C)$.
- T_M : la température de la paroi empreinte du moule.
- T_0 : la température d'injection.

Conditions initiales : $T(0,0) = T(e,0) = T_M$
 $T(e/2,0) = T_0$

PROGRAMME

Conditions transitoires :

$$T(0,t) = T(e,t) = T_M$$

Conditions finales :

$$T(e/2,t_C) = T_C$$

L'équation de la chaleur : $\frac{\delta T}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2}$

admet alors pour solution :

$$\frac{T_M - T(x,t)}{T_M - T_0} = \frac{4 \cdot \sin(\pi \cdot x)}{\pi \cdot e} \cdot \exp(-\pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{e^2})$$

On obtient pour $x = e/2$ et $t = t_C$ la formule :

$$\frac{T_M - T_C}{T_M - T_0} = \frac{4 \cdot \exp(-\pi^2 \cdot \frac{D \cdot t_C}{e^2})}{\pi \cdot e} \quad (1)$$

Dans le cas d'une pièce ayant une forme géométrique simple (cylindre, sphère,...) une étude semblable permet d'aboutir à des formules du même type que la formule (1) avec des coefficients différents.

Les résultats des calculs de temps de refroidissement à cœur ou de température à cœur donnent une approximation de plus ou moins 10% par rapport à la réalité pour des pièces d'épaisseur constante et pour des matériaux courants.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

III- OPTIQUE ET PHENOMENES
VIBRATOIRES.

1/ Propriétés optiques des matériaux
transparentes.

Milieux transparents (en particulier : les
verres organiques).
Phénomènes de réflexion et de réfraction.
Phénomène de réflexion totale.
Le prisme.
Les lentilles minces.
Association de deux lentilles minces.
Milieux dispersifs.

Définir l'indice absolu de réfraction.
Connaître et appliquer les lois de
Descartes.
Cas de la réflexion totale.
Effectuer les constructions géométriques
dans le cas des lentilles minces.
Connaître et appliquer les formules de
conjugaison avec origine au centre.
Connaître la définition d'un milieu
dispersif.

2/ Généralités sur les ondes
électromagnétiques.

Période, fréquence, longueur d'onde,
nombre d'onde.
Energie transportée par un photon.
Classification des ondes
électromagnétiques.
Visualisation de spectres d'émission
(spectres continus et de raies).

Connaître les relations liant ces grandeurs.
Connaître l'ordre de grandeur des
longueurs d'onde pour les radiations
visibles.

3/ Absorption et transmission dans le
visible.

Visualisation de spectres d'absorption.
Tracés de courbes $Abs = f(\lambda)$.
Conséquences : couleur d'un corps.

Justifier la couleur d'un corps à partir
d'une courbe $Abs = f(\lambda)$.

4/ Polarisation rectiligne de la lumière.

Rôle du polariseur et de l'analyseur.
Loi de Malus.
Application à la mise en évidence de
l'anisotropie de certaines matières
plastiques.

Appliquer la loi de Malus.

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

IV- ELECTRICITE.

1/ Appareils de mesure.

Utilisation des appareils suivants :
Oscilloscope, ampèremètre et pince
ampèremétrique, voltmètre, ohmmètre,
wattmètre.
(Cette partie doit être traitée en TP).

Savoir utiliser les appareils cités.

2/ Systèmes monophasés.

Définitions des grandeurs suivantes :
Tension et intensités efficaces, impédance,
déphasage intensité-tension, puissances
active, réactive et apparente, facteur de
puissance.
Relations liant ces grandeurs.
Relèvement du facteur de puissance.
Mesures de puissance.

Connaître et appliquer les relations liant
ces grandeurs.
Calculer la valeur de la capacité d'un
condensateur permettant de relever un
facteur de puissance.
Interpréter un oscillogramme.

3/ Systèmes triphasés.

Couplages étoile et triangle équilibrés.
Tensions simples et composées.
Puissances active, réactive et apparente,
facteur de puissance.
Relations liant ces grandeurs.
Relèvement du facteur de puissance.
Mesures de puissances.

Connaître et appliquer les relations liant
ces grandeurs.
Calculer la valeur de la capacité des
condensateurs (branchés en triangle)
permettant de relever un facteur de
puissance.

4/ Les capteurs.

Fonction des principaux capteurs utilisés
dans la profession :
Optoélectriques, piézoélectriques,
thermoélectriques, capteurs de pression,
jauges extensiométriques.
Réaliser des montages simples faisant
intervenir un capteur et un ou deux
amplificateurs opérationnels.

Analyser le fonctionnement d'un montage
simple faisant intervenir un capteur et un
ou deux amplificateurs opérationnels.
(Toutes les données nécessaires à l'analyse
étant fournies).

PROGRAMME

COMPETENCES EXIGIBLES

5/ Définitions utiles pour les essais électriques.

Mise en évidence des phénomènes d'électrisation.

Permittivité diélectrique.

Résistivité transversale.

Facteur de perte du diélectrique.

Connaître ces définitions.