

Travail de groupe : Groupe n°5

Gaurrene—Le Paih--Dannet—Phrasavath—Rumiano—Toullec

Les polyamides

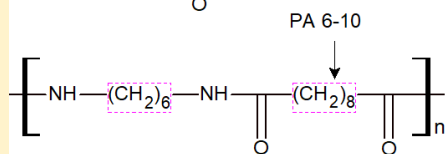
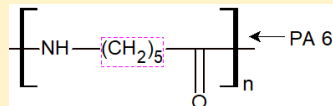
Origine et applications

La famille des polyamides comprend de nombreux dérivés qui s'adaptent à une large gamme d'utilisation. Les polyamides partagent les caractéristiques suivantes :

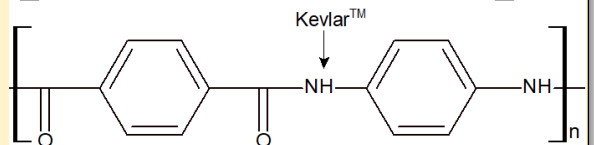
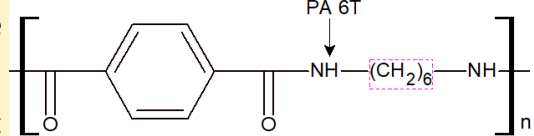
- Haute résistance mécanique
- Haute rigidité
- Résistent au feu et aux produits chimiques
- Excellentes propriétés d'isolation électrique

La plupart des polyamides utilisés sont des **thermoplastiques** car les excellentes caractéristiques mécaniques des polyamides rendent la **réticulation** inutile. On distingue trois grandes familles de polyamides :

- Les polyamides *aliphatiques* sont formés à partir de monomères aliphatiques (la chaîne carbonée ne contient que de liaisons C-C ou C-H). On y trouve des **homopolymères** comme le PA 6 mais surtout des **copolymères alternés** comme le PA 6-10.



- Dans les *polyphthalamides*, on utilise un monomère aliphatique et un monomère aromatique. De tels polymères comme le PA 6T sont généralement **amorphes**. Ils sont utilisés pour concevoir des plastiques à haute transparence et haute résistance (verres de montre anti-choc, boucliers anti-émeute...)



- Enfin, les *polyaramides* sont formés uniquement de monomères aromatiques. Ce sont des polymères **semi-cristallins** qui peuvent néanmoins être étirés sous forme de fibres haute résistance. Le Kevlar™ appartient à cette famille.

Autour du texte...

- a. **Proposer une définition** pour chacun des termes en gras dans le texte. Vous pouvez vous appuyer sur des schémas légendés clairs et précis.
- b. Ecrire l'équation-bilan des réactions de polymérisation permettant d'obtenir les polyamides dont les motifs sont donnés dans le texte d'introduction
- c. Classer les polymères ci-dessus par ordre croissant de température de transition vitreuse. **Justifier votre choix**

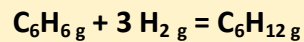
Du benzène au nylons

1. Préparation du cyclohexane

Le cyclohexane, intermédiaire clé dans la synthèse des nylons courants

95% de la production de cyclohexane est utilisée pour la production de nylons (PA 6 et PA 6-6).

Le cyclohexane est obtenu par hydrogénation du benzène catalysée par le nickel (200°C, 40 bars). Dans le cadre du procédé en phase gaz, le réaction se fait dans deux réacteurs tubulaires successifs afin d'assurer une conversion totale du benzène.

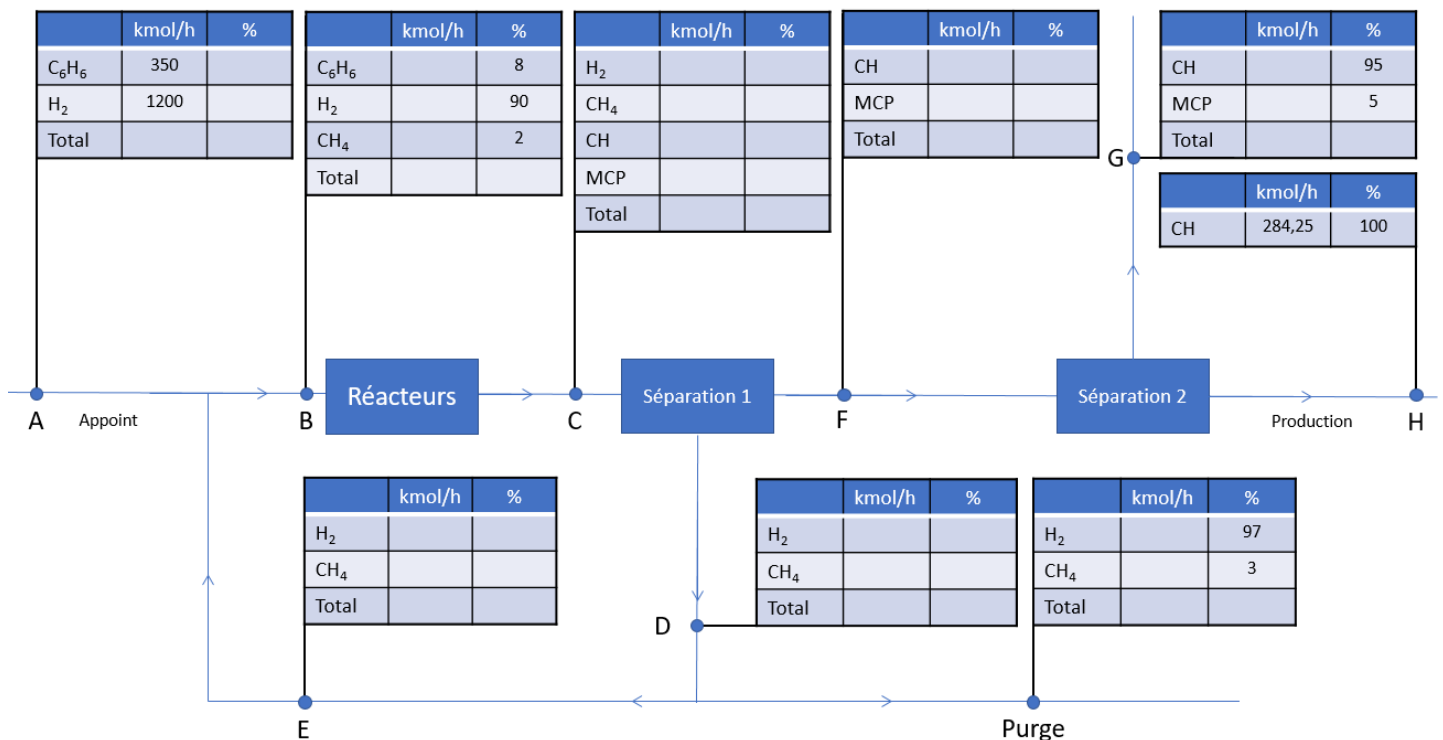


Dans les conditions du procédé, les seules réactions secondaires à prendre en compte sont :

- L'hydrocraquage du benzène : $\text{C}_6\text{H}_6\text{ g} + 9 \text{H}_2\text{ g} = 6 \text{CH}_4\text{ g}$
- L'isomérisation du cyclohexane : cyclohexane (CH) = méthylcyclopentane (MCP)

- Rechercher les températures de changement d'état des différentes espèces intervenant dans le procédé ci-dessus
- En vous appuyant sur les informations du texte et sur le schéma descriptif ci-dessous, proposer un schéma synoptique du procédé. Justifier les choix réalisés.
- Compléter le schéma en indiquant les informations manquantes. Présenter clairement la démarche et les calculs.

Remarque : 95% du mélange gazeux obtenu à l'issue de la séparation 1 est recyclé.



- Déterminer le rendement en cyclohexane ainsi que les sélectivités en méthane, méthylcyclopentane et cyclohexane.

2. Transformation du cyclohexane

Du cyclohexane au monomères

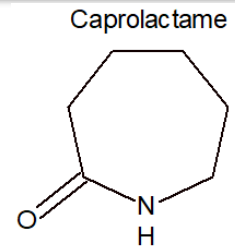
Le cyclohexane obtenu peut subir ensuite différentes étapes d'oxydation qui permettent d'obtenir de la cyclohexanone ou de l'acide adipique.

La cyclohexanone peut-être transformée en caprolactame, le monomère du PA 6.

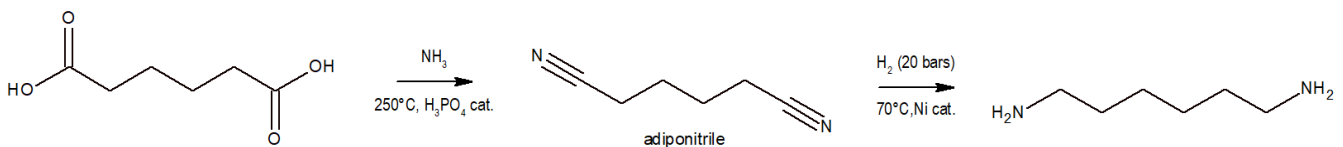
L'acide adipique constitue l'un des monomères du PA 6-6. Mais il peut également être transformé en hexan-1,6-diamine, l'autre monomère du PA 6-6.

- a. La réaction de polymérisation du caprolactame en PA 6 est une réaction de polymérisation en chaîne par ouverture de cycle qui peut-être amorcée par de l'eau en milieu acide.

Donner les différentes étapes de la réaction (initiation, propagation).
Proposer un mécanisme pour l'ouverture du cycle.



- b. Pour former l'hexan-1,6-diamine, on fait réagir l'acide adipique avec de l'ammoniaque en présence d'acide phosphorique pour former de l'adiponitrile dont l'hydrogénation catalytique conduit au produit souhaité.



Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de l'adiponitrile.

Radioréticulation des nylons

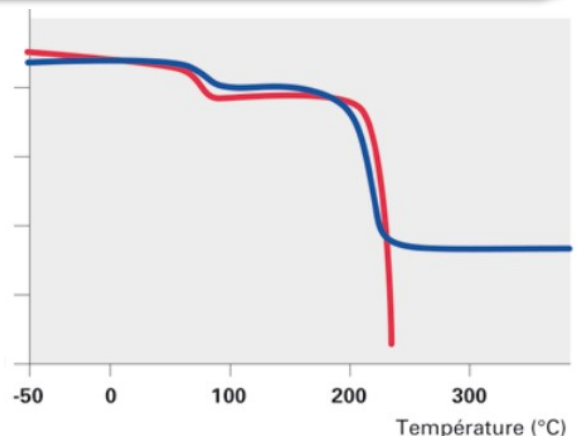
Un plastique de première classe à partir d'un plastique ordinaire...

La radioréticulation est un procédé innovant qui consiste à soumettre un objet en plastique à un faisceau de rayons gamma d'intensité contrôlée. Contrairement à la plupart des procédés de réticulation, il n'est pas nécessaire de chauffer le plastique.

La radioréticulation modifie peu les caractéristiques du plastique mais lui permet de résister à des températures plus élevées.

On donne les courbes décrivant l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour un objet en nylon avant et après réticulation.

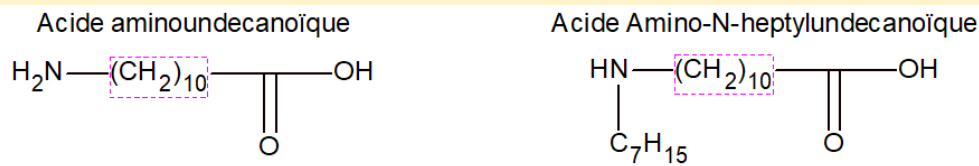
- a. Attribuer à chaque courbe le type de PA correspondant (réticulé ou thermoplastique). **Justifier.**
- b. Légender la courbe en indiquant les températures caractéristiques de ce plastique.
- c. Quel problème pose la réticulation en termes de recyclage ? **Expliquer.**



Des plastiques « trop » rigides

Il est parfois souhaitable d'obtenir des polyamides moins rigides pour certaines applications (emballages plastiques à haute résistance chimique, tuyaux anti-incendie flexibles...). Pour se faire, il est possible d'incorporer des **plastifiants** au polymère. On peut également utiliser des monomères branchés.

Le PA 11-*stat*-11N7 est un **copolymère statistique** d'acide amino-undécanoïque (AAUD) et d'acide amino N-heptylundécanoïque (AANUD). Il est possible de modifier les caractéristiques physicochimiques du polymère en modifiant la proportion des monomères.



a. Faire une représentation de la chaîne polymère dans le cas où les deux monomères seraient introduits en proportions équivalentes.

b. On donne les analyses élémentaires de différents échantillons de copolymère de PA 11-*stat*-11N7.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| C (w%) | 66,33 | 68,07 | 70,16 | 72,73 |
| H (w%) | 10,55 | 10,89 | 11,29 | 11,78 |
| N (w%) | 7,04 | 6,40 | 5,65 | 4,71 |
| O (w%) | 16,08 | 14,64 | 12,90 | 10,78 |

Déterminer les proportions de chaque monomère dans les échantillons.

Le tableau ci-dessous donne les températures caractéristiques de différents PA 11-*stat*-11N7 en fonction du pourcentage d'AAUD.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|--------------|
| Température de transition vitreuse | 45°C | 10°C | -24°C | -45°C |
| Température de fusion | 160°C | 137°C | 37°C | Non détectée |
| Température de fluidification | 190°C | 177°C | 115°C | 50 à 80°C |

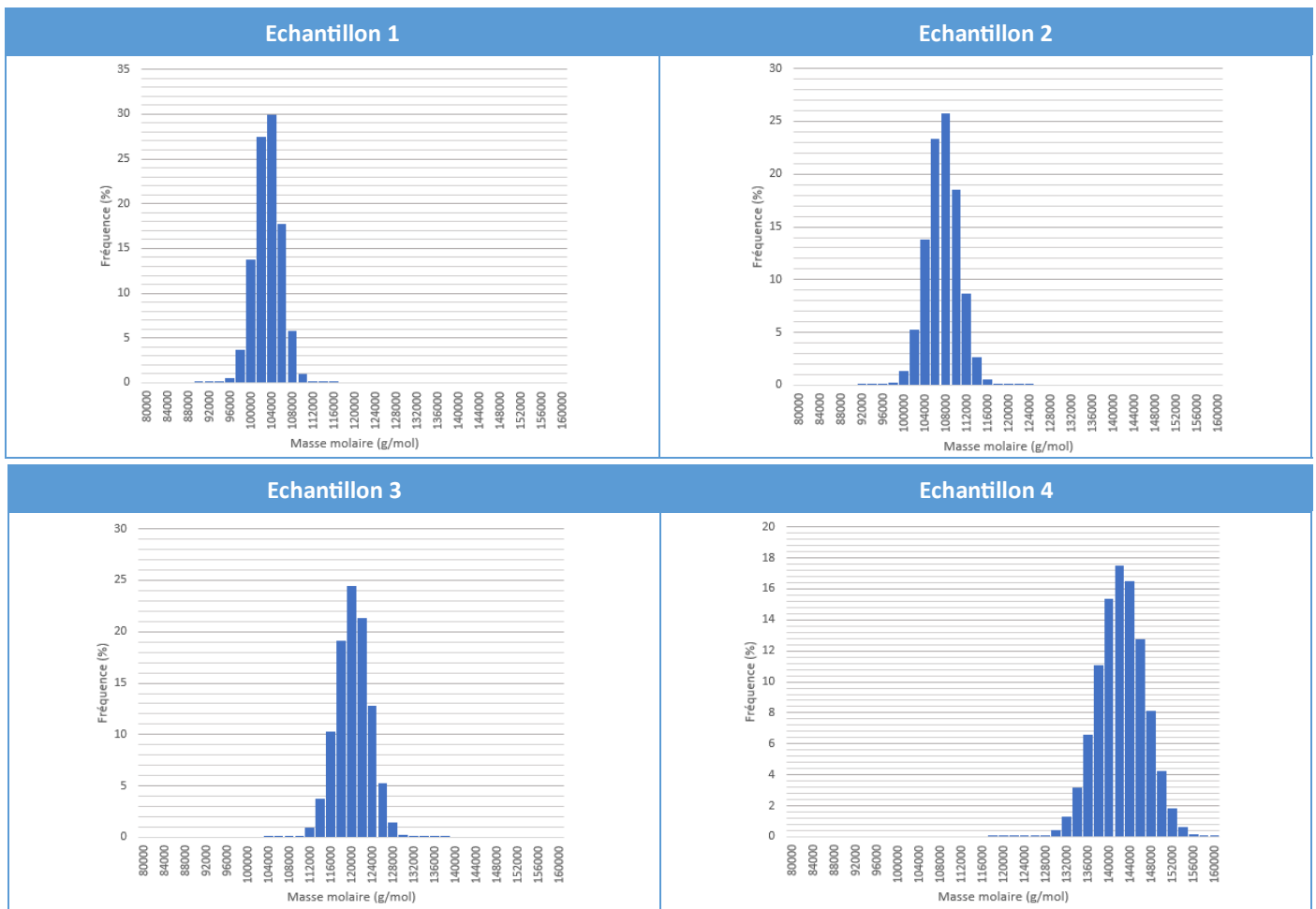
c. Comment interpréter l'effet de l'augmentation de la proportion d'AANUD sur la température de transition vitreuse ? Comment nomme-t-on ce phénomène ?

d. Comment interpréter l'effet de la copolymérisation sur la cristallinité du polymère ?

Les auteurs de l'étude ont souhaité vérifier que les échantillons étudiés ont des degrés de polymérisation comparables afin de valider leur étude. On donne ci-après la répartition des masses moléculaires des macromolécules dans les différents échantillons.

Remarque : chaque barre du diagramme représente la part des macro molécules dont la masse molaire est comprise dans un intervalle de plus ou moins $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ autour de la valeur indiquée en abscisses.

e. Déterminer les grandeurs caractéristiques de chaque distribution (DP , M_n , M_w , I_p). Détailler



Limites d'utilisation

Limite des polyamides aliphatiques

Si les polyamides présentent une excellente résistance à la plupart des produits chimiques, en revanche, ils sont fortement hygroscopiques. Cela limite leur utilisation dans le nautisme (osmose, fatigue...). Le caractère hygroscopique varie beaucoup en fonction de la nature des motifs.

Le diagramme ci-dessous représente la teneur en eau de différents polyamides en fonction du pourcentage d'humidité.

- En vous référant aux différents polyamides décrits dans l'ensemble du sujet, proposer une explication à la nomenclature usuelle des polyamides.
- Représenter les motifs des polyamides décrits dans le diagramme.
- Quel semble être le facteur le plus important en ce qui concerne l'absorption d'humidité par un polyamide ?
- Proposer une explication et conjecturer le comportement des polyphthalamides et des polyaramides vis-à-vis de l'eau.

