

Structure et propriétés des polymères.

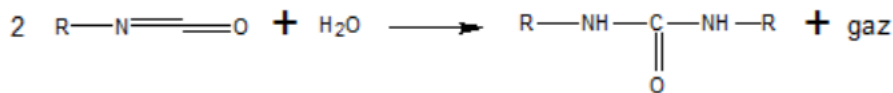
1. La mousse de polyuréthane

La mousse polyuréthane est un matériau alvéolaire possédant de bonnes propriétés d'adhésion et de gonflement. Elle possède par ailleurs d'excellentes propriétés isolantes.

La mousse est obtenue en mélangeant une solution de diisocyanate à une solution aqueuse contenant un polyol.

Le diisocyanate et le polyol réagissent rapidement pour former la matrice de polymère.

Le gonflement de la mousse est dû au dégagement gazeux qui se produit lors de la réaction entre le diisocyanate et l'eau selon la réaction :

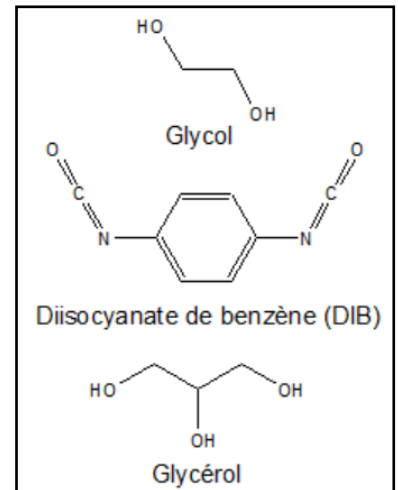


Kit professionnel de projection de mousse polyuréthane

- Quel est le gaz à l'origine du gonflement ?
- Ecrire la réaction de polymérisation entre le DIB et le glycol.
- Ecrire la réaction de polymérisation entre le DIB et l'eau.

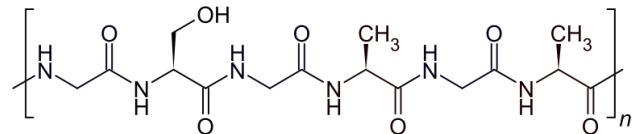
Pour améliorer les caractéristiques mécaniques des mousses polyuréthane, on introduit une petite quantité de glycérol à la solution de polyol.

- Quel peut-être l'effet de l'ajout de glycérol sur la structure du polymère ?



2. Degré de polymérisation d'un polyamide

La **soie** est une fibre protéique naturelle d'origine animale utilisée dans la fabrication d'articles et produits textiles. Les protéines de soie sont de longues macromolécules structurales composées d'acides aminés (principalement l'alanine, la glycine et la sérine) dont la répétition donne naissance à une fibre hydrophobe **la fibroïne**. De nombreux arthropodes produisent de la soie dans des glandes séricigènes, notamment les araignées (soie d'araignée) et les chenilles de certains papillons (Yponomeutes, bombyx).



- A quelle famille de polymère appartient la fibroïne ?
- Donner la structure des différents acides aminés constituant le motif ainsi que leurs proportions.

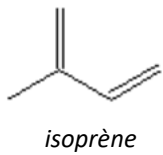
La masse molaire des macromolécules de fibroïne est comprise entre 350000 et 415000 g.mol⁻¹

- Déterminer la masse molaire d'un motif dans la fibroïne.
- En déduire le degré de polymérisation moyen de la fibroïne.

Masses molaires (g.mol ⁻¹)			
C	H	N	O
12,0	1,0	14,0	16,0

3. Du latex au pneu

Le latex est un polymère naturel issu de la sève d'hévéa. Il s'agit d'un élastomère.



L'utilisation du latex est longtemps restée marginale du fait des mauvaises propriétés mécaniques du latex issu de l'hévéa. En 1842, Charles Goodyear découvrit par hasard qu'en chauffant du latex en présence de soufre, on obtenait un plastique possédant des propriétés mécaniques très intéressantes.

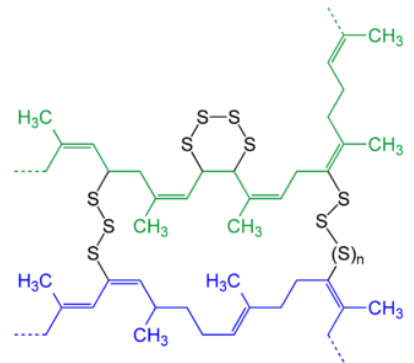
Le latex est aujourd'hui obtenu par polymérisation de l'isoprène (voir ci-dessus).



a. Donner le motif du polymère constituant le latex.

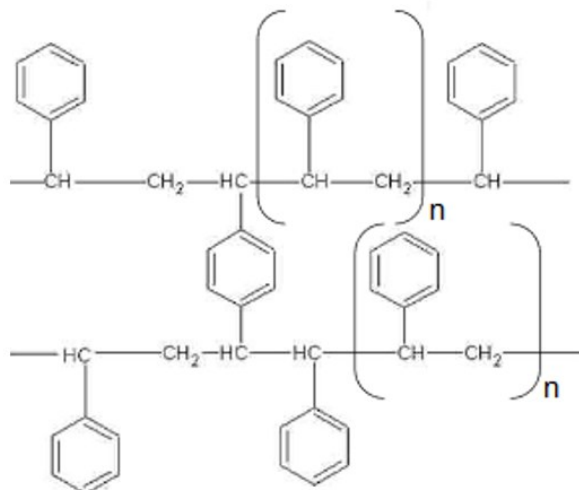
Le procédé de vulcanisation permet de créer des ponts entre les chaînes polymères (voir ci-contre).

b. Chauffé au-delà d'une certaine température, le latex devient liquide. Il peut-être coulé et moulé. En revanche, après vulcanisation, le chauffage du latex conduit à un matériaux mou et collant. Justifier.



4. Résines pour la synthèse (rattrapage 2018)

Les résines échangeuses d'ions utilisées sont des **polymères réticulés** obtenus par **polyaddition radicalaire** de deux monomères présentant une ou deux fonctions alcène. On prépare des billes de polymères (structure ci-dessous) sur lesquelles on va venir greffer des groupes fonctionnels qui vont conférer ses propriétés à la résine.



- En vous basant sur la structure ci-dessus, définir puis justifier le terme « réticulé ».
- Donner la structure d'un amorceur radicalaire pouvant être utilisé pour promouvoir une polyaddition radicalaire.
- Donner la structure des deux monomères utilisés et illustrer la réticulation du polymère en représentant une ou deux étapes de la réaction de propagation.

5. Polymérisation de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est un monomère de formule semi-développée $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

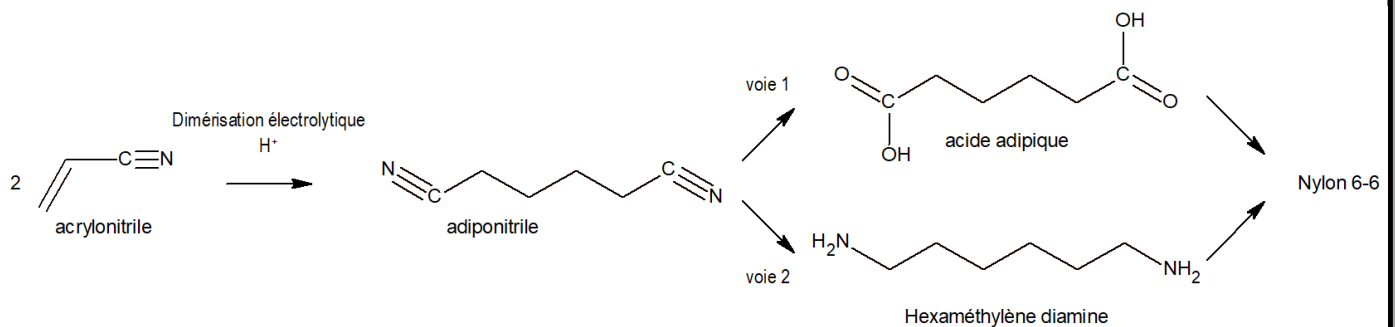
La polyacrylonitrile est un polymère **thermoplastique** **semi-cristallin** obtenu par réaction en chaîne à partir de l'acrylonitrile. Bien qu'il s'agisse d'un thermoplastique, sa température de fusion extrêmement élevée (300°C) fait qu'il tend à se décomposer avant d'atteindre sa **température de fusion**. Sa **température de transition vitreuse** est d'environ 105°C .

Si on incorpore une petite quantité (5 à 10%) d'un autre monomère tel que l'acétate de vinyle, on obtient un matériau qui se prête particulièrement bien à la production de fibres textiles dites acryliques.

- Définir chacun des termes et expressions soulignés.
- Ecrire le bilan de la réaction de polymérisation du polyacrylonitrile.
- Quels types d'initiateurs (cationique, anionique et/ou radicalaire) seraient adaptés pour promouvoir la polymérisation en chaîne de l'acrylonitrile ? **Justifier**.
- En utilisant les symboles I^+ , I^- ou I^\bullet pour représenter l'initiateur, indiquer les différentes étapes de la réaction de polymérisation en chaîne de l'acrylonitrile.
- Représenter l'évolution du module de Young (E ou $\log E$) en fonction de la température pour ce polymère. On négligera la décomposition.
- Pourrait-on faire des fibres textiles en polyacrylonitrile pur ? **Justifier**.

6. De l'acrylonitrile au nylon

Le principe du procédé mis au point par Monsanto pour la production de nylon à partir d'acrylonitrile est décrit ci-dessous :



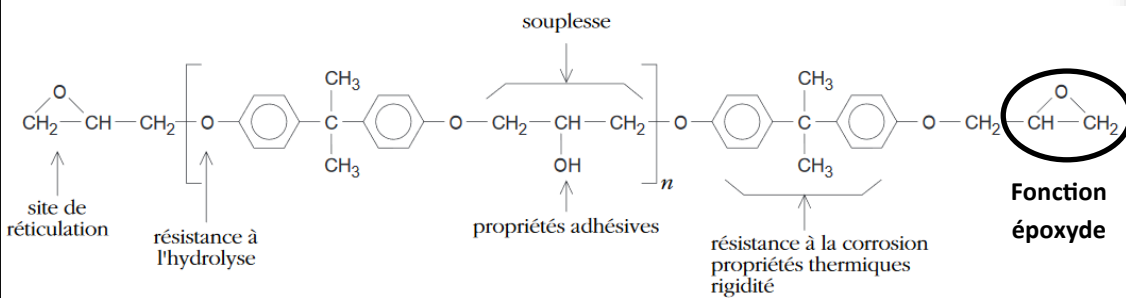
Le procédé consiste à réaliser une dimérisation de l'acrylonitrile par voie électrochimique afin d'obtenir l'adiponitrile qui sert de précurseur pour les deux monomères du nylon. L'intérêt de ce procédé réside dans le fait que le site de production à la main sur l'intégralité du procédé (approche intégrée).

- Proposer un mécanisme et des conditions réactionnelles permettant de préparer l'acide adipique d'une part et l'hexaméthylène diamine d'autre part à partir de l'adiponitrile.
- Ecrire la réaction de polymérisation du nylon 6-6 en précisant la structure du motif.
- A quelle famille de polymère appartient le nylon 6-6 ?
- Ecrire le bilan de la réaction de polymérisation du polyacrylonitrile.

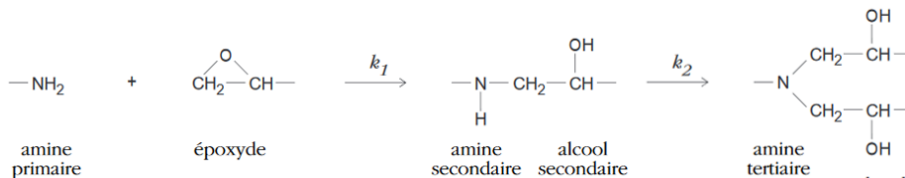
7. Obtention de résines époxy

Les colles epoxy sont des résines bi-composants dont la présentation en double seringue est caractéristique. Ce sont des colles haute résistance et à fort pouvoir adhérent.

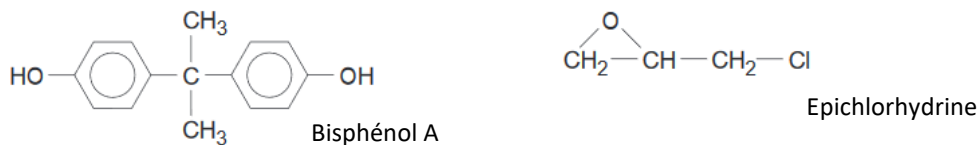
L'un des tubes contient un prépolymère de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) qui comporte une fonction époxyde à chacune de ses extrémités (voir ci-dessous).



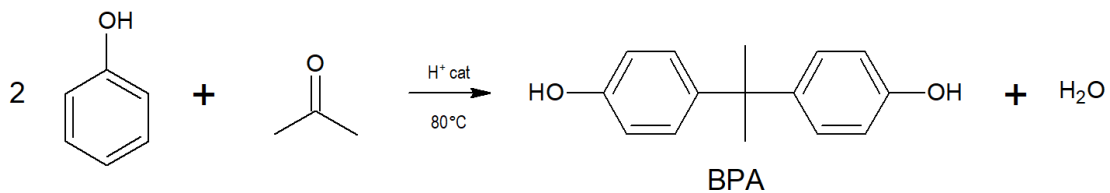
Le second tube contient une diamine qui sert de durcisseur. Chaque fonction amine est susceptible de réagir avec deux fonctions époxyde. Créant ainsi des nœuds dans le réseau entre les chaînes de prépolymère.



- a. Ecrire la réaction de polymérisation qui permet de générer le motif du DGEBA à partir des monomères suivants :



- b. Le bisphénol A peut être préparé industriellement par réaction de l'acétone sur le phénol en présence d'un catalyseur acide. **Proposer un mécanisme**



- c. Faire un schéma du réseau en utilisant les illustrations ci-dessous pour représenter le principe de l'obtention d'une résine thermodurcissable sous l'action du prépolymère et du durcisseur.

