

Travail de groupe : Groupe n°2

Bonnays—Grosjean—Pernod—Romani

Les polymères issus de styrène

Origine et applications

Le polystyrène (PS) est un **thermoplastique** obtenu par polymérisation en chaîne du styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Très peu coûteux à produire, il est, avec le polyéthylène et le polypropylène l'un des plastiques les plus produits. Le polystyrène est **amorphe**. Par conséquent, il devient très pâteux et facile à mouler ou à extruder dès qu'on le chauffe au-dessus de sa **température de transition vitreuse** ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$). S'agissant d'un polymère amorphe, il n'a pas de **température de fusion** bien définie.

Utilisé comme **homopolymère**, le PS est utilisé sous forme de styromousse (Polystyrène expansé) mais également sous forme solide dite « cristal ». Relativement cassant et ayant tendance à blanchir sous la contrainte, le polystyrène « cristal » présente des propriétés mécaniques et une résistance chimique médiocres comparées à d'autres polymères. Cependant, sa transparence, son faible coût de production et sa facilité de mise en forme le rendent incontournable lorsqu'on cherche à produire un plastique bon marché et rigide à température ambiante.



Beaucoup de plastiques techniques sont des copolymères dont le styrène constitue l'un des monomères.

- Le **SAN** est un **copolymère statistique** de styrène et d'acrylonitrile dont la grande transparence, la résistance aux chocs et à l'abrasion ainsi que l'étanchéité aux graisses le rend particulièrement intéressant pour la conception d'ustensiles de cuisine ou des blocs optiques dans les voitures.



- Les polystyrènes « choc » sont des copolymères de styrène et de butadiène. Ainsi le SBS (styrène-*bloc*-butadiène-*bloc*-styrène) est un **copolymère à blocs** qualifié d'**élastomère thermoplastique** car il présente une élasticité comparable aux élastomères tout en étant fusible.
- Le polystyrène est également utilisé comme monomère dans les résines polyester. Le styrène présente l'intérêt d'être liquide à température ambiante (manipulation plus facile qu'un gaz). La résine est une solution d'un polyester dans le styrène. Sous l'action d'un catalyseur, le styrène polymérise et forme avec le polyester un **polymère réticulé**.

Acrylonitrile	Styrène	Butadiène
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

1. Autour du texte...

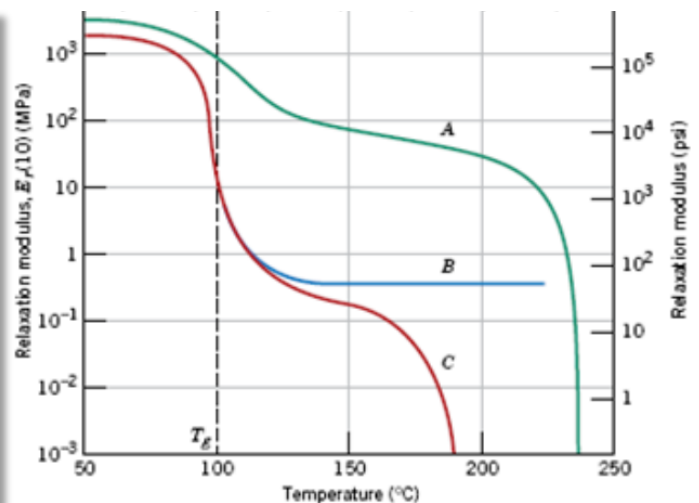
- Proposer une définition** pour chacun des termes en gras dans le texte. Vous pouvez vous appuyer sur des schémas légendés clairs et précis.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de polymérisation du styrène en précisant la structure de son motif.
- Représenter une partie de la chaîne polymère pour le SAN et le SBS. **Justifier votre représentation.**
- En vous basant sur les propriétés du PS (homopolymère), choisir, parmi les propositions suivantes dans quel(s) domaine(s) ce polymère pourrait être utilisé. **Justifier à chaque fois.**
 - Fibre textile pour la production de cordages.
 - Conduite de vapeur d'eau sous pression
 - Plastique fusible pour impression 3D
 - Couverts jetables
- Donner les différentes étapes de la réaction de polymérisation cationique du styrène. Par souci de simplification, on utilisera le proton H^+ comme amorceur.
- Le polystyrène est l'un des rares monomères compatibles avec tous les types d'amorceurs de polymérisation (anionique, cationique ou radicalaire). Justifier cette propriété.

2. Vers des polystyrènes techniques

Polystyrènes techniques

En utilisant des procédés de synthèse particuliers, on peut obtenir des variétés de polystyrène semi-cristallines. Il est également possible de fabriquer du polystyrène réticulé par adjonction d'agent de réticulation lors de la polymérisation.

Ces types de polystyrène sont cependant onéreux et la demande est réservée à des applications bien particulières.

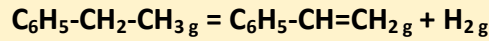


- Le graphique ci-dessus présente l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour du PS amorphe, semi-cristallin et (légèrement) réticulé. Attribuer sa courbe à chaque type de PS. **Justifier.**
- Au vu de leur propriétés, donner des exemples d'utilisation du polystyrène réticulé et du polystyrène semi-cristallin.

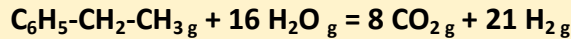
3. Préparation du styrène

Déshydrogénation de l'éthylbenzène

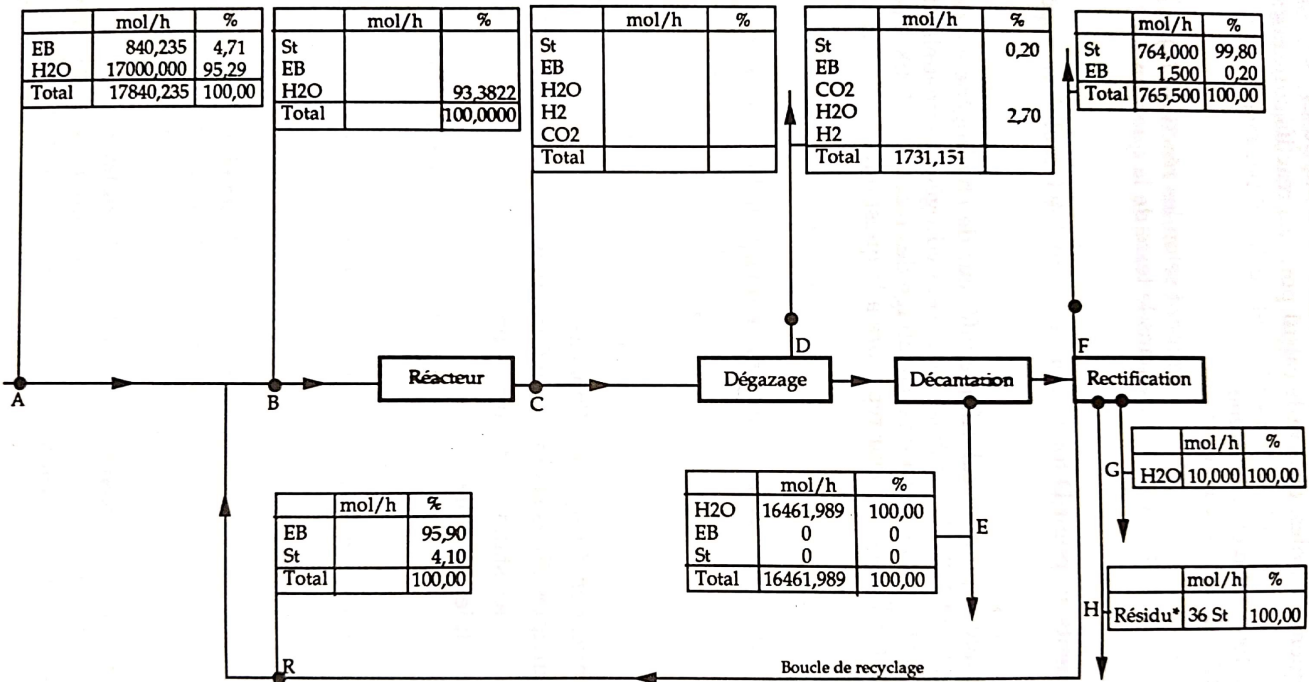
Le styrène (St) est presque exclusivement obtenu par déshydrogénation de l'éthylbenzène (EB) catalysée par l'oxyde de fer en présence de vapeur d'eau surchauffée à 900K.



L'utilisation d'eau permet de limiter la cokéfaction du styrène (formation de suies) et de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du styrène. Une réaction secondaire de décomposition de l'éthylbenzène a toujours lieu mais les produits de cette réaction sont éliminés beaucoup plus facilement du réacteur que les suies:



- Rechercher les caractéristiques physico-chimiques des différentes espèces (miscibilités, solubilités, températures de changement d'état...)
- Compléter la figure ci-dessous en faisant apparaître clairement la démarche et les calculs



- A partir du schéma de la figure ci-dessus, proposer un schéma synoptique de l'installation.
Remarque 1 : L'unité de rectification est constituée de 2 colonnes de distillation en série.
Remarque 2 : Le résidu (H) est un goudron d'oligomères équivalent à 36 mol/h de styrène.
- Déterminer la conversion de l'éthylbenzène ainsi que le rendement et la sélectivité en styrène.
- L'enthalpie standard de la réaction principale n'est que de 8,8 kJ.mol⁻¹ à 900K. Déterminer, pour un système la composition à l'équilibre sous 1 bar d'un système qui ne serait constitué que de styrène et d'éthylbenzène dans des proportions équivalente à celles de l'entrée du réacteur et calculer le rendement correspondant. On négligera les réaction secondaires.
- Refaire le calcul en prenant en compte la présence de vapeur d'eau. Conclure sur l'intérêt de l'ajout d'eau au système.
- Comparer au valeurs obtenues à la question b. et interpréter les différences.

Facteurs influents sur les propriétés du polystyrène

1. Influence de la longueur de chaîne

Plus le degré de polymérisation d'un polymère est élevé et plus sa température de transition vitreuse est grande.

Pour de petits polymères de faible polydispersité, on peut proposer la formule approchée suivante :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{M_n}$$

Pour de très grandes chaînes, la température de transition vitreuse tend vers la valeur asymptotique $T_{g\infty}$.

- a. Le tableau ci-dessous indique les températures de transition vitreuse de différents oligomères du styrène. **Retrouver la valeur approchée de la température de T_g du polystyrène**

Mn (g.mol⁻¹)	500	600	800	1000	2000	5000
Tg (°C)	-30	-10	20	40	70	90

- b. Evaluer le degré de polymérisation d'un oligomère de styrène dont la T_g serait de 60°C.

2. Influence du type d'amorceur

On souhaite comparer les distributions des masses obtenues lors d'essais de polymérisation radicalaire ou anionique du styrène.

- a. Déterminer pour chaque oligomère ses grandeurs caractéristiques (DP, M_n , M_w et I_p)
- b. Evaluer la température de transition vitreuse de chacun de ces oligomères

