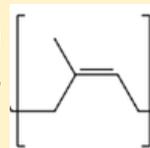


Travail de groupe : Groupe n°4 Berthelot—Davy—Jouvin—Lecorps

Les élastomères

Origine et applications

Durant de nombreuses années, le seul **élastomère** connu était le caoutchouc naturel issu du latex (produit par l'hévéa). Celui-ci est une suspension d'un **homopolymère** de polyisoprène dont le motif est représenté ci-contre.



Le caoutchouc est obtenu après séchage du latex. Il s'agit d'une pâte cassante à froid et collante à chaud. Son comportement est plastique et non élastique. Pour lui conférer de l'élasticité, il faut le vulcaniser, c'est-à-dire le **réticuler** par chauffage en présence de soufre (procédé Goodyear, 1842).

Les difficultés d'approvisionnement en caoutchouc naturel pendant les 1^{ère} et 2^{ème} guerres mondiale incitèrent les chercheurs allemands et américains à formuler des caoutchoucs synthétiques.

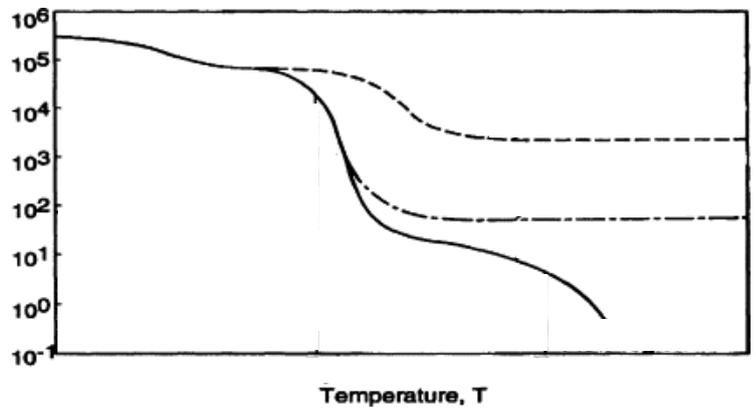
- La vulcanisation d'un **copolymère statistique** de styrène et de butadiène permet d'obtenir du SBR. Plus résistant à l'abrasion que le caoutchouc vulcanisé (ou caoutchouc NR), il est en revanche plus sensible à la déchirure. Les pneus de voiture sont un mélange de SBR et de NR.
- Comme tous les polymères réticulés, les caoutchoucs naturels ou synthétiques ne peuvent plus être refondus après réticulation. Il existe cependant des **élastomères thermoplastiques** tels que le SBS (styrène-*bloc*-butadiène-*bloc*-styrène), un **copolymère à blocs** qui présente une élasticité comparable aux élastomères tout en étant fusible.

Acrylonitrile	Styrène	Butadiène	Ethylène (Ethène)	Propylène (Propène)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C} \\ // \backslash \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C} \\ // \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

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 de la réaction de polymérisation permettant d'obtenir le latex en précisant la structure du monomère.
- c. Faire une représentation simplifiée de la chaîne polymère pour le poly(styrène-*stat*-butadiène) et le SBS illustrant l'alternance des unités monomère. **Justifier votre représentation.**

d. On donne ci-contre la représentation du module de Young en fonction de la température du polyisoprène non-réticulé, faiblement réticulé et fortement réticulé. Attribuer à chaque matériau la courbe qui lui correspond. **Justifier votre choix.**



e. D'après le graphe, le polyisoprène est-il plutôt amorphe ou semi-cristallin ? **Justifier**

Du butadiène au SBR

1. Synthèse d'un monomère : le butadiène

Procédé Dow de déshydrogénation des butènes

Le procédé Dow permet d'obtenir du butadiène directement à partir des dérivés insaturés de la coupe C4 obtenus après vapocraquage. Avant réaction, une hydrogénation sélective permet de convertir les alcynes éventuellement présents en alcènes.

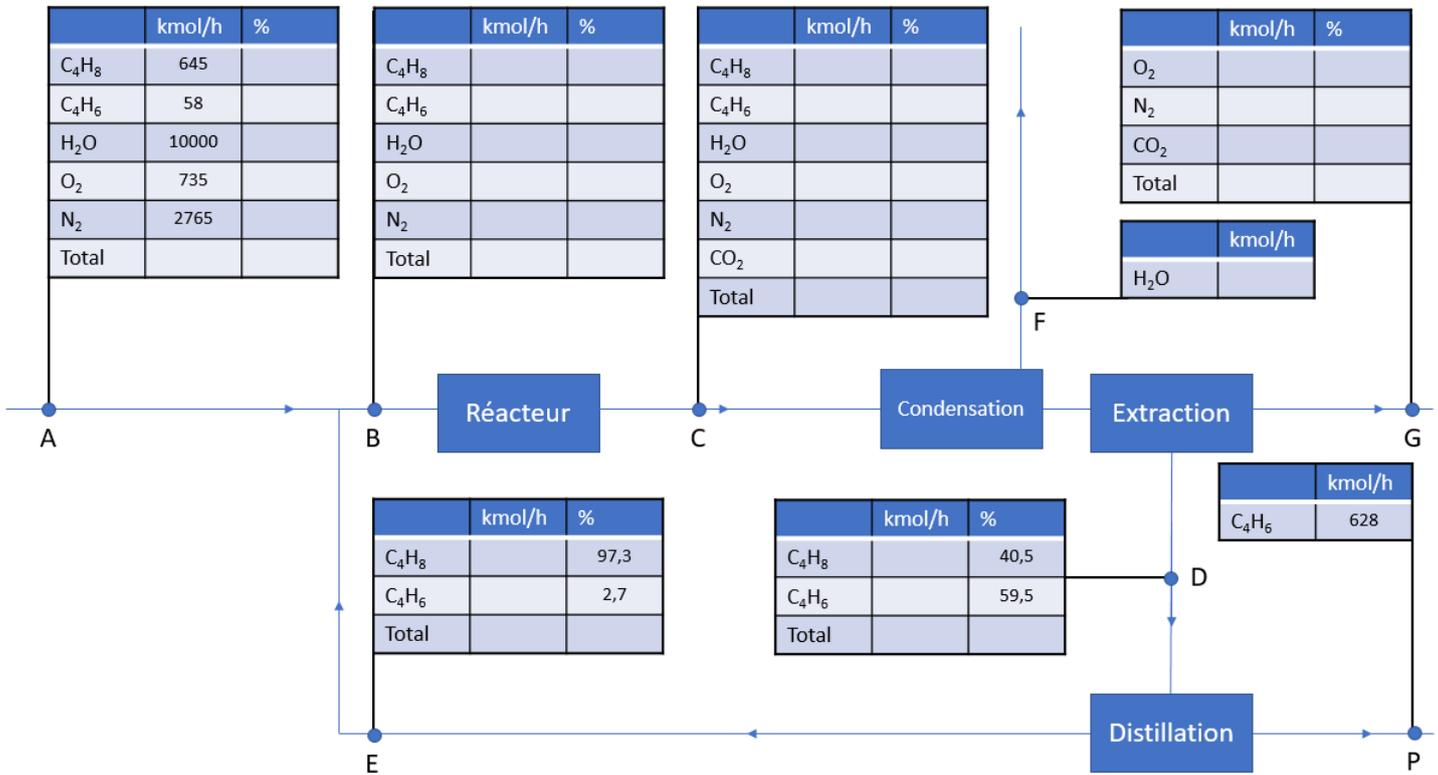
L'appoint est constitué de butadiène, d'un mélange de butène (but-1ène, (Z) but-2ène et (E) but-2ène), de vapeur d'eau et d'air. Dans les conditions de réactions (600 à 675 °C—1 bar—cat : Ca/Ni/Cr), les butènes peuvent subir deux réactions concurrentes :

- Déshydrogénation avec formation de butadiène : $C_4H_{8g} + 0,5 O_{2g} \rightarrow C_4H_{6g} + H_2O_g$

- Oxydation totale des butènes : $C_4H_{8g} + 6 O_{2g} \rightarrow 4 CO_{2g} + 4 H_2O_g$

Les gaz effluents sont refroidis et l'eau est condensée. Les hydrocarbures sont séparés des autres composés gazeux par extraction à la 1-méthyl-2-pyrrolidone. L'intérêt de l'utilisation de ce solvant réside dans le fait qu'il permet d'abaisser considérablement la température d'ébullition du butadiène ce qui permet de le séparer des butènes par distillation (distillation extractive).

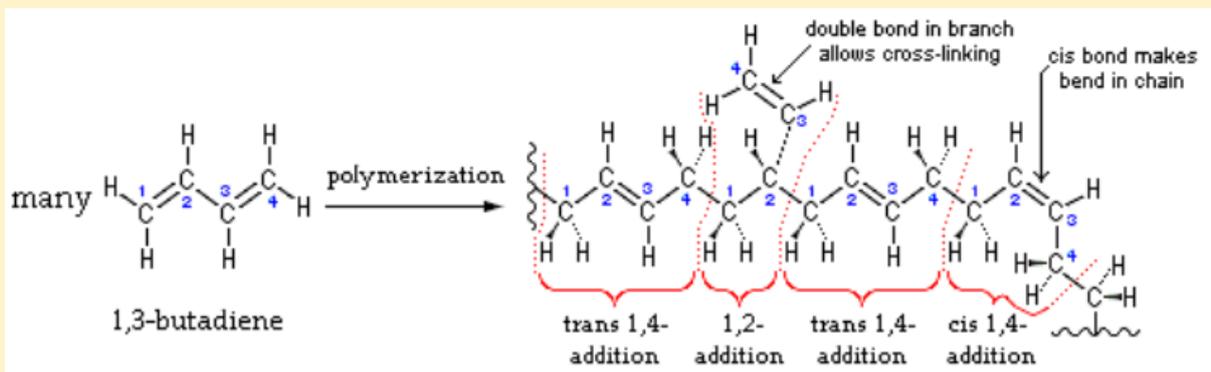
- Rappeler l'intérêt et le principe du procédé de vapocraquage.
- Rechercher les températures de changement d'état des différents hydrocarbures mentionnés ci-dessus. Justifier l'intérêt de la distillation extractive.
- Proposer un schéma synoptique du procédé en vous appuyant sur les informations du texte et le schéma descriptif ci-après.
- Compléter le schéma en indiquant les informations manquantes. Présenter clairement la démarche et les calculs.
- Déterminer le rendement et la sélectivité en butadiène ainsi que la conversion des butènes.



2. Le polybutadiène

Influence de la microstructure du polybutadiène

La polymérisation du polybutadiène ne conduit pas à un motif unique comme dans le cas du caoutchouc naturel mais à trois motifs différents répartis de façon aléatoire (voir ci-dessous). Le polybutadiène (PB) comportant une forte proportion de motifs *cis* est amorphe et présente un T_g très basse qui garantit une bonne élasticité après vulcanisation même à basse température. Au contraire, le PB fortement *trans* est semi-cristallin et reste rigide même à température ambiante ($T_f = 80^\circ\text{C}$). Les PB vinyliques sont apparus dans les années 80. Ils présentent des T_g intermédiaires (de l'ordre de 0°C).

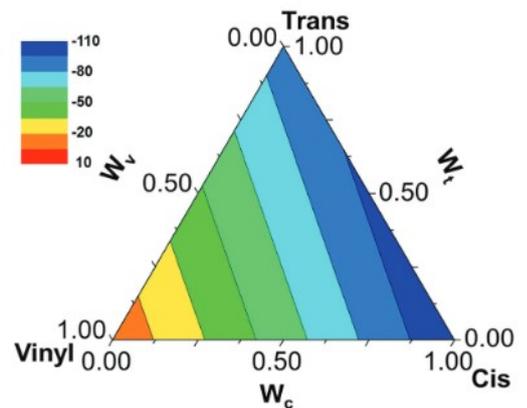


Selon le mode de polymérisation choisi, les proportions de motif *trans*, *cis* ou vinyl (1,2) varient :

La polymérisation radicalaire et la polymérisation anionique conduisent à des polymères essentiellement constitués de motifs *cis* et *trans* dans des proportions variant de 2/1 à 1/2 en fonction des conditions.

Les PB fortement *cis* ou fortement *trans* sont produits par catalyse homogène à l'aide de métaux de transition. Les PB *cis* sont relativement onéreux et réservés aux pneus hautes performances.

- Décrire les différentes étapes de polymérisation anionique du butadiène. Pour simplifier les représentations, l'amorceur sera représenté par un ion hydruure : H^- .
- Interpréter à l'aide de mécanismes les formations des motifs *cis*, *trans* et *vinyl* dans le PB.
- Le diagramme de phase ci contre, a été obtenu à partir de calculs de dynamique moléculaire. Il permet d'estimer la T_g d'un PB en fonction de sa microstructure.



Proposer une représentation qualitative de l'évolution du module de Young en fonction de la température pour les compositions suivantes :

- PB semi-cristallin : cis 8% / trans 90% / vinyl 2%
- PB amorphe : cis 30% / trans 60% / vinyl 10%

- Quel type de motif semble avoir le plus d'influence sur la valeur de la T_g ?

3. Analyse d'un échantillon de poly(styrène-*stat*-butadiène)

On étudie les données d'analyse d'un copolymère styrène-butadiène destiné avant vulcanisation.

- A partir des données de l'analyse élémentaire, déterminer le rapport styrène/butadiène dans ce polymère ainsi que la masse molaire moyenne d'un motif.
- Le graphique ci-dessous donne la distribution de masse des macromolécules dans ce copolymère. Déterminer ses grandeurs caractéristiques (DP , M_n , M_w , I_p)

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 kg.mol^{-1} autour de la valeur indiquée en abscisses.

Analyse élémentaire		
Élément	C	H
Proportion (w%)	90,23	9,77

