

# Travail de groupe : Groupe n°1

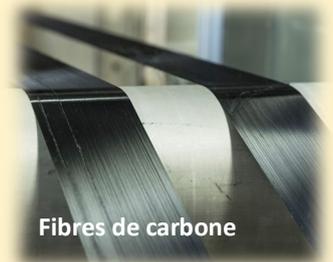
## Tabadze—Pinchon—Verbeke—Iwanowsky

### Le polyacrylonitrile (PAN)

#### *Origine et applications*

Le polyacrylonitrile (PAN) est un **thermoplastique** fortement **cristallin** obtenu par polymérisation en chaîne de l'acrylonitrile ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ). Sa **température de transition vitreuse** est de  $95^\circ\text{C}$ . Contrairement à la plupart des thermoplastiques, la **température de fusion** du PAN est si élevée qu'il a tendance à se dégrader avant de fondre ( $T_{\text{Decomp.}} \approx 300^\circ\text{C}$ ).

Le principal débouché des **homopolymères** de PAN est la formation de fibres de carbone. Des fibres de PAN sont chauffées dans l'air à  $230^\circ\text{C}$  puis carbonisées sous atmosphère inerte à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$  pour obtenir des fibres de carbone.



Fibres de carbone

Le PAN peut également être copolymérisé avec différents monomères pour obtenir une grande variété de plastiques.

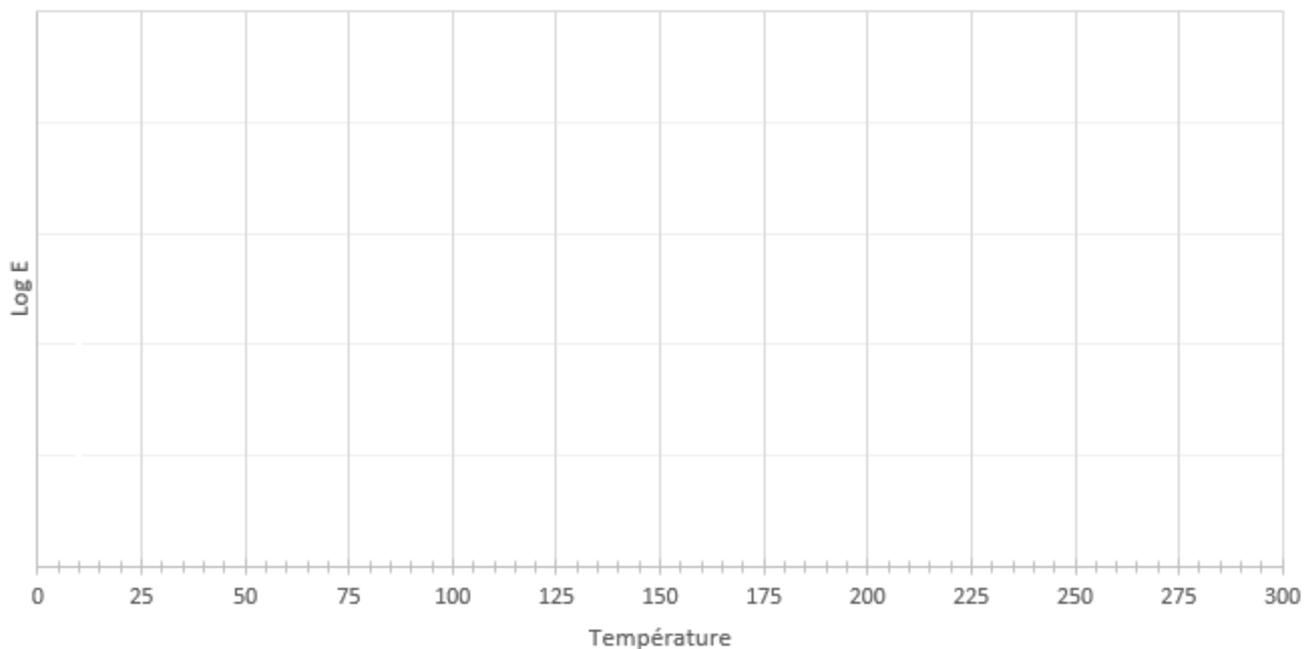
- Le SAN est un **copolymère statistique** de styrène et d'acrylonitrile dont la grande transparence, la résistance aux chocs et à l'abrasion ainsi que l'étanchéité aux graisses le rend particulièrement intéressant pour la conception d'ustensiles de cuisine ou des blocs optiques dans les voitures.
- L'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) est un copolymère branché dont l'ossature est composée d'un polymère de polybutadiène sur laquelle viennent se greffer des chaînes de SAN. Extrêmement résistant aux chocs, l'ABS est utilisé dans de très nombreux domaines : casques, briques LEGO™, pare-chocs...
 

Pare-choc de BMW en ABS
- Les fibres acryliques sont constituées d'un **copolymère à blocs** constitué d'au moins 85% d'acrylonitrile et de 10 à 15% d'acétate de vinyle ou d'acrylate de méthyle. L'acrylique permet d'obtenir des tissus chauds et résistants. L'adjonction d'autres monomères permet d'obtenir des tissus techniques utilisés pour la randonnée et le camping.

Acrylonitrile	Styrène	Butadiène	Acétate de vinyle	Acrylate de méthyle
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C} \\     \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{O}-\text{C} \\    \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \end{array}$

## 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 de l'acrylonitrile en précisant la structure de son motif.
- Représenter une partie de la chaîne polymère pour le SAN et le poly(acrylonitrile-*bloc*-acrylate de méthyle). Justifier votre représentation.
- Sur le graphique ci-dessous, proposer une représentation qualitative de l'évolution du module de Young du PAN en fonction de la température.

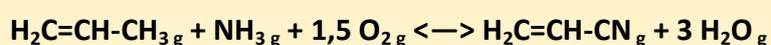


- En vous basant sur les propriétés du PAN (homopolymère), choisir, parmi les propositions suivantes dans quel(s) domaine(s) ce polymère pourrait être utilisé. Justifier à chaque fois.
  - Fibre textile pour la production de cordages.
  - Conduite de vapeur d'eau sous pression
  - Plastique fusible pour impression 3D
  - Conduite d'eau chaude sous pression

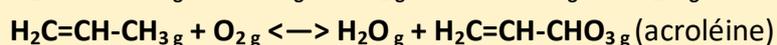
## 2. Procédé Sohio de production de l'acétonitrile

### Description du procédé

Le procédé Sohio est un procédé dit d'*ammoxydation* du propène. Il consiste à faire réagir le propène avec de l'ammoniac en présence de dioxygène (air) comme oxydant la réaction est catalysée par un mélange de différents métaux (Fer, Molybdène, Nickel, Cobalt, Bismuth...).

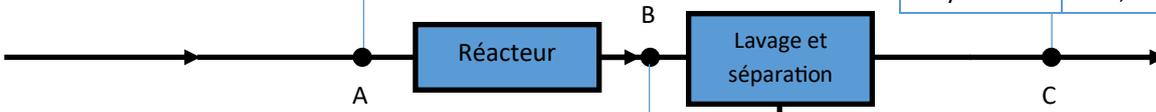


Les temps de séjours en réacteurs sont courts (quelques secondes) afin de limiter les réactions de secondaires :



Appoint		
	kmol/h	% (mol)
Propène	112,0	
Ammoniac		
Dioxygène		
Diazote		63

Production		
	kmol/h	% (mol)
Acroléine		
Acrylonitrile	79,5	



Sortie de réacteur		
	kmol/h	% (mol)
Propène		
Ammoniac		
Dioxygène		
Diazote		
Eau		
Acroléine		
HCN		
Acrylonitrile		

Purge		
	kmol/h	% (mol)
Propène	5,6	
Ammoniac		
Dioxygène	13,3	
Diazote		
Eau	370,4	
HCN		

- a. Rechercher les propriétés physico-chimiques des différentes espèces (températures de changement d'état, solubilités, pKa...) et proposer un schéma synoptique d'un procédé de séparation permettant de séparer l'acrylonitrile et l'acroléine (ces deux produits feront l'objet d'une séparation ultérieure) des autres composés.

**Il y a plusieurs possibilités. On attend de vous une analyse critique et justifiée des choix réalisés.**

- b. Déterminer les différents débits sachant que la fraction de dioxygène dans l'air est de 0,2.

**Vous présenterez clairement votre démarche et vos calculs.**

- c. Déterminer la conversion des réactifs ainsi que le rendement et la sélectivité pour les produits.

## Obtention de fibres acryliques

### Description du procédé

Le polymère destiné à la production de fibres acryliques est obtenu par polymérisation radicalaire en suspension dans l'eau. L'eau contient un surfactant qui permet de d'éviter la coalescence des gouttelettes de monomères. L'ajout d'un amorceur non-miscible à l'eau mais miscible au monomère permet à la réaction de se produire au sein de chaque gouttelette.

Ce procédé permet d'éviter un échauffement trop important lors de la réaction et permet de récupérer des billes de polymère d'un diamètre de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ .

Pour obtenir la fibre proprement dite, on dissout le polymère dans un solvant et on procède à son extrusion dans une filière qui permet d'obtenir, après évaporation du solvant ou coagulation en solution aqueuse, un fil continu de diamètre contrôlé.

## 1. Synthèse d'un comonomère : l'acrylate de méthyle

- Proposer des conditions réactionnelles permettant de synthétiser l'acrylate de méthyle à partir de l'acrylonitrile.
- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

## 2. Obtention et caractérisation du polymère

- Décrire, les différentes étapes de la réaction de polymérisation des monomères en présence d'AIBN. Ecrire les équation-bilan correspondantes.

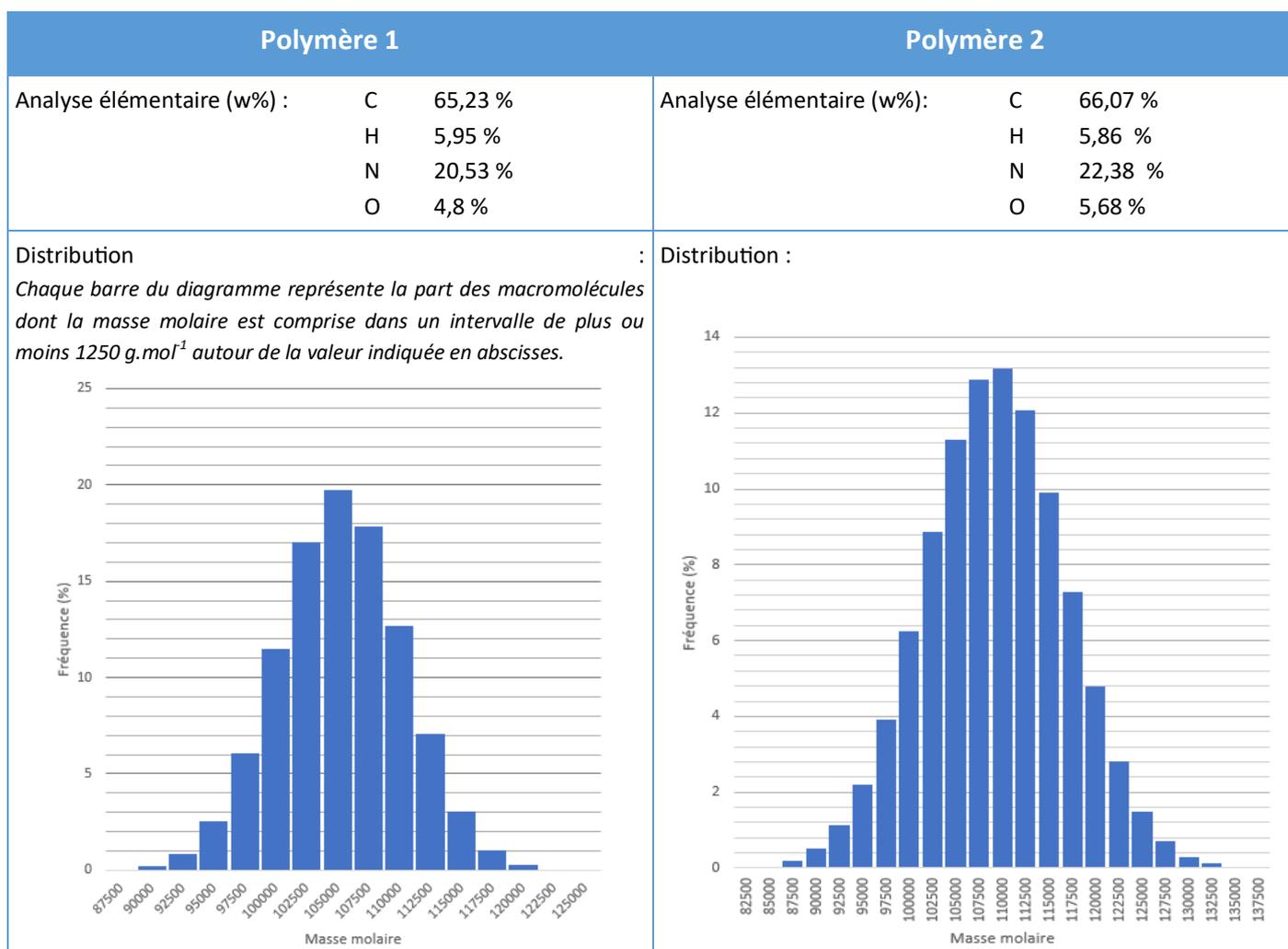
*Pour alléger l'écriture, on pourra désigner par la lettre R la partie variable des monomères.*

- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

*La législation américaine fixe précisément les caractéristiques de la fibre acrylique. Celle-ci doit être constituée de macromolécules dont la masse molaire moyenne ne doit pas être inférieure à  $100000 \text{ g.mol}^{-1}$  et dont le degré moyen de polymérisation doit être compris entre 1750 et 1800.*

- Déterminer la masse molaire moyenne d'un motif et en déduire un encadrement de la proportion de chaque monomère dans une fibre acrylique conforme aux normes américaines.
- Les deux graphiques ci-dessous donnent les distributions de masse des macromolécules dans deux polymères destinés à la production de fibre acrylique ainsi que leur analyse élémentaire.

**Déterminer pour chaque polymère ses grandeurs caractéristiques (DP,  $M_n$ ,  $M_w$  et  $I_p$ ) ainsi que la proportion acrylate de méthyle/acrylonitrile.**



- Commenter l'influence de la largeur de la distribution sur les grandeurs caractéristiques.