

Travail de groupe : Groupe n°3

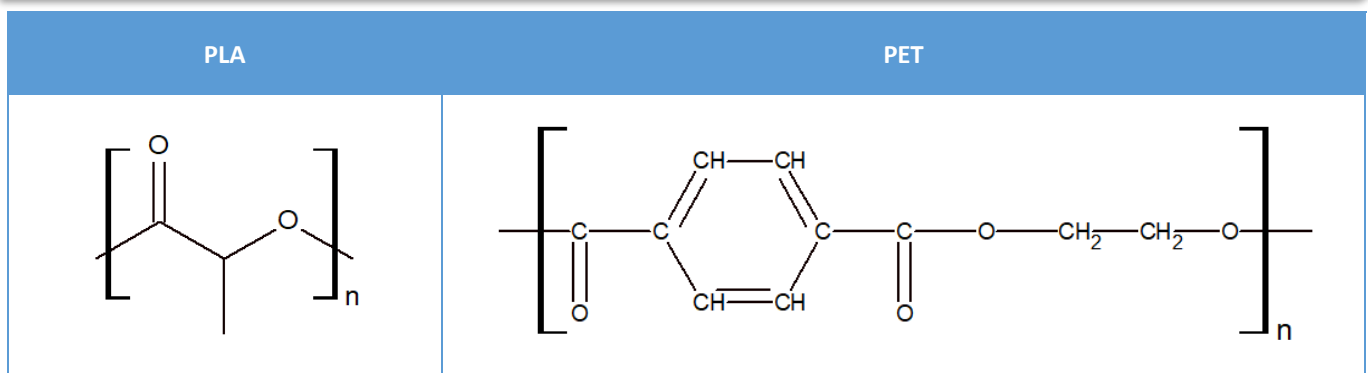
Ezaah—Piffeteau—Touré—Chollet—Avellan

Les polyesters : Des fibres haute performance aux résines

Origine et applications

Les **polyesters** constituent une famille de polymères aux applications extrêmement nombreuses et aux propriétés très variables en fonction de la nature des monomères utilisés.

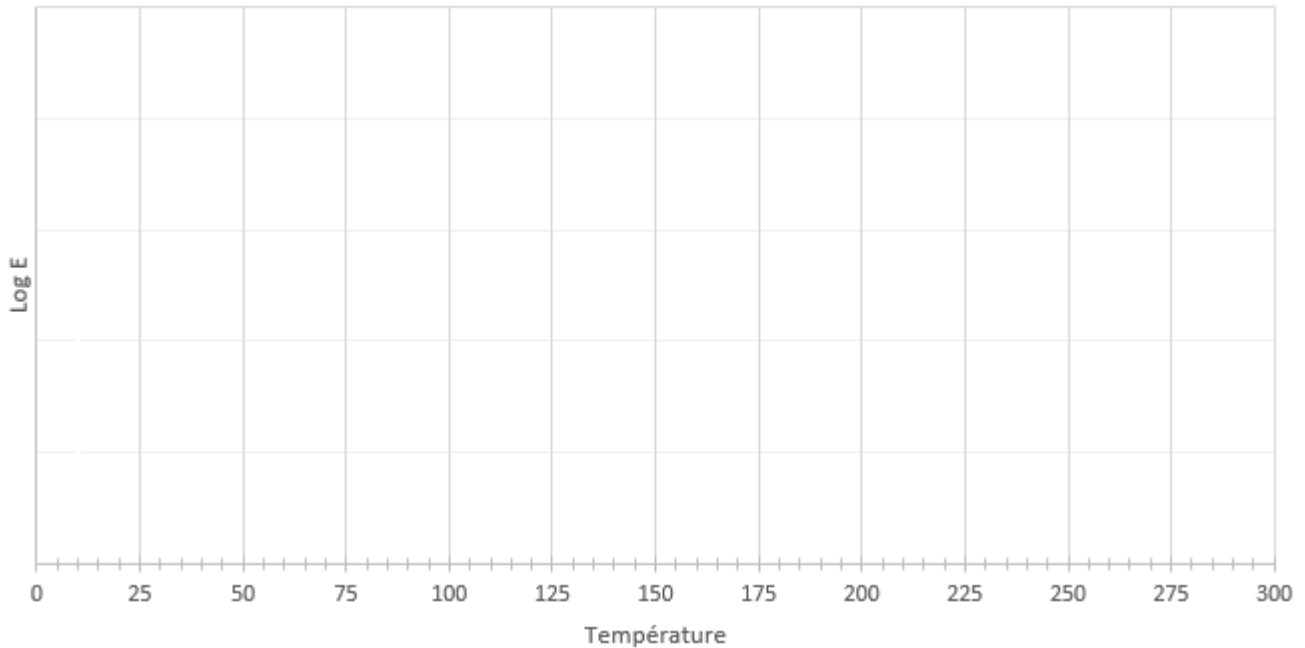
- Le PLA est un **homopolymère** biosourcé et biodégradable. Ses caractéristiques mécaniques sont semblables à celles du polystyrène et il constitue une alternative intéressante du point de vue environnemental pour la conception de vaisselle à usage unique. L'utilisation de PLA pour de telles applications est cependant limitée du fait d'un coût élevé. La **température de transition vitreuse** du PLA est assez basse ($T_g \approx 60^\circ\text{C}$) mais du fait d'un caractère fortement **semi-cristallin**, ses caractéristiques mécaniques ne se dégradent pas trop pour des températures inférieures à sa **température de fusion** ($T_f \approx 175^\circ\text{C}$).
- La plupart des **thermoplastiques** de type polyesters sont cependant des **copolymères alternés**. Le plus connu d'entre eux étant le PET qui peut servir aussi bien pour la conception de fibres textiles haute performance (Dacron™, Tergal™, Mylar™...) que pour la fabrication de bouteilles de boissons gazeuses.
- Il est également possible d'obtenir des polyesters **réticulés** soit par utilisation de monomères insaturés (comportant des doubles liaisons) tels que les résines isophthaliques, soit par utilisation de polyols (peintures glycérophthalique).



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.
- Donner la structure des monomères utilisés pour obtenir le PLA et le PET et indiquer l'équation-bilan de la réaction de polymérisation.

- c. Sur le graphique ci-dessous, proposer une représentation qualitative de l'évolution du module de Young du PS en fonction de la température pour le PLA.



- d. En vous basant sur les propriétés du PLA, 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. Fabrication d'un monomère d'intérêt : le glycol

De l'éthylène au glycol

La production mondiale de glycol (ethan-1,2-diol) est de l'ordre de 6Mt/an. Il entre dans la composition de liquides antigel, d'encre et bien sûr comme comonomère pour la synthèse de nombreux polyesters.

Le glycol est produit par hydratation de l'oxyde d'éthylène qui est lui-même obtenu à partir de l'éthylène.

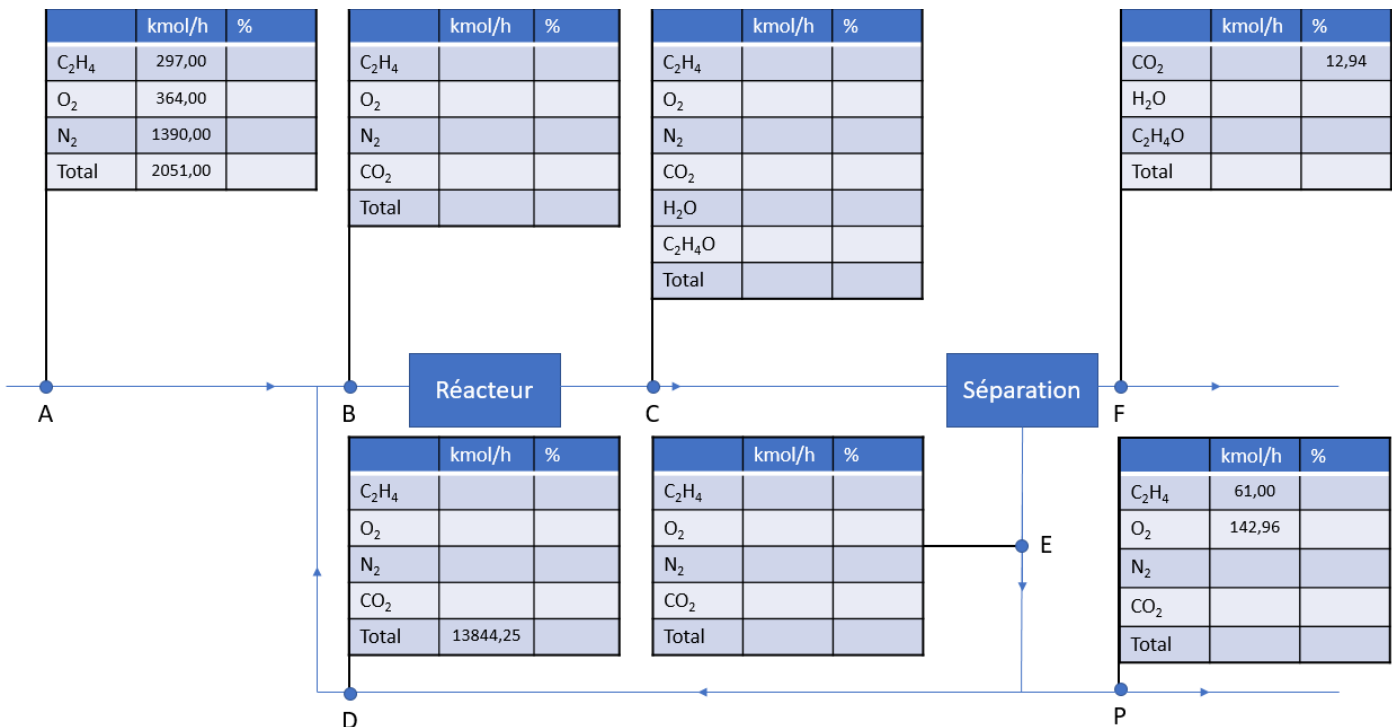
La première étape consiste en une oxydation directe de l'éthylène par le dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur d'argent sur alumine ($\text{C}_2\text{H}_4\text{g} + 0,5 \text{O}_{2\text{g}} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Og}$). Les temps de séjour en réacteur sont très courts afin de limiter l'oxydation totale du produit formé ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Og} + 2,5 \text{O}_{2\text{g}} = 2 \text{CO}_{2\text{g}} + 2 \text{H}_2\text{Og}$) ainsi que l'oxydation totale de l'éthylène ($\text{C}_2\text{H}_4\text{g} + 3 \text{O}_{2\text{g}} = 2 \text{CO}_{2\text{g}} + 2 \text{H}_2\text{Og}$).

La seconde étape, consiste à faire réagir l'oxyde d'éthylène en présence d'eau. L'eau est introduite en large excès afin de limiter les réactions de polymérisation. Cette réaction se fait en phase liquide dans un réacteur agité.

- a. Par quel procédé peut-on obtenir de l'éthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) à partir du naphta ? Décrire ce procédé en quelques phrases.
- b. Rechercher les caractéristiques physico-chimiques des différentes espèces (températures de changement d'état, solubilités...).

- c. On donne ci-dessous le schéma simplifié d'une unité de production d'oxyde d'éthylène. Proposer un schéma synoptique du procédé en vous basant sur les propriétés des différentes espèces.
- d. La sélectivité en oxyde d'éthylène pour l'ensemble du procédé est de 82,54% et elle est de 17,46% pour l'eau et le dioxyde de carbone. Compléter les informations de débits manquantes, présenter clairement la démarche et les calculs.

Remarque : Commencer par calculer la quantité d'éthylène qui a réagi.



- e. Déterminer le rendement en oxyde d'éthylène, ainsi que la conversion de l'éthylène.
- f. Donner le mécanisme de la réaction d'hydratation de l'oxyde d'éthylène en glycol.
- g. En plus du glycol, on obtient une petite quantité d'oligomères dont le motif est H-[CH₂-CH₂-O]_n-H. Interpréter, à l'aide d'un mécanisme, la formation de ces oligomères.

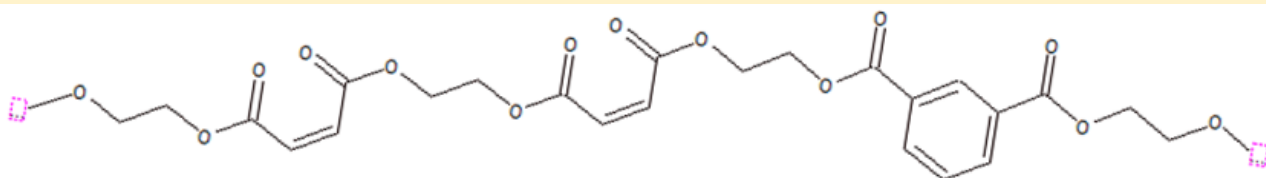
3. Préparation des résines téréphtaliques

Polymérisation des résines polyester

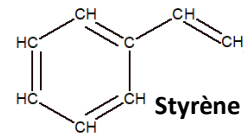
Les résines polyester téréphtaliques sont constituées de courtes chaînes d'un terpolymère de glycol, d'acide téréphtalique et d'anhydride maléique (voir ci-dessous) mélangées à du styrène.

L'ajout d'un amorceur radicalaire à la résine provoque la polymérisation en chaîne du styrène. La réticulation s'opère lorsque l'extrémité réactive de la chaîne de polystyrène en croissance réagit avec une des doubles liaisons du polyester au lieu de réagir avec une molécule styène (cette réaction n'interrompt pas la polymérisation du styrène qui continue à partir de la nouvelle extrémité réactive formée).

Du fait de sa grande résistance et de son étanchéité à l'eau, ce type de résine thermodurcissable est couramment utilisé pour la finition des coques de bateaux (gelcoat).



- a. On donne la structure du styrène (voir ci-contre). Ecrire l'équation-bilan de la réaction de polymérisation et préciser les étapes de la polymérisation du polystyrène en présence de peroxyde de benzoyle.



- b. Proposer une représentation de la structure moléculaire du matériau après réticulation.

Les qualités d'une résine dépendent fortement des proportions d'anhydride maléique et d'acide téréphtalique utilisées lors de la synthèse du terpolymère. Une proportion élevée d'anhydride maléique améliora la souplesse et la résilience (capacité à absorber les chocs) de la résine mais l'étanchéité de la résine sera moins bonne.

- c. On donne le résultat de l'analyse élémentaire du terpolymère entrant dans la composition d'une résine téréphtalique préconisée pour la réalisation de gelcoats en milieu nautique.

Analyse élémentaire			
Elément	C	H	O
Proportion (w%)	55,23	4,60	40,17

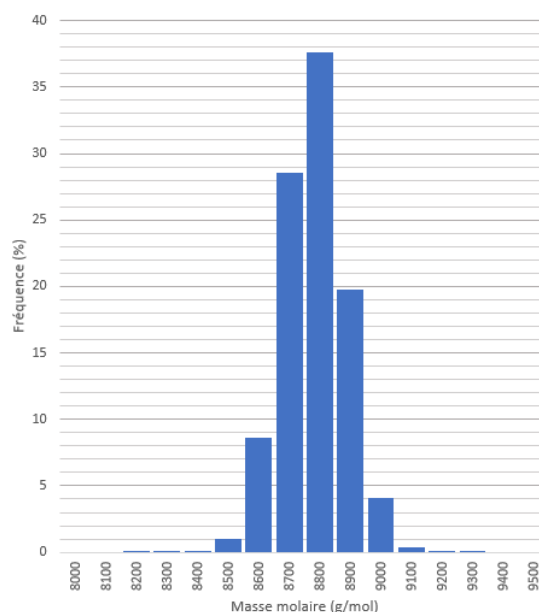
Déterminer la proportion des différents monomères (glycol, anhydride maléique et acide téréphtalique) utilisés pour la fabrication de ce terpolymère.

- c. Le graphique ci-contre donne la distribution de masse des macromolécules dans ce terpolymère.

Déterminer ses grandeurs caractéristiques (DP , M_n , M_w , I_p)

Remarque : calculer au préalable la masse molaire moyenne d'une unité monomère en tenant compte des proportions trouvées à la question précédente.

Chaque barre du diagramme représente la part des macromolécules dont la masse molaire est comprise dans un intervalle de plus ou moins 50 g.mol^{-1} autour de la valeur indiquée en abscisses.



4. Les peintures glycéros

Résines glycérophtaliques

Les peintures à base de résine polyester ont mauvaise presse car elles impliquent l'utilisation de solvants polluants et odorants (COV) qui continuent à être libérés très longtemps après le séchage apparent de la peinture. Leur utilisation est proscrite dans les crèches et les hôpitaux.

Leur imperméabilité à l'eau et leur résistance les rendent cependant extrêmement utiles dans des pièces humides ou pour le revêtement d'éléments soumis à des contraintes importantes tels que les portes.

La résine est dissoute dans un solvant (white spirit). Après l'application, le solvant s'évapore et seule reste la résine.

- a. L'image ci-contre représente la structure d'une résine glycérophtalique. Donner la structure des monomères utilisés pour sa préparation.

- b. Au vu de la structure ci-contre, la résine représentée sera-t-elle amorphe ou semi-cristalline ? **Justifier**

- c. Représenter qualitativement le diagramme $E=f(T)$ pour cette résine. **Expliquer.**

