

## TPP Polymère - Le Nylon et ses propriétés

### I- Introduction :

#### 1. Présentation générale

Le Nylon est un polymère synthétique semi-cristallin qui appartient à la famille des polyamides (noté PA). Les PA sont constitués de monomères qui se lient entre eux par des groupements amides, ils peuvent être naturels ou synthétiques. On retrouve des PA naturels dans la laine et la soie par exemple. Les PA synthétiques sont généralement produits à partir d'acides dicarboxyliques et de diamines dérivés du pétrole, par polymérisation, par condensation ou par ouverture de cycle, certains sont connus sous leur nom commercial tel que le Kevlar ou le Nylon. Il existe trois catégories principales de PA synthétiques : les PA aliphatiques, les polyphthalamides et les PA aromatiques.

Le nylon est basé sur des PA synthétiques aliphatiques ou semi-aromatiques. Il a été inventé en 1935 par Wallace Carothers, un chimiste américain travaillant pour la société DuPont. Le Nylon a révolutionné l'industrie textile en offrant une alternative solide et résistante aux fibres naturelles telles que la soie. De nos jours, le Nylon est largement utilisé dans de nombreux domaines tels que l'industrie textile, l'automobile, l'aéronautique et la fabrication de produits de consommation courante. Ce polymère présente des propriétés intéressantes telles que sa résistance à l'usure, sa légèreté, sa résistance à l'humidité et sa facilité de teinture, ce qui en fait un matériau polyvalent apprécié dans de nombreuses applications. Grâce à ses propriétés biocompatibles, le nylon est utilisé dans l'industrie biomédicale depuis les années 1970 car la recherche a permis de mettre en avant son utilité en ingénierie tissulaire et en médecine régénérative<sup>(1)</sup>.

Il a été commercialisé en 1938, la première version du nylon étant le Nylon 6,6.

#### 2. Nylon 6,6

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la structure du Nylon:

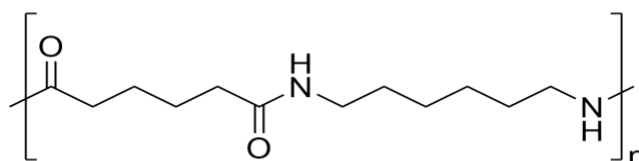


Figure 1 : Nylon 6,6

Ce Nylon est de type 6,6 car, la molécule comporte 6 atomes de carbone entre les C=O et C=O (carbones du carbonyle inclus dans le décompte) et 6 entre NH et NH. Il existe d'autres types de Nylon comme le Nylon 12 ou le 4,6.

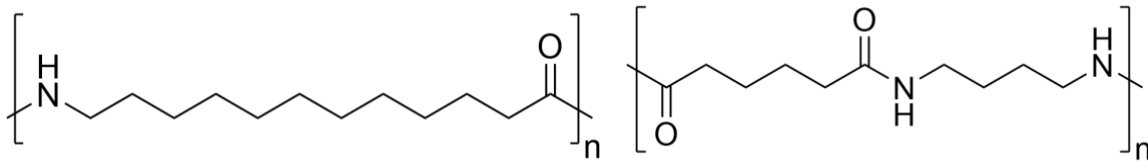


Figure 2 et 3 : respectivement Nylon 12 et Nylon 4,6

Durant le projet que nous avons mené, nous nous sommes intéressés exclusivement à la synthèse et à l'étude des propriétés du Nylon 6,6. Ce polymère est formé par la réaction de deux monomères; chacun contient six atomes de carbone, de l'hexaméthylènediamine et de l'acide adipique.

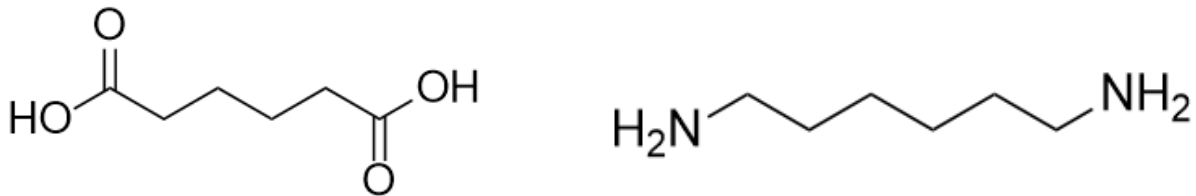


Figure 4 et 5 : respectivement acide adipique et hexaméthylènediamine

La moitié de la production de nylon 6,6 est utilisée sous forme de fibres et le reste sous forme de résines techniques. Le nylon 6,6 est utilisable dans les cas nécessitant une résistance mécanique, une inflexibilité, une résistance à la chaleur ou une résistance chimique élevées. Les fibres de Nylon 6,6 sont habituellement utilisées pour la fabrication du textile, cependant, il permet également de fabriquer des produits structurels tridimensionnels (3D) par moulage par injection. L'objectif étant d'améliorer ses propriétés mécanique et/ou thermique.

Ainsi durant ce projet, notre objectif a été de synthétiser du nylon 6,6 par différentes voies de synthèse puis d'étudier ses propriétés.

### 3. Références bibliographiques

[1] SHAKIBA, Mohamadreza. Nylon—A material introduction and overview for biomedical applications. *Polymers for advanced technologies*, 2021, volume 32, N°9, 3368-3383.

[2] JOUFFRET, Frédéric. Polyamide synthesis by Ester Aminolysis. A new route for nylon-6,6 synthesis. *Journal of polymer science part A: polymer chemistry*, 1996, volume 34, N°12, 2363-2370.

[3] THIEBIEMONT, Virginie. *Conception d'un pilote de polycondensation et étude des procédés d'élaboration de polyamides en milieu fondu et dispersé*, 2005.

[4] BEYER, Frederick. *Characterization of polyamide 66 obturator materials by differential scanning calorimetry and size-exclusion chromatography*, 2005.

[5] ATIDEL, Ghorbel. Study of the mechanical behavior of a short glass fiber-reinforced polyamide-6,6. *Mécanique & industries*, 2011, Volume 12, N°5, 333-342.

## II- Partie expérimentale :

Au cours de ces 3 jours de projets, nous nous sommes penché sur 3 modes de synthèse différentes pour synthétiser le nylon 6,6.

### 1. Synthèse du nylon 6,6 par le chlorure d'adipoyl

Cette voie de synthèse est régie comme suit:

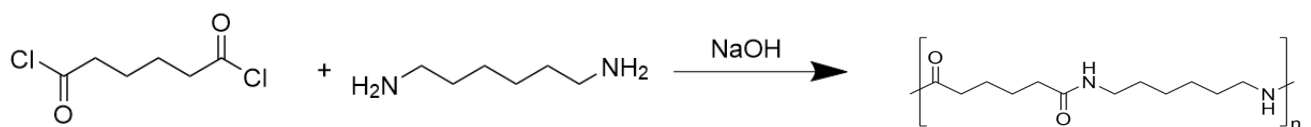


Figure 6 : Réaction de formation du nylon 6,6 via le chlorure d'acide

Nous avons pesé  $10^{-2}$  mol de hexaméthylènediamine (1,16 g) que nous avons incorporé dans une solution aqueuse de soude à  $10^{-2}$  mol/L. En parallèle, nous avons préparé une solution organique de chlorure d'adipoyl à  $10^{-2}$  mol (soit 1,83 g) dans du dichlorométhane.

Puis nous avons versé la solution aqueuse (moins dense) sur la phase organique (plus dense de par l'utilisation de dichlorométhane), de manière la plus lente possible pour favoriser la polymérisation. Cette étape est importante car si on verse trop vite, les chaînes de polymères formées sont très courtes et on n'aurait donc pas obtenu notre matériau.



Figure 7 : Becher contenant les 2 phases

Le polymère se forme à l'intermédiaire des 2 phases, la réaction s'effectue en quelques minutes. Nous récoltons le film de nylon synthétisé à l'aide d'un agitateur en verre.

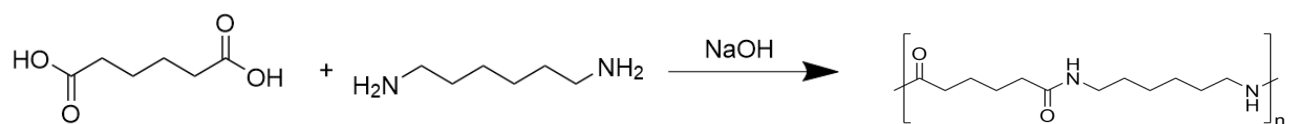


Figure 8, 9 et 10 : Récupération du nylon obtenue via l'agitateur

Nous obtenons 624 mg de polymères.

## 2. Synthèse du nylon 6,6 par l'acide adipique

Cette réaction est semblable à la précédente, il y a juste la substitution du chlorure par son dérivé acide:



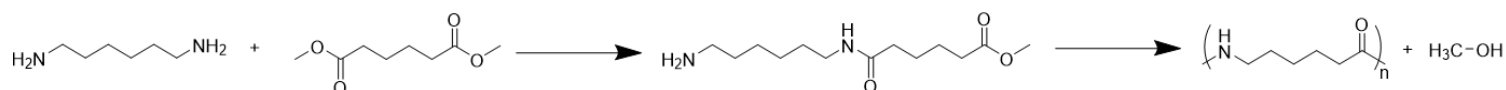
### Figure 11 : Réaction de formation du nylon 6,6 via l'acide adipique

Nous avons préparé une solution organique d'acide adipique à  $10^{-2}$  mol dans du dichlorométhane. La suite de cette synthèse s'effectue de manière identique à la synthèse (1) par le chlorure d'adipoyl.

Cependant nous observons cette fois une poudre blanche et non plus un film polymère comme précédemment. La polymérisation ne s'est donc pas effectuée correctement. Nous pensons que la cinétique de réaction est trop lente ce qui affecte la polymérisation. Une piste intéressante serait de trouver un catalyseur permettant la polymérisation de manière efficace.

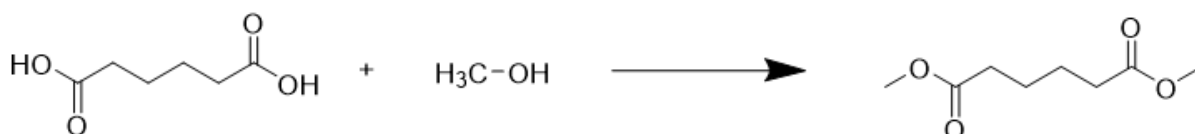
### 3. Synthèse du nylon 6,6 par estérification d'acide adipique

Cette synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions que dans l'article [2]. Ce procédé de synthèse passe par la formation d'un précurseur, l' $\alpha$ -amino- $\omega$ -ester monoamide (noté AME-6,6) qui va ensuite polymériser en nylon-6,6.



### Figure 12 : Schéma de la réaction par le monoamide

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le diméthyl d'adipoyl (noté DMA) par une estérification de Fischer en faisant réagir l'acide adipique (3,6 g, 0,1 mol) avec du méthanol en large excès.



### Figure 13 : Synthèse du DMA par estérification de Fischer

Puis nous avons évaporé le méthanol excédentaire à l'évaporateur rotatif pour ne garder que le DMA qui est liquide à température ambiante.

Dans un tricol de 250 mL, on a mélangé le DMA (3,6 g, 0,1 mol) avec l'hexaméthylènediamine (2,4 g, 0,1 mol). La mixture est mélangée sous atmosphère inerte (argon) et un catalyseur est ajouté : phénol (0,3 g, 3E-3 mol). La température est maintenue à 50°C pendant toute la réaction. Après 30 minutes, un solide blanc cristallise. On lave ce cristal avec l'eau pour éliminer le phénol et les réactifs résiduels via une filtration Buchner. On sèche le produit sur une pompe à palette et on obtient 474 mg de AME-6,6.

Pour synthétiser le polymère, l'AME-6,6 est chauffé à 270°C, le méthanol formé est éliminé sous une pression de 5 bar. La réaction est stoppée quand l'agitation du mélange devient effective en raison de la viscosité du mélange. La masse de polymère effective est de 474 mg.



Figure 14 : Photo du montage

## II- Résultats et discussion:

Les masses des différentes voies de synthèses ont été résumé dans le tableau suivant:

Numéro de synthèse	masse de nylon 6,6	rendement
1	624	21%
2	524	/
3	474	8%

**Tableau 1.** Masse et rendement de nylon-6,6 en fonction de la voie de synthèse

Ces résultats montrent que la voie de synthèse par le chlorure d'adipoyle est la voie de synthèse la plus simple et présente le meilleur rendement. On aurait pu effectuer une chromatographie d'exclusion stérique pour obtenir la masse molaire d'un polymère et remonter au degré de polymérisation, mais nous n'avons pas les solvants nécessaires à la bonne dissolution du nylon.

### 1. Caractérisation du nylon et des réactifs

*Les spectres IR/RMN sont en annexe (IV.) et le nylon synthétisé correspond à la synthèse (3)*

Le spectre infrarouge de l'acide adipique présente une bande large autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction acide carboxylique (OH).

Le spectre infrarouge de la hexaméthylènediamine présente deux bande fine autour de  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction amine primaire (NH<sub>2</sub>).

Le spectre infrarouge du chlorure d'adipoyl ne présente aucune bande caractéristique notamment celle de la bande large OH caractéristique de l'acide carboxylique de l'acide adipique. Ainsi, ce spectre confirme l'activation du groupe et son remplacement par le chlorure d'acide.

Le spectre infrarouge du nylon indique un unique pic large autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des amides secondaires tel que le nylon. Cette première analyse nous conforte dans l'idée d'avoir synthétisé ce polymère.

La RMN du nylon n'est pas satisfaisante, en effet celui-ci est très insoluble dans la plupart des solvants organiques (par exemple DMSO-d et CDCl<sub>3</sub>), ainsi le spectre obtenu n'est pas pertinent.

## 2. Détermination de la température de transition vitreuse du polymère

Un polymère est caractérisé par sa température de transition vitreuse (notée T<sub>g</sub>). Elle représente la température à laquelle le matériau amorphe passe de l'état rigide et vitreux à un état plus mou et caoutchouteux. Pour ce faire, nous avons utilisé une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette analyse mesure les variations de capacité thermique en fonction de la température:

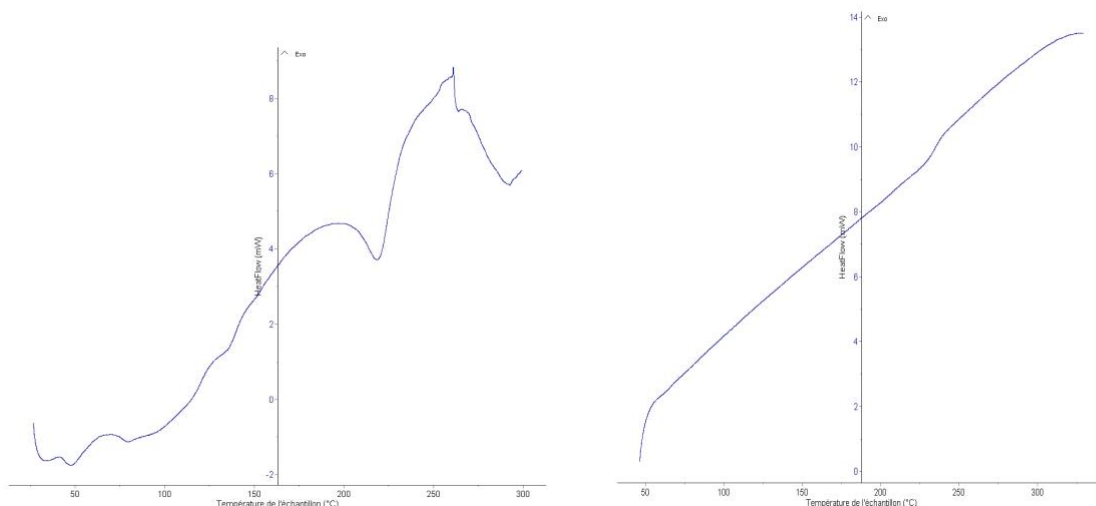


Figure 15: Respectivement DSC du nylon après un cycle de température et DSC du nylon après un deuxième cycle de température (échantillon dégradé)

Dans la littérature<sup>[1]</sup>, on trouve des températures de transition vitreuse au voisinage de 57°C. La forme des spectres obtenus diffère par rapport à la littérature<sup>(4)</sup>, ainsi cette analyse à peu de pertinence pour déterminer la température de transition vitreuse.

On remarque cependant une différence de spectre entre les deux cycles; au cours du deuxième cycle (polymère dégradé), la capacité thermique semble proportionnelle à la température de l'échantillon contrairement au premier cycle.

### 3. Détermination des propriétés mécaniques du nylon

La détermination des propriétés mécaniques du nylon s'est révélée complexe et imprécise. En effet, le nylon synthétisé étant fibreux, il est complexe d'établir une section et un diamètre de travail nécessaire aux calculs des propriétés physiques. Nous avons tout de même effectué un test de traction sur un échantillon de 0.6mm d'épaisseur et de 4mm de largeur.

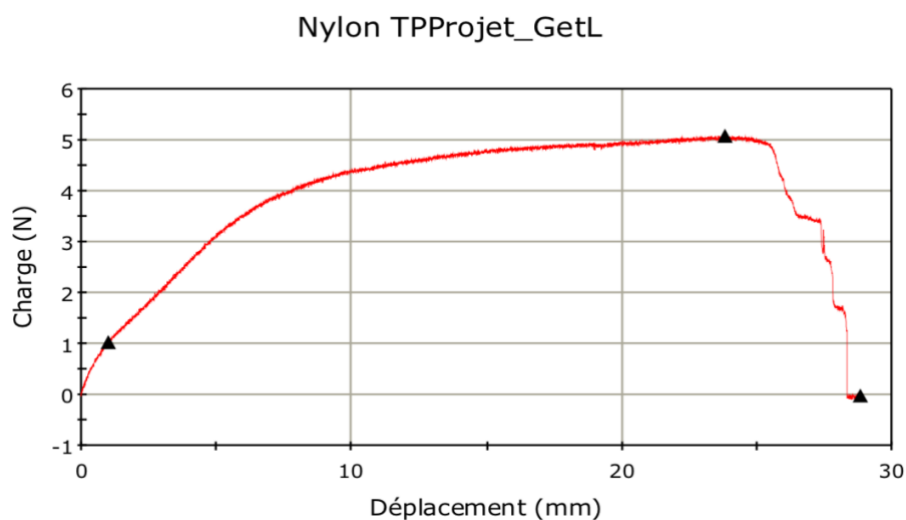
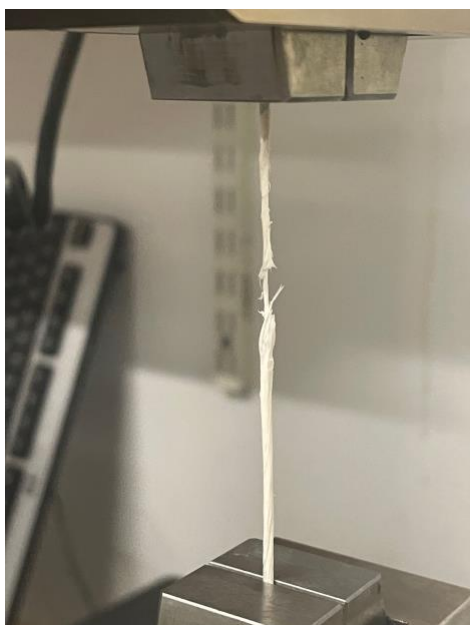


Figure 16 : Charge supporté par l'échantillon en fonction de son élongation(en mm)

Ainsi, notre échantillon a pu supporter une charge maximale de 5.07N. Ce qui correspond, avec la section définie à une contrainte mécanique de  $21.10^5$  Pa. La littérature nous informe que le nylon 6,6 peut supporter des contraintes mécaniques allant jusqu'à 40MPa. Nous obtenons donc une valeur bien en delà des capacités réelles du Nylon 6,6 qui est dû à la forme fibreuse de notre échantillon ne permettant pas d'assurer que l'entièreté du matériau définie dans la section de travail fournie une résistance face à la contrainte mécanique.



—> Figure 17: Nylon sur le banc de traction

### III- Conclusion:

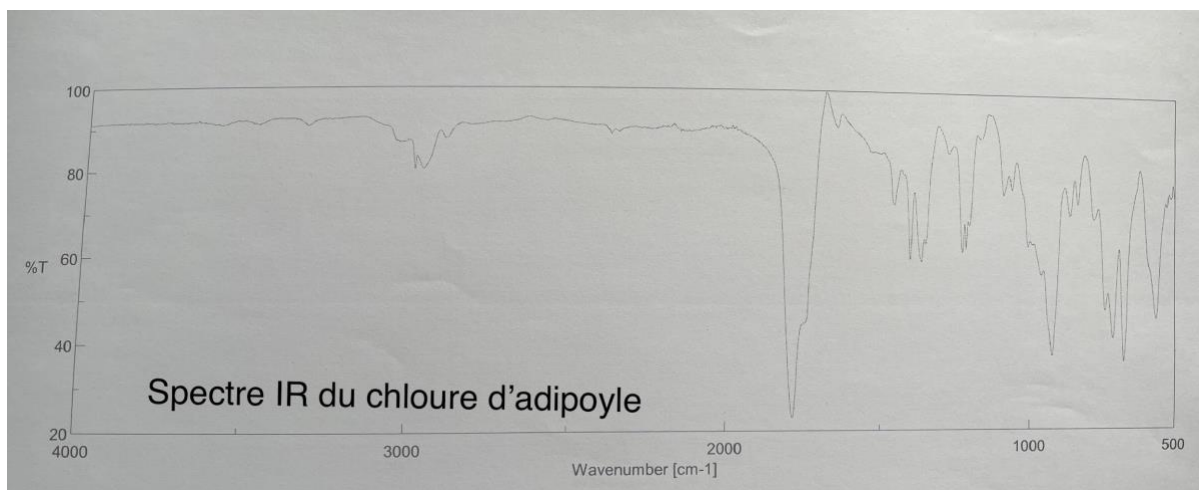
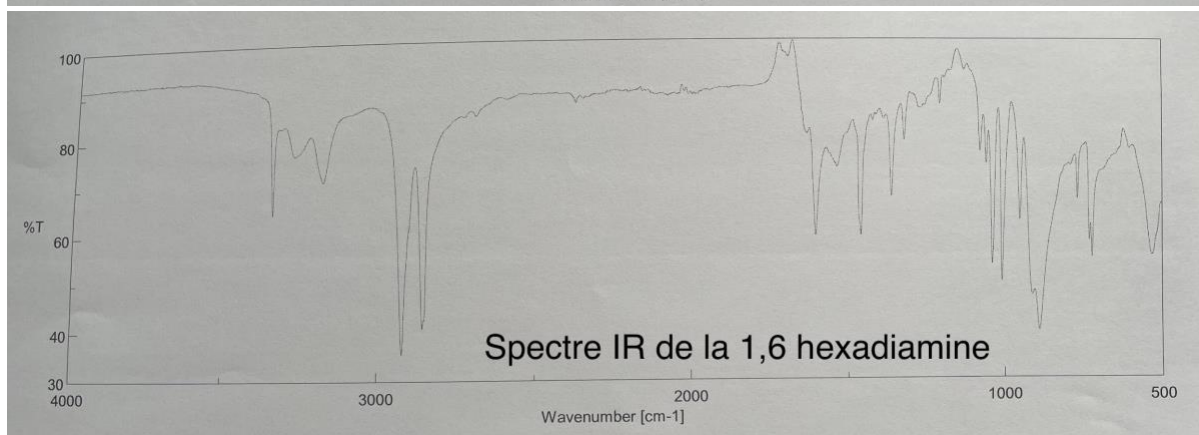
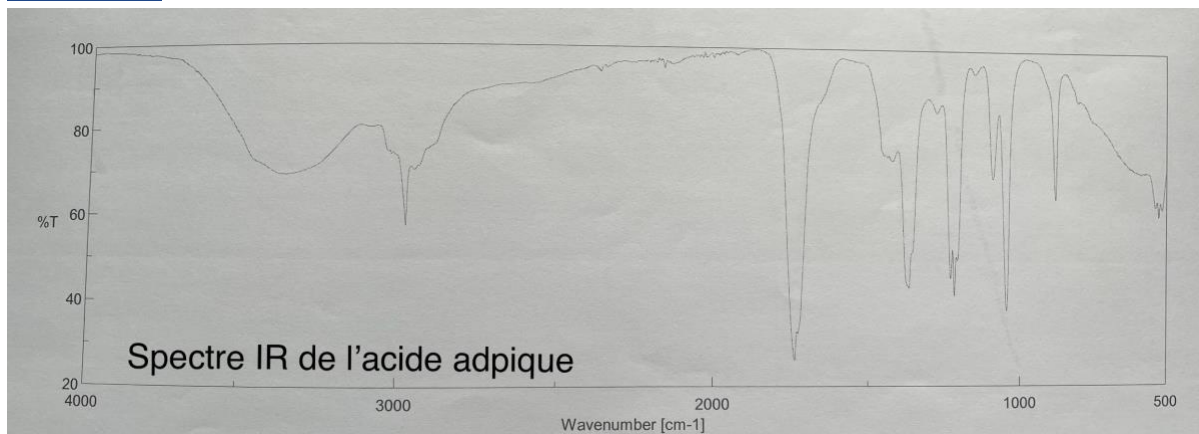
En conclusion, notre projet a permis de synthétiser le nylon 6,6 par trois méthodes distinctes : par le chlorure d'adipoyle, par l'acide adipique et par estérification d'acide adipique. Parmi ces voies de synthèse, celle utilisant le chlorure d'adipoyle s'est avérée la plus efficace, offrant le meilleur rendement ( $\eta = 21\%$ )

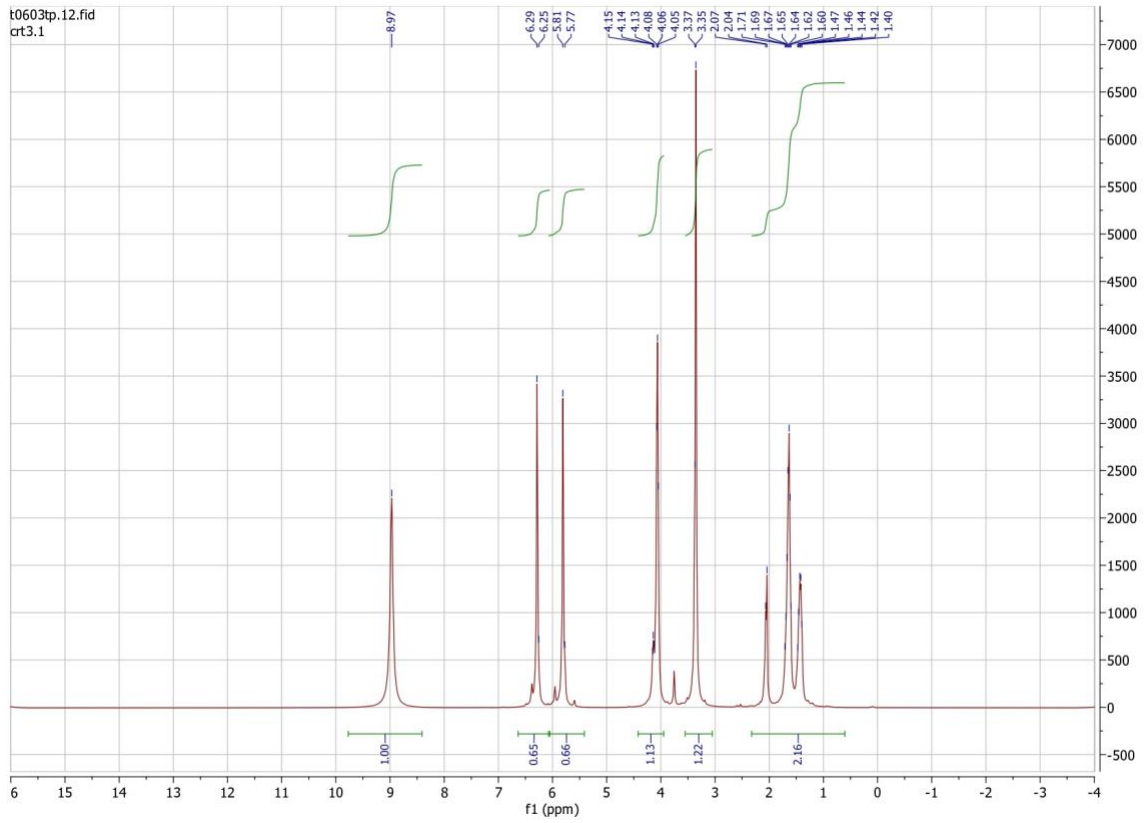
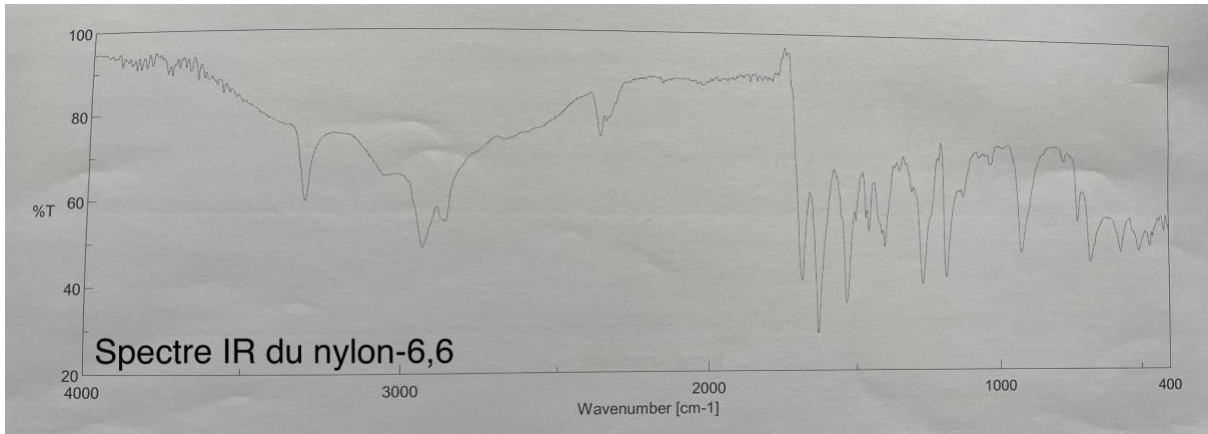
Les caractérisations spectroscopiques par IR ont confirmé la formation du nylon 6,6, notamment par la présence de bandes caractéristiques des amides secondaires. Toutefois, les analyses RMN n'ont pas été concluantes en raison de la faible solubilité du nylon dans les solvants utilisés.

L'évaluation de la température de transition vitreuse par DSC a montré des résultats non concordants avec la littérature, suggérant que l'échantillon pourrait avoir subi une dégradation thermique. De plus, les essais de traction ont révélé une contrainte mécanique bien inférieure aux valeurs attendues pour le nylon 6,6, probablement en raison de la nature fibreuse de l'échantillon, ce qui a rendu difficile une mesure précise de ses propriétés mécaniques.

Globalement, cette étude a mis en lumière les défis et les succès liés à la synthèse et à la caractérisation du nylon 6,6. Pour de futures recherches, il serait pertinent d'explorer l'utilisation de catalyseurs pour améliorer la cinétique de polymérisation et de développer des méthodes pour obtenir des échantillons homogènes, permettant une caractérisation plus précise de leurs propriétés mécaniques et thermiques.

**IV- Annexe:**





Spectre RMN <sup>1</sup>H du nylon-6,6 dans CDCl<sub>3</sub>