

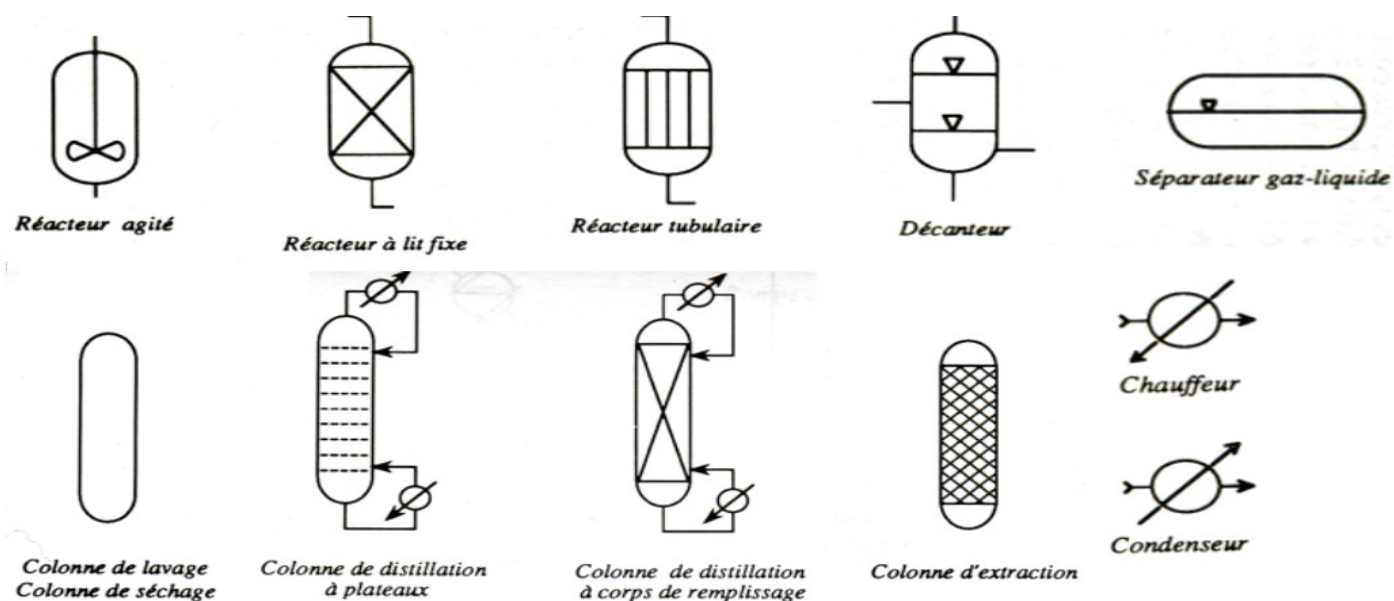
Le Bisphénol-A: Précurseurs, synthèse et applications

Le **bisphénol A** (BPA) est un composé organique de la famille des aromatiques. Obtenue par réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone.

La production mondiale de BPA est estimée à 6 Mt/an. Il est principalement utilisé comme monomère des résines époxyde et de certains polycarbonates.

Son écotoxicité est encore en débat, mais en juin 2017, après que le Canada l'a classé comme reprotoxique, le comité des États-membres de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a classé à l'unanimité le bisphénol A parmi les « *substances extrêmement préoccupantes* » du règlement REACH, en tant que perturbateur endocrinien.

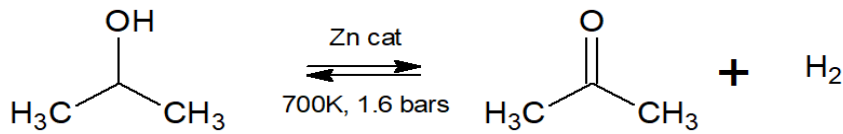
Le Sénat français vote son interdiction à partir du 1^{er} juillet 2015 dans tous les contenants alimentaires. En 2016, une enquête révèle que certaines canettes et boîtes de conserve contiennent encore du bisphénol A, illégalement.



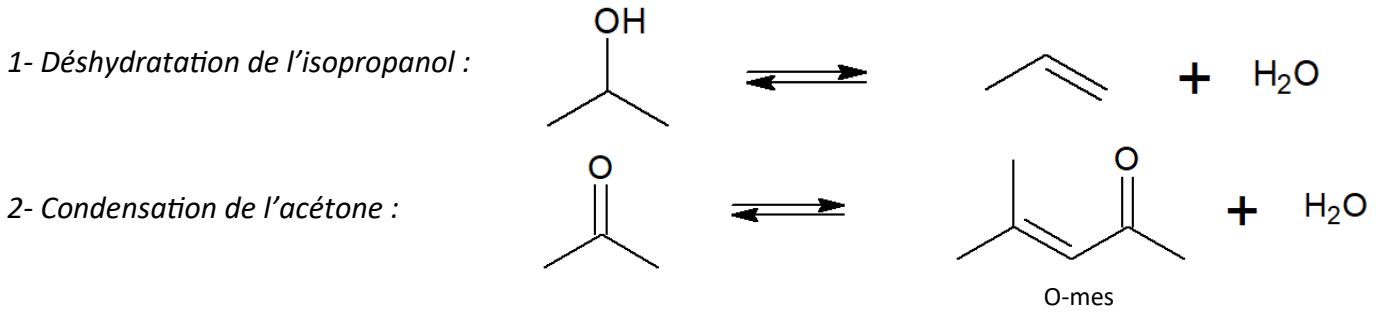
1. Les précurseur du bisphénol-A

a. L'acétone

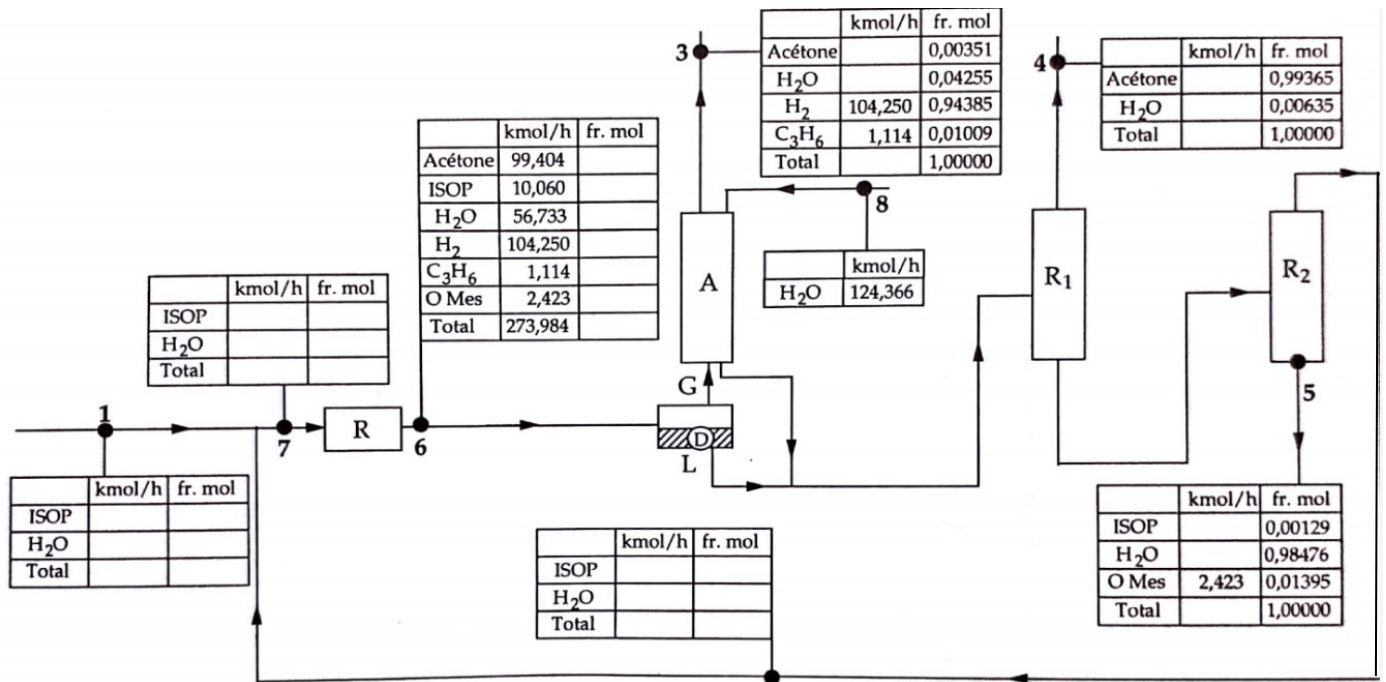
L'un des principaux procédés utilisés pour la synthèse de l'acétone consiste à déshydrogéner l'alcool isopropylique (voir ci-dessous).



Dans les conditions de réactions, deux réactions annexes se produisent :



L'isopropanol est mélangé à de l'eau et introduit dans le réacteur. Les produits de réaction sont refroidis et subissent une séparation gaz-liquide. Les gaz sont lavés à l'eau afin de solubiliser les vapeurs d'acétone. Une première colonne de distillation permet de collecter l'acétone (quasi-pur). Une seconde colonne permet d'éliminer l'oxyde de mésityle et une grande partie de l'eau.

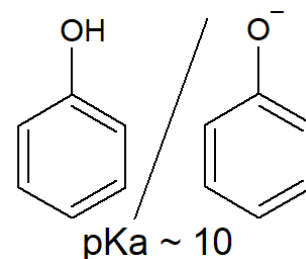


- Donner le mécanisme des deux réactions annexes sachant qu'il s'agit de réaction acido-catalysées.
- Faire un schéma synoptique du procédé.
- Compléter les valeurs dans le tableau sachant que : Le propène et l'hydrogène sont éliminés en 3
L'oxyde de mésityle est éliminé en 5

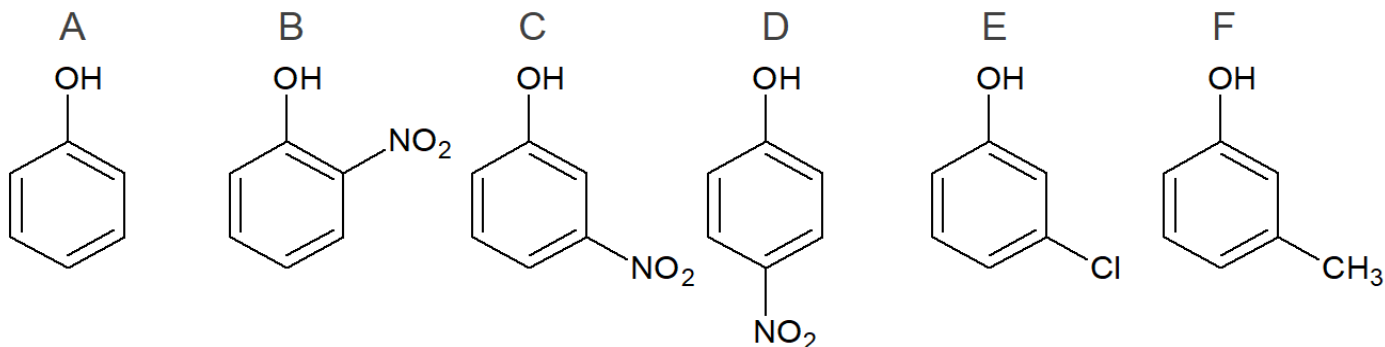
Détailler la démarche et expliciter les calculs.

b. Le phénol

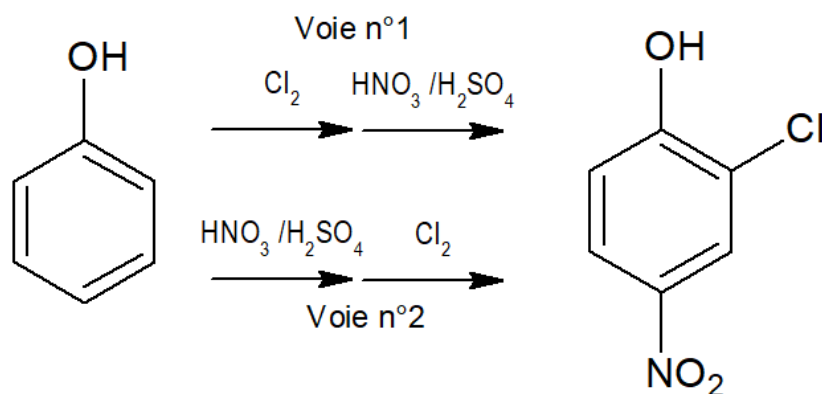
Les phénols sont des dérivés aromatiques comportant une fonction alcool dont l'hydrogène est relativement acide par rapport à celui des alcools aliphatiques (= liés à des chaînes alkyles). L'acidité des phénols dépend cependant considérablement des autres substituants du cycle aromatique.



1. Classer les phénols suivants par ordre croissant d'acidité. Justifier le raisonnement.



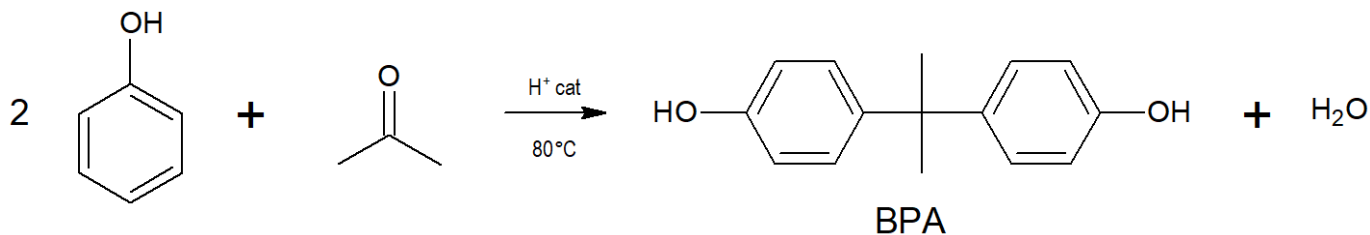
2. Pour préparer le 2-chloro-4-nitrophénol. Deux voies de synthèses sont envisageables. Donner, **en justifiant votre choix**, celle qui vous paraît la plus intéressante.



Donner la structure des différents produits susceptibles de se former si on ne purifie pas le milieu à l'issue de la première étape. Le produit désiré sera-t-il le produit majoritaire ?

2. Synthèse du BPA

Le BPA est obtenu par réaction d'un excès de phénol avec de l'acétone sur catalyseur acide à 80°C. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 95%.



Donner le mécanisme de cette réaction.

3. Applications aux réactions de polymérisation

a. Le polycarbonate

Le **polycarbonate** (PC) est un matériau difficilement inflammable issu de la polycondensation du bisphénol A (BPA) et du phosgène (Cl-CO-Cl). On obtient ainsi une matière plastique disposant d'excellentes propriétés mécaniques et d'une résistance thermique permettant une utilisation entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Donner l'équation de polymérisation du polycarbonate.
- Ecrire le mécanisme simplifié de cette réaction.
- L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique d'un polycarbonate a donné la distribution de masse ci-dessous. Déterminer les valeurs de DP, M_n , M_w et I.

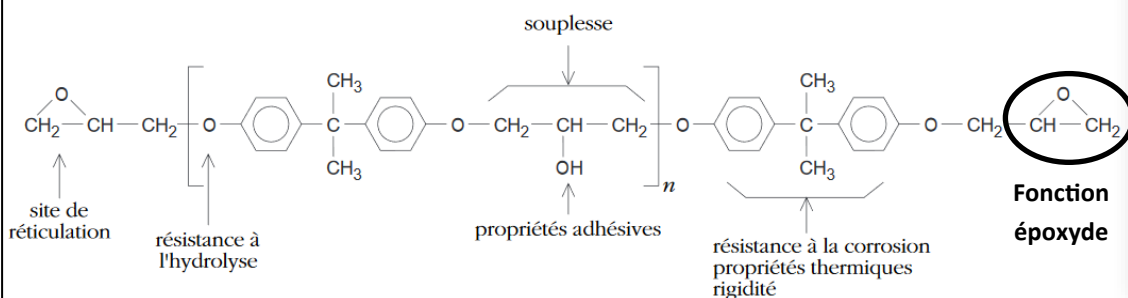
M (kg.mol ⁻¹)	1-1,25	1,25-1,5	1,5	1,5-1,75	1,75-2	2-2,25	2,25-2,5
X (%)	0,2	2,5	15	68,2	12	2	0,1

- Le polycarbonate est un **thermoplastique amorphe** dont la **température de transition vitreuse** est de l'ordre de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Définir les 3 termes soulignés.

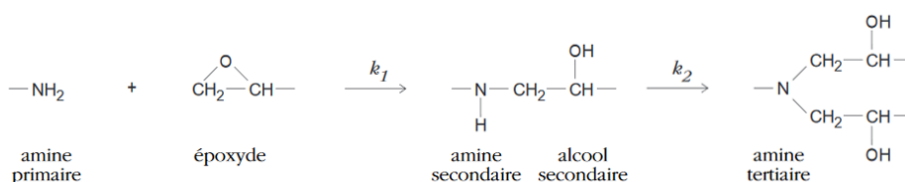
b. Les résines époxy.

Les colles epoxy sont des résines bi-composants dont la présentation en double seringue est caractéristique. Ce sont des colles haute résistance et à fort pouvoir adhérent.

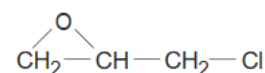
L'un des tubes contient un prépolymère de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) qui comporte une fonction époxyde à chacune de ses extrémités (voir ci-dessous).



Le second tube contient une diamine qui sert de durcisseur. Chaque fonction amine est susceptible de réagir avec deux fonctions époxyde. Créant ainsi des nœuds dans le réseau entre les chaînes de prépolymère.



- Ecrire la réaction de polymérisation qui permet de générer le motif du DGEBA à partir du BPA et de l'épichlorohydrine représentée ci-contre.



- Expliquez, en vous basant sur des schémas clairs, le rôle du durcisseur dans la formation de la résine.