

Préparation de polystyrène et de polyester

par F. CARRIÈRE, Mme ABOUAF, Mlle VALLA et les élèves de
deux classes de Première S - Années scolaires 1985-1986, 1986-1987
Lycée Camille Sée, 75015 Paris

INTRODUCTION

Il s'agit d'un travail réalisé par des élèves de Première S du lycée Camille Sée, en collaboration avec un chercheur du C.N.R.S. (F.C.). Ce dernier avait prévu une approche complète d'une démarche de recherche, c'est-à-dire :

- bibliographie sur le sujet,
- réalisation des polymérisations,
- exploitation des résultats expérimentaux.

Ce travail a pu être en grande partie mené à bien, en particulier les deux dernier points.

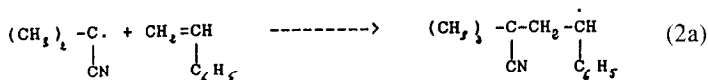
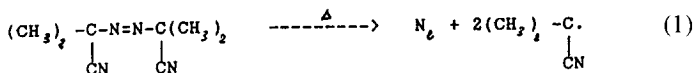
Le chercheur est intervenu surtout pour la conception d'ensemble et «l'assistance technique», les professeurs ont réalisé les polymérisations avec leurs élèves dans le cadre de leur enseignement. Il a donc été polymérisé du styrène et un acide alcool dont la préparation a été faite par le chercheur.

1. POLYMÉRISATION DU STYRÈNE

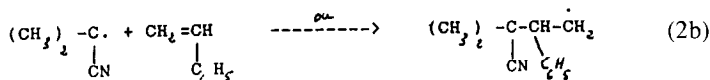
Le styrène du commerce contient un stabilisant c'est-à-dire un composé détruisant les centres actifs en polymérisation radicalaire qui est celle que nous avons utilisée.

Il a donc été distillé sous vide de la trompe à eau.

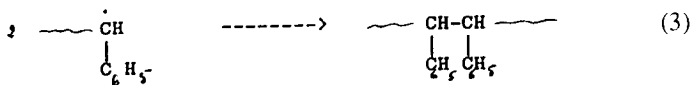
L'amorceur utilisé est l'azobisisobutyronitrile (A.I.B.N.). Ce composé se décompose par chauffage en libérant des radicaux libres qui amorcent la réaction (équation (1) et (2)).



OU



La propagation se produit par addition de monomères sur les nouveaux radicaux obtenus jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de monomères sauf s'il se produit des transferts du centre actif. Ce transfert peut se produire sur le monomère ou sur des impuretés présentes dans le milieu. Enfin les chaînes en croissance peuvent s'arrêter lorsque deux radicaux réagissent (équation (3)).



La polymérisation peut avoir lieu en solution dans un solvant (benzène, toluène...) ou en masse. Nous avons choisi cette deuxième voie.

Deux sortes de polymérisation ont été réalisées à 90°C. Cette température est obtenue par chauffage d'un bain d'huile par un reflux d'eau.

D'une part nous avons utilisé une concentration fixe (1 %) d'amorceur et des temps variables.

D'autre part une durée fixe (30 mn) et diverses concentrations en amorceur : 0,5 % ; 1 % ; 1,5 % ; 2 % ; 2,5 %. Le pourcentage est calculé en mole par rapport au monomère. Lorsque la réaction est terminée, le produit contenu dans le tube est dissous dans le toluène qui est un bon solvant du monomère et du polymère puis le polymère est précipité dans l'éthanol qui ne dissout pas le seul polymère. Le polymère est récupéré par filtration puis séché sous vide à 80° C jusqu'à poids

constant. Le rendement est déterminé par pesée, dans chaque tube il y a 4,5 g de monomère au départ.

1.1. Mesure des masses molaires

Plusieurs techniques peuvent être utilisées qui donnent une masse moléculaire moyenne et donc le degré de polymérisation. Nous avons choisi par commodité de mesurer la viscosité d'une solution de polymère dans le toluène. Cette mesure consiste à mesurer le temps que met une certaine quantité de liquide à s'écouler à travers un capillaire. La mesure du temps de chute du solvant pur est t_1 et celle de la solution de polymère t_2 .

On obtient la viscosité inhérente par la formule suivante (équation (4))

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad (4)$$

c étant la concentration de la solution de polymère en g/dl. Dans notre cas nous avons choisi 1 g/dl. Donc la viscosité est exprimée en dl.g^{-1} .

La masse molaire moléculaire est obtenue à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est obtenue à partir de η_{inh} par extrapolation pour $c \rightarrow 0$. Nous avons utilisé η_{inh} et dans ce cas la masse molaire moléculaire est sous-évaluée car $\eta_{inh} < [\eta]$ mais la pente de la droite d'extrapolation est faible ce qui donne une sous-évaluation d'environ 10 %.

$$\eta_{inh} = KM^a \quad (5)$$

K et a sont des constantes pour un couple donné polymère-solvant. Dans notre cas, $K = 1,2 \times 10^{-4}$ et $a = 0,735$.

Les masses moléculaires obtenues sont indiquées Figure 1, courbe 1 (\bigcirc), ainsi que les degrés de polymérisation, courbe 2 (\square). La Figure 2a donne le rendement en polymère en fonction du pourcentage d'amorceur et de la Figure 2b en fonction du temps de polymérisation. On constate que la masse molaire moléculaire diminue lorsque la quantité d'amorceur augmente, par contre, le rendement varie peu (figure 1). Par contre le rendement varie en fonction du temps de polymérisation alors que la masse molaire moléculaire varie très peu (figure 2). Tous ces résultats sont classiques pour une polymérisation radicalaire.

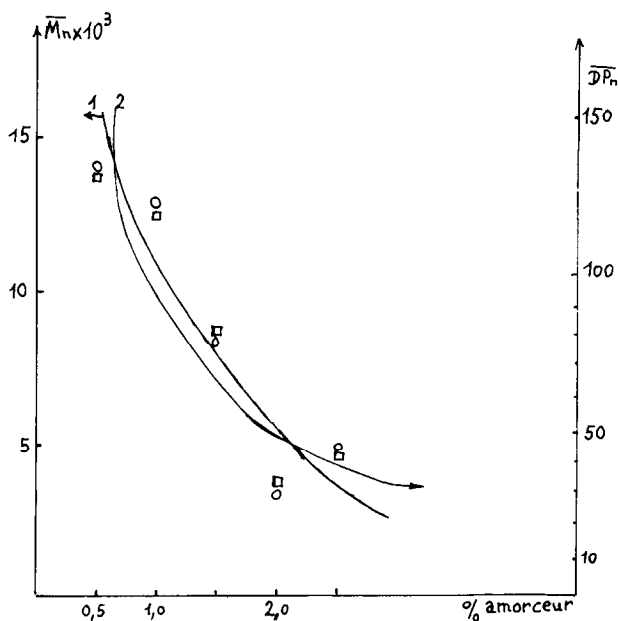


Figure 1 : Polymérisation du styrène à 90°C. Variations de \overline{M}_n (\circ , courbe 1) et du \overline{DP}_n (\square , courbe 2) en fonction du pourcentage d'amorceur.

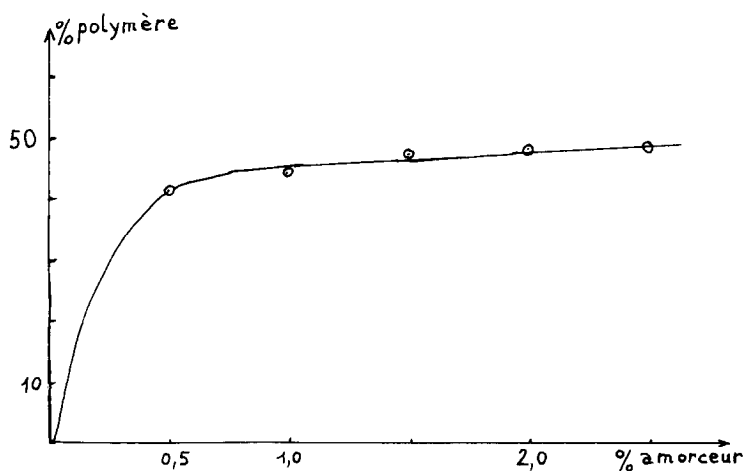


Figure 2A : Polymérisation du styrène à 90°C, variation du pourcentage de polymère fourni en fonction du pourcentage d'amorceur.

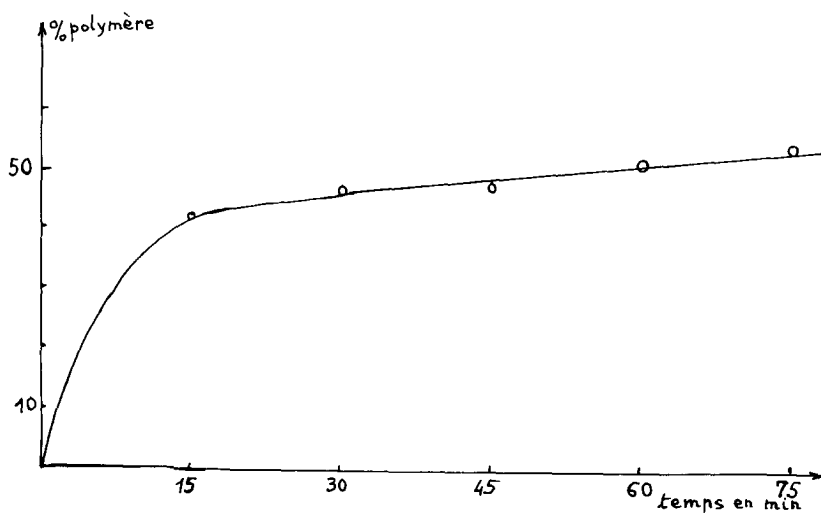


Figure 2B : Polymérisation du styrène à 90°C avec 1% d'amorceur. Variation du pourcentage de polymère formé en fonction du temps de polymérisation.

2. POLYCONDENSATION DE L'ACIDE HYDROXY-11 UNDÉCANOÏQUE

La nature de la polymérisation est très différente. Ce monomère se polycondense avec élimination d'eau.

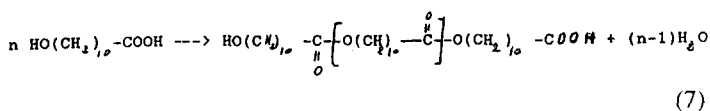
Il n'est pas commercial, nous avons dû le préparer. Le produit de départ est l'acide bromo-11 undécanoïque de la société ATOCHEM. Cet acide a été hydrolysé par une solution aqueuse de potasse environ 4N à reflux (équation (6)).



Après refroidissement, la solution est neutralisée par HCl et l'acide-alcool précipite. Il est séparé par filtration et recristallisé plusieurs fois dans le chloroforme. La purification du produit est suivie par analyse thermique différentielle.

La polycondensation a lieu en masse à environ 200°C. Cette température est obtenue en chauffant un bain d'huile par du benzoate d'éthyle (P.E. 212°C) à reflux. Dans une moitié des tubes l'acidealcool est polycondensé seul, dans l'autre moitié 2 gouttes d'HCl concentré sont ajoutées avant la polycondensation. Le temps zéro est pris environ 3 minutes après que les tubes aient été plongés dans le bain d'huile afin de laisser à la température du bain le temps de se fixer à 200 °C.

Au bout d'un temps déterminé, les tubes sont refroidis à température ambiante dans un courant d'eau et le produit solide est réduit en poudre. Afin d'éliminer l'acide chlorhydrique qui peut rester dans certains polymères, les poudres sont lavées à l'eau pendant une heure. L'ensemble des polymères est séché sous vide à 40°C pendant plusieurs heures pour éliminer l'eau qui peut être restée incluse. Les rendements sont ensuite déterminés à partir des masses de polymère obtenu.



La polycondensation est représentée par l'équation (7).

Dans l'équation (7), le motif de répétition est entre crochets, sa masse molaire est celle du monomère moins celle de l'eau. Elle sera utilisée pour calculer le degré de polymérisation moyen en nombre. Pour cela il faut tout d'abord déterminer la masse molaire moléculaire du polymère. Là encore, il y a plusieurs possibilités, dont la mesure de la viscosité en solution. Cependant dans ce cas, le polymère a une fonction acide à l'extrémité de chaque chaîne (équation (7)). Il suffit donc de doser ces fonctions par une solution de soude 0,1 N. pour obtenir la masse molaire moléculaire moyenne en nombre (équation (8)).

$$\overline{M}_n = \frac{m}{cV} \quad (8)$$

ou m est la masse en g de polymère,

c la concentration de la solution de soude ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)

V le volume de solution ajouté jusqu'au virage de la phtaléine. exprimé en litres.

Le polymère (200 mg) est dissous dans le dichlorométhane et on ajoute environ 20 % d'éthanol afin de rendre la soude aqueuse soluble dans le milieu.

Les pourcentages de polymère (○, courbes 1) et le degré de polymérisation (□, courbes 2) sont représentés sur la Figure 3.

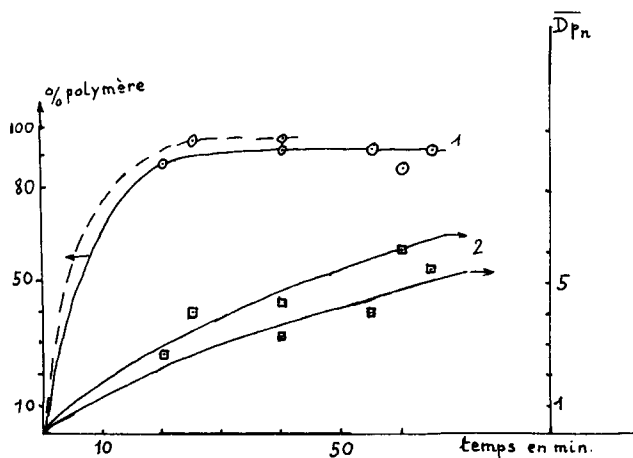


Figure 3 : Polymérisation de l'acide hydroxy 11 undecanoïque à 200°C. Variation du pourcentage de polymère obtenu (○, courbe 1) et du \overline{DP}_n (□, courbe 2) en fonction du temps de réaction

On constate que les rendements sont tous supérieurs à 85 % même pour les courts temps de réaction, ce qui indique que les molécules de monomère réagissent toutes au moins une fois - \overline{DP}_n 2 - dès le début de la polymérisation avec ou sans catalyseur.

Ensuite la masse molaire moléculaire et le \overline{DP}_n augmentent avec le temps de réaction, les réactions catalysées ayant une variation plus importante ce qui est logique.

Ces résultats correspondent bien à ce qui est décrit dans la littérature pour ce genre de polymérisation.

3. CONCLUSION

Toutes ces polymérisations ont présenté un gros travail de mise au point de la part du chercheur mais aussi des professeurs concernés qui sont venus suivre au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie des séances de formation. Ensuite, il a été défini des travaux pratiques que les élèves ont réalisés dans le cadre du lycée sous la direction de leurs professeurs, le chercheur n'assurant que l'«encadrement» technique et la fourniture du matériel indispensable au bon fonctionnement des T.P.

Je dois dire que les élèves ont réalisé leur travail avec beaucoup de soin et étant donné le nombre important de questions de leur part sur les macromolécules, ils ont manifesté un grand intérêt pour cette branche de la chimie.

Je pense donc que les élèves ont eu une bonne approche de ce que peut-être la recherche et en particulier ils ont pu voir que ce qu'on apprend en cours peut avoir donc que ce travail peut avoir une application directe sur le terrain.

En résumé, je pense donc que ce travail peut avoir un effet très favorable.

Pour terminer je voudrais dire que j'ai rencontré un accueil enthousiaste de la part des professeurs et aussi de Madame Le Proviseur. Finalement c'est le lycée tout entier qui a suivi sous forme de PAE en achetant quelques produits chimiques et du matériel !

DÉROULEMENT DE CE TRAVAIL DANS LE TEMPS

Nous avons utilisé :

- 2 heures de cours (entrevue avec M. CARRIÈRE).
- 5 séances de travaux pratiques :
 - fabrication du polystyrène.
 - détermination par viscosimétrie de la masse molaire moléculaire moyenne et du degré de polymérisation.
 - fabrication du polyester.

- détermination par dosage de la masse molaire moléculaire moyenne et du degré de polymérisation.
- réalisation de panneaux destinés à l'exposition qui a eu lieu le samedi 8 juin au lycée Camille Sée.
- 1 heure de cours d'anglais affectée à la traduction d'une partie d'un texte de la bibliographie par M. CARRIÈRE.
- Une visite au laboratoire de chimie monomoléculaire de Jussieu, où travaille M. CARRIÈRE, était projetée. Elle n'a pu avoir lieu en juin. Elle est donc reportée à la rentrée pour les élèves le désirant.

TRANSDISCIPLINARITÉ

Nous remercions spécialement Mme COINCE professeur d'allemand et Mme LETHY professeur d'anglais.

Toutes deux ont participé au P.A.E. par un travail de traduction - avec leur classe - de la bibliographie fournie par M. CARRIÈRE (textes allemands et MM. SCHULZ et KERN collaborateurs de STAUNDINGER, textes américains de M. BULK).

Nous remercions aussi Mme SOULAZE professeur de lettres qui a guidé les élèves dans la présentation et la conception de textes (humoristiques, poétiques, scientifiques) présentés sur les panneaux de l'exposition.