

7.1 RÉACTIONS DE POLYADDITION RADICALAIRE : LE POLYSTYRÈNE

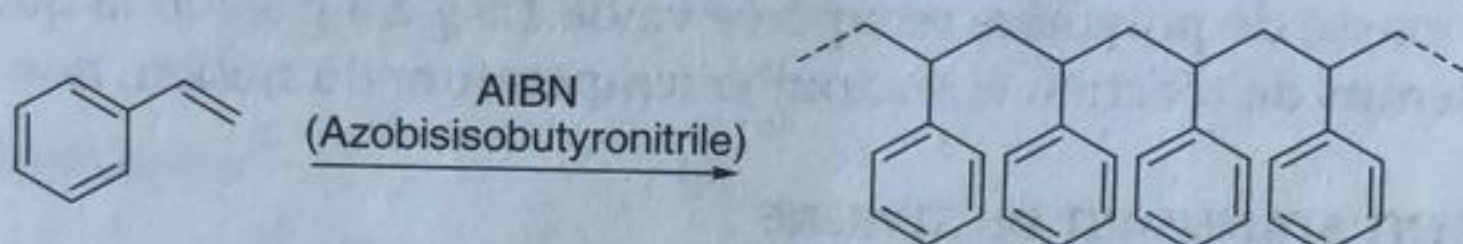
Le polystyrène est l'un des polymères le plus synthétisé ($1,5 \cdot 10^6$ t par an au monde) ; il se retrouve essentiellement en tant que polystyrène cristal (dur, transparent et utilisé pour les boîtiers de CD par exemple) ou polystyrène expansé (peu dense, blanc et utilisé pour les isolants thermiques ou les emballages antichocs par exemple).

La formation du polystyrène résulte de la polyaddition du styrène par une réaction qui requiert l'usage d'un initiateur (elle est parfois cationique ou anionique et souvent radicalaire) ou d'un catalyseur métallique¹. La mise en œuvre d'une polyaddition radicalaire est généralement simple et va être illustrée avec la formation de polystyrène. Les réactions proposées ci-dessous illustrent différents procédés de polymérisation mimant ceux rencontrés dans l'industrie.

7.1.1 Différents procédés de polymérisation du styrène

Durée	Difficulté
1	1

Figure 7.5



Techniques expérimentales : expérience qualitative ; montages à reflux ; filtration sous vide.

Produits chimiques : styrène (C_8H_8 ; $M = 104,2 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,91$; $\theta_{eb} = 145-146 \text{ }^\circ\text{C}$) ; 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN ou Azobisisobutyronitrile ; $C_8H_{12}N_4$; $M = 164,21 \text{ g.mol}^{-1}$) ; toluène ; éthanol à 95 % ; agar-agar.

Matériel : tube à essais ; baguette en verre ; chauffage (bain d'huile ou de sable) ; bécher (400 mL) ; éprouvettes graduées (20 mL et 100 mL) ; pipette graduée (5 mL) ; tricol (100 mL) réfrigérant ; thermomètre ; agitateur magnétique chauffant ; filtre Büchner ; fiole à vide.

Sécurité : toluène et éthanol (inflammable) ; travailler sous hotte (vapeur nocive de styrène).

PROCÉDÉ MASSE

Mode opératoire

Introduire 5 mL de styrène (44 mmol) dans un tube à essais et le chauffer dans un bain d'huile à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ environ.

Introduire 200 mg d'AIBN (1,2 mmol) dans le tube et attendre 30 minutes.

Selon les expériences, il est possible de voir le styrène bouillir pendant une durée de 20 secondes environ.

Ramener le tube à température ambiante.

Commentaires

- On chauffe le tube pour permettre la dissociation de l'AIBN, ce qui produit des radicaux et initie la polymérisation.

- L'ébullition signifie que la température du milieu monte à $145 \text{ }^\circ\text{C}$: la réaction s'emballe car elle est exothermique. Ici, cela ne pose pas de problème car les quantités impliquées sont faibles, mais ce mode opératoire ne peut être extrapolé.

1. Des polymérisations catalysées par des métallocènes comme $CpTiF_3$ ont permis l'obtention de polystyrènes syndiotactiques dont les propriétés mécaniques sont exceptionnelles. Un tel matériau est commercialisé par l'entreprise Idemitsu sous le nom Xarec SPS® (*Syndiotactic PolyStyrene*).

Introduire 10 mL de toluène dans le tube et agiter avec une baguette en verre.

Verser **doucement** le contenu du tube dans un bécher de 400 mL contenant 200 mL d'éthanol tout en agitant vivement.

Filtrer le polystyrène (poudre blanche) obtenu sur filtre Büchner. Si le polymère n'est pas filtrable, le récupérer avec une baguette de verre.

- Le toluène, apolaire et aromatique, est un bon solvant du polystyrène.

- L'éthanol, polaire et protique, provoque la précipitation. Versé trop rapidement, il conduit à un matériau visqueux impossible à filtrer.

REMARQUE

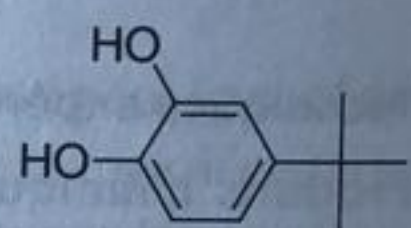
L'acétone est un bon solvant du polystyrène et doit être utilisé pour nettoyer les filtres.

RÉSULTAT

La masse de polymère récupérée va de 1,8 g à 4 g selon la quantité d'initiateur utilisée, le temps de réaction et surtout la température du milieu, non contrôlée ici.

AGENT STABILISANT DU STYRÈNE

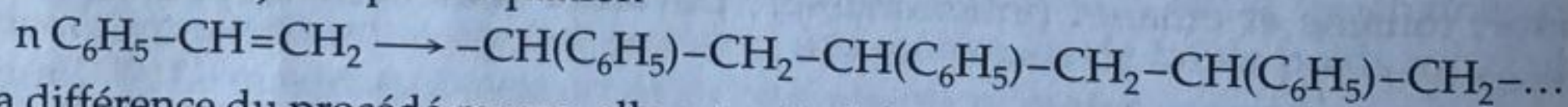
Les meilleurs résultats sont obtenus avec un monomère débarrassé de son agent stabilisant. Le styrène contient en effet un inhibiteur de radicaux (4-*tert*-butylcatéchol) qui peut être éliminé par distillation ou par un lavage avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) suivi d'un séchage sur sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 .



4-*tert*-Butylcatéchol

POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

La réaction a toujours pour équation



À la différence du procédé masse, elle est cette fois réalisée en présence d'eau et d'agar-agar, qui constituent une émulsion.

Mode opératoire

Introduire, dans un ballon tricol (100 mL) muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 40 mL d'eau, 6 mL de styrène (52 mmol), 0,5 g d'agar-agar et 1 g d'AIBN (6 mmol)

Agiter doucement et régulièrement pendant une heure à 90 °C environ. Refroidir à température ambiante et filtrer sur Büchner. Rincer le solide avec de l'eau distillée.

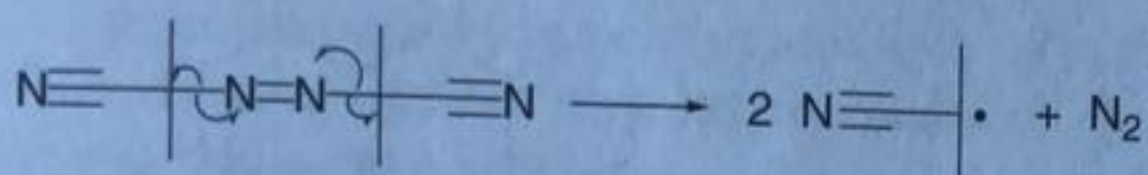
Commentaires

- L'AIBN est un initiateur radicalaire.
- L'agar-agar est un agent surfactant. Il forme des micelles avec le styrène.

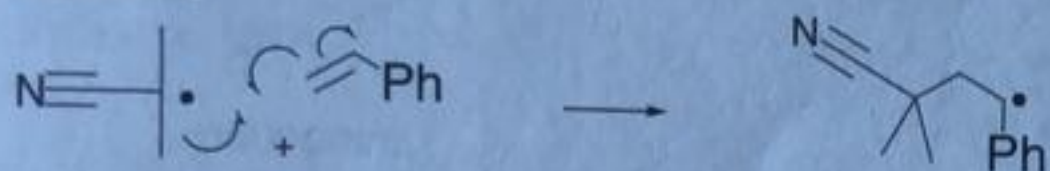
- Par chauffage, l'AIBN produit les radicaux qui permettent la polymérisation.
- On récupère par filtration des petites billes de polystyrène.

MÉCANISME¹

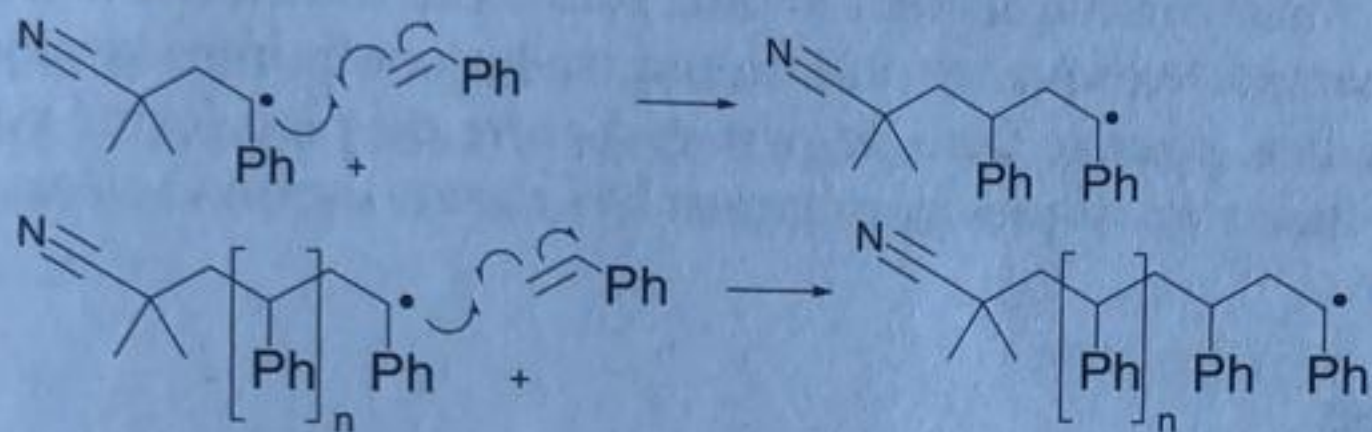
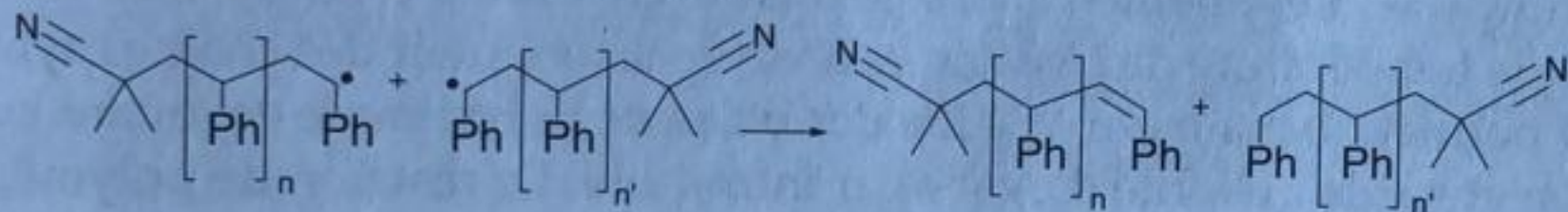
Initiation



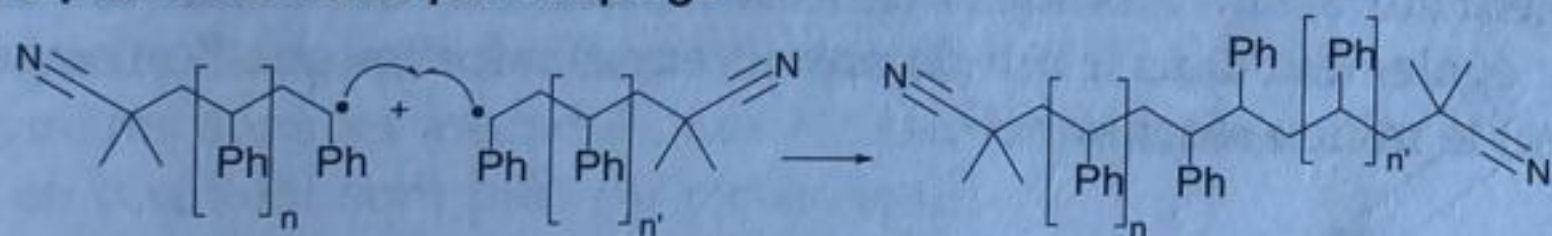
Transfert



Propagation

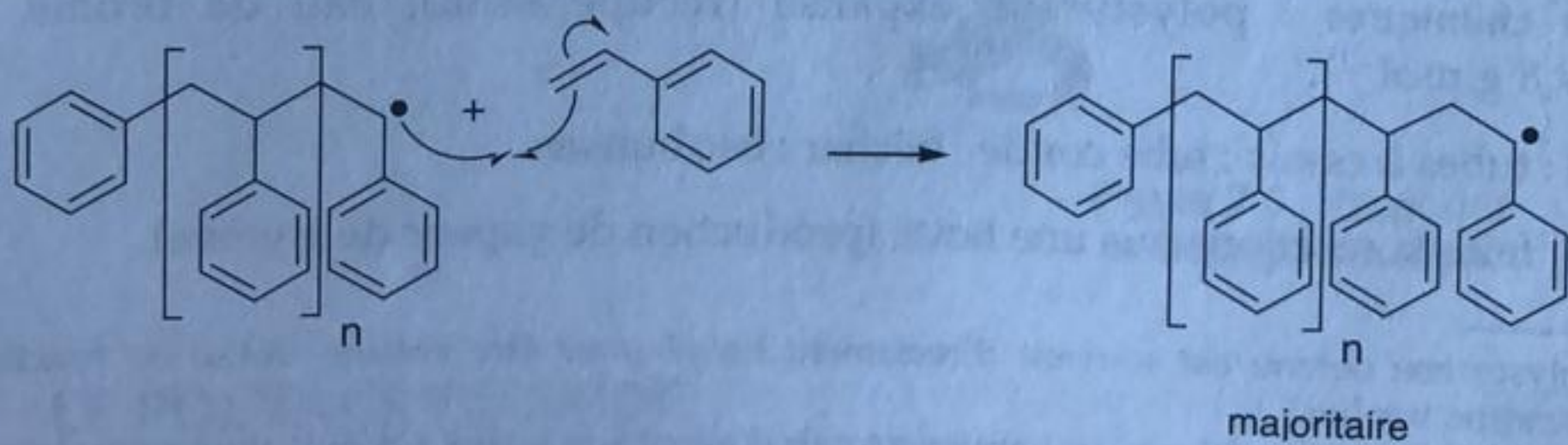
Rupture de chaîne par dismutation^a

Rupture de chaîne par couplage

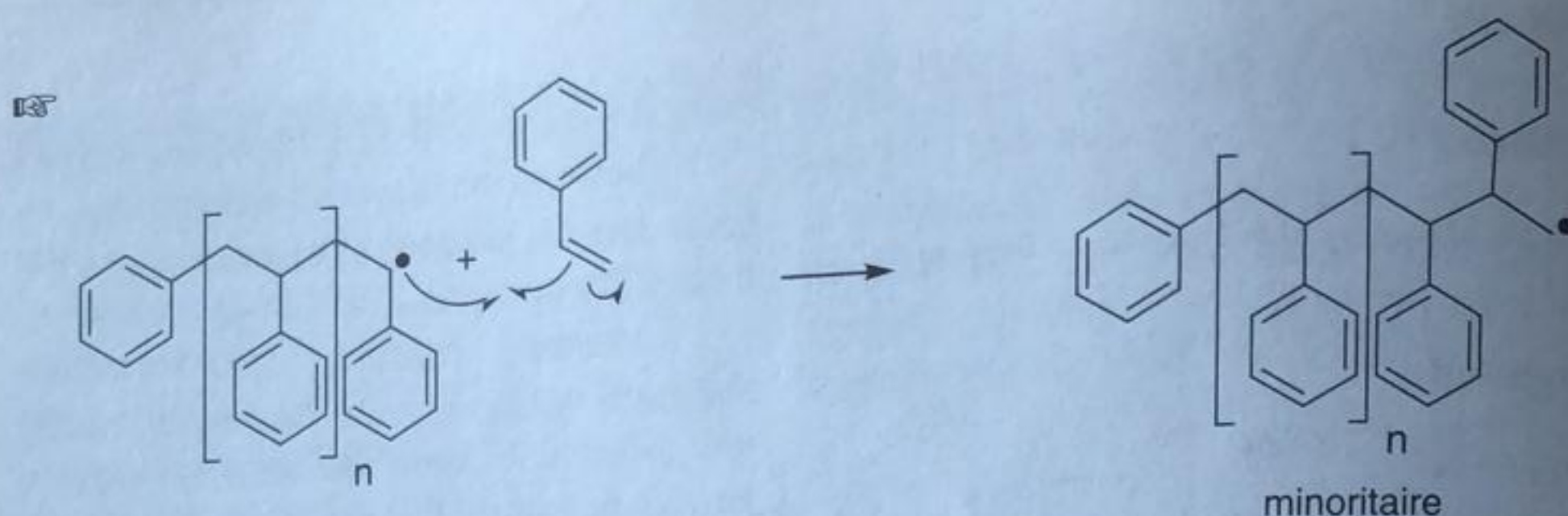


a) Le terme dismutation est bien le même que celui rencontré en oxydoréduction (augmentation et diminution du degré d'oxydation d'un même élément chimique pendant une réaction) parce que le radical donne simultanément un alcène et un alcane, qui sont respectivement les formes oxydées et réduites d'un même couple.

L'addition d'un radical sur le styrène est régiosélective : sur les deux radicaux *a priori* possibles, un seul est obtenu très majoritairement (on parle d'addition tête-queue).



1. Notez la forme des flèches d'un mécanisme radicalaire. Elles indiquent le déplacement d'un unique électron (et non d'un doublet comme pour les flèches habituelles de mécanismes).



Le radical majoritaire est thermodynamiquement le plus stable car son électron célibataire se délocalise sur le noyau aromatique, et qu'il minimise les contraintes stériques. Par ailleurs, l'addition du radical peut se faire de part et d'autre du plan formé par le styrène. L'orientation des cycles aromatiques par rapport à la chaîne est donc aléatoire : ce polymère est dit atactique.

REMARQUES COMPLÉMENTAIRES

Les deux procédés de polymérisation, en masse et en émulsion, proposés ci-dessus sont utilisés dans l'industrie. Le premier, facile à mettre en œuvre¹, ne permet pas un contrôle précis de la température de réaction et donc de la longueur des chaînes synthétisées. Le second permet de maîtriser la taille des billes de polystyrène en jouant sur la vitesse d'agitation et sur la quantité d'agar-agar introduite. La réaction de polymérisation a lieu en effet dans les micelles formées par le styrène et l'agar-agar. La variation de la concentration d'agent surfactant modifie la taille des micelles et donc celle des billes de polystyrène. C'est également dans le but de préserver ces micelles que l'on se garde d'agiter trop vivement le milieu réactionnel².

BIBLIOGRAPHIE

J.C. FAVIER ; J. BROSSE (1988). « Polymérisation radicalaire du styrène », *Bull. Un. Phys.*, 82, n° 704 ; 645.

7.1.2 Dépolymérisation du styrène

Durée	Difficulté
2	2

Techniques expérimentales : expérience qualitative.

Produits chimiques : polystyrène expansé (récupération), eau de brome (Br_2 , $M = 159,8 \text{ g.mol}^{-1}$).

Matériel : tubes à essais ; tube coudé ; bécher ; bec bunsen.

Sécurité : faire la réaction sous une hotte (production de vapeur de styrène)

1. Le polystyrène obtenu est souvent directement broyé pour être ensuite utilisé en fonction de l'application voulue.
2. Un cas limite de cette méthode est l'absence totale d'agent surfactant. On doit alors agiter très fortement pour ne pas avoir de prise en masse (la polymérisation se produit dans les gouttelettes de styrène) ; on parle de polymérisation en suspension. Le remplacement de l'eau par du toluène (10 mL pour 3 mL de styrène) conduit à un procédé en solution, plus onéreux car il nécessite l'utilisation d'un solvant autre que l'eau.