



TRAVAUX PRATIQUES

Polymères

M 2– HAC 934C

Encadrement : Dr O. GIANI

Table des Matières

Généralités

Page 5 à 6

Manipulation 1

Formulations de colles à base de PVAc.

Page 7 à 15

Manipulation 2

Recycling polyethyleneterephthalate (PET)

Page 16 à 21

Manipulation 3

Polycondensation

Page 22 à 26

Manipulation 4

Tensiométrie et caractérisation de surfaces

Page 27 à 40

Manipulation 5

Influence des réactions de transferts sur les masses molaires observée par SEC

Page 41 à 43

Annexe

Règles de sécurité au laboratoire

Page 44 à 51

Conseils pour la rédaction des compte-rendus de TP

1. Commencer toujours le compte-rendu par une introduction en exposant le but et le principe du TP.
2. Proposer un mécanisme réactionnel lorsqu'une réaction chimique est en jeu.
3. Attention à ne donner que les chiffres significatifs pour vos résultats numériques (rendements, masses, etc...).
4. Ne pas répéter le fascicule de TP dans le compte-rendu.
5. Toujours répondre aux questions posées.
6. Pour chaque graphe, donner un titre, donner la signification de chaque axe en n'oubliant pas les unités utilisées.
7. Lors de l'utilisation d'une formule, se poser la question des unités à employer pour les différentes grandeurs impliquées.
8. A partir de vos connaissances et des tables disponibles en TP, interpréter les spectres RMN et IR s'ils sont joints à la manipulation.
9. Ne pas oublier de conclure. Le but a-t-il été atteint ? La manipulation a-t-elle fonctionné ? Si ce n'est pas le cas, d'après vous, pourquoi ? Ne pas hésiter à faire des remarques personnelles sur les points qui vous ont paru délicats ou obscurs.

GENERALITES

Précautions opératoires :

Les monomères (styrène, MMA, ...), les solvants et les non-solvants (toluène, méthanol, acétone...) sont des produits plus ou moins dangereux et doivent être manipulés avec de grandes précautions.

- éviter le contact avec la peau et l'inhalation des vapeurs,
- interdiction absolue de fumer dans la salle de T.P.,
- travailler soigneusement et proprement.

Nettoyage du matériel :

Pendant le nettoyage du matériel, il faut absolument éviter de précipiter du polymère dans les récipients de dissolution et dans les appareils de mesure.

Aussi, le matériel doit être impérativement rincé avec le solvant ayant servi à dissoudre le polymère ou avec le solvant du polymère, puis ensuite, seulement le matériel sera lavé à l'acétone.

Précipitation d'un polymère :

Lorsque la synthèse d'un polymère conduit à une solution de polymère dans un solvant ou dans le monomère de départ, une des techniques de séparation consiste en une précipitation dans un non-solvant. Pour cela :

- verser dans un bécher contenant un volume important de non-solvant. La nature de celui-ci dépend de la nature du polymère. Son volume doit être suffisant (entre 10 et 20 fois celui de la solution à précipiter) pour assurer une bonne dispersion du polymère et rester un non-solvant pendant toute la durée de la précipitation,
- placer le bécher sur un agitateur magnétique,
- verser sous forte agitation, **goutte à goutte**, la solution de polymère dans le non-solvant,
- en essayant de disperser au maximum le solide obtenu, maintenir l'agitation entre 10 et 15 minutes après la fin de l'agitation,
- laisser décanter. Filtrer le polymère en essorant au maximum.

Purification du polymère :

Le polymère obtenu nécessite une purification dans certains cas (par exemple : traces de monomère résiduel...). Dans ce cas :

- dissoudre l'échantillon de polymère dans un volume minimum de solvant. Ajuster la viscosité apparente de la solution obtenue pour que lors de la précipitation de cette solution la dispersion du polymère se fasse correctement,
- effectuer, comme décrit dans le paragraphe précédent, la précipitation de cette solution dans le non-solvant du polymère,
- dans certains cas une deuxième purification peut-être nécessaire.

Séchage du polymère :

L'échantillon obtenu doit être séché afin d'éliminer les traces de non-solvant. Cette opération est effectuée dans un dessiccateur sous vide. La température de séchage dépend de la nature du polymère.

Mise en solution des polymères :

La dissolution d'un polymère est un phénomène est un phénomène différent de celui de la dissolution des petites molécules. Il y a gonflement du polymère avant dispersion des chaînes macromoléculaires. Afin de réaliser la dissolution d'un polymère il faut :

- introduire (généralement à sec) la prise d'essai dans le récipient de dissolution,
- ajouter un certain volume de solvant (garder un volume libre suffisant pour assurer une bonne agitation),
- agiter longuement. L'agitation la plus efficace est une agitation manuelle. Une disparition visuelle de l'agitation solide ne signifie pas sa dissolution est complète ; il faut poursuivre pendant un certain temps dépendant du polymère l'agitation afin d'assurer la dispersion des chaînes. Des précisions seront données par l'enseignant responsable.
- laisser revenir, si nécessaire, à la température ambiante,
- compléter avec le solvant au volume désiré de la solution et homogénéiser.

TP 1 - Formulation de colles à base de PVAc

PART 1: The Isolation of Poly(vinyl alcohol) from the Aqueous PVAc Glue

I. Introduction:

Poly(vinyl alcohol), PVA, has a simple linear structure with pendant hydroxyl groups. The monomer, vinyl alcohol, does not exist in a stable form. Therefore, PVA is manufactured by the polymerization of vinyl acetate and the subsequent hydrolysis reaction of the poly(vinyl acetate) with alcohols (1, 2). The incomplete hydrolysis results in polymers with various amounts of residual acetate groups. The degree of hydrolysis, or the content of acetate groups in the polymer, has an overall effect on its chemical properties. Polymers of PVA with different degrees of hydrolysis are prepared for various applications. The polymer contained in the aqueous PVA glue is the PVA with residual acetate groups. The presence of the acetate groups makes the polymer soluble in water. Further hydrolysis of the residual acetate groups in the PVA polymer can be achieved via the reaction with aqueous acid or base. The resulting PVA is much less soluble in water than the reactant polymer due to the strong interactions between the hydroxyl groups in the molecule. Since the hydrolysis involves the conversion of acetate groups to hydroxyl groups, one can use IR spectroscopy to monitor the reaction. IR spectra of the reactant polymer and the product should be different in the region where the absorption of the acetate groups can be found.

II. Materials and Experimental Procedures

In this experiment you will need a reactor (~50 mL) of colorless aqueous PVA glue. Obtain a solution of 2 M NaOH from the instructors and handle it with care.

FT-IR spectroscopy of white glue and the aqueous PVA glue

Isolation of PVA from the glue

Place about 15 g of the aqueous PVA glue in a 200-mL of beaker, and dilute it with 50 mL of water. Add 5 mL of 2 M NaOH solution to the glue solution with stirring. Heat the solution mixtures to a gentle boiling for 25 minutes on a hot plate with continuous stirring. Cool the reaction mixture to room temperature, and pour it into a beaker containing 250 mL of saturated

NaCl solution. Few minutes later, remove the PVA solid from the solution with a glass stirring rod, and leave it in a 250-mL beaker. Rinse the PVA solid with 100 mL of water several times. Cut the resulting PVA solid into few small pieces and soak them in 250 mL of water for at least one hour to further wash off the residual NaCl.

FT-IR spectroscopy of the isolated PVA

Solubility Test

Carefully cut a piece of polymer film (approximate 2 x 1 cm²), and place it evenly on the water level of a Petri dish containing water with a pair of sharp-ended tweezers. Observe whether or not the dissolution of the polymer film will occur. If the polymer film does not dissolve, leave the film inside the dish, and remove the water with a pipet to almost dryness. Subsequently, add hot water (~85 °C) to the dish and observe how the polymer dissolves in hot water.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a TA Instruments DSC Q20 connected to a liquid nitrogen cooling accessory and running the Thermal Advantage instrument control program and TA Universal Analysis data reduction software. About 15 - 20 mg of sample in a sealed aluminum pan sufficed to produce a good thermogram, which was scanned from about -100 to 250°C at 10°C/min (two runs). The software was used to calculate T_g (as the inflection point in the curve) and T_f (as endothermic phenomena in the curve)

III. Questions

1. Draw the structures of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl acetate).
2. Write the chemical equation for the conversion of the acetate groups in the PVA polymers to the hydroxyl groups.
3. Why is the saturated sodium chloride solution used to precipitate the resulting polymer?
4. How do you account for the solubility differences between the resulting polymer and the polymer contained in the aqueous PVA glue?
5. What are the major differences in the IR spectra of white glue, the aqueous PVA glue, and the resulting polymer?
6. How do you account for the differences in these IR spectra?
7. What are the major differences in the two thermograms of the PVA.

PART 2 : Preparation of Poly(vinyl acetate) Glue

Robert G. Gilbert, Christopher M. Fellows,* James McDonald, and Stuart W. Prescott
Key Centre for Polymer Colloids, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia;

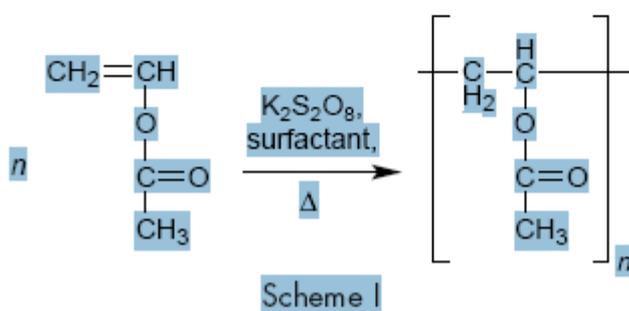
We have developed a practical exercise that has been successful in giving students a feel for the scientific process while introducing them to synthetic polymer colloids in an everyday context: glue.

A series of polymer latexes (suspension of polymer particles in water) is prepared, then tested to see how effectively different formulations behave as adhesives.

Synthetic polymer colloids are important industrial materials (1) (water-based paints, adhesives, rubber tires, Teflon, etc.) and the preparation of a simple dispersion of polymer in water can be a valuable aid to the study of surfactants (2-5) and free-radical polymerization (6-14). The latex used here is poly(vinyl acetate) containing varying amounts of poly(vinyl alcohol). This material is well known as common wood glue ("PVA") and is a good real-world example.

Concept

Directions for synthesis of the latex using free-radical emulsion polymerization were provided. The overall reaction is shown in Scheme I.



By adding small amounts of poly(vinyl alcohol) to the reaction mixture, you obtain latexes with different adhesive properties. They are then required to investigate the bonding between the latexes and substrate materials, both qualitatively and quantitatively. Development of the procedure for testing the latex is left in the hands of the students, who are provided with a limited "toy box" of tools and materials

Literature Cited:

1. Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*; Academic: London, 1995.
2. Furton, K. G.; Norelus, A. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 254.
3. Dominguez, A.; Fernandez, A.; Gonzalez, N.; Iglesias, E.; Montenegro, L. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1227.
4. Soran, P. D.; Neal, E. E.; Smith, B.; Mullen, K. I. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 819.
5. Crisp, P. T.; Eckert, J. M.; Gibson, N. A. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 236.
6. Wood, J. A. *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 161.
7. Ceska, G. W. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 757.
8. Mendicuti, F.; Martin, O.; Tarazona, M. P. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1479.
9. Senogles, E.; Woolf, L. A. *J. Chem. Educ.* **1967**, *44*, 157.
10. Hill, D. J. T.; O'Donnell, J. H. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 881.
11. Guile, R. L.; Cardwell, B. D. *J. Chem. Educ.* **1958**, *35*, A245.
12. Flynn, B. R.; Smith, W. L. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 1038.
13. Pojman, J. A.; West, W. W.; Simmons, J. J. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 727.
14. Morton, M. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 740.
15. McGrath, J. E. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 844.

(1) Equipment Required :

The following materials will be required:

- 100 ml glass reactor
- 50 or 100 ml measuring cylinder
- Spatula
- Funnel

Chemicals required

- vinyl acetate CAS 108-05-04
- poly(vinyl alcohol) 87-89% hydrolyzed, 124,000- 186,000 MW. CAS 9002-89-5
(Aldrich catalog no.36, 310-3)
- AOT-75, bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate, CAS 577-11-7
75% w/w solution in water/alcohol
(Aerosol OT-75, American Cyanamid Co.)
- AMA-80, dihexyl sodium sulfosuccinate, CAS 3006-15-3
80% w/w solution in water/alcohol
(Aerosol MA-80, American Cyanamid Co.)

- potassium persulfate CAS 7727-21-1
- sodium hydrogen carbonate CAS 144-55-8

(2) Before the Practical

Vinyl acetate must be filtered through a plug of alumina prior to use to remove inhibitor. As it is a suspected carcinogen with a strong odor, we recommend fixing a pump dispenser set to an appropriate volume to the bottle to minimize the risk of students coming into contact with it.

Approximately 40 mL of vinyl acetate should be purified for each pair of students.

The surfactant solution should be prepared at least 24 hours before the experiment, as the surfactants take considerable time to dissolve. 33 g of AMA-80 and AOT-75 should be dissolved in each liter of water.

Approximately 30 mL of surfactant solution should be prepared for each pair of students.

Two poly(vinyl alcohol) solutions should also be prepared 24 hours in advance; one 5% solution labeled Poly(vinyl alcohol) for Latex B. and one 10% solution labeled Poly(vinyl alcohol) for Latex C..

Approximately 25 mL of poly(vinyl alcohol) solution should be purified for each student.

(3) During the Practical

SAFETY NOTICE:

Students should wear safety glasses at all times

Students should wear latex gloves when handling vinyl acetate.

Under no circumstances should the vinyl acetate bottle be removed from the fumehood. The surfactant solutions may irritate the skin, and care should be taken in their use.

(4) Instructions for LATEX preparation :

Latex A

Equipment:

Balance, Beakers (50 mL), Measuring cylinders (50 mL, 10 mL), Glass funnel, Stirring rod/spatula, Polymerization reactor (100 mL), Thermostatted agitator

Materials:

Vinyl acetate*, Surfactant solution (AMA*, AOT*), Sodium hydrogen carbonate, Potassium persulfate*, Deionized/Distilled Water

*** IRRITANTS: avoid contact with skin and eyes**

! TOXIC: avoid exposure. Use in fume hood with gloves

Procedure:

1. Into a 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Sodium hydrogen carbonate (Buffer)

Into another 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Potassium persulfate (Initiator)

Avoid cross-contamination by cleaning the spatula between weightings

Remove from balance and add distilled water (5 mL) to each beaker, stir and leave aside.

2. Into the polymerization reactor, using the 50 mL measuring cylinder and the funnel to avoid spillage add;

- Surfactant solution (20 mL)
- Water (40 mL)

3. Into the polymerization reactor add 2 aliquots of vinyl acetate ($2 \times 14.5 \text{ mL} = 29 \text{ mL}$).

4. Pour the initiator and buffer solution (made previously in the 50 mL beaker) into the polymerization reactor under mechanical agitation and at a temperature of 80°C for 15 hours.

Latex B

2.5% Polyvinyl Alcohol

Equipment: Balance, Beakers (50 mL), Measuring cylinders (50 mL, 10 mL), Glass funnel, Stirring rod/spatula, Polymerization reactor (100 mL), Thermostatted agitator.

Materials: Vinyl acetate*! Polyvinyl alcohol 88% hydrolyzed*, Surfactant solution (AMA*, AOT*), Sodium hydrogencarbonate, Potassium persulfate*, Deionized/Distilled Water

*** IRRITANTS: avoid contact with skin and eyes**

! TOXIC: avoid exposure. Use in fume hood with gloves

Procedure:

1. Into a 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Sodium hydrogen carbonate (Buffer)

Into another 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Potassium persulfate (Initiator)

Avoid cross-contamination by cleaning the spatula between weightings.

Remove from balance and add distilled water (5 mL) to each beaker, stir and leave aside.

2. Into the polymerization reactor, using the 50 mL measuring cylinder and the funnel to avoid spillage add;

- Surfactant solution (20 mL)
- **Polyvinyl alcohol solution for Latex B** (37 ml)

Rinse the measuring cylinder with distilled water between additions.

3. Into the polymerization reactor add 2 aliquots of vinyl acetate ($2 * 14.5 \text{ mL} = 29 \text{ mL}$).

4. Pour the initiator and buffer solution (made previously in the 50 mL beaker) into the polymerization reactor under mechanical agitation and at a temperature of 80°C for 15 hours.

LATEX C

5% Polyvinyl Alcohol

Equipment: Balance, Beakers (50 mL), measuring cylinders (50 mL, 10 mL), Glass funnel, Stirring rod/spatula, Polymerization reactor (100 mL), Thermostatted agitator.

Materials: Vinyl acetate*!, Polyvinyl alcohol 88% hydrolyzed*, Surfactant solution (AMA*, AOT*), Sodium hydrogencarbonate, Potassium persulfate*, Deionized/Distilled Water

*** IRRITANTS: avoid contact with skin and eyes**

! TOXIC: avoid exposure. Use in fumehood with gloves

Procedure:

1. Into a 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Sodium hydrogen carbonate (Buffer)

Into another 50 mL beaker weigh out

- 0.12 g Potassium persulfate (Initiator)

Avoid cross-contamination by cleaning the spatula between weightings. Remove from balance and add distilled water (5 mL) to each beaker, stir and leave aside.

2. Into the polymerization reactor, using the 50 mL measuring cylinder and the funnel to avoid spillage add;

- Surfactant solution (20 mL)
- **Polyvinyl alcohol solution for Latex C** (37 ml)

Rinse the measuring cylinder with distilled water between additions.

3. Into the polymerization reactor add 2 aliquots of vinyl acetate ($2 * 14.5 \text{ mL} = 29 \text{ mL}$).

4. Pour the initiator and buffer solution (made previously in the 50 mL beaker) into the polymerization reactor under mechanical agitation and at a temperature of 80°C for 15 hours.

PART 3

MESURE DE LA VISCOSITÉ du latex grâce au viscosimètre Brookfield

La vitesse de cisaillement ou « gradient de vitesse » ou « taux de cisaillement », $\dot{\gamma}$ mesure le cisaillement appliqué au sein d'un fluide. Elle dépend de la contrainte de cisaillement et de la nature du fluide. Le gradient de vitesse décrit la variation spatiale de la vitesse d'écoulement.

La viscosité est la propriété physique *intrinsèque* qui mesure la résistance à l'écoulement d'un fluide. La loi de Newton relie la viscosité à la contrainte et à la vitesse de déformation, en l'occurrence entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement selon l'équation :

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma}$$

Les viscosimètres de type Brookfield sont largement utilisés tant en laboratoire qu'en production. Le principe de base repose sur la mesure du couple (proportionnel à la contrainte de cisaillement) nécessaire pour maintenir constante la vitesse angulaire de rotation (proportionnelle à la vitesse de cisaillement) d'un mobile immergé dans un fluide, et d'en déduire proportionnellement la viscosité (relative). Ce mode est dit à (vitesse de) cisaillement imposé.

La viscosité d'un produit au comportement non newtonien dépend de la vitesse de cisaillement utilisée pour la mesure et peut, de plus, dépendre de l'histoire de l'écoulement. L'utilisation d'un appareil sophistiqué s'avère dans ce cas nécessaire.

Les critères de choix d'un viscosimètre sont :

- **Gamme de mesure**

Les viscosimètres Brookfield existent avec différents types de capteurs (LV basse viscosité, RV moyenne viscosité, HA HB haute viscosité etc...). Il est impératif de bien choisir le type de capteur en fonction de votre gamme de mesure car il est généralement impossible de comparer les résultats entre des appareils équipés de capteurs différents.

Il est possible d'élargir la gamme de mesure en utilisant des accessoires (comme par exemple l'adaptateur faible viscosité ULA qui permet de diviser par 10 la viscosité minimale mesurable).

- **Volume d'échantillon**

Les viscosimètres sont livrés avec les mobiles standard qui ont été étudiés pour mesurer le produit directement dans un bécher (idéalement d'un volume 600 ml taille basse). C'est ce qu'on appelle mesurer la viscosité Brookfield ou viscosité apparente. Ceci nécessite des quantités de produit suffisantes (quelques décilitres)

Il existe des accessoires (Adaptateur faible volume, Thermosel, géométrie cône-plan) permettant de travailler sur des quantités allant de 0,5 à 16 ml de produit. L'intérêt de ces géométries est également de pouvoir déterminer la viscosité absolue du produit (c'est-à-dire à taux de cisaillement connu).

- **Température**

La température est un paramètre déterminant qui influe sur la viscosité de nombreux produits. Une large gamme de bains thermostatés ou réfrigérés existe permettant de descendre jusqu'à -20°C ou des fours Thermosel permettant de travailler jusqu'à 300°C.

- **Type de produits**

Les viscosimètres Brookfield ne permettent pas uniquement de travailler sur des produits liquides. En effet, il existe des accessoires comme l'Hélipath, le « spiral adapter » ou les « vane spindles » qui permettent de travailler sur des produits pâteux qui ne s'écoulent pas naturellement.

- **Gamme de vitesse ou cisaillement**

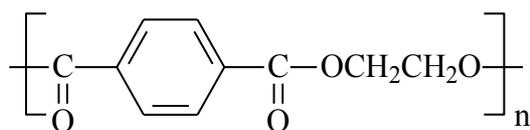
Tout comme la gamme de mesure, la gamme de vitesse est un paramètre important à prendre en compte. En effet il existe des viscosimètres à bas gradient (permettant par exemple de travailler à des taux de cisaillement compris entre 0,01 et 300 s⁻¹) des viscosimètres à haut gradient (viscosimètre ICI type CAP1000 ou CAP2000) qui permettent de travailler jusqu'à 13300 s⁻¹. Prenons l'exemple d'une peinture bâtiment, les premiers appareils permettent de mesurer le comportement du produit dans le pot (au repos ou en agitation), le second permettra de déterminer le comportement du produit quand il est appliqué au rouleau (typiquement 10.000 s⁻¹).

Partie expérimentale :

Après avoir évalué la viscosité de la colle commerciale, vous mesurerez la viscosité des différentes formulations réalisées et déterminerez ainsi laquelle se rapproche le plus de la colle commerciale SADER®.

TP 2 - RECYCLING of POLYETHYLENETEREPHTALATE (PET)

Polyethylene terephthalate (PET) is semicrystalline thermoplastic polyester with high chemical and impact resistance at room temperature. PET is manufactured for use in textiles, packaging films, and audio- and videotapes but is most commonly recognized for its use in injection-molded consumer packaging products such as water and soft drink bottles labeled by the 1 code. In 1997, the overall world consumption of PET amounted to about 13 million tons with 9.5 million tons for textiles, 2 million for audio- and videotapes, and 1.5 million tons for packaging, mainly bottles. According to the American Plastics Council, PET packaging was originally used for soft drinks, but packing applications today include other beverages such as water, juice, and beer, in addition to other foods such as peanut butter, ketchup, and a variety of other household products. The PET market for packaging continues to increase as the popularity of PET packaged products, such as bottled water, continues to grow. Although PET is not known to chemically pose a specific environmental threat, the increasing use and discarding of plastic products and packaging such as water bottles into landfills poses a major environmental pollution problem. The recycling of plastics such as PET also aids in the conservation of raw petrochemical products and energy. As a result, an ecologically safe method of recycling plastics such as PET remains an important scientific and societal goal.



PET



Two major conventional methods of recycling postconsumer PET are mechanical recycling and chemical recycling, the former being the most commonly practiced. Mechanical recycling involves sorting, washing, and drying postconsumer PET before melt processing to produce a new material that is often of lower quality and generally not suitable for reuse in most beverage

or food packaging owing to polymer degradation during processing and the high decontamination requirements. Recycled PET is most often reused in products such as fiber for clothing and carpeting, strapping, and engineering resins such as reinforced automobile components. Chemical recycling entails the degradation (depolymerization) of the polymer back into the starting monomers, which are then purified for subsequent polymerization to yield high-quality plastic. The depolymerization of PET involves cleavage of the functional ester groups by reagents such as acids (acidolysis), alcohols (alcoholysis), amines (aminolysis), glycols (glycolysis), and water (hydrolysis). Industrial processes for chemical recycling include glycolysis, methanolysis, and hydrolysis; nevertheless, currently the chemical recycling of PET is not economically viable relative to mechanical recycling and is thus not widely practiced. In addition, the low cost of starting monomers provides significant economic challenges for alternative technologies utilizing postconsumer PET as a feedstock. Efforts in the chemical recycling of PET are thus ideally focused on developing an environmentally safe, economically feasible, and industrially applicable process for wide-scale application.

Chemical recycling of PET

The PET “flake” can be obtained from colorless water bottles. It is best to avoid the base or neck of the water bottle and to avoid portions of the bottle that have glue from the label. Cut the PET flake into small pieces (~ 1 cm x 1 cm) before proceeding to the next step.

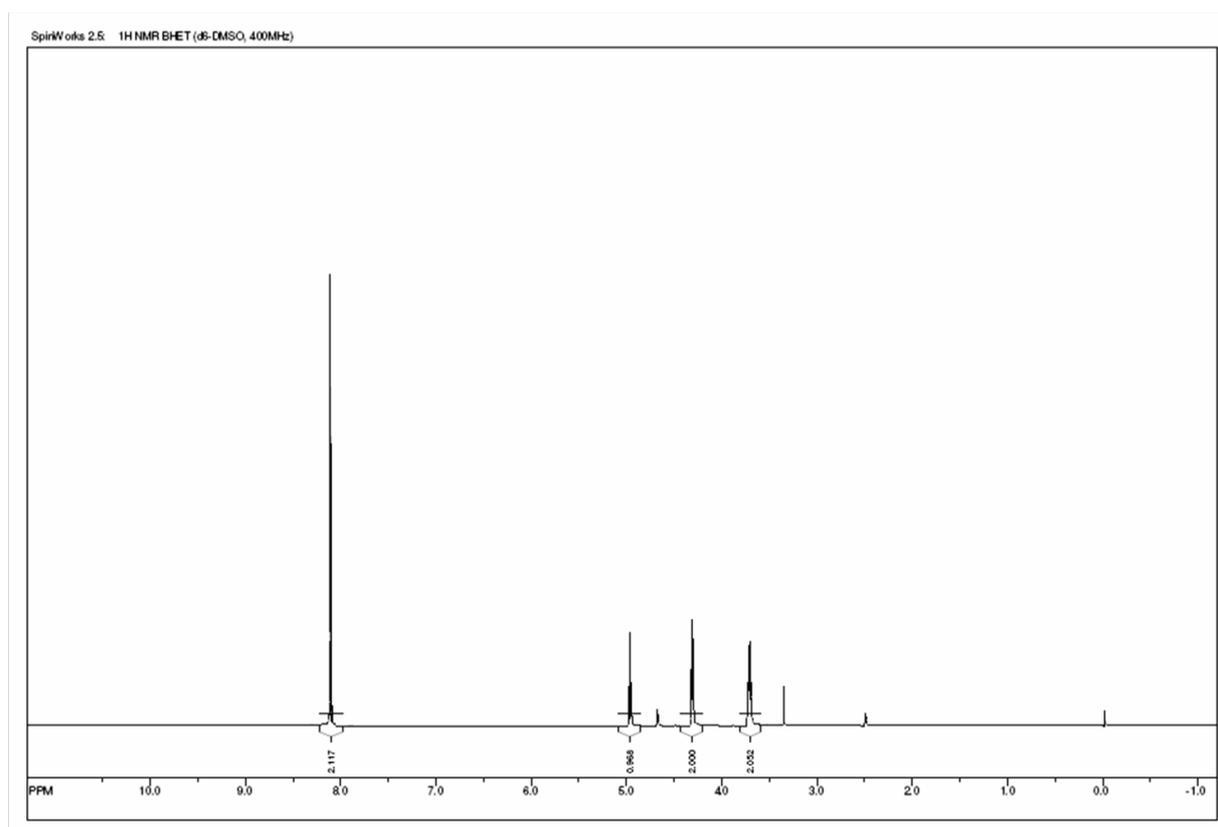
Hydrolysis of the PET Samples:

To a flask equipped with a condenser, add 35 mL of 1-pentanol, 5.0 g of dry PET (0.052 mol equiv of ester), and 4.4 g of KOH (0.079 mol). Use a heating mantle and magnetic stirrer to heat and stir the reaction mixture at reflux (The PET does not dissolve in the solvent). After a short time a thick white suspension results; if stirring becomes impossible more solvent may be added. Reflux is continued for a total of 1 hour and a half. After the reaction mixture has cooled, add 25 mL of water to the reaction flask and stir to dissolve the white terephthalate salt that is present. Transfer the mixture to a separatory funnel; care should be taken to prevent any small pieces of unreacted plastic from entering the separatory funnel. (make a filtration using a funnel with cotton to remove the small amount of unreacted PET which may be present). Remove the bottom aqueous layer; wash the alcohol layer with an additional 25 mL of water; and combine the aqueous extracts. **Slowly** and with stirring add dil HCl to acidify the aqueous extracts (if HCl is added rapidly it has been seen that the terephthalic acid often forms such fine crystals that filtration proceeds exceedingly slowly). Use suction filtration to collect the white

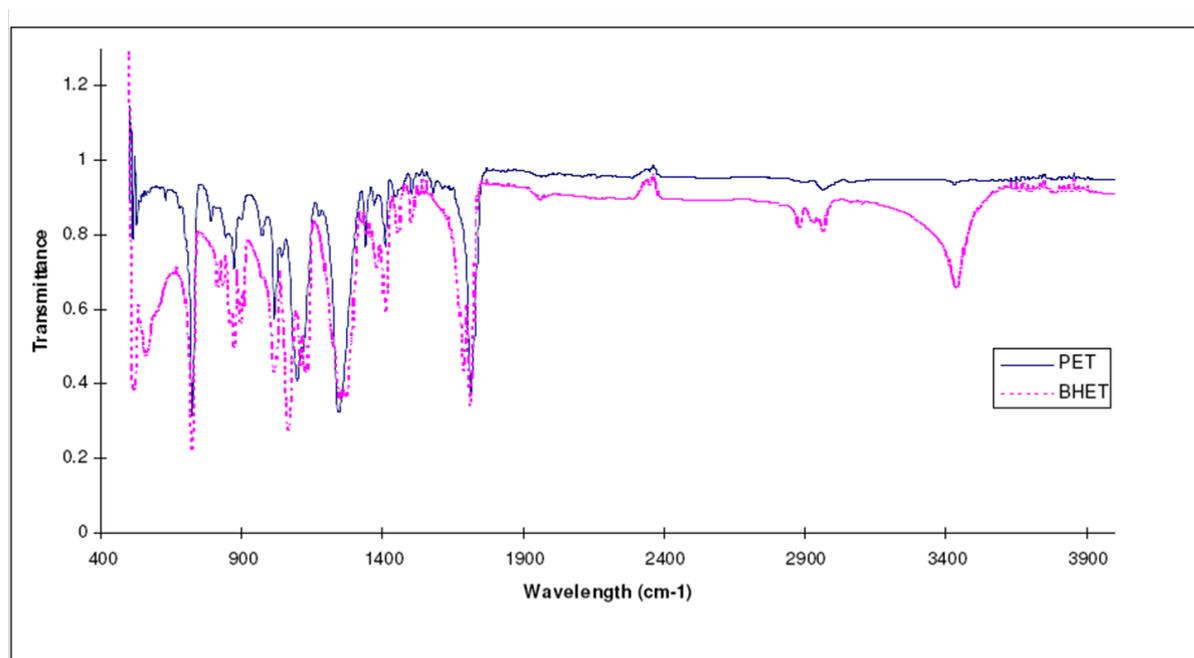
terephthalic acid that forms. Since terephthalic acid is not very soluble in acetone, wash the collected crystals with acetone to hasten drying.

- 1) Write the chemical reaction of the hydrolysis of PET.
- 2) The PET is considered as a candidate of choice for the chemical recycling. Explain why.
- 3) Depolymerization of PET can also be achieved by glycolysis. Write the corresponding reaction leading to the obtaining of bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET). Analyze ^1H NMR and IR spectra, proving that the glycolysis was successful.

^1H NMR spectrum of BHET in $\text{DMSO-}d_6$



Infra-Red spectrum of both PET and BHET



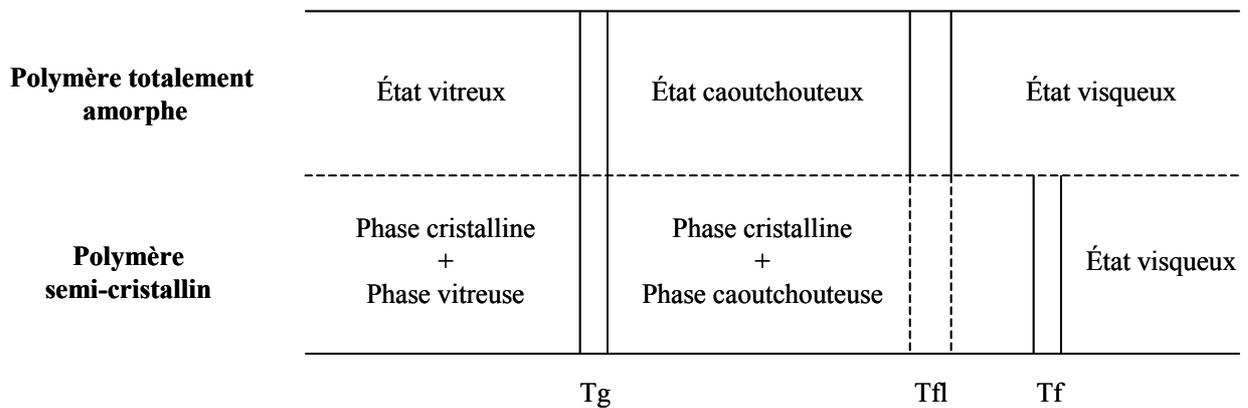
Preparation of the PET powder for DSC experiment

In a 500 mL beaker, 2.4 g of PET are added with a stir bar. 160 mL of methylene chloride is added followed by the slow addition of 20 mL of trifluoroacetic acid. The mixture is stirred at room temperature until PET dissolves (approximately 30 minutes). Methanol (200 mL) is added to the PET solution, resulting in a white precipitate which is filtered and washed with 200 mL of methanol. The PET should be washed generously to insure that the acid is washed away. The PET powder is allowed to air dry.

DSC experiment

Suivant leur composition chimique, leur structure et leurs dimensions, les macromolécules en chaînes peuvent se présenter à la température ambiante dans des états physiques très différents. Ces polymères sont des solides rigides (vitreux ou semi-cristallins), d'autres des solides hautement élastiques ou encore des liquides visqueux. Pour un polymère donné, il sera possible, dans certains cas, de passer d'un état à l'autre par élévation ou abaissement de la température. Le changement d'état d'un polymère est accompagné par un changement de ses propriétés physiques et mécaniques. L'étude de la variation avec la température de propriétés comme la

chaleur spécifique, le volume spécifique ou encore le module d'élasticité, montre l'existence de deux zones de température particulièrement importante pour les matériaux macromoléculaires amorphes et non réticulés. La première correspond au phénomène de vitrification, au passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux et, à la plus haute température, la deuxième correspond à la fluidification, au passage de l'état caoutchouteux à l'état visqueux. Pour un polymère semi-cristallin, à ces deux phénomènes de transition s'ajoute le phénomène de fusion de la phase cristalline qui est la seule véritable transition de phase thermodynamique que l'on puisse observer pour un polymère, la vitrification et la fluidification étant davantage des phénomènes cinétiques que thermodynamiques. Le diagramme d'état caractéristique des matériaux macromoléculaires est donné ci-dessous :



On retrouve la zone de vitrification caractérisée par la température de transition vitreuse T_g, la zone de fusion de la partie cristalline caractérisée par la température de fusion T_f et la zone de fluidification caractérisée par la température de fluidification T_{fl}. Les températures de transition vitreuse, de fusion et de fluidification définissent en grande partie les propriétés mécaniques que l'on peut s'attendre à rencontrer à la température d'utilisation d'un polymère donné. Suivant les valeurs de T_g, T_f et T_{fl} un polymère non réticulé pourra être utilisé comme matériau plastique (état vitreux et semi-cristallin), comme élastomère (état caoutchouteux), sous forme de fibres (état semi-cristallin) ou encore comme résine fluide (état visqueux).

Parmi les méthodes d'étude permettant la détection et la mesure des phénomènes thermiques associés aux diverses transitions des polymères, l'analyse enthalpique différentielle (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») constitue une technique de choix.

Toutes les instructions sur le déroulement de la manipulation et le mode d'utilisation de l'appareil seront données lors de la séance de travaux pratiques.

Détermination des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion du PET

Peser environ 10 mg de PET poudre préparé précédemment dans la capsule aluminium. Noter la masse prélevée. Sceller la capsule et la disposer sur le plot avant du minifour. Programmer l'appareil : montée en température de 10 °C par minute, de 25 à 280 °C. Faire deux passages. Interpréter les thermogrammes.

Mechanical recycling

Le but de cette partie est de montrer le principe du recyclage mécanique du PET en moulant un objet (une plaque) à partir de billes de PET.

A titre d'exemple, les conditions de moulage sont données pour deux types de polymères utilisés pour la fabrication de bouteilles opaques et également triés puis valorisés par recyclage mécanique.

Plateaux téflonnés :

PEbd T = 200°C

PP T = 220°C

Les cycles de moulage sont prédéfinis sur la presse utilisée avec une pression adéquate. Le refroidissement se fait ensuite par un circuit d'eau et de l'air comprimé.

Il conviendra de choisir la température de moulage du PET en fonction des résultats obtenus dans la partie DSC. Une fois préparée, la plaque sera démoulée.

- 1) Expliquer pourquoi il est plus facile de recycler des thermoplastiques que des thermodurcissables à l'aide des définitions de ces deux types de polymères.
- 2) Expliquer pourquoi les températures de moulage du PEbd et du PP sont de 200 et 220 °C, respectivement. Vous utiliserez pour votre réponse les températures d'intérêt de ces deux polymères.
- 3) Quels sont les produits préparés à partir de PET recyclé ?

TP3 - POLYCONDENSATION

DE L'ACIDE 11-AMINO-UNDECANOIQUE

Introduction

Les réactions de polycondensation ont été utilisées par Carothers, dès 1928, pour préparer des polyesters à partir de glycols et de diacides aliphatiques. Il s'est vite aperçu que, si on élimine du milieu réactionnel l'eau produite, l'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation de polymères dont la masse molaire moyenne peut atteindre une valeur voisine de 25000 g. mol⁻¹. Bien qu'il soit possible d'extruder des fibres à partir de ces polyesters, leur développement commercial n'a pu se faire à cause de leur température de ramollissement trop basse. Par contre, les réactions de polycondensation entre diamines et diacides aliphatiques ont rapidement conduit au développement du poly(hexaméthylène adipamide) (PA-6,6), du polyhexanamide (PA-6) et du poly(hexaméthylène sébaçamide) (PA-6,10) qui constituent encore aujourd'hui les principaux polyamides commerciaux.

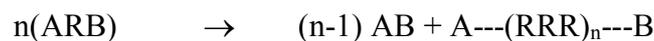
Le PA-6,6 fond à 265°C, le PA-6 à 215°C et le PA-6,10 à 215°C. Dans la famille des polyamides, on retrouve également le polyundécanamide (PA-11) et le polydodécanamide (PA-12) qui fondent respectivement à 185 et 180°C.

Dans le domaine des polyesters, l'emploi de l'acide téréphtalique, qui est un diacide aromatique, a permis la préparation du poly(téréphtalate d'éthylène) commercialisé sous les noms de Tergal, Térylène, Dacron, Mylar, etc. La température de fusion élevée (265°C) de ce polyester est due à la présence du noyau benzénique symétriquement substitué, dans sa chaîne principale, ce qui la rend relativement rigide. D'autres polyuréthanes ayant atteint un développement industriel important, tels que les polysiloxanes, les polyuréthanes, les phénoplastes et les aminoplastes, sont également préparés par polycondensation.

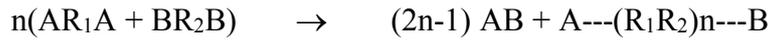
Théorie

Les réactions de polycondensation s'effectuent à partir de monomères bi- ou multifonctionnels. Elles mettent en jeu les réactions courantes de la chimie organique : estérification, transestérification, amidification, etc.

Les monomères bifonctionnels de type ARB conduisent à la réaction :



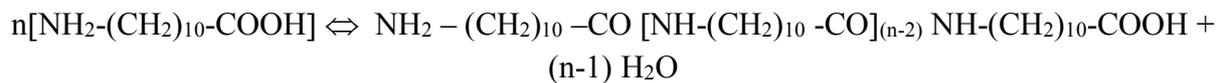
tandis que les monomères bifonctionnels de type AR₁A et BR₂B conduisent à la réaction suivante :



Dans ces deux cas, des chaînes linéaires sont obtenues. Lorsque l'ensemble des monomères présente une fonctionnalité moyenne, f , supérieure à deux, il y a formation de systèmes ramifiés ou de réseaux tridimensionnels.

Les réactions de polycondensation évoluent par étapes. Il y a d'abord formation de dimères, puis de trimères, de tétramères et ainsi de suite jusqu'à la formation de polymères de haute masse molaire. A chaque stade de la réaction apparaît une nouvelle molécule bifonctionnelle susceptible de réagir avec les autres molécules bifonctionnelles présentes dans le milieu réactionnel. Le produit de la réaction est donc un mélange de molécules de différentes longueurs dont le degré de polymérisation moyen augmente avec le temps de réaction.

Dans le cas de l'acide 11-amino undécanoïque, nous avons affaire à un monomère de type ARB conduisant au polyundécanamide (PA-11) suivant la réaction globale :



Il s'agit d'une réaction dont l'équilibre peut être déplacé vers la formation du polymère par élimination d'eau. Pour ce faire, la réaction est effectuée en masse, à 220°C. Dans ces conditions, les équations décrivant la cinétique de la réaction s'écrivent simplement (équation 1-3).

Soit N_0 le nombre initial de groupements amine présents dans le système et N le nombre total de groupements amine encore présents dans le système au temps t . La différence entre ces deux grandeurs, $N_0 - N$, représente le nombre de groupements amine ayant réagi au temps t ; le degré d'avancement de la réaction, p , est donné par l'équation :

$$p = (N_0 - N) / N_0 \quad (\text{équation 1})$$

Comme N représente aussi le nombre total de molécules présentes dans le système au temps t , le degré de polymérisation moyen en nombre, DP_n , s'écrit :

$$DP_n = N_0 / N = 1 / (1 - p) \quad (\text{équation 2})$$

L'équation (2) indique que des masses molaires élevées ne peuvent être obtenues que pour des taux de conversion élevés, ce qui constitue une caractéristique et, en même temps, une limite, de cette méthode de polymérisation.

Dans le cas où la polycondensation n'est pas catalysée (par les groupements acide terminaux par exemple), la réaction est du second ordre par rapport à la concentration des groupements amine ou acide, introduits en quantité stoechiométrique. On écrit alors, en introduisant la concentration instantanée en groupes fonctionnels $[N]$

$$-\frac{d[N]}{dt} = k [N]^2 \quad (\text{équation 3})$$

En supposant que l'élimination d'eau ne conduit pas à une variation trop importante de la concentration, l'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{1}{[N]} - \frac{1}{[N_0]} = kt \quad (\text{équation 4})$$

et, comme $[N] = [N_0] / DP_n$, on a :

$$DP_n = 1 + k[N_0]t \quad (\text{équation 5})$$

Le DP_n doit donc varier linéairement avec le temps de réaction.

Dans certains cas, la réaction entre les groupements amine et acide peut être autocatalysée par les groupements acide terminaux ; la réaction est alors du troisième ordre par rapport à la concentration des groupements amine ou acide ; on écrit alors :

$$-\frac{d[N]}{dt} = k [N]^3 \quad (\text{équation 6})$$

Après intégration, on obtient :

$$DP_n^2 = 1 + 2k [N_0]^2 t \quad (\text{équation 7})$$

Cette dernière équation indique que, dans ce cas, DP_n^2 doit varier linéairement avec le temps de réaction.

Manipulation

1) Principe

Dans la présente manipulation, on préparera plusieurs échantillons de polyundécanamide de DP_n différents, en faisant varier le temps de polymérisation et on vérifiera la validité des équations (5) ou (7).

La mesure du DP_n des échantillons obtenus peut être effectuée de plusieurs façons :

- par **dosage** des groupements amines terminaux
- par **modification chimique** des polymères pour augmenter leur solubilité, ce qui permet ensuite d'utiliser la chromatographie d'exclusion stérique
- par mesure de la **quantité d'eau libérée** au cours de la polycondensation

2) Mode opératoire

a) Polymérisation

La réaction est effectuée à 220°C dans 6 tubes à essais de gros diamètre équipés d'un dispositif permettant une circulation d'azote, pour des durées respectives de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes. La polymérisation est arrêtée par refroidissement.

- Numéroté les réacteurs. Peser chaque réacteur vide, propre et sec (tube + tubulure).
- Introduire une masse d'acide aminé la plus voisine possible de 2 g dans chaque réacteur, éviter d'en déposer sur la paroi intérieure des tubes. La quantité d'acide aminé doit être déterminée à 2/10 mg près.
- Fixer les réacteurs au-dessus du four de chauffage, adapter les tuyaux de circulation d'azote et faire circuler un léger bulle à bulle d'azote sec pendant une dizaine de minutes.
- Disposer les réacteurs dans le four jusqu'au niveau des supports internes. Surveiller l'intérieur du four et noter, pour chaque tube, l'heure à laquelle l'acide aminé commence de fondre (à la minute près). Il est souvent plus précis de prendre comme temps initial, le temps moyen entre le début et la fin de la fusion. Cette fusion correspond au démarrage de la polymérisation.
- Sans arrêter le courant d'azote, sortir les réacteurs 1 à 6 du four respectivement 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes après le début de la réaction. Par balayage avec un courant d'air froid, arrêter la réaction par solidification du milieu.

b) Dosage des groupements terminaux

Les tubes sont refroidis par un courant d'air froid puis sous le robinet d'eau. Le polymère est ensuite récupéré (*en évitant de briser les tubes*) puis pulvérisé avec un broyeur. Le DP_n de chacun des échantillons est déterminé par dosage des groupements terminaux suivant une méthode conductrimétrique ou par titrage en présence d'indicateur coloré (bleu de bromothymol).

Pour cela, dissoudre entre 1 et 1,5 g de chaque échantillon (pesé avec précision) dans des erlenmeyers contenant 30 ml d'un mélange phénol-méthanol (70/30). Il est important de manipuler avec précautions et sous la hotte car le mélange phénol-méthanol est toxique.

Placer un réfrigérant à eau sur ces erlenmeyers et porter le mélange au reflux jusqu'à dissolution complète du polymère. Ramener alors la solution à la température ambiante et effectuer le dosage avec une solution étalon de HCl (des additions de 0,2 ml suffisent). Il est suggéré d'utiliser les concentrations suivantes en acide: 1N, 0,2N, 0,05, 0,05, 0,02 et 0,02 pour des échantillons polymérisés respectivement pendant 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes.

b) Mesure de la quantité d'eau libérée

Refroidir les réacteurs avec un courant d'air froid et les laisser fixés au dessus du four.

Au fur et à mesure que les réacteurs sont sortis du four, les chauffer à l'aide d'un sèche-cheveux progressivement du bas vers le haut afin d'entraîner toute l'eau formée par la réaction. Laisser circuler l'azote 15 minutes.

L'élimination de la totalité de l'eau est une opération délicate. Si une faible quantité d'eau est encore présente, il est possible de placer les réacteurs à l'étuve à une température de 100°C environ. Pour cela, débrancher l'azote.

Peser ensuite les réacteurs.

3) Analyse des résultats expérimentaux

Quelle que soit la méthode utilisée, en déduire les valeurs du DP_n . Tracer les courbes DP_n et DP_n en fonction du temps.

Déterminer la loi cinétique de la polycondensation de l'acide 11-amino undécanoïque (ordre et valeur de k , exprimer les concentrations en acide aminé en équivalent par kilogramme).

TP 4 - CARACTÉRISATION de SURFACES DE POLYMÈRES :

Tension Superficielle - Concentration Micellaire Critique – Détermination de la Mouillabilité et de l'Énergie de Surface par la mesure de l'angle de contact.

Partie 1 : Tension Superficielle - Détermination de la Mouillabilité et de l'Énergie de Surface par la mesure de l'angle de contact.

I. Introduction

Tension superficielle – Énergie superficielle

Lorsqu'on met en présence deux liquides ou un solide et un liquide ou bien encore deux solides, il se crée des interactions (liaisons physiques à l'interface). La tension superficielle, symbolisée par γ , ou plus exactement la tension interfaciale, est une grandeur qui rend compte des forces résultant de ces interactions s'exerçant à l'interface. Elle se définit de la manière suivante :

$$\gamma = F / l$$

F force qui s'exerce à l'interface sur une longueur unitaire l

γ s'exprime en mN.m^{-1} ($1 \text{ mN.m}^{-1} = 1 \text{ dyne.cm}^{-1}$)

L'énergie superficielle (ou énergie interfaciale) traduit la variation d'énergie libre résultant de la formation de l'interface par unité de surface. Les unités de tension superficielle et d'énergie superficielle ont les mêmes dimensions. Bien qu'en toute rigueur ces deux quantités ne soient numériquement égales que pour des liquides purs en équilibre avec leur vapeur, on utilise indistinctement les deux termes pour des surfaces solides. Mis à part quelques exceptions (eau, formamide, ...), les tensions superficielles des liquides organiques sont inférieures à 50 mN.m^{-1} . D'une manière générale, les surfaces des matériaux organiques, incluant les polymères, sont dites de « faibles énergies » ($\gamma < 50 \text{ mN.m}^{-1}$) par opposition aux surfaces dites de « hautes énergies » ($\gamma > 50 \text{ mN.m}^{-1}$) représentées par les métaux. En général, sur une surface de haute énergie, un liquide se répand et s'étale. Au contraire, sur une surface de faible énergie, le liquide reste sous forme de gouttes discrètes.

La compréhension, l'interprétation, la prévision des phénomènes de surface et d'interface passent par la connaissance de l'énergie superficielle. L'étude et le contrôle de ces phénomènes sont particulièrement importants dans des domaines tels que l'adhésion solide-solide (collage, traitement de renforts pour matériaux composites), la biocompatibilité et l'hémocompatibilité des matériaux à usage médicaux (biomatériaux), les matériaux aptes au contact alimentaire par exemple.

Contrairement aux liquides purs, il n'est pas possible de déterminer d'une manière directe l'énergie de surface d'un solide. Il est nécessaire de faire appel à des méthodes indirectes qui

passent souvent par des études d'interactions entre le solide étudié et divers liquides, en particulier par la mesure de l'angle de contact.

Mouillabilité – Angle de contact

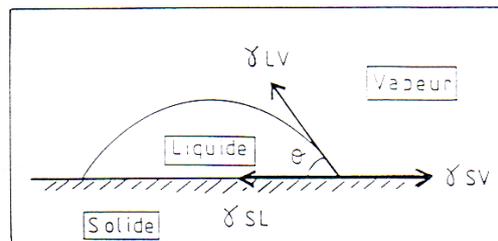
Quand une goutte de liquide est en contact avec une surface solide, la forme prise par la goutte est déterminée par l'amplitude des forces existant dans le liquide (forces de cohésion) et à l'interface liquide-solide (forces d'adhésion). La résultante de ces forces se traduit par l'angle de contact ou angle de raccordement du liquide avec la surface du solide.

L'équation de Young-Dupré permet de traduire l'équilibre des forces au point de contact entre les trois phases :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta$$

γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent respectivement les tensions interfaciales solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. θ est l'angle de raccordement de la phase liquide avec la phase solide.

Profil d'une goutte de liquide sur une surface solide



On dit qu'un liquide ne mouille pas une surface si $\theta > 90^\circ$. Par contre, une surface est mouillable par un liquide si $\theta < 90^\circ$. Dans ce cas, les forces d'adhésion entre solide et liquide sont plus importantes que les forces de cohésion du liquide. Ainsi les liquides de faibles tensions superficielles (alcane en C₅, C₆ ou C₇) mouillent la plupart des surfaces solides.

Détermination des angles de contact

La méthode qui a été la plus utilisée est basée sur le profil d'une goutte de liquide déposée sur la surface plane du solide à étudier. L'angle de contact est déterminé soit à partir de la tangente au profil de la goutte au point de contact avec le solide, soit à partir des dimensions de la goutte (par exemple $\tan \theta/2 = 2h/d$, h et d respectivement hauteur et largeur de la goutte).

Ces mesures peuvent être réalisées par des méthodes optiques : projection du profil de la goutte, photographie du profil, cathétomètre, ... Cette technique ne nécessite pas de

connaissances particulières quant à la tension superficielle du liquide. La précision des mesures n'excède pas 1 ou 2°. La reproductibilité des mesures est en général assez bonne à condition que la surface étudiée soit propre et homogène en composition chimique et en structure (état lisse ou rugueux).

Tension superficielle critique γ_C

Pour les surfaces polymères, Zisman a mis en évidence une variation systématique et monotone des angles de contact obtenus avec différents liquides organiques. Les expériences montrent que pour une série homologue de liquides organiques, l'angle de contact est relié à la tension superficielle du liquide par une équation du type :

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_C - \gamma_{LV})$$

γ_C est la tension superficielle critique de mouillage. Elle représente la valeur limite de γ_{LV} quand $\cos \theta$ tend vers 1, ce qui correspond au mouillage parfait. La valeur de γ_C correspond à la valeur maximum de la tension superficielle γ_{LV} d'un liquide capable de mouiller la surface. Des liquides de tensions superficielles plus élevées conduisent à des angles de contact non nuls. La tension superficielle critique est caractéristique d'une surface solide, c'est un moyen commode pour comparer les propriétés de surface des polymères en particulier.

Energie libre de surface γ_S et ses composantes

En négligeant la présence de la phase vapeur, l'équation de Young-Dupré devient :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta$$

γ_S énergie libre de surface

En considérant que les tensions superficielles sont la somme d'une composante dispersive et d'une composante non dispersive (polaire), l'équation a été décrite par Fowkes sous la forme suivante :

$$(\gamma_S^d + \gamma_S^p) - \gamma_{SL} = (\gamma_L^d + \gamma_L^p) \cos \theta$$

avec $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$ et $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$

γ_L^d = composante dispersive de la tension superficielle du liquide

γ_L^p = composante polaire de la tension superficielle du liquide

γ_S^d = composante dispersive de l'énergie libre de surface du solide

γ_S^p = composante polaire de l'énergie libre de surface du solide

Les composantes dispersives traduisent la force des interactions échangées à l'interface et prenant naissance sans moment dipolaire (forces de dispersion de London, perturbation des orbitales externes). Les composantes polaires rendent compte des interactions de Van Der Waals dues à un moment électrique permanent (forces de Keesom) ou induit (forces de Debye) telles que les interactions hydrogène, les liaisons donneur-accepteur ou acide-base de Lewis.

L'équation précédente a été transformée par Owens et Wendt en l'expression suivante :

$$2 (\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d)^{1/2} + 2 (\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p)^{1/2} = (1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L$$

Des mesures d'angle de contact avec seulement deux liquides de tensions superficielles connues, l'un apolaire et l'autre polaire, permettent de déduire facilement l'énergie libre de surface du solide et ses composantes.

II. Manipulation

Des mesures d'angle de contact seront effectuées sur des échantillons PE, PS, EVA, PTFE, etc...

Déterminer la mouillabilité, l'énergie de surface et ses composantes pour chaque polymère étudié.

Comparer et commenter. Classer les matériaux en fonction de leur hydrophilie croissante.

Expliquer l'utilisation du PTFE comme revêtement anti-adhésif de poêle en commentant sa valeur d'énergie de surface.

Tension superficielle ($mN.m^{-1}$) de quelques liquides

Liquide	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
n-hexane	18.4	18.4	0
cyclohexane	25.5	25.5	0
hexadécane	27.1	27.1	0
décaline	29.9	29.9	0
tricrésylphosphate	40.9	39.2 ± 4	~ 1
α -bromonaphtalène	44.6	47 ± 7	~ 0
éthylène glycol	48.0	33.8	14.2
diiodométhane	50.8	49.5 ± 5	~ 1.3
formamide	58.2	39.5 ± 7	~ 19
glycérol	63.4	37.0 ± 4	~ 26
eau	72.8	21.8 ± 0.7	51

Tension superficielle critique de Zisman et énergie de surface ($mN.m^{-1}$) de quelques polymères

Polymère	γ_c	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Polyéthylène bd	31	33.2	33.2	0
Poly(chlorure de vinyle)	39	41.5	40.0	1.5
Poly(méthacrylate de méthyle)	39	40.2	35.9	4.3
Poly(éthylène téréphtalate)	43	47.3	43.2	4.1
	46	47	40.8	6.2
Nylon 6,6				

Partie 2 : Tension Superficielle – Concentration Micellaire critique.

I. Tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Il permet ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile. Au Canada notamment, on parle aussi de surfactif, transposition du mot anglais *surfactant* qui est la compression de « *surface active agent* » (agent de surface actif). On trouve aussi parfois le terme de tenside.

Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type *huile/eau* et *eau/huile* et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés. En tant qu'agents émulsifiants ou stabilisants, on peut détailler leur action en trois points :

- ils facilitent la formation de gouttes en diminuant cette tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à la tension de surface. Ils permettent également d'empêcher la recombinaison immédiate de gouttes nouvellement créées via l'effet Marangoni, ce qui rend possible l'émulsification,
- ils stabilisent les gouttes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface,
- ils stabilisent les gouttes vis-à-vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes.

Un agent tensio-actif est un corps qui, même utilisé en faible quantité, modifie de façon importante la tension superficielle, en particulier celle de l'eau. Ainsi, à l'exception des sels minéraux ou des bases (sauf l'ammoniac), la majorité des agents tensio-actifs abaissent la tension superficielle de l'eau. Cependant pour connaître leur caractère hydrophile ou hydrophobe majoritaire, on peut raisonner sur la valeur de leur HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe), proposée en 1949 par Griffin. Cette méthode permet de déterminer des repères numériques qui chiffrent l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, et qui sont liés à la solubilité dans l'eau. L'échelle varie de 0 à 40 (bornes exclues car sinon les molécules ne sont plus des tensioactifs) : plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande.

D'après la méthode de Davies,

$$HLB = \sum HLB_{groupes\ hydrophiles} - \sum HLB_{groupes\ hydrophobes} + 7$$

Il existe des tables de HLB pour différents groupes classiques. Si on obtient une HLB comprise entre 1 et 6, on a typiquement affaire à un tensioactif hydrophobe qui donnera préférentiellement des émulsions inverses (E/H). Pour une HLB supérieure à 10, il aura clairement un caractère hydrophile et donnera surtout des émulsions directes (H/E).

Le principal avantage de la HLB est son additivité, très utile lorsque deux tensioactifs doivent être utilisés en mélange pour obtenir une formulation stable. En effet, il existe une HLB requise par la phase hydrophobe pour une stabilité optimale, par exemple l'huile de paraffine nécessite une HLB de 11; s'il n'existe pas de tensioactif adéquat ayant cette valeur de HLB, il suffit de mélanger deux tensioactifs de manière à ce que la HLB du mélange soit à la valeur requise. En revanche la HLB ne permet pas de tenir compte de l'ensemble des paramètres du système (température, proportion et nature de l'huile etc).

Fonctions des tensioactifs

Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent.

- **Détergents** : Un détergent (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures sur un support solide. La détertion est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas. Le pouvoir détersif des tensioactifs découle essentiellement de leur pouvoir solubilisant. Les agents détergents ont souvent une HLB comprise entre 13 et 15.

- **Agents de solubilisation** : A très faible concentration, les tensioactifs sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse une valeur particulière (la concentration micellaire critique), les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles. Ce regroupement se fait de sorte que leur pôle hydrophile soit le seul en contact avec les molécules d'eau. Par ce biais, certains tensioactifs sont capables de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère. Les agents solubilisants ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.

- **Agents moussants** : La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.

- **Agents mouillants** : Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle solide-liquide, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide. Ce pouvoir mouillant participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel elles sont insolubles, en chassant la couche d'air adhérent aux particules qui gêne la dispersion dans la phase liquide. Les agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 6 et 8.

- **Agents dispersants** : Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenus dans une solution hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion,

c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution.

- **Agents émulsifiants** : Un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile). Dans une émulsion, le premier liquide (appelé phase discontinue) est dispersé dans le second liquide (appelé phase continue) sous forme de petites gouttelettes. Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film autour des gouttelettes dispersées. Pour une émulsion E/H, plutôt utiliser un tensioactif dont la HLB est inférieure à 6. Pour une émulsion H/E, plutôt utiliser un tensioactif dont la HLB est supérieure à 10.

- **Tensioactifs antiseptiques** : Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques. À faible dose, le cation du sel d'ammonium quaternaire se fixe les groupements terminaux acides ou autres anions de la membrane bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. À plus fortes doses, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne (mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme).

Types de tensioactifs

On distingue quatre types de composés tensioactifs, regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

- tensioactifs anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement,
- tensioactifs cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement,
- tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle,
- tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

- **Tensioactifs anioniques** : Les tensioactifs anioniques libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse. Ils ont une balance Hydrophile/Lipophile (HLB) relativement élevée (8 à 18) car ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ils orientent l'émulsion dans le sens H/E, Huile/Eau (si $HLB > 18$ alors détergent).

Parmi ce type de tensioactifs, on peut citer les savons, qui sont des sels d'acides gras, de formule générale $RCOOM$ (R= longue chaîne hydrocarboné, M=un métal, un alcalin ou une base organique). Selon la nature du groupement M, on distingue les savons alcalins (savons de Na^+ , K^+ , NH_4^+), les savons métalliques (de calcium surtout) et les savons organiques (savon de triéthanolamine par exemple, dont le stéarate de triéthanolamine). On retrouve aussi des dérivés sulfatés (ex: laurylsulfate de sodium et laurylsulfate de triéthanolamine), très utilisés comme agents émulsionnants ou moussants, et des dérivés sulfonés (ex: dioctylsulfosuccinate de sodium) souvent caractérisés par un fort pouvoir mouillant.

Ils ne sont pas compatibles avec les Tensioactifs cationiques.

- **Tensioactifs cationiques** : Les tensioactifs cationiques libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Ce sont généralement des produits azotés (avec un atome d'azote chargé positivement). On peut notamment citer les sels d'ammonium quaternaire : sels d'alkyltriméthylammonium (bromure d'alkyltriméthylammonium), sels d'alkylbenzyltriméthylammonium (ex: chlorure de benzalkonium). Ils ont des propriétés bactériostatiques et émulsionnantes. Ils ont une affinité avec la kératine de la peau ou des cheveux, car chargée négativement ; ils se combinent avec elle pour former un film lisse.

On les utilise dans les après-shampooing, les antipelliculaires, certaines teintures, les déodorants. C'est le produit actif des assouplissants textiles en feuilles et liquides (Bounce, Fleecy, etc.). Ils s'adsorbent à la surface des tissus, les chargeant négativement, réduisant les forces électrostatiques présentes, et par là l'électricité statique présente. Ils rendent les tissus plus souples. Ils sont irritants pour la muqueuse oculaire. Ils ne sont pas compatibles avec les tensioactifs anioniques.

- **Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères ou ampholytes** : Les tensioactifs amphotères contiennent à la fois des groupements acides et basiques. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif.

- en pH alcalin, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques,

- en pH acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques.

Les tensioactifs amphotères ont une HLB élevée ; et sont donc utilisés comme détergents. Moins agressifs que les anioniques, ils sont recommandés pour les peaux fragiles.

Il existe différentes classes chimiques de tensioactifs amphotères. On peut notamment citer :

- les bétaines, qui contiennent un groupement ammonium quaternaire et un groupement acide carboxylique (utilisées comme agents moussants et détergents),

- les dérivés de l'imidazoline (moussants et antiseptiques bien tolérés par la peau et les muqueuses, dont la muqueuse oculaire),

- les polypeptides, peu irritants pour la peau (utilisés dans les shampooings, crèmes, laits démaquillants...),

- les lipoaminoacides, qui ont une grande similitude avec les lipoaminoacides présents dans l'épiderme, ce qui en fait des tensioactifs "physiologiques", utilisés dans les crèmes, dentifrices, lotions capillaires

Ils sont compatibles avec les autres tensioactifs.

Tensioactifs non ioniques : Leur molécule ne comporte aucune charge nette (ne s'ionise pas dans l'eau) ; ils comptent parmi les meilleurs détergents. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule. Les tensioactifs non ioniques sont généralement compatibles avec les autres tensioactifs

II. Concentration micellaire critique

En chimie la concentration micellaire critique (CMC) est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, dans un modèle d'association fermé. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution.

Définitions

La propriété principale des tensioactifs est de pouvoir s'auto-organiser. Cette tendance est d'habitude caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC). En dessous de la CMC, le tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution. Lorsqu'on augmente la quantité de tensioactif, sa concentration augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite : la CMC. A partir de cette dernière le tensioactif ajouté forme des micelles sphériques. Les micelles peuvent ne pas être purement sphériques et on se place dans l'hypothèse où la température de kraft est atteinte. La CMC est donc la concentration totale en tensioactif pour laquelle un nombre constant et petit de molécules de surfactant sont sous forme agrégées, selon Corin.

Il existe d'autres manières de définir cette concentration. C'est également la concentration de tensioactif libre en solution en équilibre avec du tensioactif sous forme agrégé (concentration maximale). William l'a posée comme étant la concentration de tensioactif en solution telle que lorsqu'on représente l'évolution d'une propriété en fonction de cette concentration, les tangentes avant et après la CMC se coupent. Selon Phillips, si $C = CMC$, alors $(d^3F/dC^3) = 0$ avec : $F = a[\text{micelle}] + b[\text{monomère}]$ avec C_t : concentration totale **a**, **b** : constantes proportionnelles.

Selon la géométrie des molécules de surfactant et leur environnement, il peut y avoir une deuxième et une troisième concentration critique. A la CMC 2 l'agrégation se fait sous forme de cylindres allongés et à la CMC 3 ces derniers s'empilent pour former des lamelles.

Paramètres influençant la CMC

Longueur de chaîne

A même tête polaire et dans les mêmes conditions, un tensioactif avec une plus grand chaîne alkyle (queue hydrophobe) aura une CMC plus faible. Selon Klevens (1953), la relation empirique suivante relie le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe (N) à la CMC. A et B sont deux constantes qui varient avec certains paramètres, B est positif.

$$\text{Log}(CMC) = A - B.N$$

Influence de la tête hydrophile

En général, la CMC des tensioactifs ioniques est plus grande que celles des tensioactifs neutres.

Point de Krafft

Les tensioactifs ioniques présentent un "point de Krafft": la CMC augmente avec la température mais si la température est trop basse le tensioactif ne forme plus de micelles, même au-dessus

d'une concentration critique (CMC). Il n'y a pas de CMC et le tensioactif est sous forme précipitée (cristaux) lorsqu'on en est en dessous d'une température critique. Il s'agit de la température de Krafft, qui peut être proche de la température ambiante. Pour les tensioactifs non ioniques il existe un point trouble, cette fois-ci par augmentation de la température. Il y a démixtion à température trop importante.

Effet de sel

L'ajout de sel (augmentation de force ionique) dans le milieu écran les charges d'un tensioactif ionique et la micellisation survient plus tôt (diminution de la CMC).

Détermination de la CMC

La valeur de la concentration micellaire critique dans un milieu donné dépend notamment de paramètres physicochimiques (T, pH, I) et de facteurs géométriques, comme le rapport entre la surface des têtes polaires des molécules de tensioactif et de la longueur des queues hydrophobes. Il est souvent utile de connaître la valeur de la CMC pour un tensioactif donné et dans des conditions déterminées. La présence de micelles peut ainsi avoir des conséquences en encapsulant des molécules hydrophobes, ce qui diminue la concentration de ces dernières, donc leur effet.

De nombreuses propriétés des solutions micellaires changent de manière brutale à la CMC, ce qui est une raison de plus pour chercher à la connaître, tout en étant un moyen d'y arriver. En effet des grandeurs comme la tension de surface, la conductivité électrique (pour un tensioactif chargé), la pression osmotique, la diffusion de lumière ... peuvent être mesurées en fonction de la quantité de tensioactif ajouté et varient différemment avant et après la CMC. Suivant la propriété mesurée et la définition retenue, la CMC obtenue varie dans une plage restreinte dans un milieu donné.

Exemples de CMC

Tensioactifs	CMC dans l'eau à 25°C (mM)
SDS	7-10
CTAB	1
TTAB	4-5
TWEEN 80	0.012

III. Manipulation

1) Mesures de tension superficielle et tension interfaciale

Des interactions s'établissent entre les molécules d'un liquide et celles d'un autre liquide ou d'une substance gazeuse insoluble dans le premier liquide; ces interactions donnent lieu à la formation d'une interface. Pour modifier la forme de cette interface ou surface il faut apporter une énergie au système. Le travail pour changer la forme d'une surface donnée est ainsi défini comme étant la tension interfaciale ou tension de surface.

La plupart des tensiomètres déterminent la tension de surface ou interfaciale à l'aide d'une sonde idéale permettant un mouillage parfait quelque soit les liquides étudiés, suspendue à une balance de précision ; cette sonde peut être soit un anneau, soit une lame. Un porte échantillon mobile est utilisé pour amener le liquide en contact avec la sonde de mesure. Une force est exercée sur la balance dès que la sonde touche la surface du liquide. Le périmètre de mouillage de la sonde étant parfaitement défini et connu (circonférence de l'anneau ou longueur de la lame), nous pouvons utiliser la force mesurée pour calculer la tension de surface ou interfaciale. De plus, il faut que la sonde utilisée possède une très haute énergie de surface, assurant ainsi un mouillage optimal. C'est pour cette raison qu'un alliage platine-iridium est utilisé pour l'anneau.

Méthode de l'anneau

Historiquement la méthode de l'anneau a été la première à être développée; c'est pour cette raison qu'il existe de très nombreuses valeurs publiées dans la littérature scientifique issues de mesures utilisant la méthode de l'anneau. Dans la méthode de l'anneau le liquide est amené vers la sonde jusqu'à la détection de contact avec la surface. L'échantillon est alors de nouveau déplacé, dans la direction opposée cette fois, conduisant à l'étirement d'un film au-dessous de l'anneau.

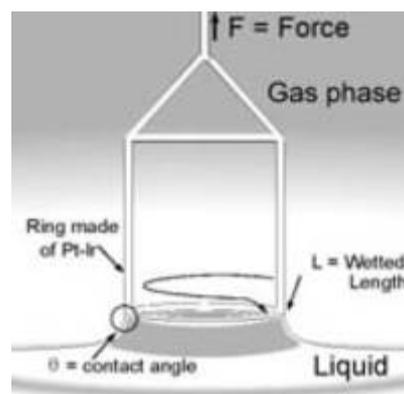


Schéma descriptif de la méthode de l'anneau

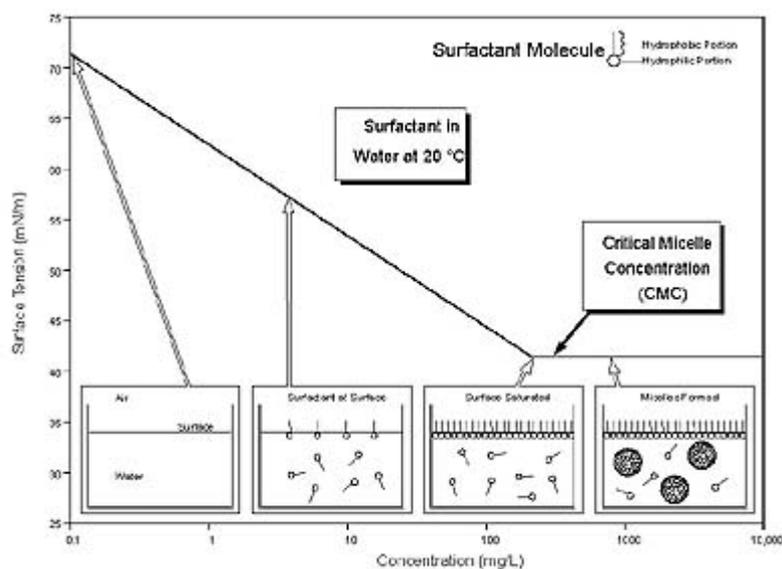
Au cours de l'étirement du film de liquide la force exercée sur la sonde est enregistrée par la balance et le système passe par un seuil où la force est maximale. En ce point précis, le vecteur force est exactement parallèle à l'axe de déplacement vertical et l'angle de contact θ est égal à 0° .

2) Mesure de la concentration micellaire critique

Une propriété importante pour la caractérisation des tensioactifs est la concentration micellaire critique (CMC). Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une "tête" hydrophile et d'une « queue » hydrophobe. Lorsqu'un tensioactif est ajouté à de l'eau il vient se placer immédiatement à la surface, avec la queue hydrophobe pointant à l'extérieur de la surface. Ce n'est qu'une fois la surface saturée, et n'offrant plus d'espace disponible à de nouvelles molécules de tensioactifs de venir s'y adsorber, que les tensioactifs vont former des structures organisées au sein du liquide : ce sont les micelles. La concentration de tensioactifs au-dessus de laquelle les micelles commencent à se former est connue comme la concentration micellaire critique (CMC). Les micelles sont des structures sphériques ou ellipsoïdales dont la surface est constituée des têtes hydrophiles des tensioactifs, alors que les queues hydrophobes de ces derniers sont regroupées à l'intérieur. L'effet nettoyant des tensioactifs découle du fait que les substances hydrophobes, telles que les matières grasses ou la suie, peuvent être contenues à l'intérieur des micelles.

Procédure standard

La Concentration Micellaire Critique (CMC) peut être déterminée en réalisant la mesure de la tension de surface pour une série de différentes concentrations de tensioactifs. Les tensioactifs présents en solution donnent lieu à une courbe spécifique de la tension de surface en fonction de la concentration. Initialement, pour des concentrations faibles, les molécules de tensioactifs viennent préférentiellement enrichir la surface de l'eau. Pendant cette phase on observe une décroissance linéaire de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactifs. Une fois la valeur de la CMC atteinte, la surface est saturée en tensioactifs et toute augmentation de la concentration n'a aucune incidence sur la tension de surface.



Détermination de la concentration de formation micellaire critique

Ceci signifie donc que pour déterminer la CMC il faut avoir les deux portions de droites obtenues par la mesure de la tension de surface pour toute la série des différentes concentrations. La CMC s'obtient à partir de l'intersection des deux droites ainsi définies, l'une pour la partie où la tension de surface diminue au fur et à mesure que la concentration augmente, et l'autre pour la partie où la concentration n'a pas d'effet sur la tension de surface.

III. Partie expérimentale

L'utilisation du tensiomètre LAUDA et du goniomètre KRUSS demande beaucoup de soins. En particulier, il faut manipuler l'anneau de DU Nouy et la plaque de Wilhelmy avec précaution (très fragiles).

1) Mesurer la tension superficielle des solvants mis à votre disposition (eau, éthanol, chloroforme, toluène, diméthylformamide ...). Comparer et expliquer les valeurs obtenues en fonction de la structure moléculaire des solvants.

2) Concentration micellaire critique

Préparer des solutions aqueuses de différentes concentrations de poly(éthylène-*co*-éthylène glycol) (PE -*b*- PEG). Mesurer la tension superficielle en fonction de la concentration.

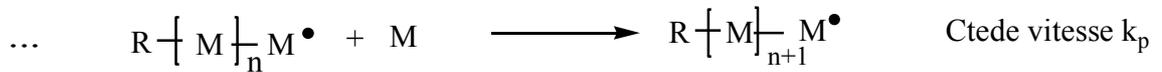
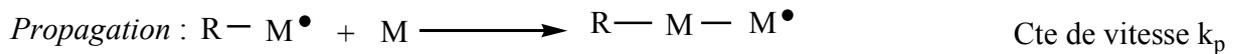
Tracer $\gamma = f(\text{Log}C)$. Déterminer la CMC de la solution de PE -*b*- PEG.

Calculer la valeur HLB. Commenter

POLYMERISATION RADICALAIRE DU STYRENE
ETUDE CINETIQUE PAR DILATOMETRIE

I – GENERALITES :

La polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique **M** amorcée par un générateur **RR** de radicaux libres est schématisée par les réactions suivantes :



En désignant par **f l'efficacité** de l'amorceur, la théorie de la polymérisation radicalaire conduit à l'équation de vitesse globale v_p de polymérisation :

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} 2f[RR] \right)^{1/2} [M] \quad \text{équation (1)}$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$v_p = k[M]$ équation (2) qui conduit à la relation

$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k.t$ équation (3)

D'autre part si l'on se place en début de réaction quand la quantité de monomère consommé est négligeable par rapport à la quantité initiale, on peut considérer que :

$[M] = Cte = [M]_0$ d'où :

$v_p = (v_p)_0 = K$ équation (4) et $[M] = K.t$ équation (5)

Les deux équations (3) et (5) montrent que l'on peut obtenir $(v_p)_0$, k ou K à partir des variations de la concentration en monomère en fonction du temps en se plaçant au début de la réaction.

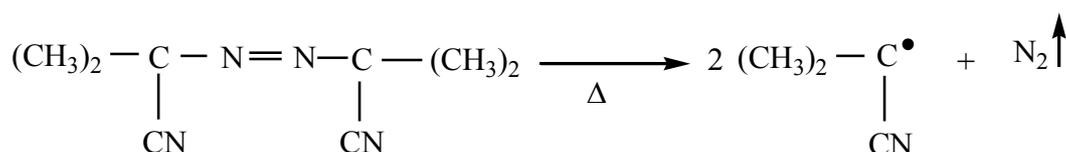
II – PRINCIPE DE LA MANIPULATION:

Le but de la manipulation est

- de déterminer les valeurs de la vitesse de polymérisation initiale, de k et de l'efficacité f de l'amorceur,
- de vérifier que la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur.

Pour pouvoir appliquer les relations (3) et (5) ci-dessus il faut que la polymérisation soit effectuée en masse à température rigoureusement contrôlée et arrêtée à un faible taux de conversion.

La réaction est réalisée à 70°C avec le styrène comme monomère et l'azobisisobutyronitrile : AIBN comme amorceur. Celui se décompose en deux radicaux suivant la réaction :



L'avancement de la réaction est suivi par dilatométrie : la masse volumique du polymère étant plus élevée que celle du monomère il y a contraction du volume réactionnel au fur et à mesure que la polymérisation progresse.

Deux expériences sont réalisées avec des concentrations différentes en amorceur.

III - MODE OPERATOIRE :

- peser dans deux petits béchers les quantités nécessaires d'amorceur (10 mg et 40 mg pour un volume de styrène de 20 à 25 ml), dans un troisième peser 10 mg d'AIBN.
- introduire une prise d'essai d'amorceur dans un dilatomètre en opérant par épuisement à l'aide de styrène purifié et séché, la troisième expérience sera réalisée en ajoutant une quantité déterminée d'agent de transfert (0,2 ml de dodécylthiol).
- remplir le dilatomètre jusqu'au bas du tube capillaire avec du styrène en évitant d'emprisonner des bulles d'air,
- placer le dilatomètre dans le bain thermo régulé. Pendant la mise en température, la réaction commence, le liquide se réchauffe, son niveau s'élève dans le capillaire et se stabilise à une certaine hauteur.
- Par convention, dès que le niveau du liquide s'abaisse on prend $t = 0$; déclencher le chronomètre et repérer la hauteur du liquide à l'aide du cathétomètre.
- Suivre en fonction du temps la descente du liquide dans le capillaire ; il suffit de faire un relevé toutes les cinq minutes (les réactions sont suivies pendant une heure et trente minutes).
- Après avoir obtenu une série de points pour ce premier dilatomètre, répéter les cinq premières opérations précédentes avec le second (on peut facilement suivre simultanément les deux réactions).
- Précipiter, purifier et sécher les deux échantillons de polystyrène obtenu.

IV – RESULTATS :

Soient :

h_0	la hauteur dans le capillaire du liquide au temps $t = 0$
h_t	la hauteur dans le capillaire au temps t
h_∞	la hauteur qu'aurait le milieu réactionnel en fin de réaction à conversion totale du monomère
M	la masse molaire du motif monomère
V_0	le volume initial du monomère (tenir compte du volume dans le capillaire)
S	la section du capillaire
dm	la densité du monomère (0,860 à 70°C)
dp	la densité du polymère (1,046 à 70°C)
Δh_t	$= h_0 - h_t$
Δh_∞	$= h_0 - h_\infty$

Dans ces conditions en reliant la variation de hauteur à la quantité de monomère consommé on obtient les deux relations :

$$(vp)_0 = K = \frac{d(\Delta h_t)}{dt} \frac{S}{V_0} \frac{1}{M} \left(\frac{1}{dm} - \frac{1}{dp} \right)^{-1}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \ln \frac{\Delta h_\infty}{\Delta h_\infty - \Delta h_t} = kt$$

- 1) Tracer les courbes $\Delta h_t = f(t)$ et $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = f(t)$ pour les deux quantités d'AIBN (10 et 40 mg)
- 2) A partir des pentes de ces courbes déterminer les valeurs de $(vp)_0$ et de k .
- 3) Vérifier que la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur.
- 4) Sachant que nous avons :

Pour k_d (s^{-1}) :	$\Delta E = 30,5 \text{kcal}$	et	$A = 1,19 \cdot 10^{15}$
Pour k_p ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\Delta E = 7,76 \text{kcal}$	et	$A = 2,16 \cdot 10^7$
Pour k_t ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\Delta E = 2,37 \text{kcal}$	et	$A = 1,295 \cdot 10^9$

Déterminer l'efficacité f de l'amorceur en utilisant les $(vp)_0$ précédemment obtenues.

5) Évaluation des masses molaires par SEC des trois polymères, précisez (1) l'influence de la quantité d'amorceur sur les masses molaires et l'influence l'agent de transfert sur les masses molaires.

Règles de sécurité au laboratoire

Le travail en laboratoire requiert parfois le montage d'appareillages complexes ou l'exécution d'opérations délicates. Il entraîne aussi la manipulation de produits qui peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs. L'exécution de ces travaux peut donc être à l'origine d'accidents ou d'intoxications graves dont les effets sont immédiats ou insidieux. Tout le personnel de laboratoire, soucieux de développer un esprit de sécurité, devrait donc connaître et appliquer rigoureusement les règlements de sécurité, être au courant des implications et des risques associés à la manipulation en cours et être capable d'intervenir efficacement en cas d'accident ou d'incendie. Toute personne au travail dans un laboratoire, qui ne tient pas compte des règles de sécurité, court un risque élevé dont les conséquences pour elle même et ses collègues peuvent être catastrophiques.

I. Principales règles de sécurité

Prévention

La prévention est la première démarche élémentaire de sécurité. Prévenir les accidents, c'est à la fois avoir une bonne connaissance du travail à effectuer, respecter l'affichage de sécurité, avoir un bon comportement au laboratoire, exercer une protection personnelle efficace, étiqueter, entreposer et éliminer correctement les produits chimiques.

Connaissances du travail à effectuer

Il faut rechercher le maximum d'informations sur les produits et le matériel employés, de même que sur les techniques et les réactions chimiques mises en œuvre. En cas de doute sur les risques associés à une manipulation, on doit procéder à une recherche bibliographique et si possible solliciter les conseils d'une personne compétente.

Affichage de sécurité et matériel de protection général

Le respect des symboles de danger (solvants inflammables, ...) est essentiel pour la prévention des accidents. En entrant au laboratoire, il faut donc localiser les avertissements et s'assurer de bien connaître leur signification. Certains numéros d'appels téléphoniques utiles, tels que ceux de l'ambulance et du médecin, devraient être affichés en permanence dans un endroit accessible à tous.

On doit connaître l'emplacement et le mode de fonctionnement des extincteurs, de la douche d'urgence, des bains oculaires, de la couverture ignifugée et de la trousse de premiers

soins. Enfin, il est essentiel de connaître l'emplacement des sorties d'urgence et des dispositifs d'alarmes.

Comportement au laboratoire

Au laboratoire, il faut être attentif et éviter tout comportement irréfléchi ou précipité. De plus, il faut avoir connaissance du travail réalisé par ses voisins et être conscient des dangers qu'il peut présenter.

Les accidents de laboratoire sont fréquemment provoqués par l'exécution trop rapide des opérations : soit que l'on est pressé d'obtenir des résultats soit que le temps disponible pour une manipulation semble insuffisant. Le chimiste, technicien ou étudiant doit donc adopter une approche méthodique, prudente et soignée, se concentrer sur ce qu'il est en train de faire, ne pas se laisser distraire et ne jamais croire que les accidents n'arrivent qu'aux autres.

Sauf en cas d'urgence, on doit éviter de courir, de se presser inutilement et de se bousculer. Il fut proscrire la préparation, la consommation et la conservation dans le laboratoire de nourriture et de boissons afin d'éviter leur contamination accidentelle par des produits toxiques. Dans un laboratoire de chimie on ne doit jamais fumer à cause du voisinage fréquent de substances inflammables.

Pour éviter les chutes ou les glissades accidentelles, on tient fermés les tiroirs et les portes d'armoires, on garde les allées libres en ne laissant pas traîner par terre des petits objets comme des morceaux de verre, de la glace ou des bouchons et on assèche immédiatement les endroits mouillés.

Protection personnelle

- Protection oculaire : Au laboratoire, on doit toujours porter des lunettes de sécurité dont le modèle dépend de la manipulation à effectuer. Des lunettes munies de cotés transparents suffisent pour la majorité des travaux. S'il y a danger de projection ou si une réaction se produit à haute température, le port de lunettes à coque étanche ou d'une visière protectrice est recommandé. Les verres de contact ne devraient pas être portés dans le laboratoire. Des vapeurs organiques ou corrosives peuvent les endommager de façon irréversible ou s'infiltrer sous la lentille.
- Blouse et chaussures : Les blouses doivent être en tissu de coton résistant et équipé de boutons pression, ce qui permet de les enlever rapidement si nécessaire. Ils doivent être

assez longs pour protéger les jambes. Il faut toujours porter des chaussures qui recouvrent entièrement les pieds.

- Gants : Le port de gants peut être recommandé ou indispensable pour certaines manipulations telles que celles de produits corrosifs, produits très toxiques par voie cutanée, récipients très chauds ou très froids. Il en existe différents types fabriqués avec des matériaux naturels ou synthétiques (caoutchouc, polyéthylène, vinyle, néoprène). Les gants en latex ne protègent pas de la chaleur et risque de fondre au contact d'une surface brûlante.

Étiquetage

Les flacons et récipients contenant des produits chimiques doivent être clairement étiquetés pour faciliter leur identification. Dans le cas de produits préparés au laboratoire, la date de fabrication doit être indiquée.

Entreposage et élimination des produits chimiques

On ne doit pas laisser les produits chimiques s'accumuler sur les tables du laboratoire ni sous les hottes. Si on garde des produits susceptibles de réagir entre eux, il faut les entreposer de telle sorte qu'ils soient le plus éloignés possibles les uns des autres. Pour assurer une sécurité maximale, le lieu d'entreposage doit être bien ventilé et si possible à température contrôlée. Les flacons de réactifs doivent toujours porter une étiquette qui les identifie clairement.

L'élimination des produits chimiques doit être soigneusement planifiée. En général, de petites quantités de substances solubles dans l'eau et peu toxiques peuvent être éliminées par l'égout de l'évier en faisant circuler l'eau. Pour recueillir les autres types des déchets chimiques, on doit disposer de récipients résistants, en plastique ou en métal, pour les entreposer avant de les éliminer.

Intervention

Malgré le respect des mesures préventives, il peut arriver que des produits soient renversés sur le sol ou projetés sur des personnes. Les risques de feu, d'explosion ou d'intoxication peuvent alors augmenter, selon la nature de ces produits.

Renversement sur le sol

Lorsque le sol ou la table de travail sont contaminés par un produit peu toxique ou peu volatil, on nettoie en employant du papier absorbant. Si le produit est toxique, corrosif, dangereux, ne pas hésiter à appeler un enseignant. Il faut porter des gants de protection pendant le nettoyage. L'espace affecté doit être rincé à l'eau puis asséché.

Lorsque la substance répandue est volatile, inflammable ou toxique et que la quantité renversée est importante, on doit éteindre les brûleurs, couper le courant des appareils électriques et quitter le laboratoire. Les substances suivantes sont particulièrement dangereuses : les amines aromatiques, les dérivés nitrés, le brome, le disulfure de carbone, les hydrazines, les nitriles, les éthers et les halogénures d'alkyle. Dans ce cas, la décontamination et le nettoyage doivent être effectués par une personne compétente.

Projection sur une personne

Si les projections d'une substance atteignent une personne et que les éclaboussures s'étendent sur une grande partie du corps, on doit immédiatement utiliser la douche de sécurité et retirer aussitôt que possible les vêtements contaminés. Chaque seconde compte et toute perte de temps doit être évitée. En retirant les vêtements, on doit s'assurer de ne pas contaminer d'autres parties du corps spécialement le visage et les yeux. La région affectée doit être arrosée avec de l'eau froide durant environ quinze minutes. Il ne faut jamais se servir de neutralisants chimiques, de crèmes ou de lotions. Aussitôt que possible, on doit consulter un médecin.

Si les éclaboussures n'affectent qu'une petite surface de la peau, rincer abondamment à l'eau froide puis à l'eau savonneuse. Retirer les bijoux qui nuisent à l'élimination des produits chimiques pendant le nettoyage. Si par la suite, on observe une réaction cutanée, consulter un médecin.

Dans le cas de projections dans les yeux, laver immédiatement l'œil avec de l'eau pendant au moins quinze minutes. Pour le lavage, on doit tenir l'œil ouvert, le faire rouler constamment en rinçant abondamment la muqueuse des paupières. Il est souvent plus facile de se faire aider par une autre personne. Il est recommandé, le plus tôt possible, d'appeler le médecin ou de conduire le blessé à l'hôpital.

Marche à suivre en cas d'accident

La première action à faire en cas d'accident grave est de protéger la victime et s'il persiste un risque (électrocution, incendie, asphyxie) tenter d'éliminer le danger (interruption du courant électrique, utilisation de l'extincteur). Il faut ensuite appeler à l'aide.

Si la personne blessée est inanimée, la soustraire au danger, l'examiner et lui prodiguer les soins élémentaires pendant qu'on fait alerter le personnel compétent qui prendra en charge la personne blessée.

II. Risques inhérents aux produits chimiques

Pictogrammes de sécurité

Symbole	Signification	Risques	Conseils de prudence
	Substance comburante	Favorise l'inflammation de matières combustibles ou entretient les incendies	Eviter tout contact avec des matières combustibles
	Substance facilement inflammable	Substance auto-inflammable ou Gaz facilement inflammable ou Substance sensible à l'humidité ou Liquide inflammable	Eviter tout contact avec l'air Eviter la formation de mélanges vapeur-air inflammables et le contact avec toute source d'ignition Eviter le contact avec l'eau Tenir loin des flammes, des étincelles et de toute source de chaleur

 	<p>Substance nocive ou irritante</p>	<p>Son absorption peut produire des lésions légères ou ce produit peut irriter la peau, les yeux ou es voies respiratoires</p>	<p>Eviter le contact avec la peau et les yeux et l'inhalation des vapeurs</p>
	<p>Substance toxique</p>	<p>Provoque les lésions graves ou même la mort par inhalation, ingestion ou contact avec la peau</p>	<p>Eviter tout contact avec le corps</p>
	<p>Substance explosive</p>	<p>Dans des conditions données, présente un danger d'explosion déterminé</p>	<p>Eviter les chocs, la friction, les étincelles et le feu</p>
	<p>Substance corrosive</p>	<p>Le contact conduit à la destruction des tissus vivants et des matériaux</p>	<p>Eviter l'inhalation des vapeurs et le contact avec la peau, les yeux et les vêtements</p>

III. Risques associés aux manipulations

Certaines manipulations, conduites de façon incorrecte, peuvent provoquer des accidents qui surviennent soit au moment de l'assemblage ou de l'utilisation d'appareils soit au cours de réactions chimiques soit encore pendant le traitement d'un mélange réactionnel.

Montage d'appareils

Au moment de réaliser l'assemblage, il est important de disposer le matériel et les produits sur la table de travail de manière à travailler avec aisance. Il faut s'assurer que la verrerie est en bon état, propre et si nécessaire sèche. Les pièces d'un montage (ballon, réacteur, réfrigérant, raccord, etc...) doivent être fixées solidement à l'aide de pinces et de supports verticaux, en veillant à ce que les joints rodés soient lubrifiés et que le robinet des ampoules de coulée ne présentent pas de fuite. Quand on fait circuler de l'eau, on doit vérifier que les tubes en caoutchouc sont insérés à fond dans les tubulures latérales du réfrigérant pour éviter tout déversement d'eau accidentel. De plus, le débit d'eau doit être modéré. Les agitateurs magnétiques doivent être bien alignés et maintenus fermement en position à l'aide de pinces. On doit aussi s'assurer que le moteur électrique ne produit pas d'étincelles qui risquent d'entraîner des feux ou des explosions. Avant de commencer une opération, la solidité du montage est vérifiée et son étanchéité contrôlée.

Réactions chimiques

Certaines réactions chimiques sont dangereuses soit parce qu'elles exigent la manipulation de substances explosives ou pouvant réagir de façon brutale soit parce qu'elles conduisent à la formation de telles substances.

- Si l'utilisation d'une substance explosive ou très réactive est requise, ne l'employer qu'en quantité la plus petite possible.
- Si on présume qu'une réaction peut provoquer une explosion, ne l'essayer d'abord qu'à une échelle réduite. Il est également préférable de la renouveler plusieurs fois à cette échelle plutôt que de tenter un essai avec des quantités plus importantes de produits.

- Dans le cas de réactions très exothermiques, le mode opératoire le plus sûr consiste à ajouter le réactif goutte à goutte en agitant vigoureusement. On doit éviter de trop refroidir le réacteur car on risque alors de trop ralentir la réaction et d'accumuler dangereusement le réactif introduit : dès que la température s'élèverait de nouveau légèrement, la réaction deviendrait incontrôlable.

Décantation et extraction

Les risques associés à la manipulation d'une ampoule à décanter sont les suivantes : le bouchon est expulsé brusquement du fait de la surpression provoquée par les vapeurs ou le robinet fuit.

Avant de remplir l'ampoule, on doit d'abord vérifier la lubrification et l'étanchéité du robinet. De plus, pour procéder sans danger à l'extraction, on doit s'assurer que la température de la solution ait atteint la température ambiante et qu'elle soit nettement inférieure au point d'ébullition du solvant d'extraction.

Bains d'huile

L'utilisation des bains d'huile exige beaucoup de prudence car elle est accompagnée des risques suivants :

- projections dues à l'eau qui s'infiltré dans l'huile bouillante et se vaporise instantanément
- émanations de fumées toxiques et inflammables avec les bains d'huile surchauffés ou contenant des contaminants organiques
- inflammation spontanée de l'huile surchauffée
- débordements de l'huile (secousse ou dilatation par chauffage)

Il est essentiel de ne jamais laisser sans surveillance un bain d'huile en opération et de ne jamais l'employer à une température supérieure à sa température maximale de fonctionnement. De plus, on doit s'assurer d'une bonne ventilation à l'emplacement du bain d'huile. Chaque fois que c'est possible, il est recommandé de le remplacer par une enveloppe chauffante.

Bains de refroidissement

Pour obtenir un bain réfrigérant à très basse température, on peut utiliser de l'azote liquide. La manipulation d'azote liquide exige le port de gants de protection et d'un protecteur facial. L'immersion d'un objet dans ce liquide réfrigérant doit être très lente afin d'éviter un bouillonnement brutal et des projections. Le contact direct d'azote liquide avec la peau peut provoquer des lésions graves des tissus.

Travaux sous pression réduite

Dessiccateur : lorsqu'un dessiccateur est maintenu sous pression réduite, il présente un risque d'implosion. Pour cette raison, il est recommandé de la placer soit dans une boîte soit derrière un écran protecteur. En outre, avant de l'ouvrir, il faut penser à rétablir à l'intérieur la pression atmosphérique.

Distillation sous pression réduite : on doit s'assurer que le matériel utilisé ne soit pas fissuré. Si son volume est supérieur à 100 cm³, le récipient doit être en verre épais et conçu spécialement pour cet usage. Lorsque la distillation est terminée, laisser refroidir l'appareil avant de laisser entrer l'air : sans refroidissement préalable, il pourrait y avoir oxydation brutale du résidu de distillation.

Bouteilles de gaz sous pression

Les législations récentes n'autorisent pas le stockage permanent, à l'intérieur des édifices, des bouteilles dont la capacité est supérieure à un certain volume. Les laboratoires sont alors alimentés par des canalisations. Les règles de sécurité suivantes doivent être respectées lorsqu'on manipule des bouteilles de gaz :

- ne pas modifier ou forcer le robinet
- éviter un dégagement rapide de gaz comprimé dont le souffle risque de causer un bris d'appareil ou un détachement du tuyau d'alimentation
- les bouteilles doivent être solidement fixées de façon à prévenir leur chute.