

# « SYNTHÈSE DES POLYMÈRES »

Jeulin, référence 107167

L'éditeur responsable adresse ses remerciements à René CAHAY, René LINARD, Jacques FURNÉMONT, José NOULET et Fabienne WINDELS pour l'appui scientifique qu'ils ont apporté à la réalisation de ce dossier.

**Bruxelles- 2012**

Éditeur responsable : Bruno PHILIPPE, EKLYPS sc

# SOMMAIRE

	Page
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
Les polymères :	
1.    Réalisation du slime	4
2.    Réalisation de fils d'alcool polyvinyle	7
3.    Réalisation de films d'alcool polyvinyle	11
4.    Polymères superabsorbants	12
5.    Réalisation d'objets en polystyrène expansé	18
6.    Solubilité du polystyrène	20
7.    Un polymère qui s'adapte : l'Évatane® HT	23

# INTRODUCTION

Depuis fort longtemps, les êtres vivants produisent ce que l'on peut appeler des biopolymères : protéines, ADN, puis cellulose, fibres naturelles (coton, soie, ...).

Les biopolymères sont des macromolécules, c'est-à-dire des molécules géantes, d'origine naturelle. Toutefois, l'Homme est aussi capable de fabriquer des polymères de toutes pièces.

La Bakélite fut le premier polymère synthétisé artificiellement au début du vingtième siècle. On lui attribua le nom de bakélite en l'honneur de son inventeur, le gantois BAEKELAND. Ce n'est cependant qu'à partir de la deuxième guerre mondiale que le développement des polymères synthétiques a pris un essor considérable. Le nylon en est un exemple parmi d'autres. Les polymères font de plus en plus partie de notre univers quotidien. Ainsi, une famille de polymères aujourd'hui très en vogue est constituée par les gels. On en trouve dans tous les domaines de la vie courante, sous diverses formes et pour de multiples usages : les crèmes, les onguents et les pommades utilisés en cosmétologie, les gels coiffants, les peintures, les colles...

Dans ce kit expérimental, nous avons choisi de présenter quelques polymères typiques et d'illustrer certaines de leurs propriétés étonnantes. Ainsi, on pourra assez facilement :

a) Préparer :

- des gels (manipulation « 1. Réalisation du slime ») ;
- des fils et films (manipulations « 2. Réalisation de fils d'alcool polyvinyle », « 3. Réalisation de films d'alcool polyvinyle ») ;
- des objets divers (manipulation « 6. Un polymère qui s'adapte : l'Évatane®HT) ;
- des balles (manipulation « 5. Réalisation d'objets en polystyrène expansé »).

b) Illustrer le comportement des polymères en présence d'eau

(manipulation 4. « Polymères superabsorbants »)

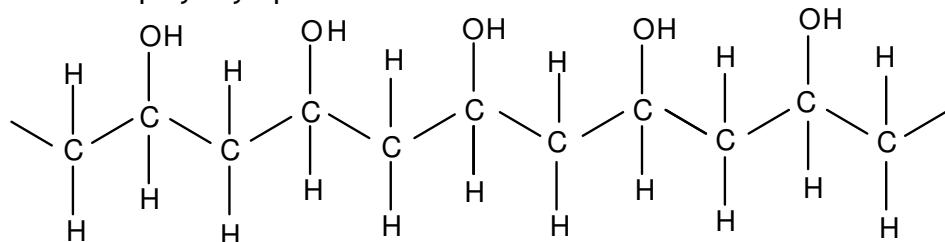
# 1 Réalisation du slime

## 1.1 Objectif de la manipulation

Préparer du slime, un produit baveux, visqueux, en mélangeant deux solutions :

- une solution aqueuse d'alcool polyvinyle ;
- une solution aqueuse de tétraborate de sodium.

Formule de l'alcool polyvinyle :



## 1.2 Matériel et produits

- un bécher de 500 mL ;
- un gobelet en plastique transparent ;
- 2 seringues de 10 mL en plastique ;
- une baguette en plastique, en verre ou en bois (5 mm de diamètre) pour mélanger ;
- préparer une solution aqueuse d'alcool polyvinyle<sup>1</sup> à 4 % en masse ;
- préparer une solution aqueuse de tétraborate de sodium anhydre,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à 2 % en masse ;
- 1 colorant alimentaire ;
- des gants en latex.

## 1.3 Sécurité

- L'**alcool polyvinyle** ne présente aucun risque particulier.
- Le **tétraborate de sodium** est toxique par ingestion ; ne pas mettre le produit préparé en bouche ! Il faut utiliser des gants en latex pour manipuler le produit ; il convient de se laver soigneusement les mains en cas de contact avec le produit.
- Éviter de répandre du **slime** sur les vêtements ou sur le mobilier.
- Lorsque le **slime** perd ses propriétés, le jeter à la poubelle.

<sup>1</sup> Pour préparer la solution d'alcool polyvinyle à 4%, chauffer 240 mL d'eau vers 90°C dans un bécher de 500 mL, ajouter 10 g d'alcool polyvinyle et agiter. Si la dissolution est incomplète, écraser les grains qui subsistent dans le fond du récipient, laisser refroidir la solution et ajouter de l'eau distillée de manière à ce que la masse finale de la solution soit de 250 g.

Toute suggestion permettant d'améliorer ce mode opératoire est bienvenue.

## 1.4 Mode opératoire

- Prélever au moyen d'une seringue et verser dans un gobelet en plastique 40 mL de la solution aqueuse d'alcool polyvinyle.
- Ajouter deux gouttes d'un colorant alimentaire.
- En utilisant l'autre seringue, ajouter 10 mL de la solution aqueuse de tétraborate de sodium.
- Mélanger le contenu du gobelet avec une baguette.
- Retirer la baguette avec le slime et la maintenir au-dessus du gobelet.
- Retourner le gobelet et laisser couler le slime dans un autre gobelet.

*NB : Pour éviter les mauvaises surprises, il convient de toujours utiliser la même seringue pour prélever soit la solution d'alcool polyvinyle, soit la solution de borax et de rincer très soigneusement à l'eau les seringues après usage.*

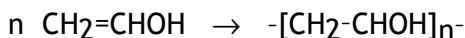
## 1.5 Observations

En respectant les proportions - 50 mL de solution aqueuse d'alcool polyvinyle (à 4 % en masse) et 12,5 mL de solution aqueuse de tétraborate de sodium (à 2 % en masse) - on observe la formation d'un gel assez consistant qui « grimpe » sur la baguette d'agitation et qui, lorsqu'on cesse d'agiter, s'étire lentement.

Tant qu'il est agité, le slime reste ferme, mais laissé au repos, il a tendance à devenir plus liquide. Il peut être étiré, déformé ou mis en boule. Le slime a des propriétés viscoélastiques, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un solide à la fois élastique et visqueux.

## 1.6 Interprétation moléculaire et applications<sup>2</sup>

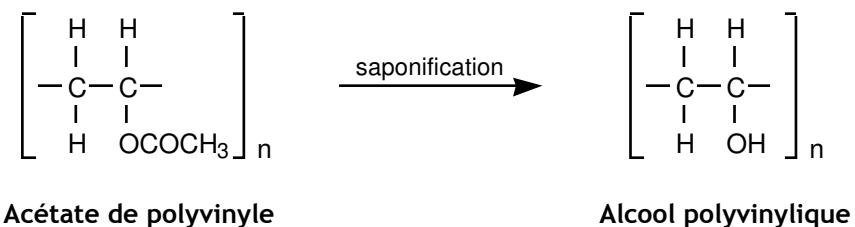
Les alcools polyvinyls résultent de la polyaddition de monomères contenant une liaison éthylénique, tel l'alcool vinylique :



Toutefois, la fabrication industrielle de l'alcool polyvinyle s'effectue actuellement par saponification (totale ou partielle) de l'acétate de polyvinyle, de préférence en milieu alcalin :

---

<sup>2</sup> *Polymères d'acétate de vinyle*, Wacker-Chemie GmbH (1995).



Il en résulte des produits contenant d'autant moins de groupements acétyle que le degré d'hydrolyse est plus élevé.

## 1.7 Solubilité et viscosité

La principale caractéristique de cette série de polymères est leur grande solubilité dans l'eau, qui augmente avec l'indice d'hydrolyse et diminue avec le degré de polymérisation, la viscosité des solutions aqueuses étant déterminée, pour une même teneur en matière solide, par le degré de polymérisation.

Les solutions aqueuses concentrées ont même tendance à gélifier, mais ce phénomène peut être supprimé par agitation et par chauffage.

Si l'on utilise des solutions aqueuses d'alcool polyvinyle, l'addition de méthanol, d'éthanol ou d'isopropanol provoque une augmentation de viscosité.

Les alcools polyvinylques sont insolubles dans les solvants organiques courants, les huiles, les graisses et les cires.

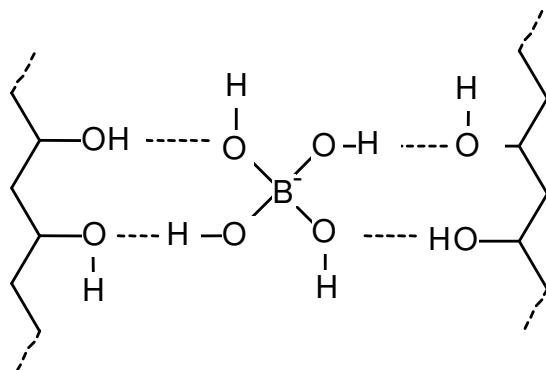
## 1.8 Effet du tétraborate<sup>3</sup>

Lors de l'addition de faibles quantités de tétraborate de sodium à des solutions aqueuses d'alcool polyvinyle, on constate une augmentation de viscosité et donc, de ses propriétés de collage humide.

On peut considérer qu'en solution aqueuse diluée, les ions tétraborate donnent naissance à des ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Il se forme alors des liaisons hydrogène entre les groupements OH de l'alcool et les ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  formés par le tétraborate.

Il se constitue ainsi un réseau tridimensionnel dans lequel les molécules d'eau sont immobilisées. Le gel formé contient environ 96 % d'eau.

<sup>3</sup> E.Z. Casassa, A.M. Sarquis, C.H. Van Dyke, *The Gelation of Polyvinyl Alcohol with Borax*, J. Chem. Educ., **63**, 57-59 (1986).



## 1.9 Applications

L'alcool polyvinyle (PVA) présente une très bonne **adhérence** sur des fonds absorbants, tels que le papier, le carton, les tissus, et possède un pouvoir de collage élevé. Il est employé pour la fabrication des colles « réhumectables », colles à bois, liants pour céramiques, etc. L'industrie textile l'utilise principalement comme apprêt, de manière à protéger les fibres pendant les opérations de tricotage ou de tissage, l'encollage s'éliminant facilement à l'eau.

Le PVA peut également être utilisé comme agent **épaississant** dans les systèmes aqueux tels que les colles, les peintures, les encres. Il peut aussi jouer le rôle de colloïde protecteur en permettant de réaliser des émulsions de type huile-eau.

Le PVA donne des films transparents, stables à la lumière et sans inconvénient physiologique. C'est pourquoi les solutions d'alcool polyvinyle sont employées pour le traitement du papier et du carton destinés à l'**emballage de produits alimentaires**. On obtient des revêtements qui résistent aux huiles et aux graisses, et qui sont insolubles dans la plupart des solvants.

Une des grandes caractéristiques des films de PVA est leur solubilité dans l'eau. On peut ainsi produire, à partir d'un mélange de PVA et de quelques additifs, des feuilles à utiliser comme matériau d'**emballage de produits non alimentaires** (sels de bain, désinfectants, colorants, insecticides, etc.) qui seront ensuite employés en milieu aqueux : le film **se dissolvant au contact de l'eau**, il n'est pas nécessaire de défaire le paquet (utilisation en milieu hospitalier pour le linge souillé). Les mêmes mélanges permettent de réaliser des pièces moulées (diaphragmes, joints, rondelles, tuyaux,...) qui résistent à l'action des huiles, des graisses, des carburants et de certains solvants.

## 1.10 Le slime, un exemple particulier de gel

Le slime est un exemple un peu particulier de gel. Les gels jouent actuellement un rôle important dans l'industrie.

Suite à leurs propriétés particulières, des gels de toutes natures sont de plus en plus utilisés dans des applications industrielles.

Par exemple, les peintures et les colles « qui ne coulent pas » sont des gels. Certains produits pharmaceutiques, comme les pommades appliquées sur des foulures sont des gels. Tout le monde connaît aussi les gels coiffants. La graisse et la vaseline sont aussi des gels qui sont utilisés comme lubrifiants dans les moteurs par exemple. On réduit ainsi les frottements entre les pièces mobiles. Le mucus est une substance organique visqueuse que l'on retrouve par exemple sur les poissons. C'est aussi un gel qui forme une couche protectrice qui les aide à nager dans l'eau et les rend difficiles à attraper.

Les chercheurs mettent au point de nouvelles applications de gels dans le cadre de leurs travaux sur les matériaux « intelligents ». Ceux-ci sont des matériaux artificiels qui peuvent réagir aux tensions et autres changements physiques comme les matériaux vivants. Ainsi, des gels intelligents, fonctionnant comme des muscles artificiels, ont permis de faire battre une aile ou faire nager un poisson. Ces gels peuvent en effet transformer de l'énergie chimique en énergie cinétique (qui implique un mouvement) en se dilatant ou se pliant quand leurs propriétés chimiques se modifient.

## 2 Réalisation de fils d'alcool polyvinylique<sup>4</sup>

### 2.1 Objectif de la manipulation

Réaliser des fils à partir d'une solution d'alcool polyvinylique.

### 2.2 Matériel et produits

- 1 gobelet en plastique ou en verre transparent de 100 mL ;
- 1 petit crochet (réalisé à l'aide d'un trombone métallique de 4 cm déplié complètement) ou 1 spatule métallique ;
- 2 seringues de 10 mL en plastique ;
- préparer une solution aqueuse d'alcool polyvinylique<sup>5</sup> à 4 % en masse ;
- acétone<sup>7</sup> ;
- un morceau de feuille de papier d'aluminium (< papier alu > de ménage) ;
- un colorant alimentaire.

### 2.3 Sécurité

- L'**alcool polyvinylique** ne présente aucun risque particulier.
- L'**acétone** est inflammable. Il faut donc éliminer toute source de chaleur à proximité !

### 2.4 Mode opératoire

- Prélever au moyen d'une seringue et verser environ 20 mL de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 4 % en masse dans un gobelet en plastique ou en verre transparent de 100 mL.
- Ajouter une à deux gouttes d'un colorant alimentaire.
- Prélever au moyen d'une deuxième seringue environ 10 mL d'acétone.
- Pencher le gobelet et verser l'acétone qui forme une couche au-dessus de la solution d'alcool. A l'interface entre les deux liquides, il se forme une pellicule blanchâtre d'alcool polyvinylique.

---

<sup>4</sup> M.C. Sherman, J. Chem. Educ., **69**, 88 (1992).

<sup>5</sup> Pour permettre la dissolution optimale de l'acide polyvinylique, il est préférable de chauffer l'eau vers 85-90°C et d'agiter la solution pendant 10 à 15 minutes. Refroidir à température ambiante avant utilisation.

- A l'aide d'un crochet ou d'une spatule, mélanger lentement les deux phases au milieu du gobelet, saisir le film de polymère et tirer très lentement. On peut ainsi tirer un fil qui peut avoir une longueur de 10 à 30 cm.
- Déposer le fil sur un morceau de feuille de papier d'aluminium (« papier alu » de ménage)
- Laisser sécher.

## 2.5 Observations

En tirant très lentement la pellicule blanchâtre formée à l'interface, on peut obtenir des fils (fragiles) de quelques décimètres.

La manipulation permet de tirer plusieurs fils.

On peut montrer que les fils séchés sont flexibles mais non élastiques ; si on les plonge un peu dans l'eau, les fils redeviennent élastiques.

## 2.6 Interprétation

Si l'alcool polyvinyle utilisé est très soluble dans l'eau, il ne l'est pas dans les solvants organiques habituels, notamment dans l'acétone. Aussi, à l'interface entre la phase aqueuse d'alcool polyvinyle et la phase organique constituée par l'acétone, il se forme une pellicule blanchâtre d'alcool polyvinyle que l'on peut délicatement extraire du gobelet.

### **3    Réalisation de films d'alcool polyvinyle<sup>6</sup>**

#### **3.1    Objectif de la manipulation**

Réaliser un film par évaporation de l'eau contenue dans une solution polyvinyle.

#### **3.2    Matériel et produits**

- 1 boîte de Pétri en plastique transparent d'environ 10 cm de diamètre ;
- une solution aqueuse d'alcool polyvinyle<sup>7</sup> à 4 % en masse ;
- Eventuellement, un colorant alimentaire.

#### **3.3    Sécurité**

- L'alcool polyvinyle ne présente aucun risque particulier.

#### **3.4    Mode opératoire**

- Verser un volume suffisant de la solution aqueuse d'alcool polyvinyle à 4 % en masse pour recouvrir complètement le fond de la boîte de Pétri.
- Laisser évaporer l'eau, ce qui peut prendre pas mal de temps ; l'idéal est d'observer le film formé les jours suivants.
- Retirer le film et le placer dans l'eau.

---

<sup>6</sup> M.C. Sherman, J. Chem. Educ., **69**, 88 (1992).

<sup>7</sup> Pour permettre la dissolution optimale de l'alcool polyvinyle, il est préférable de chauffer l'eau vers 85-90°C et d'agiter la solution pendant 10 à 15 minutes. Refroidir à température ambiante avant utilisation.

## 4 Polymères superabsorbants

### 4.1 Objectif de la manipulation

Montrer qu'on peut piéger rapidement une grande quantité d'eau au moyen d'un polymère superabsorbant.

Le professeur peut réaliser une sorte de tour de magie devant ses élèves ! À cet effet, il verse le polymère et l'eau dans un gobelet en matière plastique opaque, puis, il recommence l'expérience en utilisant un gobelet en polystyrène transparent pour que les élèves puissent bien voir ce qui se produit. Cette expérience permet d'aborder les interactions moléculaires.

On observera l'aspect (granulométrie) du gel obtenu .

### 4.2 Matériel et produits

- Gobelets en matière plastique transparente et en matière plastique opaque.
- Cuillères à café.
- Tiges pour mélanger et pour agiter.
- Polymère superabsorbant.
- Eau désionisée.
- Sel de cuisine.

### 4.3 Sécurité

Au contact de l'eau, les grains de polymère superabsorbant peuvent former un gel extrêmement volumineux. Il faut donc éviter de les ingérer.

### 4.4 Mode opératoire

- a. Dans un gobelet en matière plastique opaque, verser une cuillerée à café rase de polymère superabsorbant. Ajouter environ 125 mL d'eau dans le gobelet en versant l'eau d'une certaine hauteur pour brasser eau et polymère. Retourner ensuite le gobelet. Recommencer l'expérience en utilisant un gobelet en polystyrène transparent pour bien montrer ce qui se passe. Dans ce cas, observer l'aspect et la taille des grains de polymère avant d'ajouter l'eau. Noter le temps nécessaire pour que le système prenne en masse. Observer l'aspect du système résultant.
- b. Ajouter une cuillerée à café de sel de cuisine et agiter convenablement avec la cuillère ou avec une tige.

## 4.5 Observations

- a. Il faut agiter le mélange pendant 1 à 2 minutes pour que toute l'eau soit absorbée par les grains de polymères qui restent distincts et ne s'attachent pas.
- b. Le gel se liquéfie.

## 4.6 Applications

Les plastiques superabsorbants sont des plastiques fonctionnels, c'est-à-dire des polymères utilisés pour une de leurs propriétés spécifiques, ici la rétention.

Certaines matières peuvent absorber des liquides, de l'eau, par exemple:

- a. Le **polyacrylate de sodium** : utilisé dans les produits d'hygiène et les couches pour bébés, il est 60 fois plus absorbant que la pâte à papier.
- b. Le **polyacrylamide** : absorbant jusqu'à 400 fois son volume d'eau, il peut être mélangé à la terre pour faire des économies d'arrosage (régions sèches, plantes d'appartement).

D'autres matières sont des **absorbeurs de gaz**. Ils sont généralement apposés en un mince film sur la face intérieure de sachets en plastique utilisés pour l'emballage de produits dont ils permettent de prolonger sensiblement la durée de conservation.

Ainsi, dans le domaine agro-alimentaire, on utilise :

- a. Des **absorbeurs d'oxygène** : ils empêchent le développement des micro-organismes responsables du pourrissement des aliments emballés dont la dégradation devient si lente que, par exemple, un pain peut être conservé trois ans.
- b. Des **absorbeurs d'éthylène** : ce gaz est libéré par les fruits au cours du processus de mûrissement et accélère la maturation des fruits situés dans leur environnement immédiat. La durée de conservation des fruits, des légumes et même des fleurs est dès lors allongée.
- c. Des **absorbeurs d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène** : ils sont surtout utilisés dans les régions tropicales pour empêcher la formation d'odeurs désagréables qui accompagnent la décomposition des produits.

### Où trouver des polymères superabsorbants ?

Les langes pour bébé contiennent des polymères de ce type. On peut prendre un lange, le taillader dans le sens longitudinal avec un cutter, l'introduire dans un sachet en plastique, secouer le tout, puis récupérer les billes de polymère.

Certains fleuristes, certains magasins de cadeaux vendent des sachets de granulés que l'on utilise pour garder l'eau dans la terre destinée à contenir les plantes. On peut utiliser ces granulés tels quels ou les broyer.

On trouve aussi des pots contenant des « méga cristaux » constituant une réserve d'eau pour les plantes : on peut déshydrater ces « cristaux » en les plaçant dans une étuve à 50-60 °C et récupérer ainsi de petits grains de polymères qui pourront être utilisés pour fixer l'eau.

Il faut noter qu'il s'agit d'un matériau recyclable qui peut être utilisé plusieurs fois si on prend soin de le déshydrater prudemment à l'étuve.

#### 4.7 Interprétation de l'action des polymères superabsorbants<sup>8</sup>

##### a. Qu'est-ce qu'un polymère superabsorbant ?

Les superabsorbants acryliques, copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de sodium réticulés, sont des particules solides capables d'absorber, en quelques dizaines de secondes, jusqu'à 1000 fois leur masse d'eau.

Ils se présentent sous la forme d'une poudre blanche dont chaque particule est un enchevêtrement de chaînes macromoléculaires qui sont reliées entre elles par des ponts. Chaque maillon de la chaîne est fortement hydrophile. Replié sur lui-même à l'état sec, le réseau se déploie en présence d'eau ou de solution aqueuse, le grain gonfle et forme un gel translucide, plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de fois plus volumineux que le grain sec d'origine.

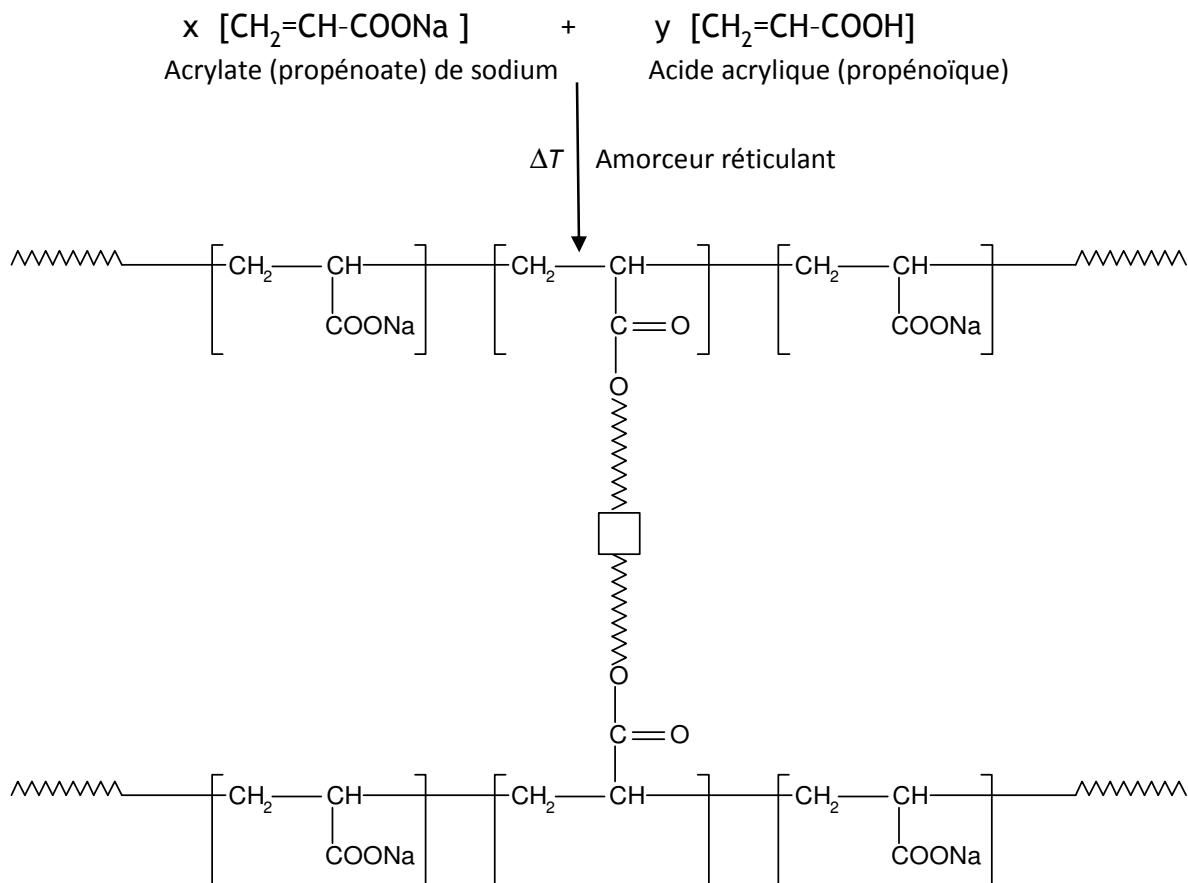
##### b. Synthèse des polymères superabsorbants

L'acide acrylique est la matière de base des superabsorbants. Une partie de cet acide (≈ 75 %) est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium avant l'étape de polymérisation. Les chaînes macromoléculaires sont donc issues d'une copolymérisation entre l'acide acrylique et l'acrylate de sodium.

---

<sup>8</sup> *Introduction aux superabsorbants*. Elf Atochem (1996).

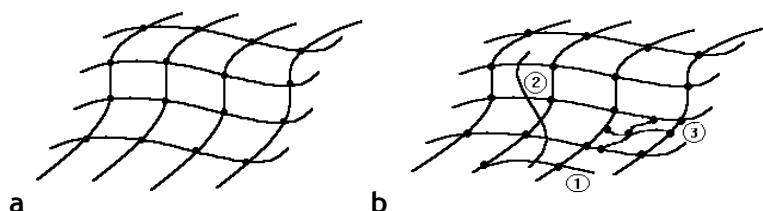
Pour obtenir des propriétés « superabsorbantes », il est indispensable de réticuler les chaînes du copolymère à l'aide d'une molécule bifonctionnelle, capable de réagir avec les groupements COOH libres :



La structure finale est similaire à celle d'un filet. La densité de réticulation est liée à la taille des mailles du filet : plus le superabsorbant est réticulé, plus les mailles sont serrées.

### c. La réticulation

Un réseau idéalement réticulé peut se représenter par un filet dont les mailles sont régulières (a) :



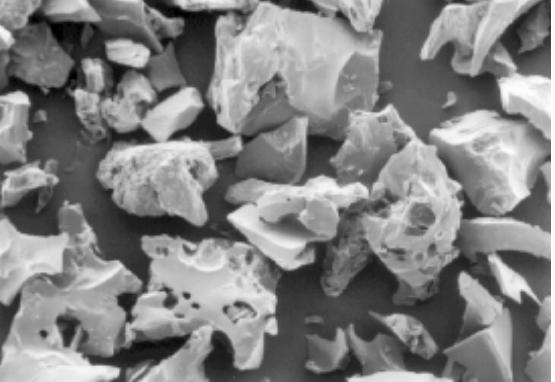
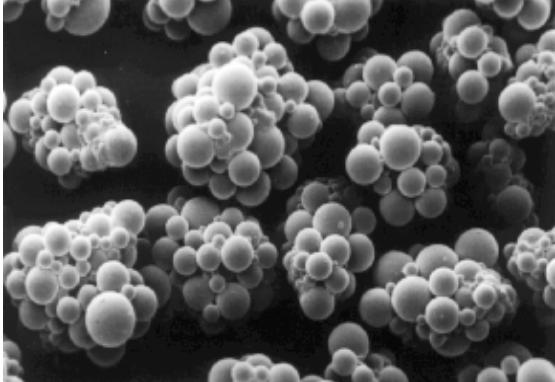
Dans la réalité (b), la réticulation n'est jamais parfaite et il existe des défauts de plusieurs types.

Les types de défaut observés dans les réseaux réticulés sont :

- les *chaînes pendantes* ① sont attachées au réseau par un seul nœud de réticulation,
- les *chaînes extractibles* ② ne sont pas attachées au réseau, mais simplement enchevêtrées ; lorsque le gel gonfle, elles migrent à l'extérieur du réseau,
- les *hétérogénéités de réticulation* ③ s'observent lorsque la réticulation n'est pas homogène : la densité de réticulation varie et les mailles sont plus ou moins resserrées à certains endroits.

Ces défauts n'ont pas beaucoup d'influence sur la capacité d'absorption du gel; par contre, ils constituent des zones de moindre résistance mécanique.

d. Procédés d'obtention des polymères superabsorbants

"GEL PROCESS"	"SUSPENSION INVERSE"
<p>Le monomère est polymérisé en solution. À la fin de la réaction, on obtient un bloc de polymère qu'il est nécessaire de broyer, puis de tamiser, pour obtenir la granulométrie souhaitée.</p> <p>La morphologie obtenue ressemble à celle de "petits cailloux".</p>	<p>Les gouttelettes de monomère sont dispersées sous forme d'une émulsion et stabilisées par des tensioactifs. La polymérisation s'opère au sein de chaque gouttelette, ce qui conduit à une morphologie en "grappes de billes agglomérées". L'étape de broyage n'est donc pas nécessaire dans ce procédé.</p>
<p>Ces deux procédés conduisent donc à des morphologies très différentes comme le montrent les photographies ci-dessous obtenues par microscopie électronique à balayage.</p>  	

e. Mode d'action des polymères superabsorbants

Les superabsorbants agissent sur les solutions aqueuses par solvatation des groupes polyacrylates fixés sur les chaînes macromoléculaires. Celles-ci étant chargées négativement se repoussent, entraînant leur extension maximale, ce qui permet d'absorber de plus en plus de liquide. Les molécules d'eau sont ainsi retenues dans le réseau tridimensionnel du polymère par des liaisons hydrogène fortes.

Lorsqu'on ajoute du sel (NaCl) dans le gel, le sel se dissout et les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  tendent à s'entourer d'une coque de molécules d'eau. On peut dire qu'il y a compétition entre les interactions eau/polymère et eau/ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Si la quantité de sel ajoutée est importante, on supprime une grande partie des liaisons eau/polymère et on obtient un milieu fluide.

## 5. Réalisation d'objets en polystyrène expansé

### 5.1 Objectif de la manipulation

Montrer que le polystyrène expansé s'obtient par expansion de billes de polystyrène expansible contenant un agent porogène, tel que le pentane.

**Variante:** en utilisant un moule, montrer que l'expansion de billes de polystyrène expansible contenant un agent porogène permet de réaliser des objets aux formes particulières ; en l'occurrence, ici, il s'agira de balles.

### 5.2 Matériel et produits

- grands béchers (600 à 800 mL) avec de l'eau ;
- source de chaleur (plaqué chauffante ; NB : pas de chauffage à flamme nue !) ;
- cuillère à café ;
- boule à thé (pour la variante) ;
- billes de polystyrène expansible contenant un agent porogène (pentane) ;
- un tamis ou une passoire.

### 5.3 Sécurité

Les vapeurs de **pentane** peuvent former avec l'air un mélange explosif. Dès lors, il convient d'éliminer tout risque d'explosion : pas de flamme nue, d'étincelle électrique...

Défense absolue de fumer.

### 5.4 Mode opératoire

- Faire bouillir de l'eau dans un grand bâcher.
- Lorsque l'eau bout, verser deux cuillères à café de billes de polystyrène expansible contenant l'agent porogène.
- Une fois l'eau refroidie, verser le contenu du bâcher dans une passoire (au dessus d'un évier !).

#### **Variante:**

- Faire bouillir de l'eau dans un grand bâcher.
- Dans une boule à thé, verser une petite cuillère de billes de polystyrène.
- Plonger la boule dans l'eau bouillante pendant quelques minutes.
- Retirer la boule.
- Refroidir la boule et son contenu dans l'eau courante.
- Ouvrir la boule et récupérer l'objet préparé.

## 5.5 Observations

Lorsqu'on plonge les billes de polystyrène imprégnées de pentane dans de l'eau bouillante, le plastique se ramollit et le pentane se volatilise en faisant gonfler les grains qui occupent plusieurs fois leur volume initial.

Il peut être intéressant de comparer les valeurs de la masse volumique du polystyrène avant et après l'expansion.

**Variante:** Lorsqu'on réalise l'expansion des billes de polystyrène expansible dans un moule, l'énergie apportée au matériau entraîne un ramollissement de la structure et fait monter simultanément la pression de vapeur du porogène restant, ce qui permet la poursuite de l'expansion des particules qui occupent ainsi tout l'espace disponible et dont les surfaces en contact s'assemblent par soudure autogène.

## **6. Solubilité du polystyrène**

### **6 1. Objectif de la manipulation**

Montrer que le polystyrène, notamment sous sa forme expansée, est extrêmement soluble dans des solvants organiques tels que l'acétone.

### **6 2. Matériel et produits**

- éprouvette graduée de 250 mL ;
- bêcher de 250 mL ;
- ciseaux ;
- pinces ;
- morceaux de mousse de polystyrène "frigolite" ;
- gobelets en polystyrène expansé ou non ;
- gobelets en polystyrène transparent ;
- acétone.

### **6 3. Sécurité**

L'acétone étant particulièrement inflammable, il faut travailler sous hotte, loin de toute source de chaleur et éviter d'en approcher la moindre flamme.

### **6 4. Mode opératoire**

1. Remplir aux  $\frac{3}{4}$  une éprouvette graduée de 250 mL avec des morceaux de mousse de polystyrène (frigolite) puis ajouter 25 mL d'acétone et mélanger. Noter le volume final.
2. Dans un gobelet en polystyrène expansé ou non, **maintenu au-dessus d'un grand bêcher**, verser 25 mL d'acétone. Observer le fond du gobelet.
3. Dans un gobelet en polystyrène transparent, découper une languette de 0,75 cm de large et maintenir dans une pince la languette courbée. Déposer une goutte d'acétone au milieu de la languette. Observer ce qui se passe.

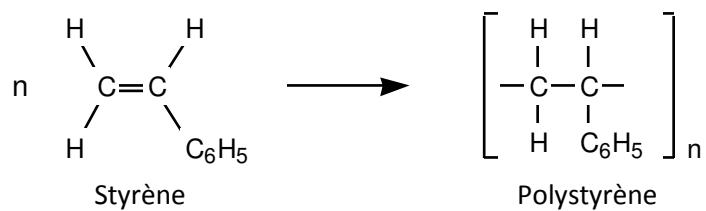
### **6 5. Observations**

1. Le polystyrène se ramollit puis forme une masse gélatineuse blanche dans le fond de l'éprouvette. Le volume final est à peine plus important que le volume de solvant (25 mL d'acétone).

2. Le fond du gobelet s'effondre littéralement dans le bécher.
3. La languette courbée se brise à l'endroit où la goutte d'acétone a été déposée et les deux morceaux sont projetés au loin.

## 6 6. Interprétation moléculaire et applications

Le **polystyrène** résulte de la **polyaddition** de monomères contenant une liaison éthylénique, tel le **styrène** :



Dans l'industrie, on répartit finement du **pentane**, utilisé comme **porogène**, dans le polystyrène, dès la fabrication du matériau brut, ce qui permet d'obtenir des mousses rigides de **polystyrène expansible** constituées de millions de très petites cellules remplies d'air. Le procédé de fabrication permet d'obtenir un mélange de perles de 0,2 à 3,0 mm de diamètre qui seront triées en fonction de leur domaine d'application. Ces matériaux peuvent alors être soigneusement emballés avant d'être acheminés vers leur lieu de transformation final.

Les **plastiques alvéolaires** sont fabriqués en trois phases : prémoussage ou préexpansion, stockage intermédiaire et enfin moulage.

Lorsque les particules de polystyrène expansible sont chauffées à une température supérieure à la température de transition vitreuse, le polymère se ramollit tandis que le porogène se vaporise ( $T_{\text{éb}} = 36,1^{\circ}\text{C}$  pour le pentane), ce qui cause un **gonflement libre** de ces mêmes particules. Le chauffage se fait presque exclusivement au moyen de vapeur d'eau à des températures situées entre 80 et 100°C. Dans ces conditions, l'expansion du porogène gonfle les perles au point de multiplier par cinquante leur volume initial, la masse volumique apparente se situant habituellement entre 10 et 30 kg/m<sup>3</sup>.

Le **stockage intermédiaire** des perles préexpansées est une étape très importante au cours de laquelle les particules acquièrent une stabilité mécanique. L'humidité résultant de la première étape est évacuée dans l'atmosphère et il se produit un dégagement du porogène résiduel qui atteint ainsi le niveau nécessaire pour l'étape ultérieure.

Finalement, au cours du **moulage**, les perles en vrac sont transformées en blocs de mousse ou en objets moulés. L'énergie apportée au matériau entraîne un ramollissement de la

structure et fait monter simultanément la pression de vapeur du porogène restant, ce qui permet la poursuite de l'expansion des particules qui occupent ainsi tout l'espace disponible et dont les surfaces en contact s'assemblent par soudure autogène.

Le **polystyrène expansé (EPS)** se caractérise par des propriétés remarquables : faible conductivité thermique, résistance à la compression élevée et excellent amortissement des chocs. Il est très sensible aux solvants organiques, mais insensible à l'eau, ainsi qu'aux solutions aqueuses salines, acides ou basiques.

Il s'utilise essentiellement pour l'isolation thermique des bâtiments et pour un conditionnement protecteur des denrées alimentaires, son inertie chimique étant une propriété très appréciée.

## 7 Un polymère qui s'adapte : l'Évatane® HT

### 7.1 Objectif de la manipulation

Fondre des granulés d'Évatane® dans de l'eau chaude (à une température d'environ 85 °C) et procéder à la réalisation de divers objets (lamelle, bâtonnet, boule, manche de cuillère...).

### 7.2 Matériel et produits

- 1 bécher d'eau au moins 250 mL ou une petite casserole avec de l'eau ;
- 1 plaque chauffante ;
- des granulés d'Évatane® ;
- 1 spatule ;
- 1 petite cuillère métallique ;
- 1 plaque de bois bien plane ;
- 1 rouleau en bois ou en plastique dur ou une bouteille en verre vide ;
- 1 thermomètre ;
- des gants.

### 7.3 Sécurité<sup>9</sup>

Le produit n'est pas classé comme dangereux au sens de la Directive 1999/45/CE (voir fiche de sécurité du fabricant). Le contact avec le produit manipulé à chaud peut toutefois provoquer des brûlures. En cas de contact avec le polymère fondu, refroidir la peau et enlever le produit avec de l'huile végétale. En cas de forte adhérence, ne pas tenter d'arracher le produit. Traiter ensuite comme une brûlure et consulter un médecin.

L'eau chaude utilisée peut aussi provoquer des brûlures. Il faut en tout cas utiliser des gants protecteurs pour manipuler.

Le polymère est combustible et en cas de décomposition ( $t^>200^{\circ}\text{C}$ ), il peut y avoir formation de vapeurs, de gaz dangereux (monoxyde de carbone, acide éthanoïque...). En cas d'inhalation, amener la victime à l'air libre et consulter un médecin.

Comme le matériau se présente sous la forme de billes, lorsqu'il est répandu sur le sol, il peut occasionner des chutes.

Collecter le produit dans des récipients appropriés pour l'élimination.

---

<sup>9</sup> cf. fiche de données de sécurité « Évatane HT-24\_34 % VA », ARKEMA, Numéro de FDS / 000701-002 (Version 1.0 du 29.07.2011).

## 7.4 Mode opératoire

Chauffer de l'eau dans un bécher ou une casserole à environ 85 °C. Ajouter la quantité désirée de billes d'Évatane®. Agiter jusqu'à ce que les billes se rassemblent, fondent et prennent en masse. Une fois fondu, le polymère est très malléable et le reste en dessous de 60 °C. En utilisant des techniques très simples, on peut ainsi le travailler pour en faire une lame ou lamelle, un cylindre, une balle. On peut aussi en enrober le manche d'un couteau abîmé, d'une cuillère, d'un outil ; on peut encore prendre l'empreinte d'un objet pour en faire un moule.

### a. Lame ; lamelle ; cylindre ; balle

#### *Fabrication d'une lame, d'une lamelle*

Sur une plaque de bois plane, placer une masse d'Évatane® fondu (8 à 10 g) et écraser soigneusement le polymère au moyen d'un rouleau. Pour obtenir une lamelle plus mince, réchauffer le polymère dans l'eau chaude et écraser de nouveau. Découper à l'aide d'une paire de ciseaux suivant la forme voulue.

#### *Fabrication d'un cylindre*

Écraser, en la faisant rouler entre les deux mains, une masse fondu d'Évatane® (environ 5 g). Le cylindre ainsi obtenu n'est pas parfait ; imaginer une méthode pour obtenir un meilleur résultat.

#### *Fabrication d'une balle*

Écraser entre les paumes des mains et en la faisant tourner une masse fondu de 5 g d'Évatane®. Lancer la balle ainsi réalisée sur le sol ou sur une surface plane et observer son comportement juste après sa préparation et lorsque le polymère est complètement solidifié (la balle est alors blanche et opaque).

### b. Enrobage

Faire fondre 10 g d'Évatane® et placer la masse obtenue autour du manche d'un couteau, d'une cuillère. Malaxer convenablement pour donner au polymère la forme voulue. Laisser refroidir.



### c. Moulage

L'Évatane® s'adaptant bien aux détails des objets sur lesquels on les presse, elle convient bien pour réaliser facilement l'empreinte creuse d'un objet puis pour réaliser une copie de l'objet en question.

- Se procurer une petite boîte ou découper le fond d'une bouteille de lait (les dimensions doivent être un peu plus grandes que la surface de l'objet à mouler).
- Peser une masse d'Évatane® suffisante pour remplir le récipient.
- Faire fondre le polymère puis, en poussant, le répartir dans le récipient.
- Aussi rapidement que possible, enfoncer soigneusement l'objet à mouler dans le polymère.
- Retirer l'objet (une clé, par exemple) et laisser refroidir complètement le polymère.
- Une fois l'Évatane® refroidi complètement, introduire une nouvelle quantité de masse fondu dans le moule réalisé et la comprimer pour lui faire adopter les détails de l'empreinte. Retirer le polymère alors qu'il est encore un peu souple. On obtient ainsi une copie de l'original.

Pour faciliter l'enlèvement de la copie, on peut recouvrir l'empreinte avec de la graisse de silicone ou pulvériser un film de téflon avant de comprimer.

## 7.5 Propriétés et applications<sup>10</sup>

Les résines Évatane® sont des copolymères d'éthylène à haute teneur en acétate de vinyle (de 18 à 42 %). Plus élastomères que le polyéthylène, elles sont faciles à mettre en œuvre et compatibles avec un grand nombre de polymères.

Elles ont une excellente adhérence sur de nombreux supports, une grande flexibilité et une grande résistance à la rupture. On les utilise dans les adhésifs thermofusibles, comme isolants sonores dans l'industrie automobile, dans l'emballage et la câblerie. Comme elles sont compatibles avec les charges électriques, actuellement le groupe français de chimie ARKEMA lance sur le marché un copolymère destiné à l'encapsulation des matériaux (silicium cristallin) utilisés dans les cellules photovoltaïques.

## 7.6 Pour en savoir plus

Quand il est fondu, l'Évatane devient clair. Quand il est complètement refroidi, il est très semblable en apparence à un large éventail de polyéthylènes et il présente des propriétés physiques similaires. C'est un vrai thermoplastique ; on peut le réchauffer et mouler à nouveau par thermoformage un certain nombre de fois. Une fois que le polymère a été pris en masse, il faut chauffer plus longtemps que lorsqu'on utilise des billes « fraîches » pour ramollir puis fondre le polymère.

---

<sup>10</sup> <http://www.polymix.fr/me.nu.php?rub-commodite&id=3>