

La synthèse des polymères dans l'eau

Une réponse ancienne pour une nouvelle éco-conception

Thierry Hamaide, Clara Bourdelet, Jean Lager, Hervé Schaal et Jean Baptiste Thibaut

Pourquoi de nouveaux TP ?

Les chimistes se doivent de développer non seulement des produits, mais aussi des procédés respectueux de l'environnement dès leur conception (éco-conception). Dans ce contexte, les polymères souffrent d'une double peine, à savoir l'image des matières plastiques polluant la nature, et celle de la chimie. Il est donc essentiel que leur enseignement établisse clairement à tous les niveaux que, malgré cet impact sociétal *a priori* négatif, les plastiques, qui représentent 50 % du marché de la chimie, contribuent fortement au développement durable [1]. Les TP sont un lieu idéal pour échanger avec les élèves sur ces thématiques.

L'un des problèmes consiste à trouver des manipulations pouvant se faire dans le créneau imparti ou bien pouvant se découper en plusieurs séquences simples. Elles doivent de plus utiliser des appareillages simples, disponibles au lycée et des produits peu coûteux. L'eau est non toxique, disponible à tous les robinets et peu onéreuse. C'est donc un solvant de choix pour les polymérisations en milieu homogène de monomères hydrosolubles. C'est aussi une phase continue appropriée pour mener à bien des polymérisations en milieu dispersé avec des monomères hydrophobes.

L'atelier présenté lors des JIREC 2013 proposait trois TP de chimie macromoléculaire en milieu aqueux : la polymérisation de l'acide acrylique en milieu homogène, la polymérisation en suspension du styrène et celle de l'acétate de vinyle en émulsion. Une part importante de ces TP a été élaborée par des étudiants de l'École Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (ESCPe) dans le cadre de leurs projets de seconde année. Une courte description est reprise ici, accompagnée de remarques et suggestions.

Polymérisation de l'acide acrylique en milieu homogène

La polymérisation radicalaire de l'acide acrylique est amorcée à température ambiante par le couple redox persulfate-N,N,N',N' tétraméthyl éthylène diamine qui permet d'avoir une cinétique suffisamment rapide. La réaction de décomposition du persulfate par voie redox avec la TMEDA peut s'écrire globalement selon la *figure 1*. Selon les concentrations et les masses molaires moyennes obtenues, le poly(acide acrylique) conduit à des solutions plus ou moins visqueuses, voire à des gels physiques [2].

Plusieurs prolongements sont envisageables :

- Le poly(acide acrylique) partiellement neutralisé et réticulé est mis en œuvre pour obtenir des polymères super absorbants. Cette réticulation chimique est nécessaire, car les produits seraient autrement totalement hydrosolubles, et non super absorbants.

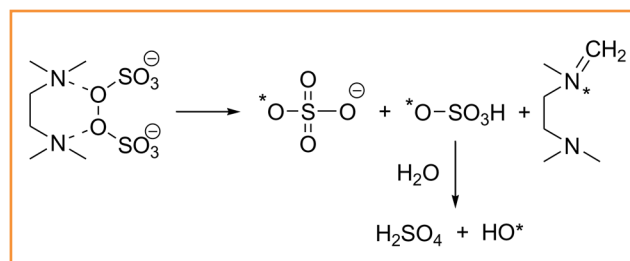


Figure 1 - Décomposition du persulfate par voie redox avec le TMEDA.

La réaction passe d'abord par une complexation de l'anion persulfate avec la TMEDA qui favorise la scission homolytique de la liaison O-O. Le radical HSO₃* réagit ensuite avec l'eau pour donner H₂SO₄ et HO*.

- Selon le niveau de l'enseignement considéré, on discutera de la neutralisation des fonctions acide carboxylique portées par le squelette et de la répulsion électrostatique.

Polymérisations en milieu dispersé

Les procédés en milieu dispersé sont connus et utilisés depuis longtemps [3-5]. Ils permettent de contrôler la température par échange de la chaleur de réaction avec la phase continue, de limiter fortement la viscosité globale du milieu réactionnel et de récupérer en fin de réaction des polymères sous une forme « prête à l'emploi » :

- la polymérisation en suspension du styrène [6] conduit à des billes de polystyrène directement utilisables pour les résines échangeuses d'ions [7] et le polystyrène expansé (voir *encadré 1*) ;

- dans l'industrie des peintures et des colles, la polymérisation en émulsion (voir *encadré 2*) de l'acétate de vinyle ou des esters acryliques permet de remplacer les liants organiques par des liants en dispersion aqueuse et limite ainsi le dégagement de composés organiques volatils (COV) lors du séchage.

Bien que la mise en œuvre de ces réactions soit relativement courte (environ 1 h), la fin de la polymérisation demande 6 h ; il faut donc pouvoir travailler sur plusieurs créneaux et trouver un moment (ou quelqu'un) pour arrêter la réaction. L'autre créneau peut alors être mis à profit pour illustrer divers prolongements :

- Alors que le mécanisme de polymérisation relève dans les deux cas des mêmes étapes élémentaires, le changement de taille du lieu de polymérisation (gouttelettes millimétriques ou micelles submicroniques) conduit à des produits totalement différents.

- L'élaboration de résines échangeuses d'ions trouve sa place pour illustrer la chimie sur polymères (sulfonation des billes de polystyrène) et le principe de l'échange de cations

pour adoucir l'eau. Celles-ci sont régénérées par simple addition de sel.

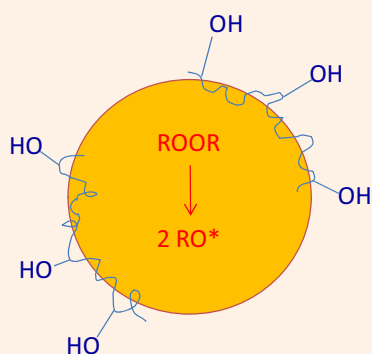
- Dans la formulation des peintures à l'eau, le latex a une double utilité : il contribue d'une part à la stabilisation des pigments minéraux, dont TiO_2 , et apporte d'autre part la

Encadré 1

Polymérisation en suspension

On prépare une phase aqueuse contenant un polymère tensioactif préalablement dissous (alcool polyvinylique par exemple). L'introduction sous agitation d'une phase organique contenant le monomère et un amorceur hydrophobe conduit à des gouttelettes de taille moyenne (0,5-1 mm).

Les molécules d'amorceur se décomposent dans les gouttelettes. Chacune d'entre elles peut donc être considérée individuellement comme un mini-réacteur de polymérisation en masse pour lequel les lois de la cinétique homogène s'appliquent. Les gouttelettes de monomère se transforment peu à peu en billes de polystyrène que l'on récupère aisément par filtration.



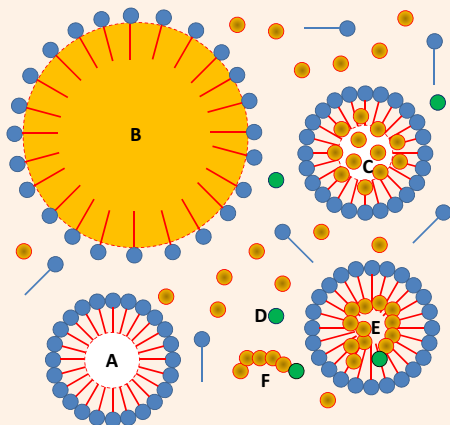
Encadré 2

Polymérisation en émulsion

Les molécules de tensioactif forment des micelles (A : taille moyenne 10 nm). L'introduction du monomère hydrophobe dans la phase aqueuse conduit à des gouttelettes (B : taille moyenne 5 000 nm) stabilisées par les molécules de tensioactif. De par une faible solubilité du monomère dans la phase aqueuse, celui-ci est présent sous forme de monomère libre et peut alors pénétrer dans le cœur hydrophobe des micelles (C).

Les radicaux primaires issus d'un amorceur hydrosoluble (D) sont capturés par les micelles gonflées par le monomère et deviennent le lieu de polymérisation pour conduire à des particules de latex (E). Les radicaux peuvent aussi amorcer une polymérisation en phase aqueuse. Les oligoradicaux (F) ainsi produits sont capturés par les micelles ou précipitent pour donner de nouvelles particules de latex.

D'après [5].



composante polymère nécessaire à la tenue mécanique et la protection recherchée par l'utilisateur de la peinture.

- Selon l'enseignement visé, on discutera de la formation de films par séchage des latex, de l'ajout de polymères rhéofluidifiants, du rôle des tensioactifs dans la reprise en eau des films...

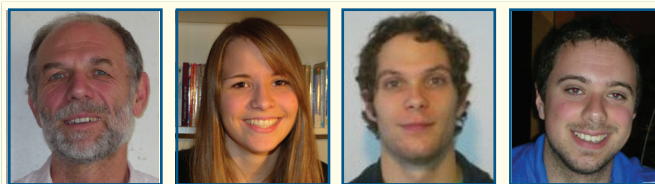
- La réaction d'hydrolyse partielle ou totale du poly(acétate de vinyle) pour l'obtention de polymères tensioactifs sera l'occasion de redécouvrir cette réaction souvent méconnue.

Conclusion

À travers plusieurs exemples, cet atelier a permis de présenter quelques TP consacrés à l'enseignement des polymères revisités à travers l'œil du développement durable et de la chimie verte. Pour rester dans cette optique « chimie verte », on profitera de l'occasion pour élargir le débat en regardant dans quelles mesures ces synthèses répondent aux règles de « bonne conduite » proposées par Anastas sous la forme de douze commandements [8]. Toutefois, il convient d'insister sur le fait que, même si l'enseignant a un rôle essentiel pour promouvoir chimie verte et développement durable, la part de l'éducateur est indispensable.

Notes et références

- [1] Hamaide T., Deterre R., Feller J.F., *L'Impact environnemental des matières plastiques. Solutions et perspectives*, Hermès-Lavoisier (sous presse).
- [2] Il y a souvent ambiguïté entre des gels physiques, non réticulés, dont la viscosité peut atteindre des valeurs très élevées (du fait de la contribution de quelques macromolécules de masse molaire très élevée) et des gels chimiques faiblement réticulés, qui apparaissent donc avoir « globalement » le même comportement qu'un gel physique. Le gel physique peut être réversible, l'autre non.
- [3] Hidalgo M., Introduction aux différentes méthodes de polymérisation, *Initiation à la Science des Polymères. Chimie et Procédés de Polymérisation*, T. Hamaide, M. Bacquet (coord.), GFP Ed., 2010, 18, p. 63-92.
- [4] Lacroix-Desmazes P., Polymérisations en milieux dispersés, *ibid* [3], p. 93-119.
- [5] Pichot C., *Les latex synthétiques*, J.-C. Daniel, C. Pichot (eds), Tec & Doc/Lavoisier, 2006.
- [6] La nouvelle recommandation pour la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) du styrène est $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. La polymérisation en suspension en limite d'autant l'exposition. INRS : Hygiène et sécurité du travail, 2011, ND 2349-225, p. 31 ; Fiche toxicologique du styrène, 2012.
- [7] Zaganarias E., Les résines échangeuses d'ions, *ibid* [3], p. 137-159.
- [8] Anastas P., Warner J., *Green chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.



T. Hamaide

C. Bourdelet

J. Lager

H. Schaal

Thierry Hamaide (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1* et préside la Commission Enseignement du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP).

Clara Bourdelet, Jean Lager, Hervé Schaal et Jean Baptiste Thibaut sont étudiants à l'ESCE Lyon**.



J.B. Thibaut

* Université Claude Bernard Lyon 1, Ingénierie des matériaux polymères, Polytech Lyon, 15 boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex. Courriel : thierry.hamaide@univ-lyon1.fr

** ESCPE Lyon, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, BP 82077, F-69616 Villeurbanne Cedex.