

Les matières plastiques à la loupe

*Les polyesters insaturés**

par Noël NOMINE et Julien FLAUS
SAR-LOR-LUX - LTR - Ch. Jully - B.P. 1008 - 57501 Saint-Avold

RÉSUMÉ

Les résines UP étudiées se présentent sous forme de liquides épais fluidifiés par du styrène. Nous nous sommes fixés deux objectifs :

- *déterminer la masse molaire moyenne par dosage acido-basique,*
- *déterminer le pourcentage de styrène présent par spectrophotométrie.*

1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

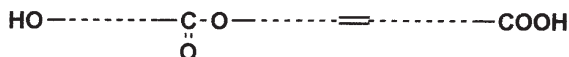
1.1. Généralités

Les polyesters insaturés UP sont des polymères de la classe des thermodurcissables dont la mise en œuvre conduit à des matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants.

Ils sont obtenus par **polycondensation** d'un diacide avec un diol. L'un au moins de ces constituants possède une double liaison éthylénique.

Le polyester ainsi formé est mis en solution dans un solvant copolymérisable, très souvent du styrène, et qui permet ultérieurement une **réticulation**. Le mélange UP + solvant est désigné sous le terme de résine polyester.

La résine UP est constituée d'un nombre variable de macromolécules dont les extrémités sont, d'une part la fonction acide, d'autre part la fonction alcool :

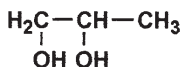
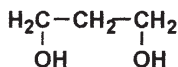
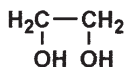


* Cet article est le troisième de la série «*Les matières plastiques à la loupe*». Les deux premiers articles sont parus dans les BUP n° 798 et 799 (novembre et décembre 1997).

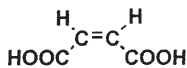
1.2. Matières premières

Outre les **diols** et les **diacides** (ou les anhydrides qui leur sont associés), les matières premières comptent également des **monomères copolymérisables**, ainsi que des charges ou renforts qui modifient les propriétés mécaniques des résines UP.

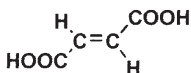
Parmi les **diols**, on trouvera fréquemment l'éthanediol, le propane-1,3-diol et le propane-1,2-diol.



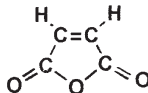
Les **diacides** ou anhydrides sont habituellement les suivants :



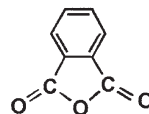
Acide maléique



Acide fumarique



Anhydride maléique



Anhydride orthophtalique

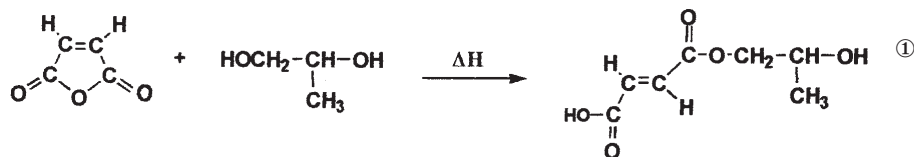
Le **monomère copolymérisable** agit, au moment de la copolymérisation, comme agent de réticulation. De loin, c'est le styrène le plus utilisé. Les résines UP en contiennent en moyenne 30 à 40 %, mais l'utilisateur parfois en rajoute afin de fluidifier davantage les résines. La copolymérisation consiste à transformer la résine en une matière plastique solide. Cette transformation, déclenchée par l'apport d'un catalyseur, conduit à une réticulation tridimensionnelle.

Certains fabricants introduisent dès le départ des quantités plus ou moins importantes d'anhydride orthophtalique dont le motif vient s'intégrer dans la chaîne macromoléculaire.

1.3. Enchaînement théorique des réactions

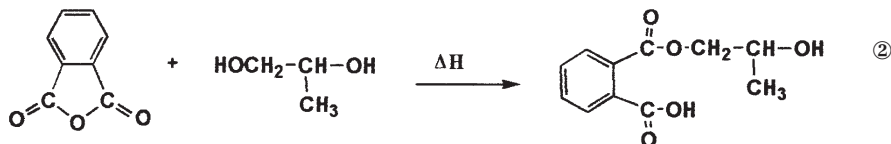
Les matières premières envisagées ci-après sont l'anhydride maléique, le propane-1,2-diol, l'anhydride orthophtalique et le styrène.

- Condensation anhydride maléique diol :

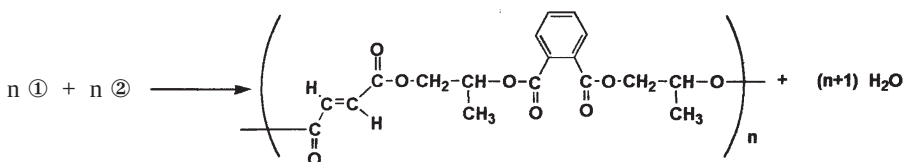


La réaction a lieu vers 80°C, mais l'exothermicité de la réaction élève la température jusqu'à 160°C où a lieu l'isomérisation de la forme cis de l'anhydride maléique en la forme trans du fumarate.

- Condensation anhydride orthophthalique diol :



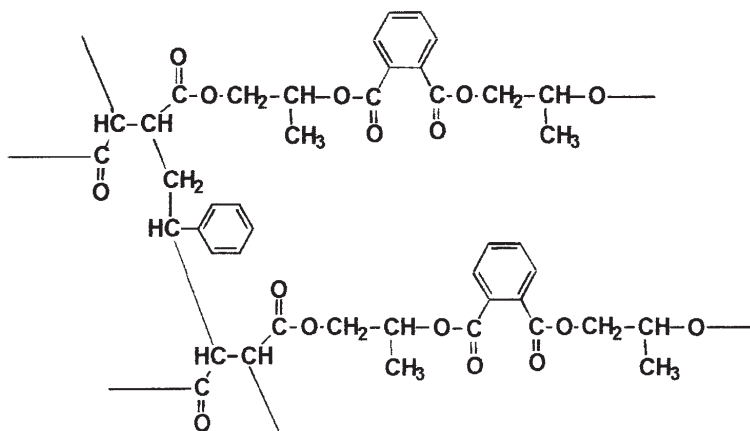
- Condensation entre ① et ② :



L'eau est éliminée soit par distillation, soit par l'introduction d'un solvant avec lequel elle forme un azéotrope.

- Réticulation par le styrène

Cette réaction est initiée par l'apport d'un catalyseur (peroxyde) dont la décomposition par la chaleur ou par un amorceur permet la réaction de réticulation.



1.4. Études proposées

L'un des objectifs consiste à rechercher la masse molaire moléculaire moyenne en nombre de différentes résines polyesters.

Le principe est relativement simple. Chaque macromolécule de polyester possédant une extrémité acide, un **dosage acido-basique** conduit à la connaissance de l'indice d'acide d'où l'on peut déduire la masse moléculaire moyenne.

Un deuxième objectif consiste à rechercher la quantité de styrène présent dans la résine. Cette recherche est réalisée par **spectrophotométrie**.

2. DOSAGE ACIDO-BASIQUE DES RÉSINES UP

2.1. Principe

L'objectif consiste à rechercher l'indice d'acide d'une résine UP, puis à en déduire sa masse molaire.

L'indice d'acide d'une substance est le nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité contenue dans 1 g de substance.

L'une des extrémités d'une macromolécule de polyester comporte la fonction acide dosée par la potasse. L'autre extrémité est occupée par la fonction alcool.

Du fait de la présence de fonctions esters, le solvant utilisé doit être anhydre, sinon il y a risque d'hydrolyse de ces fonctions esters, raccourcissement des chaînes, résultats faussés. C'est ce qui explique la nécessité d'utiliser la potasse en solution alcoolique.

L'intérêt de l'utilisation de la potasse alcoolique est double, car elle permet de plus une meilleure solubilisation de la résine.

De toute façon, le dosage réalisé doit être rapide pour ne pas laisser le temps à l'eau formée d'hydrolyser l'ester.

La résine est dissoute dans un mélange de solvants constitué de toluène et d'éthanol absolu.

2.2. Détermination de l'indice d'acide

Soit m (en g) la masse de résine à doser par une solution de potasse alcoolique de concentration C_b de l'ordre de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de masse molaire $M_b = 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A l'équivalence, le volume de potasse utilisé est V_b (en mL) et la masse m_b (en mg).

D'après la définition, l'indice d'acide s'écrira :

$$I_A = \frac{m_b}{m}$$

soit encore :

$$I_A = \frac{C_b \cdot V_b \cdot M_b}{m}$$

Pour ne doser que les extrémités acides de la résine UP, il convient de tenir compte du caractère acide du solvant en procédant à un dosage à blanc, sans UP.

Si V_1 désigne le volume en mL de potasse versé à la neutralisation du «blanc», V_2 le volume en mL de potasse versé à la neutralisation avec la résine, l'indice d'acide s'écrira finalement :

$$I_A = C_b \cdot M_b \times \frac{V_2 - V_1}{m}$$

2.3. Détermination de la masse molaire moyenne

Par définition, l'indice d'acide peut encore s'exprimer en fonction de la masse molaire M_n de la résine UP et de la masse molaire M_b la potasse :

$$I_A = \frac{M_b}{M_n}$$

Les macromolécules de résine UP ayant des longueurs différentes, on comprendra aisément que M_n représente une masse molaire moyenne sur un ensemble de macromolécules.

Remarque : La masse molaire obtenue est une masse molaire moyenne en nombre $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$ expression où n_i représente le nombre de moles de macromolécules de masse molaire M_i .

L'indice d'acide s'exprimant en mg par g d'échantillon et M_b en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, M_n se met sous la forme :

$$M_n = \frac{M_b \times 1000}{I_A}$$

2.4. Mode opératoire

Dans une fiole conique, peser au mg près environ 2 g de résine UP. Soit m cette masse.

Ajouter à l'aide de la pipette un mélange de solvants constitué de 20 mL de toluène et 10 mL d'éthanol absolu.

Ajouter alors cinq gouttes de bleu de thymol. Cet indicateur est rose lorsque $\text{pH} < 1,2$, jaune pour $2,8 < \text{pH} < 8,0$ et bleu lorsque $\text{pH} > 9,6$.

L'agitation est assurée par un turbulent.

Effectuer un dosage grossier, puis trois dosages fins.

Dès les premières gouttes de potasse, la solution vire du rose au jaune.

L'équivalence est atteinte dès l'apparition d'une teinte bleuâtre.

Le dosage doit être mené suffisamment rapidement pour éviter de doser l'acide qui serait issu de l'hydrolyse (réaction lente) des fonctions esters présentes tout le long des macromolécules d'UP.

A l'équivalence, le volume de potasse alcoolique versé est V_2 . Cette valeur est la moyenne des trois dosages fins concordants.

Tenir compte de l'essai à blanc pour lequel le volume de potasse versé à l'équivalence est V_1 (là aussi moyenne de trois dosages concordants).

De la relation établie au 2.2., on déduit l'indice d'acide I_A de la résine étudiée.

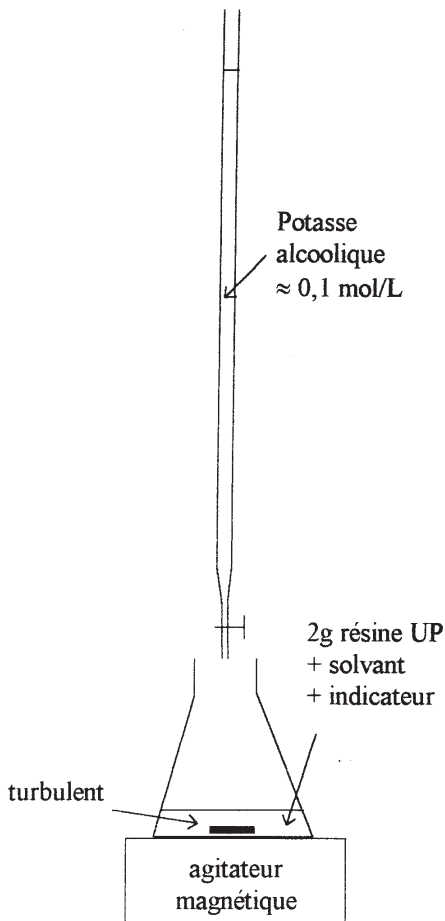


Figure 1

2.5. Résultats

L'expérience a été réalisée sur trois résines différentes.

Les valeurs expérimentales sont des moyennes sur trois mesures.

Il nous a paru intéressant de confronter nos résultats à ceux donnés par les fournisseurs :

Résine UP	I_A expérimental	I_A fournisseur
9131	≈ 20	18 à 22
M0070	≈ 18	16 à 20
6004	≈ 21	20 à 25

Tableau 1

Comme le montre le tableau 1, la méthode de dosage proposée confirme les indications des fournisseurs.

2.6. Détermination de la masse molaire moyenne

La connaissance de l'indice d'acide permet de calculer la masse molaire moyenne en nombre de chacune des résines à l'aide de la relation suivante :

$$M_n = \frac{M_b \times 1000}{I_A} \quad (M_b = 56,1 \text{ g. mol}^{-1})$$

Résine UP	I_A expérimental	M_n (g. mol ⁻¹)
9131	20	2800
M0070	18	3100
6004	21	2600

Tableau 2

Un prolongement possible de cette étude était de calculer le degré de polymérisation de ces polycondensats, malheureusement la connaissance des matières premières utilisées était trop imprécise.

Les valeurs relativement faibles de ces masses molaires impliquent un faible degré de polymérisation, ce qui explique en partie que ces résines soient des liquides visqueux. L'adjonction de styrène (ou de tout autre agent de réticulation) dans un premier temps fluidifie la résine. La réaction de réticulation menant à un réseau tridimensionnel n'a lieu qu'après addition d'un catalyseur, puis d'un amorceur ou par chauffage.

3. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES RÉSINES UP

3.1. Principe

L'objectif consiste à rechercher la quantité de styrène présente dans une résine polyester insaturé du commerce. L'examen du styrène par spectrophotométrie UV met en évidence deux bandes d'absorption à 280 nm et 290 nm caractéristiques de sa double liaison éthylénique.

La conjugaison qui existe entre cette double liaison et le noyau aromatique interdit la confusion avec la double liaison éthylénique présente dans les résines UP. L'effet bathochrome observé présent avec le styrène a pour effet de décaler l'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées. D'autre part, la confusion avec le seul noyau aromatique est exclue elle aussi puisque les bandes d'absorption qui nous intéressent sont absentes dans le cas du toluène.

L'établissement d'une courbe d'étalonnage permet de doser la présence de styrène dans une résine UP avec une précision satisfaisante.

3.2. Obtention de la courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère obtenue en dissolvant très exactement 0,200 g de styrène dans 25 mL de toluène, (la concentration est donc de 0,8 g/L), on prépare par dilutions successives huit autres solutions de concentrations respectives 0,4 g/L, 0,2 g/L, 0,1 g/L, 0,05 g/L, etc.

On effectue alors une mesure spectrophotométrique pour chacune de ces neuf solutions.

L'ensemble de ces courbes est donné ci-après :

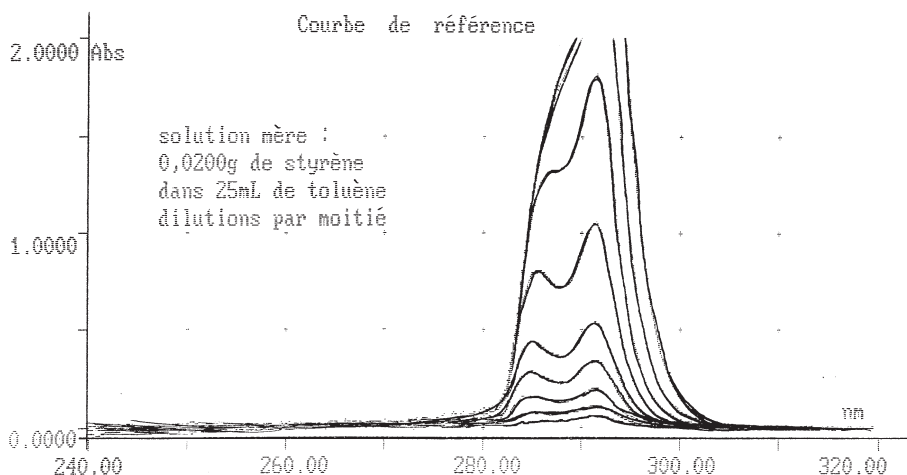


Figure 2

Il apparaît clairement que :

- le maximum de mesures exploitables se situe à 291 nm, l'absorbance y étant maximale,
- les mesures pour des concentrations supérieures à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ ne sont plus exploitables, car la loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée,
- les mesures pour des concentrations inférieures à $0,006 \text{ g.L}^{-1}$ ne sont plus exploitables, car la trop faible absorbance qui en résulte induit des incertitudes trop élevées,
- la loi de Beer-Lambert ($\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot l$) implique qu'à concentration nulle, l'absorbance est nulle.

Il est possible à présent de construire le tableau 3 de valeurs suivant donnant l'absorbance en fonction de la concentration (en g.L^{-1}) :

Concentration	0.8	0.4	0.2	0.1	0.05	0.025	0.012	0.006	0.003
Absorbance	/	/	1.8	1.05	0.54	0.35	0.20	0.11	0.06

Tableau 3

De ces valeurs, on déduit la courbe de référence donnant l'absorbance en fonction de la concentration en styrène.

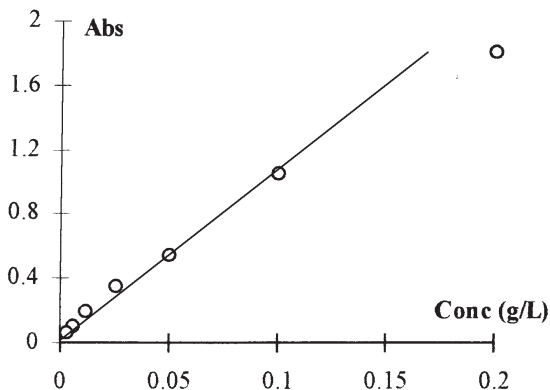


Figure 3

La régression linéaire conduit à une droite d'équation $\text{Abs} = 10,5 \cdot \text{Conc}$.

La manipulation, répétée à deux reprises, confirme ce résultat.

3.3. Étude de différentes résines UP

On dissout une goutte de résine pesée très exactement dans 25 mL de toluène.

A partir de cette solution mère, on prépare quatre autres solutions par dilutions successives selon le mode utilisé précédemment. Les spectres obtenus sont représentés figures 4, 5 et 6.

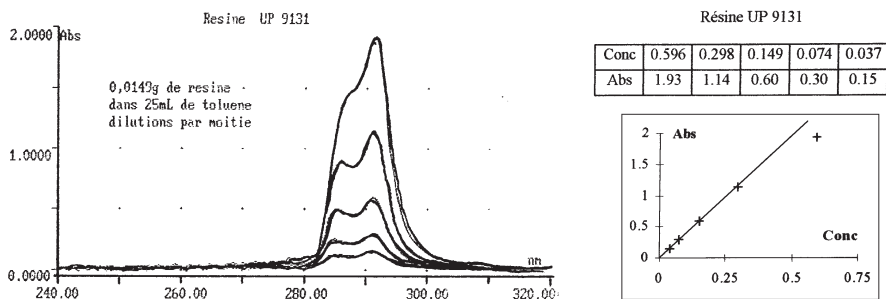


Figure 4

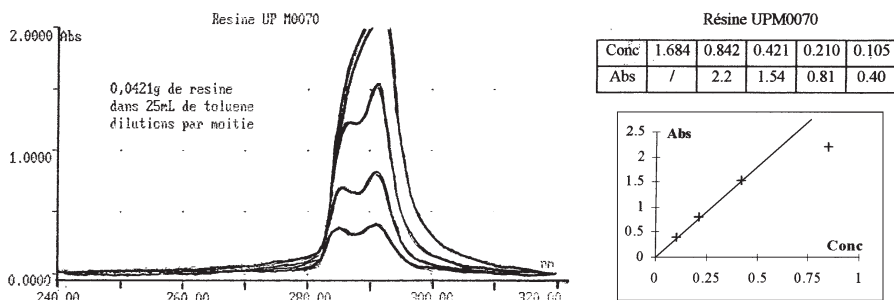


Figure 5

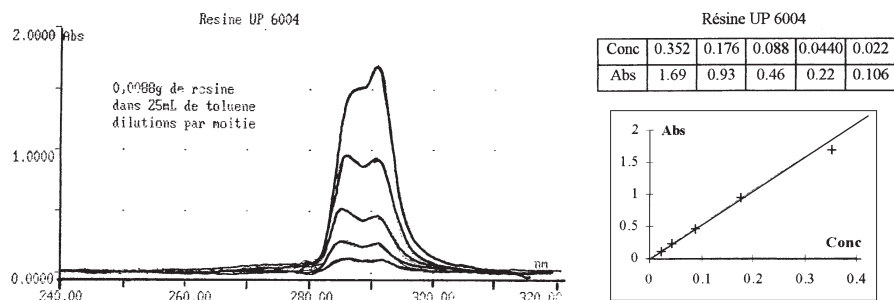


Figure 6

L'exploitation des mesures spectrophotométriques effectuées sur chacune de ces solutions permet de tracer la courbe d'absorbance en fonction de la concentration (en g/L) de styrène, puis d'en déduire l'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration en styrène.

Le tableau 4 résume les équations obtenues pour chacune des résines étudiées. Les résultats correspondent à une moyenne d'un ensemble de trois mesures concordantes effectuées sur chaque résine.

Résine UP	Équation de la droite
9131	$Abs = 3,83 \cdot Conc$
M0070	$Abs = 3,70 \cdot Conc$
6004	$Abs = 5,2 \cdot Conc$

Tableau 4

3.4. Exploitation des résultats

Dans tous les cas, la quantité de toluène utilisée est la même. Un raisonnement simple montre que le pourcentage de styrène présent dans la résine correspond au quotient des pentes des droites entre celles de la résine et le styrène seul.

Le tableau 5 résume les résultats obtenus.

Résine UP	Pente	% de styrène expérimental	% de styrène fournisseur
9131	3,83	36 %	35 %
M0070	3,70	35 %	34 %
6004	5,20	49 %	25 à 45 %

Tableau 5

Il nous a paru intéressant de confronter nos résultats expérimentaux à ceux fournis par le fabriquant.

Si dans les deux premiers cas, la correspondance est très satisfaisante, le pourcentage de styrène expérimental avec la résine 6004 semble exagéré par rapport à la valeur fournie par le fabriquant. Plusieurs raisons peuvent être avancées :

- manipulations mal menées pour cette seule résine (?),
- rajout de styrène par un intermédiaire,
- c'est la seule résine UP orthophtalique,
- cette résine contient charges et renforts de verre,
- additif absorbant dans la même plage que le styrène,
- mauvaises conditions de stockage,
- limite de conservation dépassée (six mois).