

Quelques expériences sur les matières plastiques

par André DURUPHY,
Lycée Thiers, Marseille
et Odile DURUPHY,
Lycée Dumont-d'Urville, Toulon.

Les Macromolécules constituent l'un des cinq thèmes retenus pour les Olympiades de Chimie ; sa présentation a été l'occasion de constater le grand intérêt des élèves pour ce sujet.

Plusieurs ouvrages [1], [2], [3], [4] et de nombreux articles du B.U.P. [5], [6], [7], [8] décrivent la préparation des polymères les plus classiques, résultats de réactions de polyadditions ou de polycondensations.

Dans cet article, nous nous limiterons donc à la présentation d'expériences qui, soit mettent en œuvre des produits commerciaux, soit illustrent quelques propriétés intéressantes des matières plastiques, soit nous ont paru spectaculaires ; l'ensemble pouvant constituer une bonne séance de Travaux Pratiques.

1. INCLUSION D'OBJETS SOUS POLYESTER.

Cette manipulation a déjà été décrite [9] et interprétée [10] par M.-J. HITZKE, aussi la décrivons-nous brièvement, renvoyant le lecteur désirant en savoir plus à ces deux excellents articles.

Produits et matériels utilisés.

- Résine polyester G.T.S. préaccélérée SOLOPLAST VOSSCHEMIE (1 litre), vendue avec son durcisseur (catalyseur) : M.E.C. Durcisseur, l'ensemble au prix de 69 F dans toutes les grandes surfaces du bricolage (OBI, CASTORAMA,...).
- Démoulant liquide SOLOPLAST VOSSCHEMIE 35,50 F le demi-litre disponible avec la résine.
- Moules : récipients en polypropylène ou en verre ou en fer-blanc étamé ou carton paraffiné,... éventuellement traités au démoulant liquide. Ne pas utiliser le polystyrène ou des celluloides.
- Un bécher, un agitateur en verre.

- Objets à inclure : les sujets peuvent être très variés, on pourra commencer avec des pièces de monnaie, des médailles, des coquillages,...
- Solvant pour nettoyage : acétone, trichloréthylène.

Manipulation.

L'inclusion se fait en deux temps, la première « couche » servant ensuite de support à l'objet à inclure. En fonction du moule choisi, repérer le volume V de résine nécessaire pour le remplir à moitié, verser ce volume V dans le bécber, ajouter quelques gouttes (2 à 3 %) de catalyseur, agiter rapidement, verser dans le moule et laisser durcir en mettant éventuellement au bain-marie. La gélification de cette couche peut durer un certain temps variable avec la température et la quantité de catalyseur, il est de l'ordre de 15 à 30 minutes. Une fois cette première couche suffisamment dure, poser l'objet à inclure après l'avoir nettoyé. Repréparer un volume V de résine avec son catalyseur, recouvrir complètement l'objet et laisser durcir. Démouler alors l'ensemble par simple pression ou léger chauffage au bain-marie puis refroidissement rapide.

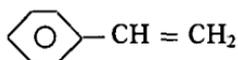
La résine peut alors être sciée, limée, percée, poncée, polie très facilement.

La résine peut être colorée, il suffit pour cela d'ajouter, lors du mélange résine - catalyseur des pâtes colorantes également disponibles dans le commerce.

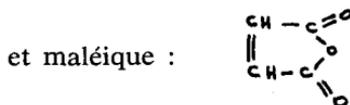
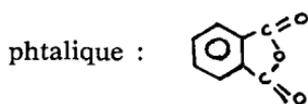
Signalons pour ceux qui souhaiteraient améliorer la qualité artistique de leur travail qu'un petit ouvrage (64 pages) intitulé « Inclusions et décorations polyester ; conseils techniques » par K.-W. Voss (en vente au prix de 26 F dans les magasins de bricolage ou les librairies spécialisées) apporte de judicieux conseils.

Quelques précisions théoriques [10] et [11].

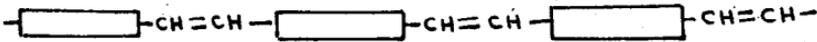
La résine utilisée est constituée de 35 % de styrène



et de 65 % de polyester insaturé (symbole commercial U.P. : Unsaturated Polyester) obtenu par polyestérification mixte de l'éthane diol-1,2 avec les anhydrides :

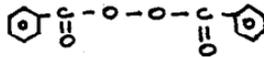


Le polyester insaturé peut être (pour les élèves) symbolisé par :



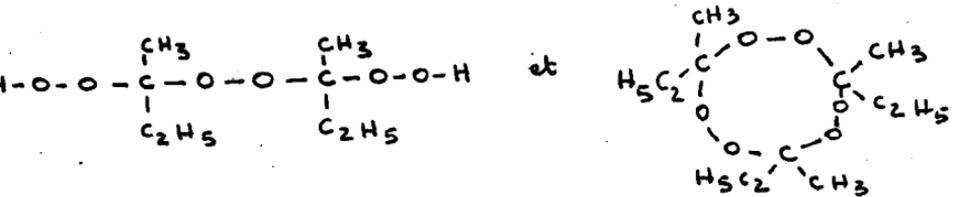
Les catalyseurs qui, par action d'un accélérateur, donnent des radicaux libres, sont généralement :

- le peroxyde de benzoyle (B.P.) accéléré par des amines (N N diétylaniline par exemple),



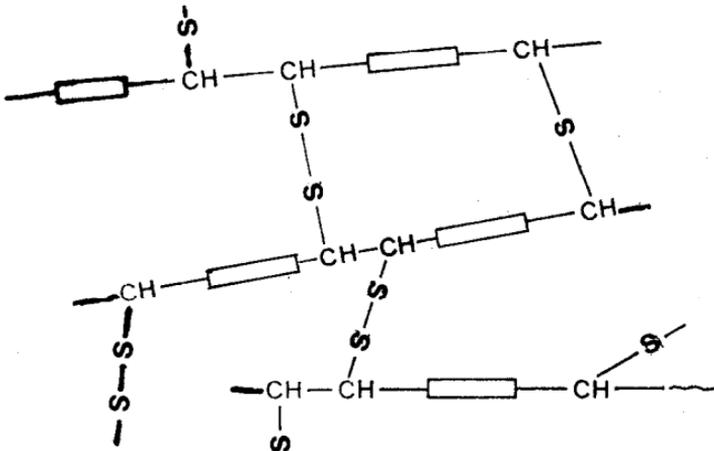
- le peroxyde de méthyl éthyl cétone (durcisseur M.E.C.) accéléré à l'octoate de cobalt (II).

Le peroxyde de méthyl éthyl cétone est obtenu par réaction de la méthyl éthyl cétone (butanone) avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et est un mélange d'isomères les plus importants étant :



La résine commerciale contient déjà l'accélérateur.

Lors de l'addition du catalyseur (appelé durcisseur par les fabricants), il se produit une « copolymérisation » conduisant à la réticulation des chaînes polyester par des chaînons styreniques —S—S—..., le « réseau » tridimensionnel qui se forme explique le durcissement progressif observé.



2. FABRICATION D'UNE MOUSSE POLYURETHANE.

La combustion des mousses polyuréthanes pouvant donner des dégagements d'acide cyanhydrique (HCN), on prendra soin de manipuler loin de toute flamme.

Produits et matériels utilisés.

- Résine moussante ISOVOSS VOSSCHEMIE, ensemble de deux flacons vendus dans toutes les grandes surfaces du bricolage, au prix de 66 F les 150 g (donnant 3,7 litres de mousse expansée) ou 81 F les 300 g (donnant 7,5 litres de mousse expansée).
- Agitateur, par exemple un clou (il ne sera pas récupérable).
- Petits pots (de petits suisses (GERVAIS, NOVA,...) par exemple) qu'on pourra ensuite jeter.
- Cartons ou vieux journaux pour protéger la paillasse.
- Gants et lunettes de protection.

Manipulation.

Mettre des gants et des lunettes, éviter tout contact avec la peau.

Dans un petit pot SEC, verser 2 ml du liquide contenu dans le flacon en plastique (B), ajouter 2 ml du liquide contenu dans le flacon métallique (A). A l'aide de l'agitateur, mélanger rapidement puis observer.

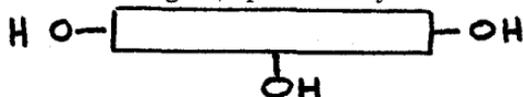
Au bout d'une trentaine de secondes, une mousse expansée se forme débordant généralement du récipient avec une forme de « champignon ». La réaction est exothermique.

La mousse durcie ne peut s'enlever que par grattage et ponçage d'où la nécessité de protéger la paillasse par des journaux.

Quelques précisions théoriques [11] et [12].

Le flacon métallique (A) contient :

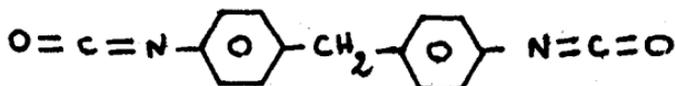
- un polyéther triol de masse molaire peu élevée (condition pour avoir une mousse rigide) que nous symboliserons par :



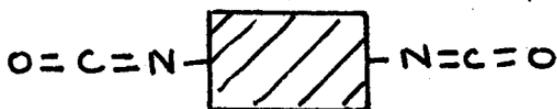
- un agent d'expansion : le Fréon 11 CFCl_3 qui se vaporise à $23,8^\circ\text{C}$ et qui se dégage donc au cours de la réaction de polycondensation (celle-ci étant exothermique), ce qui provoque l'expansion du polyuréthane,

— un catalyseur.

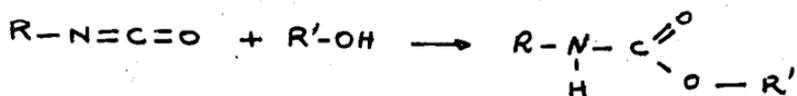
Le flacon (B) contient du diphenyl méthane-4,4' diisocyanate (M.D.I.) encore appelé méthylène-bis 4 phénylisocyanate :



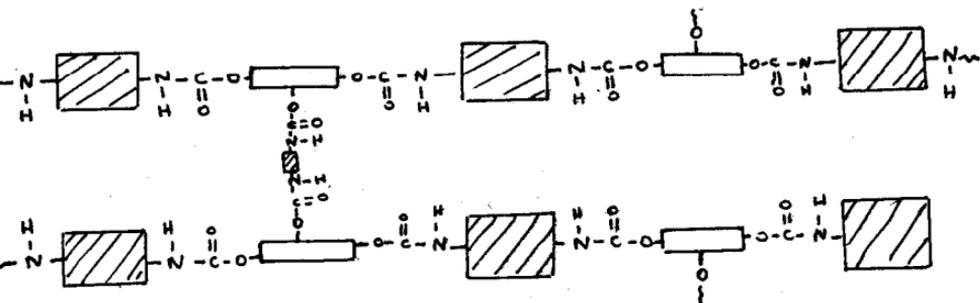
que nous noterons :



Un uréthane est obtenu par action d'un isocyanate sur un alcool :



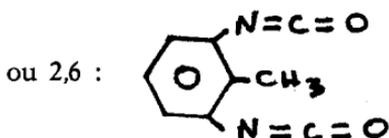
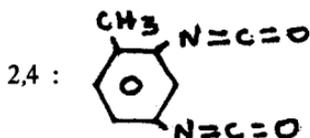
Un polyuréthane est donc obtenu par action d'un polyol sur un polyisocyanate :



Remarques.

L'obtention de mousse polyuréthane souple est favorisée par l'utilisation de polyéther triols de haute masse molaire.

Les toluène diisocyanate (T.D.I.) :



sont souvent utilisés dans les mousses souples.

La mousse rigide obtenue est très utilisée pour combler des cavités, des fissures, pour améliorer l'isolation phonique ou thermique mais aussi à des fins publicitaires (COCA-COLA,...).

3. MEMOIRES THERMOPLASTIQUES DE QUELQUES OBJETS EN PLASTIQUE.

Produits et matériels utilisés.

- Pots de yaourt (KREMLY, DANONE VELOUTÉ,...) vierges de toute étiquette ou pots de fromages frais (« petits suisses » GERVAIS, NOVA,...).
- Pince métallique.
- Bec Bunsen.

Manipulation.

Prendre le pot par son rebord avec la pince métallique et le « promener » au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen sans qu'il ne s'enflamme. Le pot se rétracte progressivement et reprend la forme qu'il avait avant d'être embouti, c'est-à-dire celle d'un carré. Cette manipulation peut être faite avec tout objet obtenu par emboutissage. NE JAMAIS LA FAIRE AVEC UN PLASTIQUE INCONNU (en cas d'inflammation, des gaz toxiques (HCl, HCN) peuvent se dégager).

Quelques précisions théoriques.

Lors de son emboutissage, le plastique (ici du polystyrène) subit des contraintes qui se libèrent lors du chauffage, d'où le retour à la forme initiale.

4. ELASTICITÉ DES ELASTOMÈRES.

Matériels et produits utilisés.

- Support avec noix et tiges métalliques formant une potence.
- Boîtes de masses à crochets.
- Fil de fer fin.
- Bracelets élastiques en caoutchouc.
- Bec Bunsen, bougie, ou sèche-cheveux.

Manipulation.

Suspendre une masse de 200 g (ou plus) à un fil de fer fin accroché à l'autre extrémité au support ; à l'aide d'un bec Bunsen, chauffer lentement. Le fil s'allonge progressivement. Recommencer en remplaçant le fil de fer par un élastique bien tendu et en chauffant (éventuellement avec une bougie) en tenant la flamme

suffisamment loin de l'élastique pour ne pas le brûler (on peut aussi utiliser un sèche-cheveux). On constate que le caoutchouc se rétrécit !

Quelques précisions théoriques [13] et [14].

Le comportement du fil métallique est conforme à ce que nous savons des métaux.

Celui du caoutchouc s'explique en considérant l'origine entropique de son élasticité : les macromolécules linéaires de l'élastomère ont tendance à se mettre naturellement en pelote de façon tout à fait désordonnée ; lorsque le caoutchouc est étiré, elles se déroulent et s'ordonnent, ce qui diminue l'entropie. L'accroissement d'entropie lors du chauffage se traduit donc par un retour à la pelote désordonnée d'où la contraction observée.

5. RECHERCHE DES PLASTIQUES CHLORÉS : TEST DE BEILSTEIN.

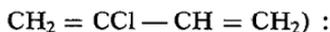
Matériels et produits utilisés.

— Fil électrique en cuivre de 20 cm dénudé sur 8 - 10 cm.

— Différents échantillons de plastiques :

- en P.V.C. : morceaux de bouteilles d'eau minérale, de tuyaux pour sanitaire, de gaines de fil électrique, de certains marqueurs,...

- en néoprène (polymère du chloroprène :



morceaux de bouées d'enfants, de vêtements de plongée colle « néoprène »,...

- divers : polyéthylène (sac d'emballage) polystyrène (gobelet) polyméthacrylate de méthyle (plexiglas), nylon, téflon. PAS DE MOUSSES POLYURÉTHANES.

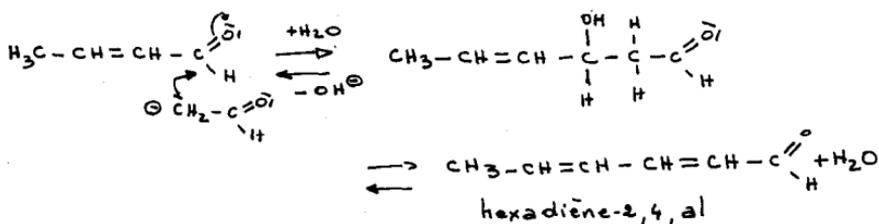
Manipulation.

Porter le fil de cuivre au rouge dans la flamme d'un bec Bunsen, toucher l'objet en plastique à tester, si le plastique contient du chlore une belle flamme verte apparaît lorsqu'on remet le fil dans la flamme.

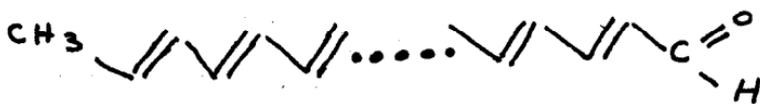
Quelques précisions théoriques [15].

Dans un premier temps, il se forme l'oxyde de cuivre (II), lors du contact avec les composés contenant du chlore, des dérivés chlorés du cuivre apparaissent. Ils sont volatilés dans la flamme qu'ils colorent en vert.

Le brome donne une flamme bleu-verte, l'iode une flamme bleu violacée, le fluor ne donne rien.



La réaction peut se poursuivre et former une chaîne conjuguée de plus en plus longue, le produit devenant solide et de plus en plus coloré :



Initialement, la solution absorbe dans l'ultraviolet, elle est incolore ; puis lorsque la conjugaison croît, les niveaux énergétiques se resserrent et la solution absorbe dans le violet, puis dans le bleu et enfin dans le vert d'où évolution de la couleur du milieu réactionnel qui présente à chaque fois la couleur complémentaire à celle de la radiation absorbée.

Les prochains programmes des Lycées prévoient une place plus importante pour l'étude des macromolécules, ce qui paraît tout à fait logique, vue leur place dans notre société ; nous espérons que cet article et ceux des nombreux B.U.P. cités en références contribueront à rendre intéressant cet enseignement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] J. PRUD'HOMME, R.-E. PRUD'HOMME. — *Synthèse et caractérisation des Macromolécules*. Presses de l'Université de Montréal. 1981. Montréal.
- [2] M. CLÉMENTE et Coll. — *Enseigner la Chimie Organique au lycée*. Scodel. 1981. Paris.
- [3] UNESCO. — *Manuel d'Expériences de Chimie*. Société Française de Chimie. Université de Montpellier. 1980. Montpellier.
- [4] B.-Z. SHAKHASHIRI. — *Chemical Demonstrations*. A handbook for teachers of Chemistry. Volume 1. The University of Wisconsin Press. 1983. Madison.
- [5] S. ROUAULT. — B.U.P. n° 589. Décembre 1976, pages 399 à 412.
- [6] S. ROUAULT. — B.U.P. n° 629. Décembre 1980, pages 333-334.
- [7] BOURDON. — B.U.P. n° 636. Juillet-Août-Septembre 1981, pages 1349-1364.
- [8] D. ADÈS. — B.U.P. n° 668. Novembre 1984, pages 175-188.
- [9] J. HITZKE. — B.U.P. n° 551. Janvier 1973, pages 447-452.
- [10] J. HITZKE. — B.U.P. n° 576. Juillet-Août-Septembre 1975, pages 1141-1148.
- [11] J.-P. TROTIGNON et Coll. — *Précis de Matières plastiques*. Structures. Propriétés. Mise en œuvre et Normalisation. A.F.N.O.R. Nathan. 2^e édit. 1984. Paris.
- [12] Y. LEROUX. — B.U.P. n° 656. Juillet-Août-Septembre 1983, pages 1221-1256.
- [13] G. WEIL. — B.U.P. n° 576. Juillet-Août-Septembre 1975, pages 1129-1140.
- [14] G. WEIL. — B.U.P. n° 639. Décembre 1981, pages 321-328.
- [15] A.-I. VOGEL. — *Qualitative Organic Analysis*. Snd Edition. 1974. Londres.
- [16] J.-P. MERCIER. — *Polymérisations des monomères vinyliques*. Procédés et matériaux nouveaux. Presses polytechniques romandes. 1983. Lausanne.
- Ouvrage très complet, récent, faisant une étude approfondie des différentes polymérisations ; de très nombreuses références (195) à des ouvrages spécialisés, des publications et des brevets figurent en annex.
-