

Quelques expériences sur les réactions de polymérisation

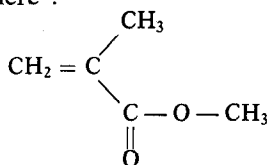
par Danielle GUIGNARD,
Lycée La Martinière - Montplaisir, Lyon
et Marie-Thérèse PUTHON,
Lycée du Parc, Lyon.

Les réactions de polymérisation peuvent être réalisées de différentes manières.

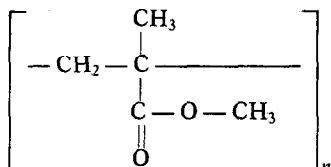
I. POLYMERISATION EN MASSE.

Le monomère est mis en présence du promoteur. Le polymère n'est pas soluble dans le monomère : c'est le cas du méthacrylate de méthyle. Sa polymérisation conduit au polyméthacrylate de méthyle, c'est le plexiglas ou verre organique.

Le monomère :



Le polymère :



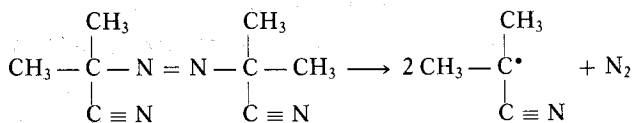
1) Expérience :

Dans un tube à essai, on mélange 20 g de méthacrylate de méthyle et 1 g d'azo *bis* isobutyronitrile qui sera le promoteur. Ce tube est placé sous une lampe U.V. Au bout de 2 heures, un solide blanc, transparent, insoluble dans le monomère apparaît.

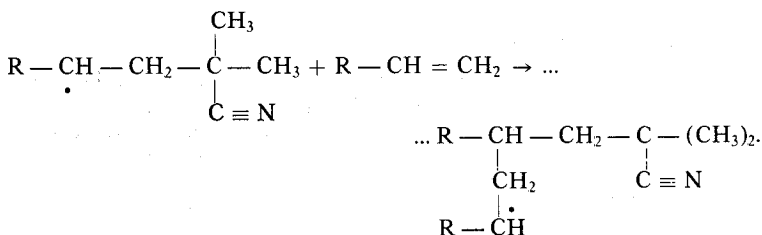
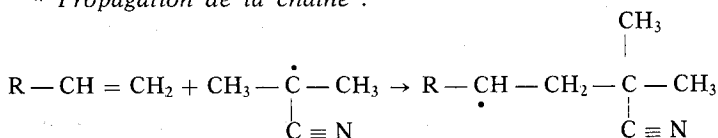
2) Interprétation :

C'est une polymérisation radicalaire dont le mécanisme est le suivant :

* *L'étape d'amorçage* de la chaîne se produit par l'apport énergétique dû aux rayons U.V. L'A.I.B.N. est un générateur de radicaux libres.

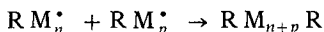


* *Propagation de la chaîne :*

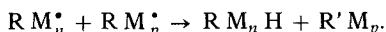


* *Arrêt de la chaîne :*

— soit par recombinaison de deux chaînes en croissance :



— soit par dismutation et transfert d'hydrogène :

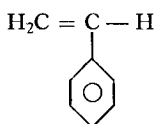


L'arrêt de la chaîne se fait au hasard, le polymère ressemble à une pelote de laine où tous les brins de longueur différente s'enchevêtrent.

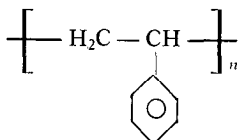
II. POLYMERISATION EN SOLUTION.

Le solvant est commun au monomère et au polymère. C'est par exemple le cas de la polymérisation anionique du styrène dans le tétrahydrofurane ou T.H.F.

Le styrène :



Le polystyrène :

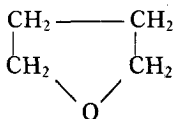


1) Expérience :

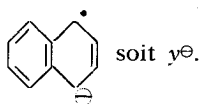
Dans un ballon, on mélange, en agitant, du naphthalène (à peu près 3 spatules), des petits morceaux de sodium, dans 20 ml de T.H.F. anhydre. Au bout de quelques instants, une coloration verte apparaît autour de chaque morceau de sodium. On ajoute alors 20 ml de styrène, une coloration rouge foncé apparaît, elle s'estompe peu à peu. Si on reverse du styrène, la coloration reprend. Au bout d'un moment, on ajoute du méthanol : une masse blanche se forme ; on décante le solvant et on termine son évaporation à l'aide de la trompe à eau. La masse solide blanche gonfle. On illustre ainsi la possibilité de formation du polystyrène expansé.

2) Interprétation :

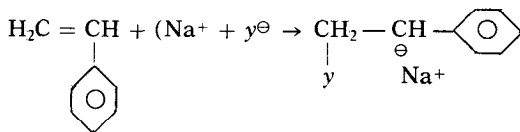
Le solvant commun au monomère et au polymère est le T.H.F.



Sa molécule ne comporte pas d'hydrogène mobile, ni de fonction électrophile trop réactive. Le promoteur est un radical ionique agissant par transfert électronique sur le monomère, c'est le naphthalène sodium :



* Amorçage de la chaîne :



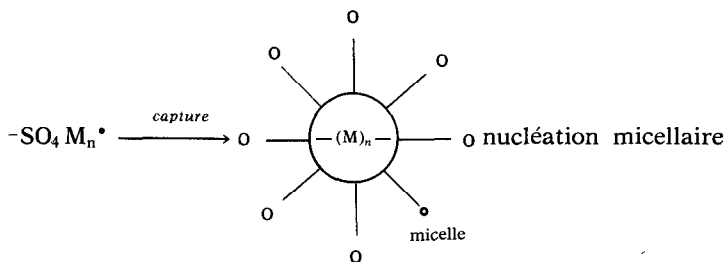
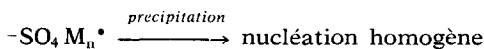
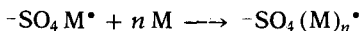
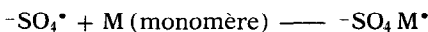
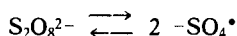
1) Expérience :

L'expérience nécessite une très bonne agitation, elle se fait dans un réacteur. Le milieu réactionnel est constitué par de l'eau, l'acétate de vinyle est très peu soluble dans l'eau. On ajoute un émulsifiant, par exemple un savon anionique (20 g de dodécyl-sulfonate de sodium pour 200 g de monomère) et un générateur de radicaux, le peroxydisulfate d'ammonium (2 g).

2) Interprétation :

Le monomère est dispersé au départ en gouttelettes, stabilisées par l'émulsifiant, lequel forme des micelles. Ces micelles peuvent dissoudre une petite quantité de monomère. Le générateur de radicaux, lui, est exclusivement soluble dans l'eau où il est décomposé en radicaux libres. Ceux-ci attaquent le monomère dissout dans l'eau à faible concentration, ce qui forme des oligomères actifs. Dès qu'ils ont atteint une certaine taille, ces oligomères deviennent insolubles dans l'eau, ils précipitent en formant une particule de polymère (processus de nucléation homogène) ou peuvent être captés par une micelle qui, dès lors, devient active (nucléation micellaire). La polymérisation en émulsion est très exothermique.

nucléation des particules



Signalons l'utilisation du polyacétate de vinyle dans la fabrication des peintures diluables à l'eau.

IV. FABRICATION D'UNE PEINTURE.

On utilise une résine glycérophthalique. Cette résine est fabriquée dans une réaction courante de polycondensation entre le

glycérol et l'anhydride phtalique. Une peinture est essentiellement une dispersion de pigments colorés dans un fluide relativement visqueux qui, au séchage, doit conduire à un film présentant une bonne cohésion mécanique et une bonne adhésion sur le substrat. Le fluide visqueux peut être soit une solution de polymère dans un solvant organique, soit une émulsion aqueuse de polymère à taux de solide de l'ordre de 50 %. Les pigments qui apportent la couleur et l'opacité sont par exemple : l'oxyde de titane (pigment blanc), le jaune de chrome (chromate de plomb), l'orange de molybdène (sulfate et chromate de molybdène). On ajoute aussi des charges qui augmentent le pouvoir garnissant de la couche appliquée, ce sont par exemple le carbonate de calcium ou le carbonate de magnésium.

Dans un bécher, on mélange une résine glycérophtalique en solution dans du white spirit, du jaune de chrome et du carbonate de calcium ; le tout est vigoureusement agité pendant une demi-heure environ. Le produit final a l'aspect d'une peinture jaune.

(Expériences réalisées avec le concours de l'école supérieure des cuirs, peintures, encres et adhésifs, de Lyon).
