Comparaison de deux voies de synthèse du polystyrène

La polymérisation du styrène en polystyrène est connue depuis 1839, mais l'essor de ce matériau est fortement lié à la maîtrise de ses propriétés physiques macroscopiques, qui a été possible par la diversification des structures accessibles grâce aux multiples voies de synthèse possibles (radicalaire, anionique, par coordination). Outre ces voies de synthèse on peut également discuter des étapes de mise en forme, qui permettent d'aboutir à des matériaux d'une grande légèreté et isolants thermiques (polystyrène expansé), mais également des matériaux durs et cassants (polstyrène cristal). On va donc essayer de déterminer les liens entre stratégie de synthèse, étapes de traitement, structure microscopique et mise en forme macroscopique.

Protocoles

- **Préparation du styrène – extraction du stabilisant**

Dans une ampoule à décanter, laver 20 mL de styrène commercial avec 25 mL de soude à 1M. Laver deux fois la phase organique à l'eau distillée, la sécher sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre et filtrer. Le styrène pur sans stabilisant ainsi récupéré est celui qui sera utilisé dans les deux synthèses suivantes.

- **Polymérisation radicalaire « bulk »**

Introduire 5,0 g de styrène (de densité d=0,909) dans un petit ballon, placé à chauffer sous agitation à 80°C. Introduire alors 200 mg d'AIBN. Laisser réagir 30 min.
Ajouter alors 10mL de toluène et agiter avec une baguette en verre.
Verser doucement le contenu du ballon dans un grand erlenmeyer contenant 100mL d'éthanol sous vive agitation. Filtrer sous vide sur entonnoir Büchner et laver à l'éthanol ; laisser sécher à température ambiante.

- **Polymérisation en émulsion**

Dans un ballon de 100 mL, dissoudre 250 mg de peroxodisulfate de potassium et 450 mg de SDS dans 25 mL d'eau distillée. Rajouter rapidement 7,0 g de styrène. Adapter un réfrigérant, et laisser réagir de 1h à 1h30 à 80°C. Laisser refroidir, rajouter 25 mL de saumure, puis filtrer sous vide sur entonnoir Büchner. Laver le solide avec de la saumure, puis de l'eau distillée, puis de l'éthanol absolu. Laisser sécher à température ambiante.

Caractérisations

Analyse de la dispersité par CCM – L'idée est ici de comparer les rapports frontaux d'échantillons de polystyrène monodisperses de M_w (masse molaire moyenne en masse) connue *à manipuler et prélever précautionneusement.* Ceux-ci sont en effet onéreux car demandant plusieurs purifications. Les M_w sont précisées sur le flacon, il est judicieux d'en choisir selon les échantillons disponibles pour des valeurs bien réparties entre 1000g/mol et 250000g/mol.
Il est possible d'observer cette monodispersité par CCM, avec un éluant dioxane/heptane à raison de 4,4 mL de dioxane pour 5,0 mL d'heptane ***précisément***. Les différents types de polystyrène sont solubles dans le dichlorométhane (entre 1 et 5mg pour 3 mL d'éluant en rapport conseillé).
On pourra ainsi comparer les rapports frontaux obtenus pour ces quelques polystyrènes purifiés à disposition à ceux des polystyrènes synthétisés ***bien secs*** ; et ainsi conclure sur le contrôle en taille permis (ou non) par l'une des deux stratégies de synthèse.
Les échantillons migrent d'autant moins bien qu'ils sont de masse molaire importante, ce qui permet d'extrapoler les longueurs de chaîne pour les solides inconnus.

Observation des matériaux au microscope optique – Sur une lame de microscope en verre, déposer une goutte de solide polymère dispersé dans un peu d'éthanol (ou une goutte du milieu réactionnel brut prélevé juste avant filtration). Recouvrir par une lamelle en verre en évitant la formation de bulles d'air. Observer la structure aux différents grossissements. Après observation, bien nettoyer immédiatement la lame et la lamelle à l'éthanol.

Discussions

Ces protocoles peuvent être répétés par une même équipe ou une équipe différente, avec ou sans modification des paramètres de synthèse, notamment afin de discuter des enjeux de répétabilité/reproductibilité, et de robustesse des résultats vis-à-vis de l'évolution des paramètres.

On peut distinguer la phase de synthèse de la phase de traitement. C'est la phase de synthèse qui va déterminer la masse molaire moyenne et la dispersité, quantifiables par CCM. A priori, la synthèse en émulsion doit amener à une plus grande monodispersité (contrôle de la taille par la présence de « nanoréacteurs » micellaires) que la synthèse bulk. La masse molaire moyenne est quant à elle plutôt liée à la quantité d'initiateur ajoutée.
La phase de traitement va jouer sur la structure observable (à la manière du polystyrène expansé obtenu indistriellement par gonflement par un solvant volatile vaporisé, par rapport au polystyrène cristal). Notamment, pour la synthèse bulk, l'ajout de toluène vise à « diluer » le polymère synthétisé dans un bon solvant, avant passage dans un mauvais solvant (l'éthanol) et obtention de particules visibles (apparition d'un précipité). C'est cette étape (vitesse d'agitation, rythme d'ajout) qui va le plus influer sur l'aspect macroscopique de ces particules observé au microscope optique.

L'aspect au microscope est donc décorrélé des caractérisations de dispersité menées par CCM. Un solide sous forme de grains de tailles monodisperses et de tailles régulières, peut se révéler avoir une plus grande dispersité de longueurs de chaînes qu'un solide plus irrégulier (sous forme d'amas, de blocs).

Références ayant alimenté la conception de ce protocole :

- *J.-F. Le Maréchal, La chimie expérimentale : tome 1, chimie générale, 2004*
- *S. Sandler, Polymer synthesis , 1974*
- *J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, 1999*