

MATÉRIAUX

A- Préparation de triacétate de cellulose

Introduction

L'histoire des polymères industriels commence il y a moins de 140 ans, à Nancy, avec la découverte de la nitrocellulose, le premier polymère artificiel. La nitrocellulose a été utilisée, entre autre, pour fabriquer des boules de billard, du verre sécurit, des pellicules photographiques ou encore des fibres textiles. L'inconvénient majeur de ce polymère était son inflammabilité et il fut bientôt remplacé par l'acétate de cellulose. L'acétate de cellulose a d'abord été utilisé pour fabriquer des vernis pour l'aviation. Il a permis le remplacement de la nitrocellulose dans la plupart de ses applications et en particulier entre dans la fabrication des fibres textiles de rayonne.

Liens, développements, annexes...

La manipulation consiste en la synthèse du triacétate de cellulose à partir de cellulose facile à trouver en tant que constituant quasi-unique du coton).

Acétate et sport :

http://www.acetateworld.com/s11_Newsletters/290704/GN0180503x_Site.htm

Propriétés : l'acétate et le triacétate ont une surface légèrement brillante. Ils ressemblent beaucoup à la soie naturelle. Ils ne se déforment pas et se froissent peu. L'acétate n'absorbe que très peu d'humidité (env. 6 %), mais sèche vite. L'acétate est très sensible à la chaleur (il fond à env. 210°) et se dissout dans l'acétone. Le triacétate absorbe encore moins d'humidité que l'acétate, mais il résiste mieux à la chaleur (il fond à 300°) et se prête au plissage permanent.

La manipulation

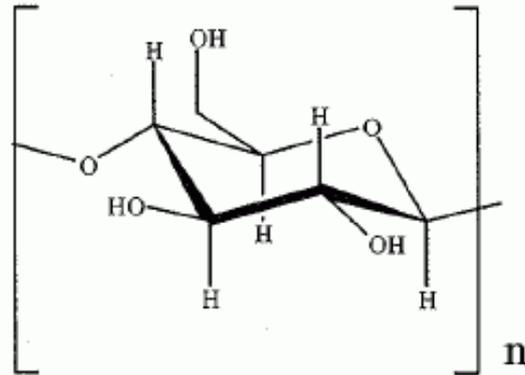
I. Consignes de sécurité

- Le port de blouse et de lunettes est obligatoire.
- L'acide éthanoïque ($M = 60,04 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$, $E_b = 117-118^\circ\text{C}$) est corrosif, ses vapeurs sont irritantes. Il est très soluble dans l'eau.
- L'anhydride éthanoïque ($M = 102,09 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 1,08 \text{ g.cm}^{-3}$, $E_b = 140,0^\circ\text{C}$) est lacrymogène, ses vapeurs sont irritantes. Il réagit avec l'eau en formant de l'acide éthanoïque selon la réaction suivante:
$$\text{H}_3\text{C-CO-O-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-COOH}$$
 (*cette réaction exothermique peut être violente*)
- L'acide sulfurique 95% en solution dans l'eau ($M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) est très corrosif ; en cas de contact avec la peau laver abondamment. Il provoque de graves brûlures par contact ; sa réaction avec l'eau est très exothermique.
- La cellulose est un polymère du glucose qui se rencontre dans pratiquement tous les végétaux. Le coton est de la cellulose pratiquement pure. □ Sa formule générale est $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (n de l'ordre de 3000) ; $M = n \times 162,10 \text{ g.mol}^{-1}$. □ La cellulose est insoluble dans l'eau.
- L'acétate de cellulose $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{C-CH}_3)_3]_n$ est un solide blanc, amorphe. Il est insoluble dans l'eau et l'éther ; il est soluble dans les solutions acides ; $M = n \times 288,25 \text{ g.mol}^{-1}$.

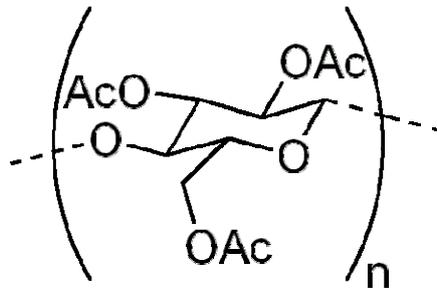
II. Schéma réactionnel

Voici les deux formules principales :

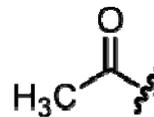
La cellulose est un polymère, sa formule consiste donc en un motif se répétant n fois :



Le triacétate de cellulose, même principe :



(Ac est le groupe éthanoyle ou acétyle :



Le passage de l'un à l'autre (grâce à l'anhydride éthanoyque) n'est qu'une simple esterification. (voir le mécanisme pendant la séance)

III. Protocole expérimental

1. Dans un ballon bicol de 250 cm³ équipé d'un thermomètre, introduire 2,5 g de coton (cellulose) mis en petites boules. Ajouter 12 cm³ d'acide éthanoïque pur et deux gouttes d'acide sulfurique à 95 %. □
2. Adapter un montage à reflux autour du ballon chauffer doucement en veillant à ce que la température du milieu se situe entre 60°C et 70 °C pendant 30 min.
3. Refroidir avec de l'eau froide à l'aide d'une charlotte.
4. Préparer 12 cm³ d'anhydride éthanoïque. Introduire par le haut du réfrigérant l'anhydride éthanoïque par petite quantité. □
5. Chauffer de nouveau le milieu réactionnel entre 60 et 70 °C jusqu'à ce que tout le coton ait disparu (environ 10 min).
6. Dégager le bain marie et ajouter par le haut du réfrigérant 5 cm³ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 20 % en volume (solution prête à l'emploi). □ Chauffer à nouveau le milieu entre 60 et 70 °C pendant 10 min.
7. Laisser refroidir et verser le contenu du ballon dans un bécher de 400 cm³.
(ATTENTION AUX VAPEURS D'ACIDE ÉTHANOÏQUE)
8. Ajouter lentement, en agitant constamment 50 cm³ d'eau chaude. Le triacétate de cellulose précipite.
9. Après refroidissement complet, filtrer le contenu du bécher sur Büchner. □
10. Laver le solide avec 100 cm³ d'eau très froide. □ Relever le pH en début et fin de lavage et consigner vos observations dans la fiche questionnaire.
11. Déterminer la masse du produit obtenu (consigner cette masse dans la fiche questionnaire).
12. Placer le produit dans une étuve réglée à 60 °C. □
13. Peser le produit sec.

Questionnaire

1. Comment nomme-t-on la réaction chimique permettant d'obtenir l'acétate de cellulose ?
2. Quel est le rôle de l'acide éthanoïque dans la synthèse de l'acétate de cellulose ?
3. Pourquoi utilise-t-on de l'acide éthanoïque pur ? □
4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans la synthèse de l'acétate de cellulose ?
5. Le milieu réactionnel est chauffé par un bain-marie à 60-70°C. Dans ces conditions, peut-on dire que le mélange réactionnel est chauffé à reflux ? Pourquoi ?
6. À l'étape 5 du protocole expérimental, on ajoute une solution aqueuse d'acide éthanoïque dans le ballon. Quel est le rôle de l'eau à cette étape de la réaction ? Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'eau pure ? □
7. Après ajout de 50 cm³ d'eau le triacétate de cellulose précipite. Expliquer pourquoi.
8. Noter les valeurs du pH avant lavage et après lavage. Quelle conclusion en tirez-vous ?
9. Noter la masse du produit obtenu : (m) □ Calculer le rendement de la préparation. Commenter la valeur du rendement.

B – Pour ce détendre...

1) préparation du glyptal

On est là dans le cadre d'une véritable polymérisation, partant de monomères de faible masses molaires qui vont s'assembler en longue chaîne répétitive. Comme il y a trois points d'accroche sur une des deux molécules, la formation du polymère se fait dans plus d'une dimension, on va obtenir un matériau plus rigide.

Protocole (**lunettes de protection strictement obligatoires**)

Glyptal (élèves) (résine glycérophtalique, rapport n/ 3n)

2 g de glycérol + 2 g d'anhydride phtalique dans un fond de tube à essai.

Préchauffage doux pour dissoudre l'anhydride, puis homogénéisation. Chauffage très fort jusqu'à observer que le milieu devient clairement plus visqueux. On renverse sur un objet froid : formation instantanée d'un solide rigide et cassant, à moins qu'il ne reste mou et visqueux... Ce sera selon la réussite de l'expérimentateur...

(l'objet froid est un bécasse rempli d'eau froide)

2) Résine de réparation éclair de planches de surf : polymérisation sous l'effet de la lumière.

Voir l'expérience pendant la séance...

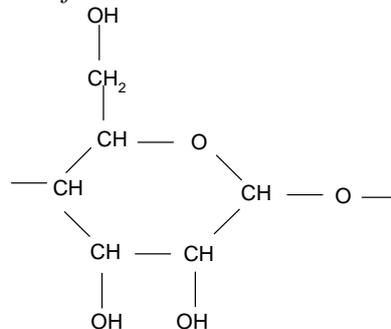
Annexe : fibres cellulosiques artificielles

Elles sont issues d'une transformation chimique pratiquée sur une matière textile naturelle, ou d'une ou plusieurs opérations chimiques sur une matière naturelle non textile.

I* *La viscose (la plus ancienne et la plus utilisée, n=300)*

Elle est composée de cellulose régénérée. C'est un polymère de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ de constitution voisine de la cellulose de départ, provenant de déchets de coton ou de bois (le plus couramment utilisé).

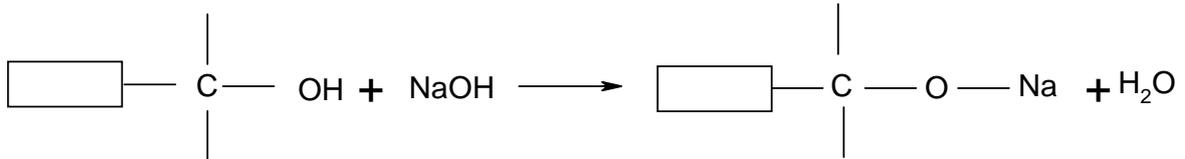
Formule semi développée du motif :



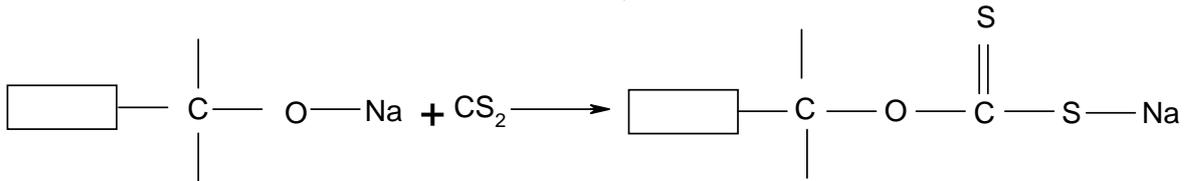
Il existe deux procédés de fabrication.

1*) Procédé à la soude

- Transformation de la cellulose en alcali-cellulose (cellulose traitée dans un bain de soude concentrée (18%) à température ordinaire durant 3 à 4 heures).

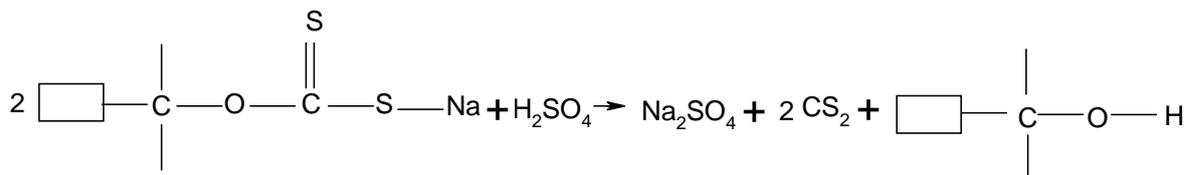


- Transformation de l'alcali-cellulose en xanthate de cellulose (l'alcali est broyé et abandonné durant 2 à 3 jours à température de 20°C à 25°C. Ce repos est le premier mûrissement, le pouvoir filant en dépend. Après maturation, il est traité avec du sulfure de carbone CS₂).



solide orange, floconneux, soluble dans un excès de soude

- Dissolution du xanthate dans une solution de soude à 3%, on obtient un collodion (solution brune visqueuse) appelé viscose. Cette solution subit un deuxième mûrissement (2 à 3 jours) lui donnant la viscosité favorable au filage.
- Transformation en fil, la viscose passe ensuite à travers les pores d'une filière dans un bain salin (sulfate de zinc et de sodium) acidifié par l'acide sulfurique. Ce bain provoque la coagulation du filament (fil continu) à la sortie de la filière et régénère la cellulose par réaction chimique sur la viscose.



- *Les fils passent ensuite dans un bain de carbonate de sodium qui élimine le soufre, puis sont lavés pour éliminer l'acide et les sels du bain de sulfure.*

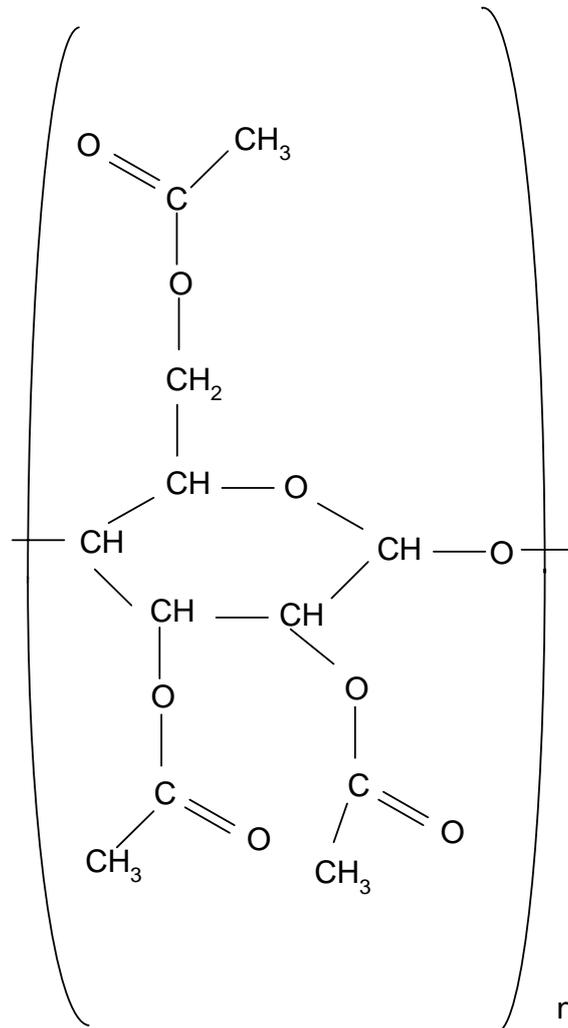
2*) Procédé au cuivre

- *La cellulose est dissoute dans une solution cuproammoniacale (milieu basique) appelée liqueur de Schweitzer (hydroxyde de cuivre ammoniacal $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4$). On ajoute un produit réducteur pour éviter l'oxydation de la solution. On obtient alors le cuoxame (liquide visqueux bleu sombre).*
- *Passage aux filières : après filtration et débullage, le cuoxame est envoyé dans les filières et filé de la même façon que la viscose. L'ammoniaque est éliminée et la cellulose est régénérée.*

II*) Acétate de cellulose

1*) Triacétate de cellulose

Il est constitué par l'ester acétique de la cellulose, résultat de l'action sur celle-ci de l'acide acétique. La matière de départ (la cellulose) dont le motif montre trois fonctions alcool que l'on peut estérifier par l'acide acétique ou son anhydride qui réagit mieux.



- Transformation en solution filable, par dissolution dans le chlorure de méthylène (dichlorométhane) qui est un solvant.
- Passage aux filières : de l'air chaud est envoyé provoquant l'évaporation du solvant et le durcissement sous forme de fils continus qui garde sa composition chimique.

2*) Acétate de cellulose

C'est un ester de cellulose dont moins de 92 % de fonctions alcool ont été estérifiées. On réalise une hydrolyse partielle du triacétate par l'action de l'eau. Certaines fonctions ester redonnent des fonctions alcool.

L'acétate est dissout dans l'acétone pour donner une solution filable, le reste est identique à la fabrication du triacétate.