

## 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.

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).

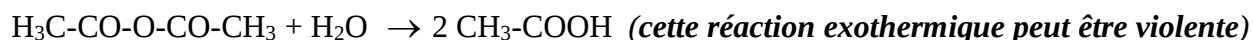
### Propriétés :

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. La synthèse est réalisée sous hotte.
- **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:



- 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 ;  $M = n \times 288,25 \text{ g.mol}^{-1}$ .

| Espèce                        | Anhydride éthanóïque      | Acide éthanóïque |
|-------------------------------|---------------------------|------------------|
| Température de fusion (°C)    | - 73                      | 16               |
| Température d'ébullition (°C) | 139                       | 118              |
| volatilité                    | Grande                    | grande           |
| Caractéristiques des vapeurs  | Lacrymogène et irritantes | Irritantes       |
| Solubilité dans l'eau         | grande                    | grande           |

| espèce<br>solvant | Cellulose | Triacétate de cellulose |
|-------------------|-----------|-------------------------|
| Eau               | Insoluble | insoluble               |
| Acide éthanóïque  | Insoluble | soluble                 |

| Espèces                  | Anhydride éthanóïque                                                                         | Acide sulfurique                                                                  | Acide éthanóïque                                                                    |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Pictogrammes de sécurité |             |  |  |
| dangers                  | H226<br>H302 – H314 – H332                                                                   | H 226<br>H314                                                                     | H226<br>H314                                                                        |
| Conseils de prudence     | P102<br>P210<br>P260<br>P280<br>P301+P330+P331+P310+P321<br>P305+P351+P338+P310+P321<br>P405 | P102<br>P260<br>P280<br>P305+P351+P338+P310+P321<br>P303+P361+P352<br>P405        | P102<br>P210<br>P280<br>P305+P351+P338+P310+P321                                    |

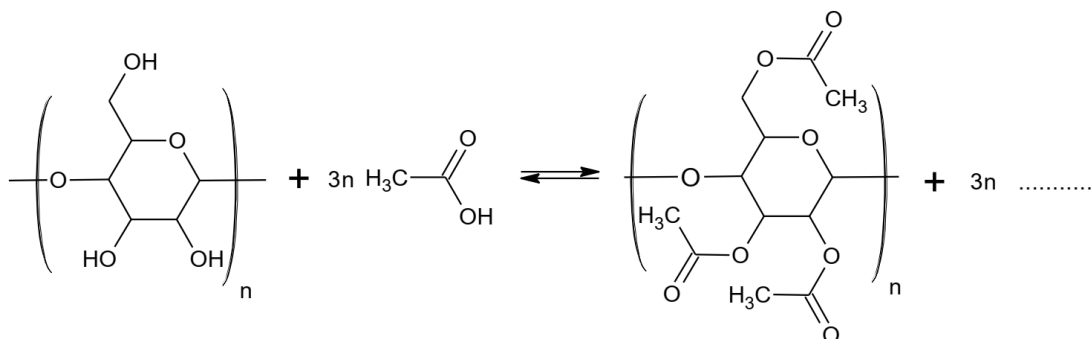
## II. Schéma réactionnel

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

Le passage de l'un à l'autre (grâce à l'anhydride éthanóïque) n'est qu'une simple estérification.



Pour aller plus loin

[https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES\\_polymere\\_35](https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES_polymere_35)

[https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2021/05/a\\_3\\_700\\_000.vfx2\\_sav.pdf](https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2021/05/a_3_700_000.vfx2_sav.pdf)

### III. Protocole expérimental

1. Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'un thermomètre, introduire 2,5 g de coton (cellulose) mis en petites boules. Ajouter 12 mL 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 mL d'anhydride éthanoïque. Introduire par le haut du réfrigérant l'anhydride éthanoïque **par petite quantités**.
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 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 20 % en volume (solution prête à l'emploi).
7. Chauffer à nouveau le milieu entre 60 et 70 °C pendant 10 min.
8. Laisser refroidir et verser le contenu du ballon dans un grand bécher (volume > 250 mL).

(ATTENTION AUX VAPEURS D'ACIDE ÉTHANOÏQUE)

9. Ajouter lentement, en agitant constamment 50 mL d'eau chaude. Le triacétate de cellulose précipite.
10. Après refroidissement complet, filtrer le contenu du bécher sur Büchner.
11. Laver le solide avec 100 mL d'eau très froide. Relever le pH en début et fin de lavage et consigner vos observations dans la fiche questionnaire.
12. Déterminer la masse du produit obtenu (consigner cette masse dans la fiche questionnaire).
13. Placer le produit dans une étuve réglée à 60 °C.
14. 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 ?
7. Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'eau pure ?
8. Après ajout de 50 cm<sup>3</sup> d'eau le triacétate de cellulose précipite. Expliquer pourquoi.
9. Noter les valeurs du pH avant lavage et après lavage. Quelle conclusion en tirez-vous ?
10. Noter la masse du produit obtenu : (m). Calculer le rendement de la préparation. Commenter la valeur du rendement.