

# Quelques expériences sur les polyacrylates superabsorbants

par **Romain BARBE** et **Yvon STORTZ**

Laboratoire de chimie  
ENS Lyon - 69364 Lyon Cedex 07  
romain.barbe@ens-lyon.fr  
yvon.stortz@ens-lyon.fr

## RÉSUMÉ

*Nous avons conçu, en octobre 2005, lors des Olympiades nationales de la chimie, portant sur les polymères superabsorbants. Certains de ces polyacrylates sont en effet utilisés pour l'isolation des câbles électriques ce qui correspondait bien à la thématique de l'année concernée : « Chimie et habitat ».*

*Cette séance étant assez originale, nous vous proposons l'énoncé corrigé, agrémenté d'une première partie introductive plus générale concernant les polymères superabsorbants. Nous avons également filmé quelques-unes des expériences réalisées par les étudiants. Elles sont disponibles sur le site Internet :*

*[http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Entree\\_par\\_theme/generalites/PSA/](http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Entree_par_theme/generalites/PSA/)*

Quel est le rapport entre la neige artificielle, les couches pour bébé ou l'isolation de câbles électriques ? Tous ont un lien avec les polymères superabsorbants qui ont fait leur apparition dans notre quotidien à la fin des années 1980. Ces matériaux de synthèse ont en effet supplanté leurs équivalents naturels, telles les éponges, grâce à des propriétés d'absorption de l'eau modulables et à leur efficacité exceptionnelle : ils sont capables d'absorber plusieurs centaines de fois leur masse en eau !

## HISTORIQUE

Les polymères superabsorbants (SAP) ont fait leur apparition en 1938 grâce à KERN. Par la suite, dans les années 1950, KUHN, KATCHALSKY et *al.* ont étudié en détail leurs propriétés physico-chimiques [1]. Du fait de leur coût élevé et de leur faible développement, il a fallu attendre le début des années 1980 pour les voir apparaître au Japon comme constituants des couches pour bébé. La commercialisation de ces composés a débuté en 1983 aux États-Unis, puis en Europe dans la fin des années 1980<sup>(1)</sup>. D'abord utilisés mélangés à la cellulose, les superabsorbants se sont peu à peu imposés comme seul composé absorbant des couches-culottes, les rendant à la fois plus fines et plus efficaces [2].

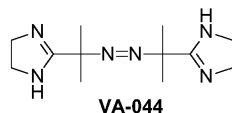
(1) [http://nexant.ecnext.com/coms2/gi\\_0255-3047/Super-Absorbent-Polymers-SAP.html](http://nexant.ecnext.com/coms2/gi_0255-3047/Super-Absorbent-Polymers-SAP.html)

Les avancées en matière de polymères ont, en parallèle, permis la synthèse de produits hydrophiles compatibles avec les exigences concernant l'agriculture (cultures en milieu sec) ou le traitement des eaux usées, par exemple. De nos jours, ces matériaux ont des applications très diversifiées, allant de la lutte contre les incendies à l'industrie aéronautique. Les évolutions de la production de SAP restent cependant étroitement liées à la fabrication des produits d'hygiène corporelle, avec une consommation mondiale de l'ordre de 12 000 tonnes en 1985 et de 700 000 tonnes en 1999<sup>(2)</sup>.

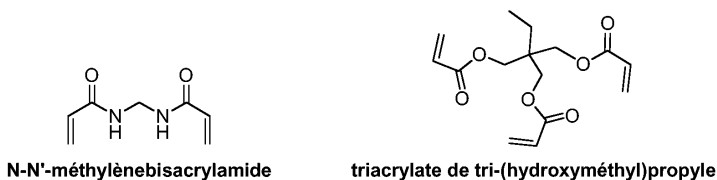
## SYNTHÈSE DES SAP

Il existe deux principaux types de superabsorbants : les polyacrylates et les polyacrylamides. Ces derniers, développés pour la culture de plantes dans le désert, se distinguent des polyacrylates par une plus grande résistance à l'usure mais aussi par une plus faible capacité d'absorption<sup>(3,4)</sup>.

Les polyacrylates ont été synthétisés par KERN selon une polymérisation par voie thermique de l'acide acrylique et du divinylbenzène en solution aqueuse [1]. Par la suite, ces composés ont été synthétisés grâce à des réactions de polymérisation radicalaires initiées photochimiquement ou chimiquement, par utilisation de peroxydisulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ou le VA-044 (cf. figure 1) [1]. La copolymérisation avec des agents ramifiants, tel le triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle ou le N-N'-méthylènebisacrylamide (cf. figure 2), permet de contrôler la taille et la structure des chaînes polymériques. Le gel ainsi obtenu conduit, après séchage, à un matériau dur et cassant, directement utilisé après broyage en grains de tailles variées.



**Figure 1** : Initiateur de radicaux.



**Figure 2** : Agents réticulants.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SAP

Les polymères obtenus forment un réseau tridimensionnel de chaînes carbonées contenant des fonctions acide carboxylique et carboxylate dans des proportions contrôlées au moment de la polymérisation. On obtient alors une structure, décrite figure 3, présentant

(2) <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Cockpit/8107/superabsorbe.html>

(3) <http://goldenpak.com/>

(4) <http://www.teachersource.com> ou une recherche rapide sur Google avec le mot-clé « superabsorbent » permettent de trouver un grand nombre de fournisseurs de polymères superabsorbants.

un polymère réticulé par le triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle.

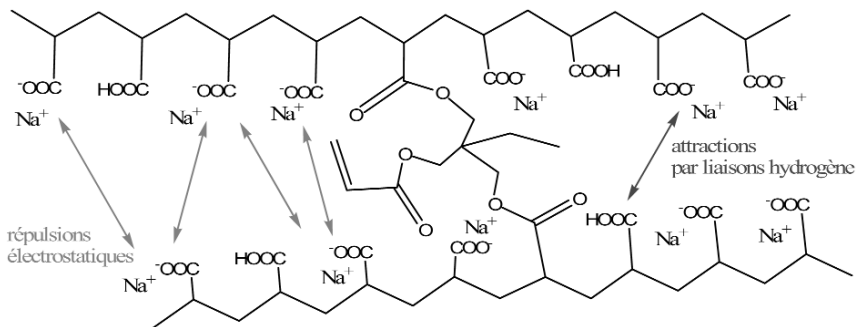


Figure 3 : Structure d'un polyacrylate

D'un point de vue macroscopique, l'aspect des polymères varie principalement selon leur degré de réticulation. Un matériau fortement réticulé se présente sous la forme de minuscules billes, alors qu'un aspect poudreux est caractéristique d'une plus faible réticulation. Cet aspect structural va conditionner les propriétés physico-chimiques du polymère obtenu, notamment l'absorption de l'eau par cette matrice hydrosoluble. Nous allons donc étudier ce phénomène de « captage » de l'eau.

### Pourquoi les polymères absorbent l'eau ?

Un certain nombre de paramètres interviennent lors de l'absorption de l'eau, expliquant le remplissage progressif du réseau polymérique. L'établissement de l'équilibre du système aboutit à une compensation de ces paramètres [2].

L'énergie de Gibbs du système peut être décomposée en trois contributions :

- ◆ énergie libre de mélange,  $\Delta G_{\text{mel}}$  ;
- ◆ énergie libre ionique,  $\Delta G_{\text{ion}}$  ;
- ◆ énergie libre élastique,  $\Delta G_{\text{elast}}$

À l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de l'eau en solution,  $\mu_i^*$ , et dans le gel,  $\mu_i$ , sont égaux, si bien que l'on peut écrire, en tenant compte des contributions à l'énergie libre :

$$\left(\mu_i^*\right)_{\text{TOTAL}} = \left(\mu_i\right)_{\text{TOTAL}} \quad \text{soit} \quad \left(\mu_i^*\right)_{\text{ion}} = \left(\mu_i\right)_{\text{mel}} + \left(\mu_i\right)_{\text{ion}} + \left(\mu_i\right)_{\text{elast}}.$$

De cette équation, il est possible, en simplifiant, de distinguer deux effets antagonistes décrivant l'absorption de l'eau par le polyacrylate :

- ◆ L'un encourageant l'absorption ; les contributions à cet effet sont d'une part le facteur de mélange, d'autre part une répulsion électrostatique entre les fonctions carboxylate des chaînes polymériques (*cf.* figure 3 : interactions répulsives plus nombreuses que les attractives) qui diminue en présence d'eau (liaisons hydrogène) et la pression osmotique (équilibration des charges dans le polymère et en solution, donc dissolution des

charges et de leurs effets par apport d'eau) ; ces contributions sont contenues dans les potentiels chimiques de mélange et ionique,  $(\mu_i)_{\text{mél}}$ ,  $(\mu_i^*)_{\text{ion}}$  et  $(\mu_i)_{\text{ion}}$  ;

- ◆ Un autre limitant l'absorption ; un potentiel élastique,  $(\mu_i)_{\text{élast}}$ , diminuant le gonflement du polymère.

Pratiquement, les facteurs influençant l'absorption de l'eau par les SAP sont la densité de charges du polymère (effet sur  $(\mu_i)_{\text{mél}}$ ,  $(\mu_i^*)_{\text{ion}}$  et  $(\mu_i)_{\text{ion}}$ ), la réticulation et la structure du polymère (effet sur  $(\mu_i)_{\text{élast}}$ ) et la force ionique du liquide absorbé (écranage des charges et variation de la pression osmotique : effet sur  $(\mu_i)_{\text{mél}}$ ,  $(\mu_i^*)_{\text{ion}}$  et  $(\mu_i)_{\text{ion}}$ ).

Ce dernier point est un facteur très important : l'absorption des SAP utilisés dans les couches est dix fois moins importante pour du liquide physiologique - équivalent à une solution de  $(\text{Na}^+ ; \text{Cl}^-)$  à 0,9 % en masse - que pour de l'eau pure. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les couches superabsorbantes contiennent jusqu'à 15 g de SAP alors que 5 g sont suffisants pour absorber un litre d'eau pure.

### **Relation structure-activité**

Une autre contrainte non négligeable dans l'élaboration des SAP est liée à leur utilisation. Dans le domaine des couches-culottes, par exemple, les polymères doivent répondre à un certain nombre de critères :

- ◆ Une résistance à l'augmentation de pression lorsque bébé s'assoit, tant mécanique que dans la rétention de l'eau. Pour cela, il faut une forte réticulation des chaînes polymériques, en désaccord avec une absorption performante. Un compromis doit être trouvé.
- ◆ Le liquide doit pouvoir diffuser dans la totalité de la couche, de manière à éviter toute formation de poche d'eau, pouvant causer des fuites. À nouveau, la réticulation élevée du matériau permet une absorption suffisamment lente pour permettre une diffusion efficace du liquide.

Au bilan, chaque étape du procédé de fabrication, de la méthode de polymérisation au broyage du produit final, doit être optimisée pour remplir les conditions d'utilisation.

Le domaine de protection des câbles électriques et de communication pose un problème très différent en matière de SAP. En effet, le polymère doit dans ce cas bloquer la diffusion de l'eau vers le fil par formation d'une couche de gel isolante (effet dit de « gel-blocking »). Il devra donc avoir une surface spécifique élevée afin d'absorber le liquide très rapidement. Ceci est rendu possible par une faible réticulation des chaînes de polymères.

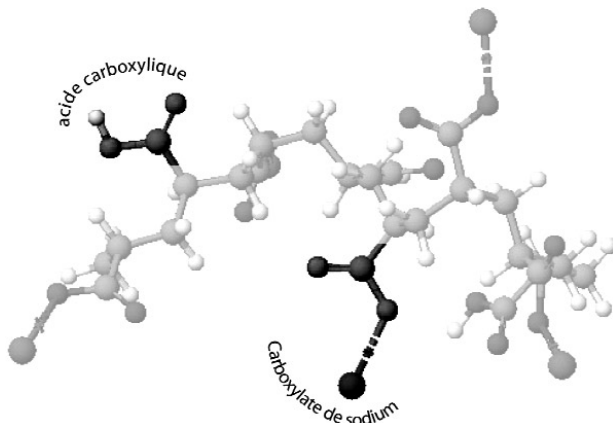
Beaucoup d'autres applications des SAP peuvent être citées, qu'il s'agisse de la fabrication de neige artificielle (le polymère prend un aspect floconneux après absorption de l'eau), de l'utilisation en agriculture (rétention de l'eau au voisinage des plants) ou encore du contrôle de l'humidité.

Les nombreuses caractéristiques des polymères utilisés dans les couches, pour la protection des câbles et la fabrication de neige artificielle apportent un large panel d'observations scientifiques à la fois ludiques et instructives. C'est pourquoi nous avons développé un protocole, proposé lors d'une séance de travaux pratiques à l'ENS Lyon lors des XX<sup>es</sup> Olympiades nationales de la chimie et composé d'expériences concernant :

- ♦ l'observation qualitative du phénomène d'absorption de l'eau et l'évolution de cette caractéristique en fonction du pH et de la force ionique des solutions ;
- ♦ l'étude plus particulière du polymère utilisé pour l'isolation des câbles (la thématique de ces Olympiades étant « Chimie et habitat ») et notamment l'évaluation, par titrage, du taux d'ionisation des fonctions acide carboxylique du polyacrylate.

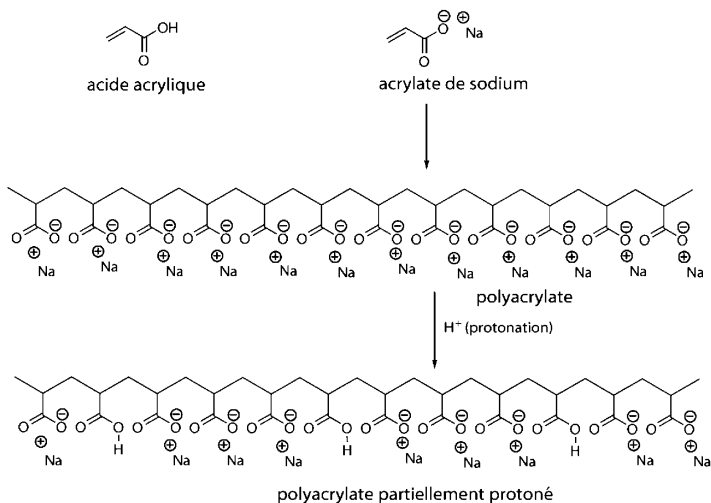
**ENONCÉ DU TP  
AVEC LES CORRECTIONS EN ITALIQUE**

## ÉTUDE DE POLYACRYLATES : UNE GAMME DE SUPERABSORBANTS

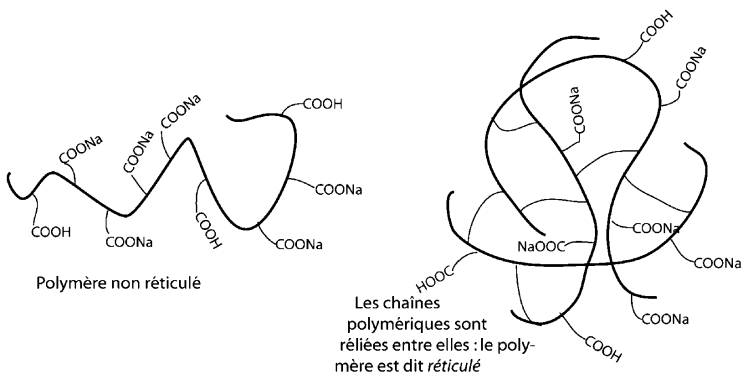


De multiples applications domestiques nécessitent de fortes absorptions d'eau. Assez rapidement, les produits naturels comme les éponges naturelles ou le coton hydrophile (ces produits ont des absorptions de l'ordre de soixante fois leur masse en liquide) n'ont pas pu répondre à une demande toujours croissante à la fois sur les quantités et la qualité des matériaux absorbants. Il a alors été nécessaire de mettre au point la synthèse chimique de nouveaux matériaux. Au début des années 1980, des polymères appelés superabsorbants (ils peuvent absorber en effet jusqu'à cinq cents fois leur masse en eau) firent leur apparition sur le marché.

Les superabsorbants que nous allons étudier sont des polyacrylates plus ou moins réticulés et partiellement protonés.



Les chaînes polymériques peuvent être reliées entre elles par des chaînes carbonées ; on parle alors de réticulation.



Les chaînes des polyacrylates sont d'autant moins mobiles et d'autant plus resserrées les unes par rapport aux autres que le polymère est réticulé. Dans le cas d'une forte réticulation, le polymère présente une faible surface spécifique.

### A. OBSERVATION DE DIFFÉRENTS POLYMÈRES

Vous avez à votre disposition trois échantillons de polymères dont la formule chimique est grossièrement la même, mais dont les méthodes de polymérisation et la réticulation sont différentes.

- Polymère A : il est utilisé pour fabriquer de la neige artificielle.

- Polymère B : il est utilisé comme absorbant pour les couches de bébés.
  - Polymère C : il est utilisé comme asséchant dans les gaines de câbles électriques (c'est ce polymère que nous étudierons le plus).
- a) Comparez, en utilisant le matériel à votre disposition, les différents polymères (on étudiera l'absorption de 100 mL d'eau distillée pour 2 grammes de polymère). Pour cela, vous remplirez le tableau ci-dessous en notant vos observations.

Polymère	Aspect du polymère sec	Aspect du polymère mouillé	Vitesse d'absorption
A	<i>Poudre</i>	<i>Poudre dont le volume est très supérieur au volume de l'eau introduite</i>	<i>Quasi-instantanée</i>
B	<i>Billes</i>	<i>Gel (les billes sont bien visibles)</i>	<i>~ 10 s</i>
C	<i>Poudre</i>	<i>Gel</i>	<i>Quasi-instantanée</i>

- b) D'après ces différentes observations, que pouvez-vous conclure quant à la réticulation des différents polymères ?

*La vitesse d'absorption de l'eau est à mettre en rapport avec la réticulation du polymère (moins le polymère est réticulé, plus la surface spécifique est élevée). En revanche, le gonflement du polymère A est dû à une méthode de polymérisation particulière.*

## B. ABSORPTION DE SOLUTIONS AQUEUSES

### 1. Absorption d'une solution faiblement acide

Dans un tube à essais large, déposer environ un demi-centimètre de polymère B. Faire de même avec le polymère C dans un autre tube à essais. Verser délicatement dans chaque tube 30 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ) (dont la concentration en soluté apporté est de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), contenant un indicateur coloré, le vert de bromocrésol, qui est jaune pour un pH de la solution inférieur à 3,8, vert pour un pH entre 3,8 et 5,4 et bleu pour un pH supérieur à 5,4.



- a) Interprétez le changement de couleur de la solution.

*La solution, de couleur jaune, devient bleue lorsqu'elle est en contact avec du polymère. Les élèves tendent à dire que la solution devient basique ce qui est faux : on sait juste que l'on atteint un pH supérieur à 5,4. Ce changement de pH est attribué à la protonation partielle des fonctions carboxylate du polymère. Dans le cas du polymère*

*B dont l'absorption est lente, on observe la montée d'un front bleu correspondant à l'absorption de la solution par le polymère.*

- b) Que pensez-vous des différences d'absorption des deux polymères, notamment le phénomène observé pour le polymère C (et appelé gel blocking) ?

*L'absorption de la solution est si rapide qu'une couche de gel imperméable se forme, protégeant de l'humidité le fond du tube à essais.*

- c) Dans quelle mesure ces différences d'absorption sont-elles parfaitement adaptées à l'utilisation de ces polymères ?

*Pour la protection des câbles électriques (polymère C), on a besoin d'un polymère qui non seulement absorbe l'eau, mais aussi isole le câble. Pour les couches absorbantes, on veut que la totalité du polymère soit mise à profit pour l'absorption avec diffusion du liquide pour éviter les fuites.*



Changement de couleur dû à l'absorption du liquide.



Observation du phénomène de gel blocking.

## 2. Influences des ions sur la capacité d'absorption

Réalisez les échantillons suivants (on veillera à ne jamais ajouter une solution basique, ou de l'eau, dans une solution d'acide fort).

	Béchers			
	A	B	C	D
Polymère C	1 g	1 g	1 g	1 g
Eau distillée	40 mL			
Solution de $(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ à $1 \text{ mol.L}^{-1}$		40 mL		20 mL
Solution de $(\text{Na}^+, \text{HO}^-)$ à $1 \text{ mol.L}^{-1}$			40 mL	20 mL
Aspect du mélange final				

- a) Comment peut-on expliquer les différences d'absorption entre les différents béchers ?

Bécher A : absorption totale du liquide.

Bécher B : absorption nulle du liquide : les fonctions carboxylate sont toutes protonées ; le polymère devient alors trop hydrophobe et ne se mélange plus à l'eau.

Bécher C : absorption plus faible que pour le bécher A car la solution est ionique ; la pression osmotique est donc plus faible.

Bécher D : même si les volumes introduits ont été prélevés très précisément, on observe une absorption moindre que dans le cas du bécher A ; on observe à nouveau une diminution de la pression osmotique.

- b) Quelle réaction chimique a lieu dans le bécher D ? Écrire l'équation chimique correspondante.

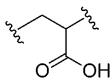


- c) En déduire les raisons des différences d'absorption entre les béchers A et D.

Un grand nombre d'élèves ne fait pas intervenir les ions spectateurs lors de l'écriture de l'équation chimique (comme il est préconisé au lycée). Or, ce sont les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  qui sont responsables de la diminution de la pression osmotique et donc de la diminution des performances d'absorption du polymère.

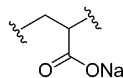
## C. TITRAGE DE FONCTIONS CARBOXYLATES

Nous avons précédemment vu que les polyacrylates utilisés sont partiellement protonés, et dans quelle mesure la protonation joue sur l'absorption de liquide. Nous allons à présent quantifier cette protonation. À cet effet, nous considérerons que le polymère n'est constitué que d'une unique chaîne. Ainsi, l'échantillon de masse  $m$  que nous étudierons comprend  $N_1$  motifs acide carboxylique et  $N_2$  motifs carboxylate.



Motif acide carboxylique de masse :

$$m_1 = 1,64 \cdot 10^{-22} \text{ g.}$$



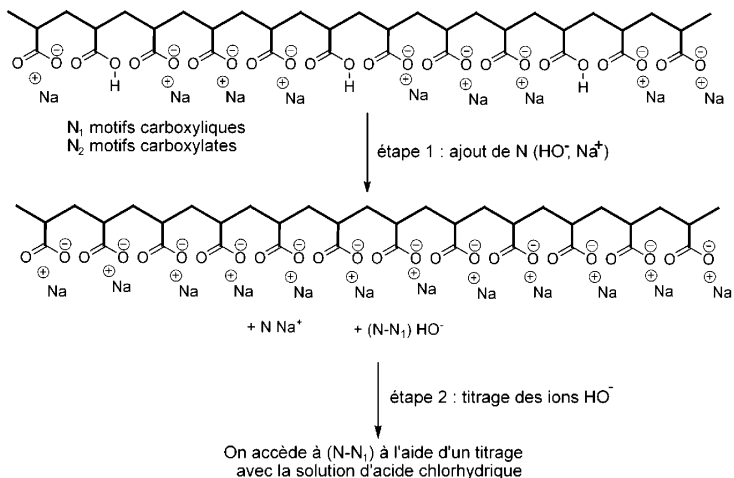
Motif carboxylate de masse :

$$m_2 = 2,00 \cdot 10^{-22} \text{ g.}$$

On a alors la relation :  $m = N_1 \times m_1 + N_2 \times m_2$ .

*Étape 1* : Nous allons déprotoner quantitativement les fonctions acide carboxylique à l'aide d'un excès d'ions hydroxydes.

*Étape 2* : On titre les ions hydroxyde en excès à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.



### Protocole

*Étape 1 :* On introduit dans un bécher exactement 1,00 g de polymère C. On introduit, précisément, sous agitation, 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  de façon à déprotoner quantitativement les motifs acide carboxylique. On ajoute quelques millilitres d'une solution saturée de chlorure de sodium de façon à rendre le mélange suffisamment fluide et agitable à l'aide d'un barreau aimanté.

*Étape 2 :* Quelques gouttes d'un indicateur coloré, le bleu de bromothymol, sont ajoutées au milieu. On titre ensuite l'hydroxyde de sodium en excès avec une solution d'acide chlorhydrique à  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . On laissera le système s'équilibrer entre chaque ajout d'acide.

### Résultats et exploitation

a) Volume à l'équivalence :  $V_{eq}$ .

$$V_{eq} = 16,9 \text{ mL (valeur évoluant de plus ou moins 0,1 mL selon les binômes.)}$$

b) Calculez la quantité de matière d'ions hydroxyde dans les 20 mL de solution.

$$n_{\text{HO}^-} = 20 \times 10^{-3} \times 1 = 20,0 \text{ mmol.}$$

c) Calculez la quantité de matière d'ions hydroxyde consommés lors de la réaction de titrage.

$$(n_{\text{HO}^-})_{\text{titres}} = 16,9 \times 10^{-3} \times 1 = 16,9 \text{ mmol.}$$

d) En déduire la quantité de matière d'ions hydroxyde consommés lors de l'étape 1.

$$(n_{\text{HO}^-})_{\text{consommés}} = 20 - 16,9 = 3,1 \text{ mmol.}$$

e) Calculez  $N_1$  et  $N_2$  (rappel : constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$$N_1 = 3,1 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,9 \times 10^{21}.$$

$$m = N_1 \times m_1 + N_2 \times m_2 \text{ avec } m = 1 \text{ g ; } m_1 = 1,64 \cdot 10^{-22} \text{ g et } m_2 = 2,00 \cdot 10^{-22} \text{ g.}$$

$$\text{D'où } N_2 = \frac{m - m_1 N_1}{m_2} = 3,5 \times 10^{21}.$$

f) Calculez le pourcentage d'ionisation  $p_i$  du polymère défini de la façon suivante :

$$p_i = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \times 100.$$

$$p_i = \frac{3,5 \times 10^{21}}{1,9 \times 10^{21} + 3,5 \times 10^{21}} \times 100 = 65 \%.$$

*Fin de l'énoncé : merci pour votre participation !!*

## CONCLUSION

Le TP a été apprécié tant par élèves, que par les enseignants qui les accompagnaient. D'un aspect ludique, il permet d'établir de façon intuitive des relations entre la structure du polymère et ses propriétés physicochimiques. De plus, il est facile à mettre en œuvre dans la mesure où les polymères sont disponibles auprès de différents fournisseurs. Nous rappelons que certaines de ces expériences sont accessibles sur le site :

[http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Entree\\_par\\_theme/generalites/PSA/](http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Entree_par_theme/generalites/PSA/)

Nous tenons cependant à rappeler un certain nombre de consignes de sécurité à respecter absolument afin d'éviter tout incident lors d'une séance. D'abord, leurs propriétés d'absorption rendent les SAP dangereux pour l'œil : leur manipulation doit impérativement se faire avec des lunettes de protection adaptées. Ensuite, la manipulation de solutions acides ou basiques dont la concentration est de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  doit être réalisée avec des gants de protection. Enfin, le port de la blouse et le suivi des règles de propreté élémentaires permettront d'effectuer ce TP dans les meilleures conditions.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier les élèves et enseignants, pour leur participation enthousiaste à cette séance de TP organisé à l'ENS Lyon en octobre 2005. Nous adressons également toute notre gratitude à Odile COULOMBEL pour sa disponibilité, ses conseils et son aide dans la mise en place de ce TP.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pour des voies de synthèse de polyacrylates, voir :  
– BUCHHOLZ F. L. *J. Chem. Ed.*, 1996, 73 (6), p. 512-515 ;

- GARNER C.M., NETHING M. et NGUYEN P. *J. Chem. Ed.*, 1997, 74 (1), p. 95-96 ;
- TAKAKI M. et ITOH T. *J. Chem. Ed.*, 1999, 76 (1), p. 62-63.

[2] GOURMAND M. et CORPARD J.-M. *L'Actualité Chimique*, novembre 1999, p. 46-50.



**Romain BARBE**

*Agrégé préparateur*  
École normale supérieure (ENS)  
Lyon (Rhône)



**Yvon STORTZ**

*Professeur agrégé de sciences physique-chimie*  
Lycée Arbez Carme  
Bellignat (Ain)