

Fiche de présentation

Classe : 1 ^{ère}	Enseignement : physique-chimie STIDD-STL
---------------------------	--

THEME du programme : vêtement et revêtement	Sous-thèmes : matériaux polymères, analyser des risques
--	--

AUTOUR D'UN FILM DE NYLON

Type d'activité

- activité documentaire
- acquisition de connaissances en autonomie
- activité expérimentale (partie 5)

Conditions de mise en œuvre

- séance de 2 heures en effectif réduit
- groupes de 2 élèves
- dans un premier temps, les élèves disposent d'une série de documents à partir desquels ils élaborent une ébauche de réflexion pour atteindre les objectifs fixés. Les aides à la démarche sont fournies par la suite, en fonction des demandes et des besoins.
- la partie 1 permet de préciser le règlement CLP européen, prévoir en conséquence :
 - * un document sur les significations des pictogrammes SGH
 - * un tableau des mentions de danger et des conseils de prudence (simplifié ou non)

Pré-requis

- équation chimique de la réaction de formation d'un polyamide
- interpréter des informations provenant d'étiquettes (2^{de})
- notions de densité, solvant, soluté (2^{de})

Extrait du BOEN

NOTIONS ET CONTENUS	COMPETENCES ATTENDUES
Réactions de polymérisation : du monomère au polymère Polymères utilisés dans les vêtements : production Règlement CLP européen, toxicité des composés, VME, VLE, dose létale	Ecrire l'équation d'une réaction de polymérisation Réaliser la synthèse d'un polymère synthétique ou d'un polymère à partir de substances naturelles Reconnaître les pictogrammes, les classes de danger et les conseils de prudence et de prévention Adapter son attitude aux pictogrammes et aux étiquettes des espèces chimiques

Compétences transversales

- Parties 1 à 4 : - mobiliser ses connaissances
- rechercher, extraire, organiser des informations utiles fournies par des documents
- raisonner, démontrer, argumenter, exercer son esprit d'analyse
- Partie 5 : - réaliser, manipuler
- faire preuve d'initiative, de ténacité et d'esprit critique
- raisonner, démontrer, argumenter, exercer son esprit d'analyse

Mots clés de recherche : nylon 6,6, polyamide, dose létale, DL50, VLEP, VME, VLE, règlement CLP, pictogrammes SGH, classes de danger, mentions de danger, conseils de prudence

Provenance : Académie de Grenoble

Adresse du site académique : <http://www.ac-grenoble.fr/disciplines/spc/>

Sitologie :

Fiches toxicologiques :

<http://www.inrs.fr/> (base de données)

Règlement CLP du SGH / pictogrammes :

<http://www.inrs.fr/dossiers/clp.html>

Tableaux des mentions de danger et des conseils de prudence :

http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/French/07f_annexe3.pdf

<http://www.grosseron.com/Assets/Client/images/GROSSERON/Schema/reglementation.pdf>

Informations VLEP

http://www.inrs.fr/htm/introduction_valeurs_limites_exposition.html

Tableau VLE, VME (P9 à 19)

[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/\\$File/ed984.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/$File/ed984.pdf)

Informations DL :

<http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/ld50.html>

AUTOUR D'UN FILM DE NYLON

Margot et Idriss souhaitent participer à la Fête de la Science en proposant une animation sur les textiles. Ils envisagent de préparer un film de nylon et d'expliquer sa formation. La lecture des protocoles trouvés dans divers manuels scolaires plus ou moins récents, met en évidence une évolution dans la nomenclature des espèces chimiques mais surtout, une différence dans le choix du solvant de l'un des réactifs, le dichlorure d'hexanedioyle (ou chlorure d'adipyle) (cf.doc. A).

doc. A - Extraits des protocoles :

protocole photocopié par Margot à partir d'un manuel scolaire daté de 1989

« ... mettre en contact une solution de chlorure d'adipyle dans le tétrachlorométhane et une solution aqueuse d'hexanediamine-1,6... »

protocole relevé par Idriss dans un manuel scolaire daté de 2007

« Préparer : - une solution de dichlorure d'hexanedioyle (chlorure d'adipyle) à 5% en masse dans le dichlorométhane
- une solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine à 5% en masse... »

protocole recopié par Margot dans un manuel daté de 2010

« Introduire une solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine dans un bécher, puis faire couler lentement le dichlorure d'hexanedioyle en solution dans l'heptane le long des parois... »

Idriss et Margot s'interrogent : pourquoi ces changements de solvant au cours du temps ?

Après quelques recherches, ils découvrent un article dans un magazine qui leur apporte quelques éléments de réponse (cf. doc. B).

doc.B

Le DCM prochainement interdit ?

Entre 1989 et 2007, le dichlorométhane a causé au sein de l'Union européenne, 18 accidents mortels (9 lors d'usages industriels, 8 lors d'usages professionnels, en particulier chez les peintres et 1 lors d'usage grand public) et 56 accidents non mortels.

Le dichlorométhane (DCM) est un solvant principalement utilisé comme décapant pour peintures et vernis et comme agent de dégraissage. C'est un bon solvant d'extraction dans les industries cosmétiques et agroalimentaires (il a autrefois été employé pour décaféiner le café). Il est utilisé également dans le traitement des textiles, en particulier leur détachage.

Ses vapeurs sont toxiques pour le système nerveux central et sont suspectées d'être cancérogènes.

En raison de sa dangerosité, certains décapants de peinture renfermant plus de 0,1 % de dichlorométhane à destination du grand public et des professionnels est interdite dans l'union européenne à partir de fin 2011 et son utilisation par les professionnels sera interdite en 2012.

A quand son interdiction totale ?








Hypothèse : l'information sur les risques encourus lors de l'utilisation de chacun de ces trois solvants pour la synthèse du nylon permet de comprendre l'évolution des protocoles.

☞ *Organise une démarche de vérification utilisant les éléments suivants.*

☞ *Explique la synthèse du nylon 6,6 à partir de l'acide hexanedioïque et de l'hexane-1,6-diamine.*

☞ *Réalise la synthèse à partir de chlorure d'adipyle et de de l'hexane-1,6-diamine, en tenant compte de ces éléments.*

Doc. 1 :

Solvants	tétrachlorométhane	dichlorométhane	heptane
Pictogrammes SGH	  DANGER	 ATTENTION	    DANGER
Mentions de danger	H301, H311, H331, H351, H372 H412 EUH059	H351	H225 H304, H315, H336 H410
Conseils de prudence	P101, P102 P280 P309-313	P281 P308-P313	P102 P280, P210 P301+P330+P331+P310+P321 P302+P352 P403 P501

Doc. 2 :**Des effets plus ou moins rapides**

L'effet néfaste d'une espèce chimique « dangereuse » peut se faire ressentir immédiatement ou très peu de temps après l'exposition à celle-ci, mais peut se faire également ressentir longtemps après une exposition plus ou moins prolongée, parfois jusqu'à plusieurs dizaines d'années après la fin de l'exposition.

La toxicité immédiate et la toxicité à long terme mettent en jeu des mécanismes de natures différentes, il y a donc une distinction à faire entre les deux.

La toxicité aiguë résulte de l'exposition unique et brève dans le temps à une espèce chimique, qui engendre des dommages corporels plus ou moins importants pouvant conduire à la mort.

La toxicité aiguë peut être étudiée en expérimentation animale, elle dépend, pour une espèce chimique donnée de plusieurs paramètres et se mesure en dose létale 50.

La **dose létale 50**, notée DL50, est la dose qui provoque la mort de 50% des animaux exposés à une dose unique du produit incriminé. Elle s'exprime en mg d'espèce chimique absorbée par kg de l'animal d'expérience.

Pour les effets par inhalation, on définit la concentration létale CL50, exprimée en mg/m^{-3} .

Le critère de DL50 permet de procéder au classement des espèces chimiques en fonction de leur toxicité aiguë : très toxique, toxique, nocif...

Données : toxicités aiguës des trois solvants

Solvants	tétrachlorométhane	dichlorométhane	heptane
DL50 (mg.kg ⁻¹) (rat - orale)	2 900	2 388	15 000
DL50 (mg.kg ⁻¹) (souris - orale)	12 800	1 987	Pas de données
DL50 (mg.kg ⁻¹) (rat - cutanée)	5 000	Pas de données	Pas de données
CL50 (mg.m ⁻³) (rat - inhalation)	46 000	54 000	103 000

Doc.3 :

Les fiches toxicologiques de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) mettent à disposition des données appelées **Valeurs limites d'expositions professionnelles** :

Solvants	tétrachlorométhane	dichlorométhane	heptane
V.L.E. ⁽¹⁾ (mg.m ⁻³)	12	180	1668
V.M.E. ⁽²⁾ (mg.m ⁻³)	10	100	500

⁽¹⁾ **V.L.E. ou valeur limite d'exposition** : concentration maximale admissible, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, à laquelle le travailleur peut être exposé pour une courte durée (c'est-à-dire inférieure ou égale à 15 minutes).

⁽²⁾ **V.M.E. ou valeur moyenne d'exposition** : concentration maximale admissible, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, où le travailleur est amené à travailler une journée entière, soit pour une période de huit heures.

Doc.4 :

hexane-1,6-diamine	$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{NH}_2$
acide hexanedioïque	$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

Aides à la démarche :

Partie 1 : problématique 1 -

« Comment organiser les informations permettant de mieux connaître ces trois espèces chimiques et comment les utiliser pour fonctionner rapidement en toute sécurité ? »

Questions associées :

- 1 - Recherche la signification des pictogrammes associés aux solvants étudiés.
- 2 - A l'aide d'un tableau récapitulatif des mentions de danger, liste des caractéristiques de chaque solvant.
- 3 - Il existe trois groupes de classes de danger, repérés par les codes de type H2__ , H3__ , H4__ : l'un concerne les dangers pour l'environnement, un autre, les dangers physiques et le dernier, les dangers pour la santé. Associe chaque code à un type de classe de danger.

Partie 2 : problématique 2 -

Idriss et Margot remarquent, en étudiant les mentions de danger, que certaines espèces chimiques sont mortelles, d'autres toxiques, d'autres nocives. Il existe donc des toxicités plus ou moins fortes. Ils souhaitent en savoir un peu plus.

« Comment détermine-t-on le degré de toxicité d'une espèce chimique ? »

Questions associées :

- 1 - Répertorie des paramètres dont dépend la valeur de la dose létale 50.
- 2 - Complète la phrase suivante avec les adjectifs « faible » ou « forte » :
« Plus la valeur de la DL50 est, autrement dit plus l'espèce chimique testée produit des effets néfastes à faible dose, plus sa toxicité est »
- 3 - Classe les trois solvants par ordre de toxicité croissante par ingestion, puis par inhalation.
- 4 - Compare les toxicités aiguës des trois solvants à celle de la toxine botulique, qualifiée de poison violent, dont la DL50 (rat-orale) a pour valeur 1 ng.kg^{-1} .

Partie 3 : problématique 3 -

Idriss et Margot remarquent que l'article sur le DCM relate plusieurs cas d'accidents auprès de professionnels. Ils font l'hypothèse qu'ils seront exposés aux vapeurs des solvants utilisés s'ils ne prennent pas suffisamment de précautions.

« Comment protéger les personnes susceptibles d'être exposées à des vapeurs d'espèces chimiques sur leur lieu de travail ? »

Questions associées :

- 1 - Comparer les valeurs des V.L.E. et V.M.E. pour une espèce chimique donnée. Commenter.
- 2 - Comparer les valeurs des V.L.E. et V.M.E. pour les trois solvants étudiés. Conclure.

Partie 4 : bilan - *Au terme de tes recherches, indique quel solvant tu choisirais d'utiliser et quelles précautions tu prendrais si tu étais à la place de Margot et Idriss ?*

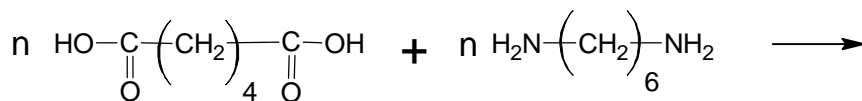
Argumente tes choix.

Partie 5 - Synthèse du film de nylon

Aide n°1 :

Industriellement, la synthèse du nylon 6,6 est réalisée à partir de l'acide adipique (ou acide hexanedioïque) et de l'hexane-1,6-diamine, sous pression et à température élevée.

1 - Compléter l'équation chimique de la formation du polymère en indiquant les formules des produits formés.



Aide n°2 :

Au laboratoire, à pression et température ordinaires, cette synthèse est très lente. En remplaçant l'acide adipique par un de ses dérivés, le chlorure d'adipyle, la transformation chimique devient rapide et le polymère obtenu n'est pas modifié. Il est alors possible d'obtenir un long film de nylon à condition que les deux solutions contenant les réactifs ne soient en contact que par leurs surfaces.

Données	Eau	Heptane
Densité	1,00	0,68

2 - Schématise le bécher contenant les deux solutions et préciser le soluté présent dans chaque phase.




3 - Déduit du schéma précédent le lieu de formation du film de nylon.

Aide n°3 : Protocole de la synthèse du nylon

se placer dans les conditions optimales de sécurité

- * introduire dans un petit bécher, 10 ml d'une solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine à 5% en masse
- * ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine pour colorer la phase aqueuse
- * verser très doucement le long des parois du bécher, 10 ml d'une solution de chlorure d'adipyle en solution à 5% en masse dans l'heptane, de telle sorte que les solutions ne se mélangent pas
- * avec une petite pince, tirer doucement et progressivement sur le film de nylon formé et l'enrouler sur une baguette de verre.

Documents professeur :

Solvants	tétrachlorométhane	dichlorométhane	heptane
Pictogrammes SGH	 DANGER	 ATTENTION	 DANGER
Mentions de danger	H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H331 : Toxique par inhalation., H351 : Susceptible de provoquer le cancer H372 : Risque avéré d'effets graves pour les organes H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. EUH059 : Dangereux pour la couche d'ozone	H351 : Susceptible de provoquer le cancer	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables. H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 : Provoque une irritation cutanée. H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges. H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Conseils de prudence*	P101, P102 P280 P309-313	P281, P308-P313	P102 P280, P210 P301+P330+P331+P310+P321 P302+P352 P403 P501

*** Conseils de prudence :**

Dichlorométhane

P102 : Tenir hors de portée des enfants.

P308-P313 : EN CAS D'EXPOSITION PROUVEE OU SUSPECTEE : consulter un médecin

Heptane

P102 : Tenir hors de portée des enfants.

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer.

P301+P330+P331+P310+P321 : EN CAS D'INGESTION : Rincer la bouche. Ne PAS faire vomir. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin. Traitement spécifique.

P302+P352 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

P501 : Eliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux, conformément à la réglementation locale, régionale, nationale et/ou internationale.

Tétrachlorométhane

Pour protéger la couche d'ozone, la production et l'importation du tétrachlorométhane dans l'union européenne ne sont plus autorisées depuis 1995 et son utilisation est interdite.