

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés  
Option : Génie chimique

*Etude théorique de la copolymérisation de monomère de  
réactivité inférieure à l'unité: Styrene ( $r_a=0.22$ ) et  
Acide méthacrylique ( $r_b=0.64$ )*

Présenté par :

CHIHA FARIDA

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Sakri Adel

Encadreur : Dr. Salim Djekhaba

Examineur : Dr. Bouremel Chérifa

Promotion 2016



## *Remerciement*

*On remercie le bon Dieu tout puissant pour nous avoir inspiré les bons pas et les justes réflexes pour accomplir ce travail.*

*On remercie toute l'équipe pédagogique de la faculté des Sciences et Technologie, particulièrement nos professeurs pour tout ce qu'ils ont apporté comme connaissance tout au long de ces cinq dernières années ; notamment notre promoteur Mr. DJEKHABA Salim pour son encadrement et tous les efforts fournis à la réalisation de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier tous les enseignants du département de chimie industrielle*

*Je termine par un grand remerciement à mes chers parents et mon marie ainsi qu'à toute ma famille*

*Ce fut des moments agréables et inoubliables, merci a tous.*



## Résumé

La réaction de copolymérisation radicalaire en réacteur fermé du couple de monomère Styrène / Acide méthacrylique a été étudiée par simulation. Les calculs de simulation ont été effectués à partir de l'équation de composition sous sa forme différentielle (composition instantanées) et de manière itérative pour chaque incrément de polymérisation en utilisant des rapports de réactivité expérimentaux (Styrène :  $r_a=0.22$ ; Acide méthacrylique  $r_b= 0.64$ ). Cette simulation nous a permis d'avoir accès tout le long de la réaction aux compositions instantanées et moyenne des macromoléculaires formées à la concentration du monomère résiduels dans le milieu réactionnel ainsi qu'à la distribution des séquences monomères dans les macromolécules.

Les valeurs des rapports de réactivité, ont été expliquées par les effets de polarité et de stabilité des entités réactives.

La dérive de composition se fait faveur du Styrène pour les mélanges de composition supérieure à 31 % en Styrène (composition azéotrope) et en faveur de l'acide méthacrylique dans le cas contraire.

Le maximum des diades alternées A-B est atteint pour le copolymère équimolaire et sa valeur est relativement élevée  $F_{AB} = 75\%$

**Mot clé :** copolymérisation radicalaire, Styrène, Acide méthacrylique, rapport des réactivités, composition instantanée, composition moyenne.

## ملخص

تفاعل البلمرة الراديكالية في مفاعل مغلق لثنائي مونومر ستارين / حمض ميثا اكريليك و التي درست بالمحاكاة الحسابات علي المحاكاة تنطلق من المعادلة التفاضلية و ذلك لكل خطوة خلال التفاعل باستعمال القيم التجريبية لنسب التفاعل. (ستارين = 0.22 و حمض ميثا اكريليك = 0.64) هذه المحاكاة سمحت لنا بالتحصل على مقادير يصعب الحصول عليها بالطرق التجريبية أو التطبيقية كتركيز الجزيئات المتبقية في الوسط المتفاعل و التوزيع الحلقي لمونومر.

قيم النسب المتفاعلة لكل جزئ , تم تفسيرها بتأثير قطبية و توازن من العناصر المفاعلة.

انحراف المركبات الغنية بالستارين من أجل خليط أكبر من 31% (تركيب أزيوتروبي) و أفضلية حمض ميثا اكريليك في الحالة العكسية.

الحد الاقصى لثنائي المتناوب A-B و ارتفاع القيمة ل  $F_{AB} = 75\%$

**الكلمات المفتاحية :** البلمرة الراديكالية , ستارين, حمض ميثا اكريليك, نسب التفاعل, تركيب اللحظي, تركيب المتوسط

## Abstract

The reaction of a radical statistic copolymerization of monomer torque reactor Styrene/methacrylic acid, the simulation calculations are based on the composition equation in its differential form (instantaneous composition) and iteratively for each increment of polymerization using experimental reactivity ratios (Styrene:  $r_a = 0.22$ ; methacrylic acid  $r_b = 0.64$ ). This simulation allowed us to have access throughout the reaction to the instantaneous and average compositions of macromolecular formed the concentration of residual monomer, in the reaction medium and the monomer distribution in macromolecular sequences.

The values of reactivity ratio of each pair of monomer werewexplained by the effects of polarity and stability of the reactive species.

The composition drift occurs favor of Styrene for mixtures of composition superior to 31% in Styrene (azeotropic composition) and in favor of methacrylic acid in the opposite case.

Maximum alternate diad A-B is reached for the equimolar copolymer and its value is relatively high  $F_{AB} = 75\%$

**Keyword:** radical polymerization, styrene, methacrylic acid, activity report, instant composition, average composition.

## **SOMMAIRE**

<b>Remerciements</b> .....	I
<b>Résumé</b> .....	II
<b>Sommaire</b> .....	III
<b>Liste des figures</b> .....	VI
<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Rappels bibliographiques sur les polymères</b>	
I-1- Introduction.....	04
I-2- Définition.....	04
I -3- Nomenclature des polymères.....	05
I-4- Structure des polymères.....	05
I -5- Classification des polymères.....	07
I-6- Applications des polymères.....	08
II- Procédé de polymérisation.....	09
II-1- La polymérisation en chaîne.....	09
II-2- Polymérisation par étape.....	09
II- 3 - Polymérisation radicalaire.....	09
III- Techniques de polymérisation.....	10
III-1- Polymérisation en masse.....	10
III-2- Polymérisation en solution.....	10
III-3- Polymérisation en suspension.....	10

III-4- Polymérisation en émulsion.....	10
--	----

## Chapitre II : simulation de la réaction de copolymérisation du système

### Styrène / Acide méthacrylique

I- rappel sur la théorie de la copolymérisation radicalaire.....	13
I-1- Introduction.....	13
I-2- les copolymères statistiques.....	13
I-2-1- équation de copolymérisation.....	13
I-2-2- Etablissement de l'équation de copolymérisation.....	14
I-2-3- Cas particuliers de la copolymérisation statistique.....	16
I-2-4- Evolution de la composition du copolymère en fonction du temps.....	17
I-3- Rapports de réactivité des monomères.....	18
I-3- 1-Méthodes de détermination des rapports de réactivité.....	18
II- Etude cinétique.....	21
II-1- simulation numérique.....	21
II-1-1- Distribution des séquences.....	22
II-1-2- Distribution des diades.....	23
II- 1-3- longueur moyenne en nombre de séquences.....	23
II-1-4- fraction en nombre de séquences de longueur n.....	23

## Chapitre III: Résultats et interprétation

I - Discussion sur les rapports des réactivités.....	26
I-1- Polarité du styrène.....	26
II- Résultats de la simulation et discussion.....	28
II-1-Courbe d'incorporation.....	29
II-2-Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne du copolymère en fonction de la conversion.....	30

## *Sommaire*

---

II-3- composition azéotrope.....	32
II-4-Distribution des séquences monomères.....	33
II-4-1-Distribution des diades.....	33
II-4-2- distribution des fractions en nombre des séquences.....	34
Conclusion générale.....	37
Références Bibliographiques.....	39

## Liste des figures

### Chapitre I

- Figure (I-1) :** structure des copolymères..... 05
- Figure (I-2):** structure linéaire, ramifiée et réticulée d'un polymère..... 06
- Figure (I-3) :** Polymère amorphe (a) et semi cristallin (b)..... 06

### Chapitre II

- Figure (II-1) :** courbe de détermination des rapports des réactivités méthode Mayo et Lewis..... 19
- Figure (II-2) :** détermination des rapports de réactivité méthode de FINMAN - ROSS..... 20
- Figure (II-3):** détermination des rapports de réactivité méthode de KELEN – TUDOS..... 21

### Chapitre III

- Figure (III-1) :** variation de la composition de copolymère en fonction de la composition initiale en monomères..... 29
- Figure(III-2) :** composition du mélange de monomère (a), composition moyenne de copolymère (b), et composition instantanée du copolymère en fonction de la conversion  $f_a(0)=80\%$ ..... 30
- Figure (III-3) :** composition du mélange de monomères (a), composition moyenne (b) et instantanée du copolymère (c) en fonction de la conversion à partir des mélanges renferment 40%, 20% de styrène..... 31
- Figure (III-4) :** composition azéotropique..... 32
- Figure (III-5):** Simulation de la copolymérisation Styrène / Acide méthacrylique  
Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère  $F_a$ ..... 33



**Figure (III-6):** Simulation de la copolymérisation Styrène / Acide méthacrylique  
Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère..... 34

**Figure (III-7):** Simulation de la copolymérisation Styrène / Acide méthacrylique Distribution  
des fractions en nombre de Styrène et celles du Acide méthacrylique pour  $f_a(0)=80\%$ ,  $20\%$  et  
 $f_a(0) = f_{azéo} = 31\%$ ..... 35

## *Introduction générale*

La réaction de la copolymérisation est une méthode de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifique. En effet la polymérisation simultanée de deux monomères différents permet d'obtenir un produit (le copolymère) présentant un compromis ajustable selon la composition de copolymère, entre les propriétés des homopolymères de chacun des monomères.

Ainsi les pneumatiques sont fabriqués à partir de l'acrylonitrile, le butadiène et le styrène ; le styrène apportant les bonnes propriétés mécaniques, le butadiène l'élasticité caoutchoutique du élastomères et acrylonitrile, les propriétés barrière (imperméabilité aux gaz).

Dans notre travail, nous nous somme intéressé à la copolymérisation radicalaire en réacteur fermé (batch) du styrène avec l'acide méthacrylique dont les valeurs des rapports de réactivité rapportés par la littérature[1] sont :

Pour le styrène  $r_a = 0.22$

Pour l'acide méthacrylique  $r_b = 0.64$

L'objectif de notre travail pour ce système de monomère ou les rapports de réactivité sont inférieurs à l'unité :

De déterminer par simulation numérique [2,3] le comportement cinétique de la réaction de copolymérisation du couple de monomères styrène / l'acide méthacrylique et à la microstructure des copolymères correspondants.

1)- Les compositions instantanées et moyennes du copolymère formé tout le long de la réaction.

2)- La distribution des séquences monomères dans le copolymère (diades, fraction en nombre de séquence).

Notre mémoire est réparti sous trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères.

Le deuxième chapitre concerne des rapports sur la théorie de la copolymérisation radicalaire statistique ainsi que sont discutés les principes des calculs de simulation.

Le troisième chapitre sont présentés les résultats de cette étude et leur interprétation.

Le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

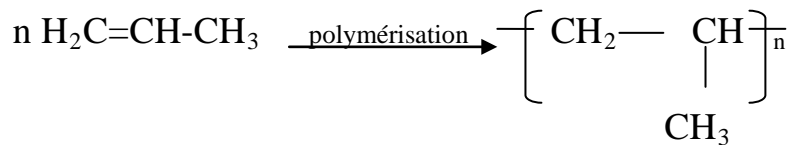
## I-1- Introduction

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante.

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule.

## I-2- Définition

**Un polymère :** c'est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.



Monomère (propène)

Polymère (polypropylène)

**Une macromolécule :** c'est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères.

**Monomère :** la matière à partir de laquelle un polymère est formé.

**Un copolymère :** c'est un polymère qui est formé à partir de deux ou plus de monomères différentes. Cela donne une très grande variété de structures:

- le copolymère alterné: alternance entre les séquences A et B
- le copolymère à blocs: comporte des séquences plus ou moins longues de A et B
- le copolymère statistique: les séquences A et B sont distribués de manière aléatoire.
- le copolymère greffé: fixation latérale de blocs B sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse.

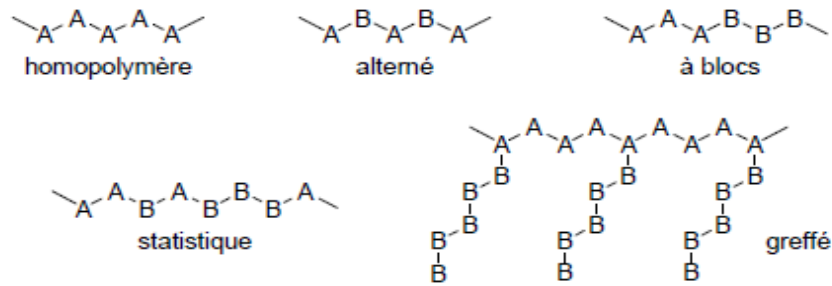


Figure (I-1) : structure des copolymères

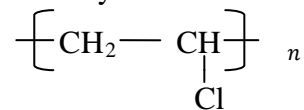
**Homopolymère:** polymère préparé à partir d'un seul motif monomère.

### I-3- Nomenclature des polymères

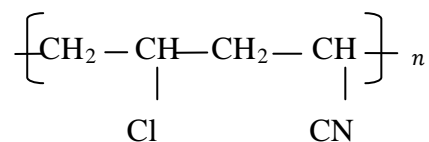
Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) [4]:

**Exemple :**

- homopolymère: Polychlorure de vinyle.



- copolymère: Poly (chlorure de vinyle co acrylonitrile)



### I-4- Différents structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, ils peuvent être parfois partiellement cristallins [5] :

#### I-4-1- Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères.

#### I-4-2- Polymère ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

#### I-4-3- Polymère réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.



Polymère linéaire

Polymère ramifiée

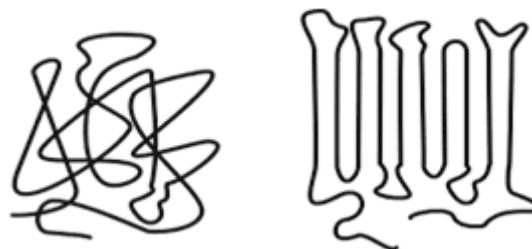
Polymère réticulée

**Figure (I-2):** différents structure des polymères : structure linéaire, ramifiée et réticulée d'un polymère

#### I-4-4- Polymères amorphes et polymères cristallins

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon de aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



(a)

(b)

**Figure (I-3) :** Polymère amorphe (a) et semi cristallin (b)

## **I -5- Classification des polymères**

Les polymères peuvent être classés selon divers critères :

### **I-5-1- Classification selon l'origine**

Les polymères classés selon l'origine [6] peuvent être :

- des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

### **I-5-2- Classification selon le comportement thermique**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques [7] en trois types:

- **Les thermoplastiques**

Ils ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.

- **Les thermodurcissables**

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.

- **Les élastomères**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

## I-6- Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX<sup>ème</sup> siècle. ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau I.1). [8,9].

<b>Domaines</b>	<b>Exemples</b>
<b>Les secteurs de la construction</b>	Les portes, peinture des murs des planches et des plafonds, revêtement du sol.
<b>Industrie de l'emballage</b>	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes, verre de lentilles, gainage films vidéo.
<b>Médecine et santé</b>	Verre de lunettes, lentilles, outils de chirurgie
<b>Articles ménagers</b>	Seaux, vaisselle
<b>Matériel électrique et électronique et les communications</b>	Isolation, ordinateur et caméra, téléphone, radio, télévision
<b>Industrie automobile</b>	Tapie, planches de bord
<b>Industrie textile</b>	Fibres textiles naturelles, sacs
<b>Dans le domaine agricole</b>	Vernis, mousses
<b>Sports-loisirs</b>	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
<b>Industrie chimique</b>	Tuyauterie, cuves, revêtements.
<b>Le domaine alimentaire</b>	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
<b>Le matériel de maison</b>	Meuble, vaisselle, accessoires...



**Tableau (I-1) :** Les domaines d'application des polymères.

## II- Procédé de polymérisation

Deux grandes classes de réactions de polymérisation sont utilisées pour la synthèse de polymères [10].

### II-1- La polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes [11]:

- **L'amorçage :** c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- **La propagation:** croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- **La terminaison :** destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

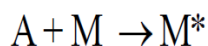
### II-2- Polymérisation par étape

La croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères (réaction de polycondensation). Cette réaction de polycondensation se fait sans ou avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) [12].

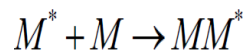
### II- 3 - Polymérisation radicalaire

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée [13], ou amorphe.

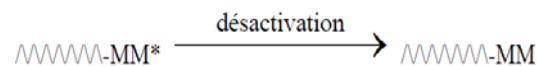
- **L'Amorçage:** elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation es de la forme:



- **La propagation:** elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère est activée à d'autres monomères.



- **La terminaison:** elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



### III- Techniques de polymérisation

Dans un procédé industriel, la réalisation de polymérisation n'est qu'un élément dans les opérations de fabrication des matériaux polymères. Les techniques de polymérisation utilisées jouent un rôle important tant sur la qualité mais aussi sur les propriétés du polymère [14].

#### III-1- Polymérisation en masse

C'est une transformation avec une faible quantité d'additifs du monomère liquide en polymère dans un milieu réactionnel où le polymère demeure soluble dans son propre monomère. Elle se fait en polyaddition et en polycondensation dans le cas d'une polyaddition, on utilise deux méthodes:

1- On stoppe la réaction à un taux de conversion faible (40 à 60%), puis, le reste est séparé par distillation et est recyclé.

2- On utilise deux réacteurs séparés. Dans le premier, la réaction est effectuée à un taux de conversion faible. On transpose les réactifs dans le deuxième réacteur pour une conversion finale. Dans le cas d'une polycondensation, l'exothermicité est moins importante du fait que c'est une réaction moins exothermique.

La technique de polymérisation en masse est difficile à contrôler, mais c'est la plus simple et la moins contaminante pour le polymère. Dans cette technique, l'initiateur est dissous dans le monomère, les gaz devraient être enlevés, surtout l'oxygène, soit en créant un vide dans le réacteur, soit en purgeant au moyen de l'azote

#### III-2- Polymérisation en solution

Le fait de diluer le monomère dans un solvant, fait diminuer sa concentration, donc la vitesse de réaction, et sa viscosité. La dilution a aussi pour effet de mieux évacuer la chaleur dégagée, et de mieux contrôler la réaction.

Les avantages de cette technique vis-à-vis de celle de polymérisation en masse, impliquent cependant quelques complications comme le fait d'enlever le solvant à la fin de la polymérisation qui est une opération difficile et le risque de contamination par réaction du monomère par le diluant, car le solvant peut être réactif et agir comme un agent de transfert coupant les logeurs de la chaîne. Mais cette technique reste la plus appropriée quand il s'agit de polymère qui doit rester et être utilisé directement en solution; c'est le cas des enduits, des revêtements, des adhésifs, et des résines plastifiantes.

### **III-3- Polymérisation en suspension**

Dans cette technique, on disperse le monomère sous forme de gouttelettes (0.1 à 0.5 mm) dans l'eau, tout en agitant et en utilisant des stabilisants de suspension comme le polyalcoolvinylique, dans une proportion de l'ordre de 0.1%. Dans cette technique, comme pour la polymérisation en masse où l'initiateur est dissous dans le monomère, ici, l'amorceur est soluble dans le monomère, mais pas dans l'eau.

Cette technique permet aussi une bonne évacuation de la chaleur. À la fin de la réaction, on obtient une bouillie (slurry) de particules fines de polymères de l'ordre de 1 mm. Ces particules sont séparées par centrifugation, puis séchées et deviennent des poudres à mouler.

Dans la plupart des cas, cette technique est faite en discontinu pour éviter la coalescence et l'accumulation des polymères sur les surfaces du réacteur. Cette technique est celle utilisée pour la fabrication des PVC.

### **III-4- Polymérisation en émulsion**

Pour ce procédé, le milieu dispersant est aussi de l'eau. Le monomère est maintenu en émulsion grâce à un agent émulsifiant qui est un savon ou un sulfonate d'acide gras, et une agitation importante. La taille des particules en émulsion est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . La Polymérisation en émulsion est une polymérisation radicalaire où l'amorceur est soluble dans l'eau.

Le polymère se forme dans les micelles créées par l'émulsifiant dans l'eau. Pour initier la réaction, on utilise des peroxydes inorganiques comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Parfois, on ajoute un agent réducteur à l'initiateur comme le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  pour faciliter la formation des radicaux. Un peroxyde et un agent réducteur feront un initiateur redox. A la fin du procédé, on obtient un latex de particules de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , comme dans les peintures et les adhésifs. Le

produit peut être coagulé et séché. Contrairement aux autres méthodes, cette technique de polymérisation se fait avec une vitesse et un degré de polymérisation élevés.

## **I- rappel sur la théorie de la copolymérisation radicalaire**

### **I-1- Introduction**

La polymérisation simultanée de plusieurs monomères permet d'obtenir un nombre considérable de matériaux polymères dans les propriétés et les applications seront différentes des homopolymères correspondants à chacun des monomères.

Les propriétés des copolymères seront directement liées à la composition chimique et à la distribution des unités monomères dans les chaînes (microstructure). Ces paramètres sont contrôlés principalement par la cinétique de polymérisation des monomères, d'où la nécessité de bien comprendre ce qu'il y a derrière les équations cinétiques de copolymérisation.

### **I -2- les copolymères statistiques**

#### **I-2-1- équation de copolymérisation**

La première approche sur le mécanisme de copolymérisation a été faite par Dostal [15], qui a émis l'hypothèse que la vitesse d'addition du monomère au radical en croissance, dépend uniquement du groupement terminal de la chaîne radicalaire. Il a fallu attendre les travaux d'Alfrey [16], Mayo [17], Simha [18] et Wall [19] pour que les cinétiques de copolymérisation soient élucidées en introduisant en particulier l'hypothèse de l'état stationnaire.

Nous donnons ci-après les développements mathématiques tirés de la littérature [20] aboutissant à l'équation de copolymérisation.

On considère ici, la copolymérisation de deux monomères A et B de même que pour les homopolymérisations radicalaires, on retrouvera ici les réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison.

Les radicaux primaires R issus de la décomposition de l'amorceur réagiront sur les deux monomères pour donner les radicaux RA et RB.



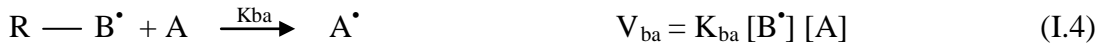
Ces deux radicaux pourront donner lieu quatre équations de propagation le modèle terminal développé par Lewis Mayo ainsi que par Goldfinger stipule que la vitesse d'addition de chaque monomère ne dépend que de la nature de la dernière unité polymérisée. On pourra donc écrire quatre étapes élémentaires de propagation, avec quatre constantes de vitesse. Indépendantes de la longueur de la macro radiale

- **Deux réactions d'homopropagation**

**Vitesse de propagation**



- **Deux réactions croisées**



**I-2-2- Etablissement de l'équation de copolymérisation**

Cette équation permet de connaître à tout moment la proportion  $d[A]/d[B]$  de monomères polymérisés en fonction de la composition du milieu réactionnel. Les vitesses de disparition des deux monomères s'écrivent :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_{aa}[A^\bullet][A] + K_{ba}[B^\bullet][A] \quad (I.5)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = K_{bb}[B^\bullet][B] + K_{ab}[A^\bullet][B] \quad (I.6)$$

Si on fait l'hypothèse de l'état stationnaire, la concentration des radicaux  $A^\bullet$  et  $B^\bullet$  est constante (il y a autant de radicaux de chaque espèce qui apparaissent que de radicaux qui disparaissent) :

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = \frac{d[B^\bullet]}{dt} = 0 \quad (I.7)$$

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = [K_{aa}[A^\bullet][A] + K_{ba}[B^\bullet][A] - K_{aa}[A^\bullet][A] - K_{ab}[A^\bullet][B] = 0 \quad (I.8)$$

D'où :

$$\frac{[A^*]}{[B^*]} = \frac{K_{ba}}{K_{ab}} \frac{[A]}{[B]} \quad (I.9)$$

En divisant membre à membre les termes des équations (I.5) et (I.6) on obtient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{K_{aa} [A^*] [A] + K_{ba} [B^*] [A]}{K_{bb} [B^*] [B] + K_{ab} [A^*] [B]} = \frac{\frac{K_{aa}}{K_{ba}} \frac{[A^*]}{[B^*]} + 1}{\frac{K_{bb}}{K_{ab}} \frac{[B^*]}{[A^*]} + 1} \quad (I.10)$$

En substituant dans l'équation (I.10), le rapport  $[A^*]/[B^*]$  par son expression tirée de l'équation (I.9) on obtient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{K_{aa}}{K_{ab}} \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{K_{bb}}{K_{ba}} \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (I.11)$$

Si par définition les rapports de réactivité des monomères A et B sont :

$$r_a = \frac{K_{aa}}{K_{ab}} \quad (I.12)$$

Et

$$r_b = \frac{K_{bb}}{K_{ba}} \quad (I.13)$$

L'équation (I.11) devient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1+r_a \frac{[A]}{[B]}}{1+r_b \frac{[B]}{[A]}} \quad (I.14)$$

L'équation (I.14) est le rapport des vitesses de consommation des deux monomères, c'est-à-dire la vitesse relative avec lesquelles ils sont incorporés à chaque instant dans le copolymère. Elle relie la composition instantanée du copolymère à la composition du mélange de monomères  $[A]/[B]$ . Cette équation est appelée équation de copolymérisation ou équation de composition du copolymère.

Si on pose :

$$X_A = \frac{[A]}{[B]}, \quad X_B = \frac{[B]}{[A]} \quad \text{et} \quad n_A = \frac{d[A]}{d[B]}$$

L'équation de composition s'écrit alors :

$$n_A = \frac{1+r_a X_A}{1+r_b X_B} \quad (\text{I.15})$$

### **I-2-3- Cas particuliers de la copolymérisation statistique**

En plus des rapports de réactivité, un système de copolymères est caractérisé par sa courbe de composition qui est la variation de la fraction molaire du monomère dans le mélange initial en fonction de sa fraction molaire dans le mélange initial :

$F_a = g(f_a)$  Qui sera donnée par l'expression tirée de l'équation de copolymérisation (I.15)

$$F_a = \frac{r_a f_a + f_a f_b}{r_a f_a^2 + 2f_a f_b + r_b f_b^2} \quad (\text{I.16})$$

$$F_a = 1 - F_b, f_a = 1 - f_b$$

- **copolymérisation idéale**

Un système de copolymères est dit idéal si les deux radicaux en croissance  $A^\bullet$  et  $B^\bullet$  ont la même préférence pour l'addition du même monomère. C'est-à-dire que l'on a :

$$\frac{k_{aa}}{k_{ab}} = \frac{k_{ba}}{k_{bb}} \quad \left( r_a = \frac{1}{r_b} \right) \text{ ou } (r_a r_b = 1)$$

Dans ce cas la nature du groupement terminale n'a aucune influence sur la vitesse d'addition d'un des deux monomères, et les deux types de motifs sont arrangés statistiquement le long de la chaîne.

L'équation de copolymérisation se réduit à :

$$\frac{F_a}{F_b} = r_a [ f_a f_b ] \quad (\text{I.17})$$

Plusieurs courbes pour une série de copolymères à copolymérisation idéale On peut voir, qu'excepté la paire de monomère de rapports de réactivité très voisins, les copolymères



ne contiennent des quantités appréciables des deux monomères en même temps, que pour la gamme des faibles compositions initiales en monomères.

- **Copolymérisation alternée**

C'est le cas où  $r_a$  et  $r_b$  sont tous les deux inférieurs à 1, c'est-à-dire que chaque radical en croissance préférera s'ajouter à l'autre monomère plutôt qu'à son propre monomère.

La tendance à l'alternance sera d'autant plus marquée que le produit  $r_a \cdot r_b$  tendra vers zéro et le cas extrême où  $r_a = 0$  et  $r_b = 0$ , chacun des deux types de radicaux ne s'additionnera alors qu'avec le deuxième monomère, on aura ainsi une alternance parfaite ; la composition du copolymère sera telle que  $\frac{F_a}{F_b} = 1$  quelles que soient les compositions initiales en monomères.

Plus cette tendance augmente, plus les compositions initiales en monomères donnent des copolymères avec des compositions appréciables en chacun des deux comonomères.

- **Copolymérisation azéotropique**

Pour le cas où  $r_a$  et  $r_b$  sont tous les deux inférieurs à 1 (et beaucoup plus rarement où  $r_a$  et  $r_b > 1$ )

Au point d'intersection, la polymérisation se produit sans changement de composition et on a en ce point :

$$f_a (\text{Azéo}) = \frac{1-r_b}{2-r_a-r_b} = F_a \quad (\text{I.18})$$

#### **I-2 - 4 - Evolution de la composition du copolymère en fonction du temps**

L'équation de composition sous sa forme différentielle (équation) n'est valable que si le rapport des concentrations  $X_A = \frac{[A]}{[B]}$  reste constant, ceci est vérifié expérimentalement à des taux de conversion globaux des monomères bas (moins de 10%), ce qui correspond à la partie linéaire de la courbe cinétique de la réaction de copolymérisation conversion en fonction du temps. Dans ce cas la composition des copolymères instantanés est constante et correspond à celle du copolymère moyen qui seul est accessible aux mesures expérimentales.

Au delà d'un certain domaine de conversion, le rapport  $X_A$  variera sensiblement entraînant une variation continue de la composition instantanée du copolymère, nous avons alors un phénomène de dérive de composition ; comme en pratique, le but recherché est

d'obtenir un copolymère de composition bien déterminée c'est-à-dire que toutes les chaînes formées au cours de la réaction de copolymérisation doivent être homogènes en composition, il est alors indispensable de connaître la variation de cette composition en fonction du degré de conversion des monomères.

Plusieurs auteurs [21, 22,23] ont intégrés analytiquement l'équation (I-14) pour accéder à la variation de la composition en fonction de la conversion.

### **I-3 - Rapports de réactivité des monomères**

Dans tout ce qui suit, nous avons adopté la notation suivante :

$f_a$  et  $f_b$  Sont les fractions molaire respectives des monomères a et b dans le mélange initiale :  
 $F_a$  et  $F_B$  sont les fractions molaires respectives des monomères a et b dans le copolymère formé.

$r_a$  et  $r_b$  sont les rapports de réactivité des monomères a et b ; ils sont définis comme étant les rapports des constantes de vitesse relatives à l'addition d'un radical donné avec son propre monomère sur la constante de vitesse de ce même radical avec le deuxième monomère :

$$r_a = \frac{k_{aa}}{k_{ab}} \quad , \quad r_b = \frac{k_{bb}}{k_{ba}}$$

Puisque les constantes de vitesse des réactions d'initiation et de terminaison n'apparaissent pas dans l'équation de copolymérisation, la composition du copolymère est indépendante de la vitesse globale de réaction et de la concentration en amorceur. Dans la plupart des cas, les rapports de réactivité ne sont pas affectés par la présence d'inhibiteurs, d'agents de transfert ou de solvant ; ils restent inchangés, même dans un système hétérogène.

#### **I-3-1- Méthodes de détermination des rapports de réactivité**

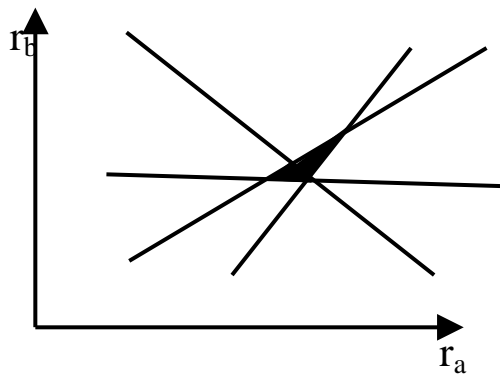
Dans les limites de validité de l'équation de composition (tant que le rapport  $X_A = \frac{[A]}{[B]}$  est constant) et à partir des résultats expérimentaux relatifs à la composition du copolymère ( $n_A$ ) et de la composition initiale en monomères ( $X_A$ ), les rapports de réactivité peuvent être aisément déterminés par des méthodes se basant sur la linéarisation de l'équation de copolymérisation dont nous pouvons citer les trois principales [24] :

L'équation de «polymérisation est mise sous la forme d'une équation paramétrique linéaire :

$$r_b = r_a \underbrace{\frac{X_A^2}{n_A}}_x - \underbrace{\frac{n_A - 1}{n_A}}_y X_A \quad (I.20)$$

Pour chaque composition ( $X_A$  et  $n_A$  données) va lui correspondre la droite  $r_B = f(r_A)$ ; être solution de l'équation paramétrique (I.20).

Théoriquement cela correspondra à un point unique d'intersection de toutes les droites  $r_B = f(r_A)$ , en pratique cela correspondra à une zone d'intersection plus ou moins grande d'un maximum de droites, qui est une mesure de précision expérimentale (figure II-1).



**Figure (II-1) :** courbe de détermination des rapports des réactivités méthode Mayo et Lewis

#### A- Methode de Fineman et Ross

L'équation de copolymérisation est réarrangée sous la forme :

$$\frac{n_A - 1}{X_A} = r_a - r_b \frac{n_A}{X_A^2}$$

On voit que si on trace le graphe  $A = g(B)$ , on obtient une droite dont la pente représente  $r_a$  et l'ordonnée à l'origine représente  $r_b$ . Le trace de la droite dépendant beaucoup du jugement individuel, nous avons alors déterminé la meilleure droite possible, en utilisant la méthode des moindres carrés ; nous obtenons ainsi une valeur unique de  $r_a$  et  $r_b$ .

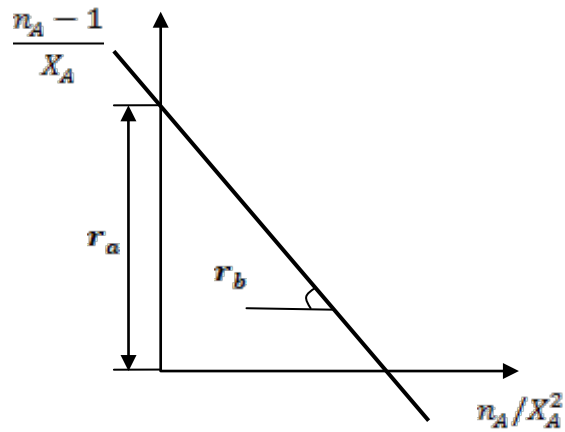


Figure (II-2) : détermination des rapports de réactivité méthode de FINMAN -ROSS.

**B- Méthode de KELEN - TUDOS :**

L'équation de copolymérisation est réarrangée sous la forme :

$$\frac{G}{a+F} = \left( r_a + \frac{r_b}{a} \right) \left[ \frac{F}{a+F} \right] \frac{r_b}{a}$$

Où :

$$G = \frac{X_A(n_A-1)}{n_A} \quad ; \quad F = \frac{X_A^2}{n_A} \quad \text{Et} \quad a = (F_{\max} \cdot F_{\min})^{\frac{1}{2}} > 0$$

Le tracé du graphe  $\frac{G}{a+F} = f\left[\frac{F}{a+F}\right]$  correspond à une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{r_b}{a}$  et de pente  $r_a + \frac{r_b}{a}$

Cette méthode est une amélioration de celle de FINEMAN – ROSS, elle donne un « poids » sensiblement équivalent à toutes les données expérimentales du fait de la normalisation du graphe dans lequel sont inscrits les points expérimentaux (utilisation de la constante arbitraire de normalisation  $a = (F_{\max} \cdot F_{\min})^{\frac{1}{2}}$ ).

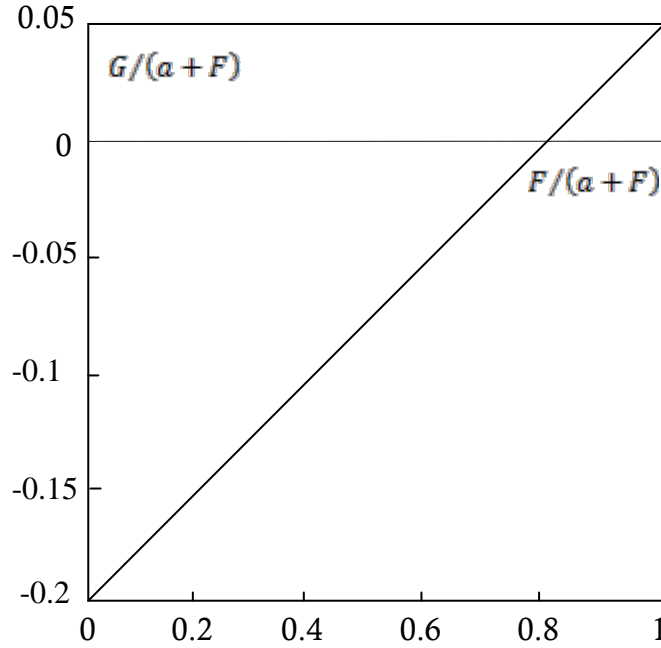


Figure (II-3): détermination des rapports de réactivité méthode de KELEN –TUDOS.

## II- Etude cinétique

### II-1- simulation numérique

Cette simulation est basée sur les principes nous avons utilisé une méthode de calculs suivant :

- On considère que la réaction de copolymérisation se fait par petit incrément de polymérisation  $dP$  proportionnelle à la quantité globale des monomères A et B présente dans le milieu réactionnel :

$$A \text{ à } t=t_i : dP = d(A_i + B_i) = dA_i + dB_i = dx$$

$dA_i$  et  $dB_i$  sont les quantités de monomères A et B respectivement au temps  $t=t_i$   
 $x$  est la conversion.

On prend  $dP=dx=0.01$  (ou bien 1%)

- Sachant que le rapport  $\frac{dA_i}{dB_i}$  est donné par l'équation de copolymérisation :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1}$$

$$n_{ai} = \frac{dA_i}{dB_i} = \frac{1+r_A X_A}{1+r_B/X_{Ai}} \quad (\text{II-1})$$

Nous aurons :

$$dP = n_{ai} dB_i = dB_i \quad (\text{II-2})$$

On écrit :

$$dP = dB_i (n_{ai} + 1) \quad (\text{II-3})$$

Ce qui implique :

$$dB_i = \frac{dP}{1+n_{ai}} \quad (\text{II-4})$$

Et on a :

$$dA_i = dP - dB_i \quad (\text{II-5})$$

A  $t = t_{i+1}$  : les quantités résiduelles des monomères A et B seront :

$$A_{i+1} = A_i - dA_i \quad (\text{II-6})$$

Et

$$B_{i+1} = B_i - dB_i \quad (\text{II-7})$$

A partir de ces quantités on peut alors calculer la nouvelle composition du mélange de monomères à  $t_{i+1}$ .

$$X_{Ai+1} = \frac{A_{i+1}}{B_{i+1}} \quad (\text{II-8})$$

Et la nouvelle composition du copolymère à  $t_{i+1}$  est donc :

$$N_{ai+1} = \frac{dA_{i+1}}{dB_{i+1}} = \frac{1+r_A X_{Ai+1}}{1+r_B X_{Ai+1}} \quad (\text{II-9})$$

Le calcul de la composition sous forme de fraction molaire  $f_{ai+1}$  et  $F_{ai+1}$  est déduit des relations :

$$f_{ai+1} = \frac{X_{Ai+1}}{1+X_{Ai+1}} \quad (\text{II-10})$$

$$F_{ai+1} = \frac{n_{ai+1}}{1+n_{ai+1}} \quad (\text{II-11})$$

-La même procédure du calcul est reprise au fur et à mesure de l'avancement de la réaction toujours avec le même incrément de polymérisation  $dP = 1\%$  jusqu' à ce que le taux de conversion atteigne 100%.

-On traduit alors ces procédures dans le langage de programmation connaissant les valeurs initiales de  $A_0$  et  $B_0$  (en prenant  $A_0 + B_0 = 1$  mole).

### **II-1-2- Distribution des séquences**

Le calcul de la distribution des séquences est effectué en appliquant la théorie élémentaire des probabilités aux copolymères statistiques (ou bien aléatoires). Dans le cas ou on considère que la copolymérisation se fait selon le modèle statistique dit terminal ou modèle de MARKOV du premier ordre (la réactivité d'un radical dépend uniquement de la dernière unité), certains auteurs ont montré que toutes les fonctions de distribution des séquences peuvent être calculées aisément à partir des probabilités conditionnelles  $P_{ij}$ .

$P_{ij}$ , la probabilité pour qu'un monomère de type  $j$  s'ajoute à un macroradical terminé par une unité  $i$ .

Pour deux monomères A et B on a :

$$P_{ab} = \frac{k_{AB} [A^*][B]}{k_{AB} [A^*][B] + k_{AA} [A^*][A]} \quad (\text{II-14})$$

Ou

$$P_{ab} = \frac{k_{AB} [B]}{k_{AB} [B] + k_{AA} [A]} \quad (\text{II-15})$$

D'après les relations (I-10) et (II-2) on écrit :

$$P_{ab} = \frac{1}{1+r_A X_A} \quad (\text{II-16})$$

Et

$$P_{aa} = 1 - P_{ab} \quad (\text{II-17})$$

Ou encore :

$$P_{ba} = \frac{1}{1+r_B/X_A} \quad (\text{II-18})$$

Et

$$P_{bb} = 1 - P_{ba}$$

Donc les fonctions de distribution des séquences s'expriment par :

### II-1-2- Distribution des diades

$$F_{aa} = \frac{P_{ba}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{aa} \quad (\text{II-19})$$

$$F_{ab} = \frac{P_{ba}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{ab} \quad (\text{II-20})$$

$$F_{ba} = \frac{P_{ab}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{ba} \quad (\text{II-21})$$

Donc

$$F_{ab} = F_{ba} \quad (\text{II-22})$$

$$F_{bb} = \frac{P_{ab}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{bb} \quad (\text{II-21})$$

Avec

$$F_{aa} + F_{bb} + 2 F_{ab} = 1$$

### II- 1-3- longueur moyenne en nombre de séquences

$$\overline{Ln} (A) = \frac{1}{P_{ab}} \quad (\text{II-22})$$

$$\overline{Ln} (B) = \frac{1}{P_{ba}} \quad (\text{II-24})$$

### II-1-4- fraction en nombre de séquences de longueur n

$$N_n (A) = \frac{n P_{an}}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_{an}} \quad (\text{II-25})$$

n, la longueur de séquence.

$P_{an}$ , la probabilité de formation d'une séquence A de longueur n.

Or :

$$P_{an} = P_{aa}^{(n-1)} \cdot P_{ab} = P_{ab}^{(n-1)} \cdot (1 - P_{aa}) \quad (\text{II-26})$$

n= 1, 2, 3, 4,



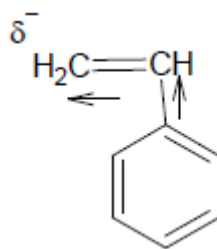
## I- Discussion sur les rapports des réactivités

Les valeurs des rapports de réactivité du styrène ( $r_a=0.22$ ) et de l'acide méthacrylique ( $r_b=0.64$ ) suggèrent que le radical en croissance de chaque monomère préfère s'ajouter au monomère de l'autre espèce c'est dire que nous avons  $k_{aa} < k_{ab}$  et  $k_{bb} < k_{ba}$

Il est bien établi que la réactivité des monomères est fortement influencé par la structure chimique des monomères, nous essaierons dans ce chapitre d'établir une corrélation entre la polarité des monomères et la valeur des rapports des réactivités

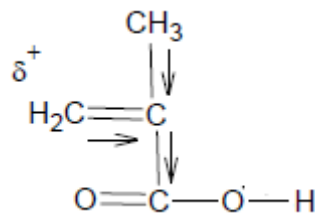
### I-1- Polarité du styrène

Le groupement polystyrène est un groupement électron donneur nous aurons donc :



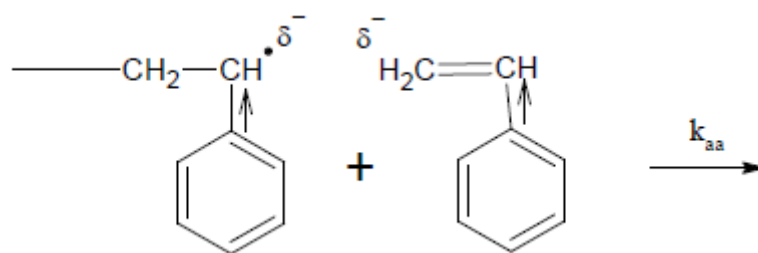
Le groupement carboxylique est un groupement électron-attracteur

Dans ce cas nous avons une répulsion, donc la réaction est défavorisée, ce qui implique  $k_{bb}$  est faible



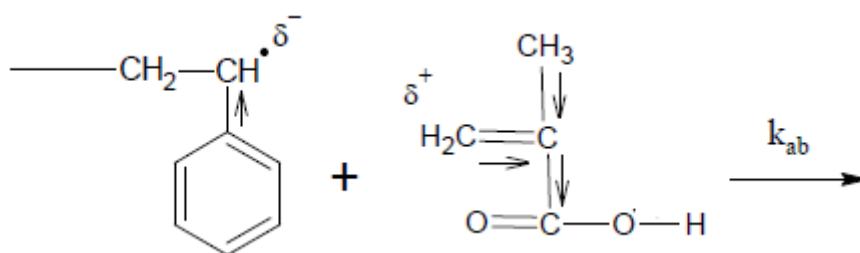
**Remarque :** le  $\text{CH}_3$  compense très légèrement le fort effet attracteur de  $\text{CO}_2\text{H}$  on aura donc les quatre réactions suivant :

a)-



Il y a répulsion la réaction est défavorisée,  $k_{aa}$  faible

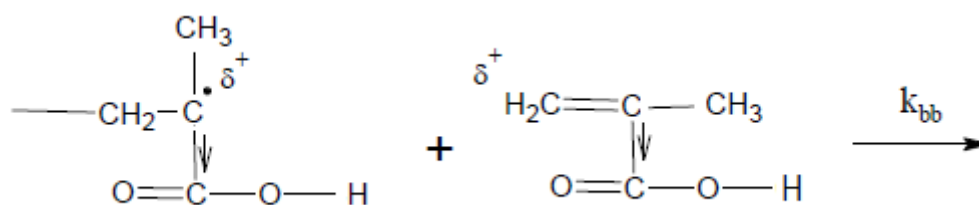
b)-



Il y a attraction, la réaction est favorisée  $k_{aa}$  élevée on aura donc  $k_{aa} < k_{ba}$

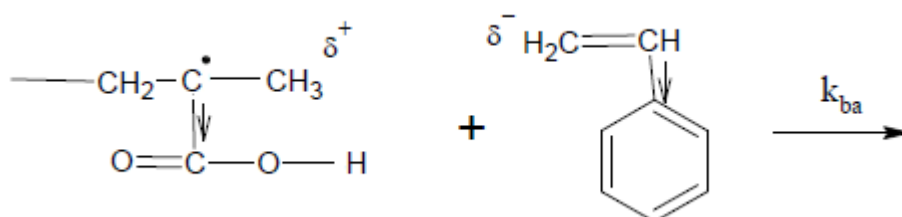
$r_a < 1$

c)-



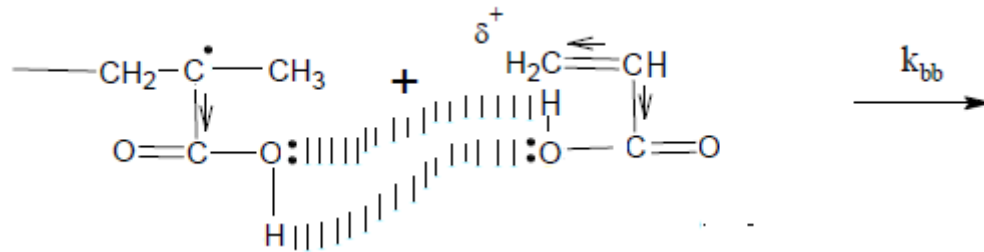
Il y a répulsion, la réaction est défavorisée,  $k_{bb}$  est faible

d)-



Il y a attraction, la réaction est favorisée,  $k_{ba}$  est élevée on a donc  $k_{ba} > k_{bb}$ ;  $r_b < 1$

A l'effet de polarité entre les différentes entités réactives, nous pouvons ajouter le phénomène des liaisons hydrogène dans le cas de l'acide méthacrylique.



Ces liaisons hydrogènes favoriseront cette réaction et compenseront les répulsions électrostatiques ( $\delta^+$  ;  $\delta^+$ ) et augmentant ainsi  $k_{bb}$ . Ceci peut expliquer le fait que

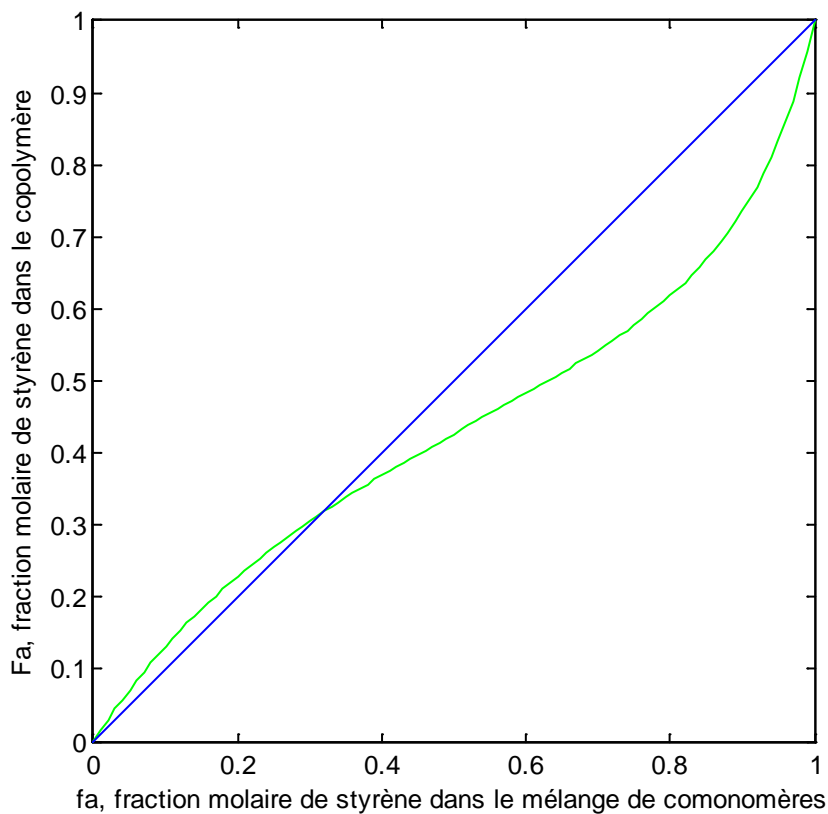
$$r_a = 0.22 = \frac{k_{aa}}{k_{ab}} < r_b = 0.64 = \frac{k_{bb}}{k_{ba}}$$

## II- Résultats de la simulation et discussion

### II-1- Courbe d'incorporation

Les rapports de réactivité des monomères étant tous les deux inférieurs à l'unité, la courbe d'incorporation  $F_a = f(f_a)$ , (figure III-1), montre l'existence d'une composition azéotrope  $F_a(azeo) = f_a(azeo) = 0.31$ ,

Les mélanges de monomères de composition  $f_a < f_a(azeo)$  donnent lieu à des copolymères de composition plus riche en styrène que le mélange réactionnel initial  $F_a > f_a$  ; les chaînes macromoléculaires s'enrichissent alors en Acide méthacrylique au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ; au contraire les mélanges de composition  $f_a > f_a(azeo)$  donnent lieu à des copolymères de composition moins riche en styrène que le mélange réactionnel initial  $F_a < f_a$  ; les chaînes macromoléculaires dans ce cas s'enrichissent alors en Acide méthacrylique au cours de la réaction.



**Figure (III-1) :** variation de la composition de copolymère en fonction de la composition initiale en monomères

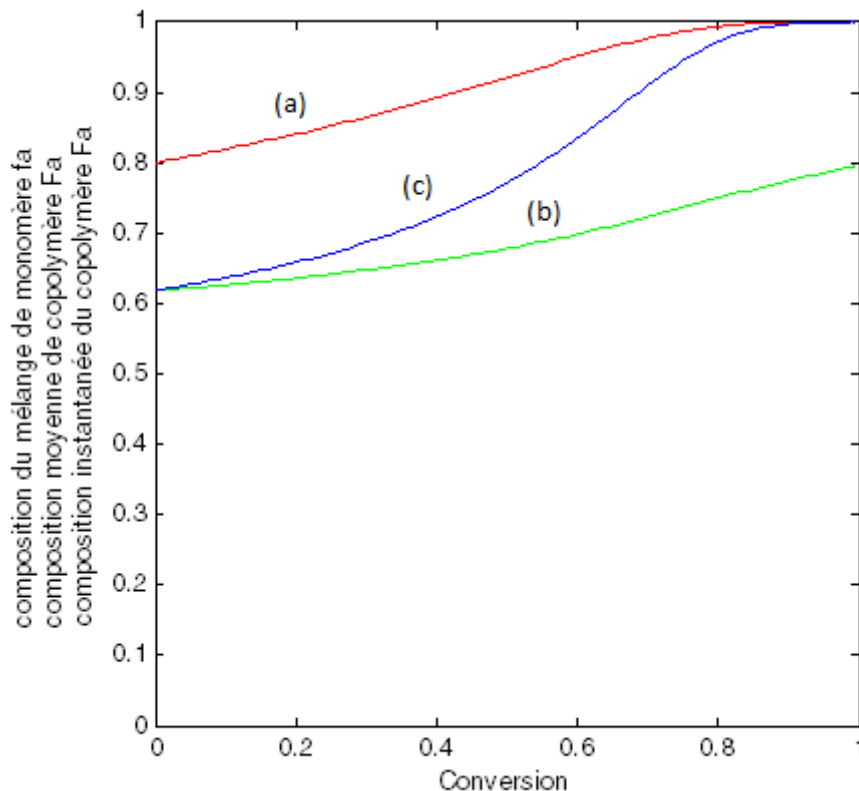
## II-2-Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne du copolymère en fonction de la conversion

Pour illustrer le comportement cinétique de la réaction Styrène/ acide méthacrylique de part et d'autre de la composition azéotrope  $f_a(azeo) = 0.31$  nous avons choisi les compositions suivantes :

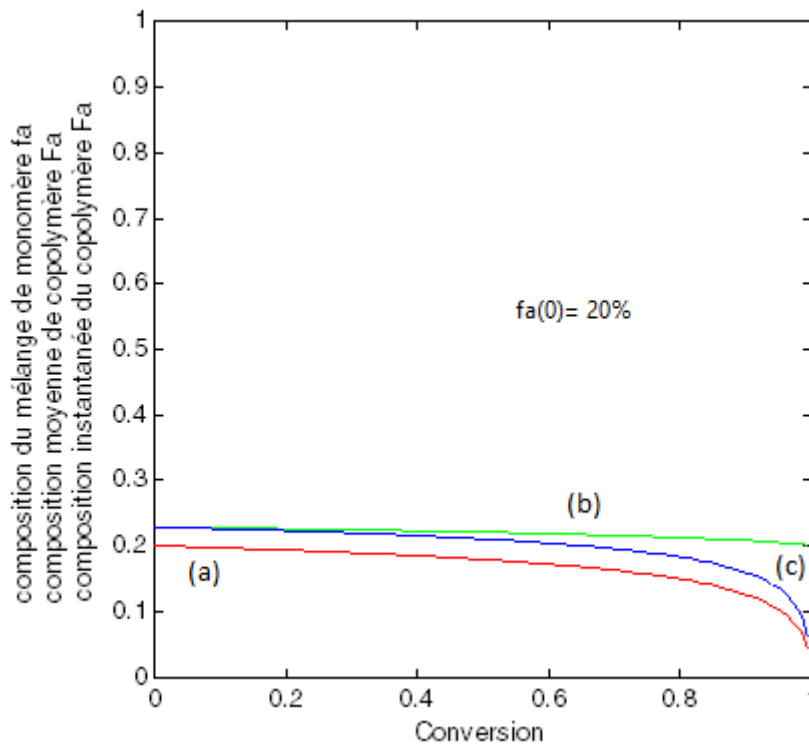
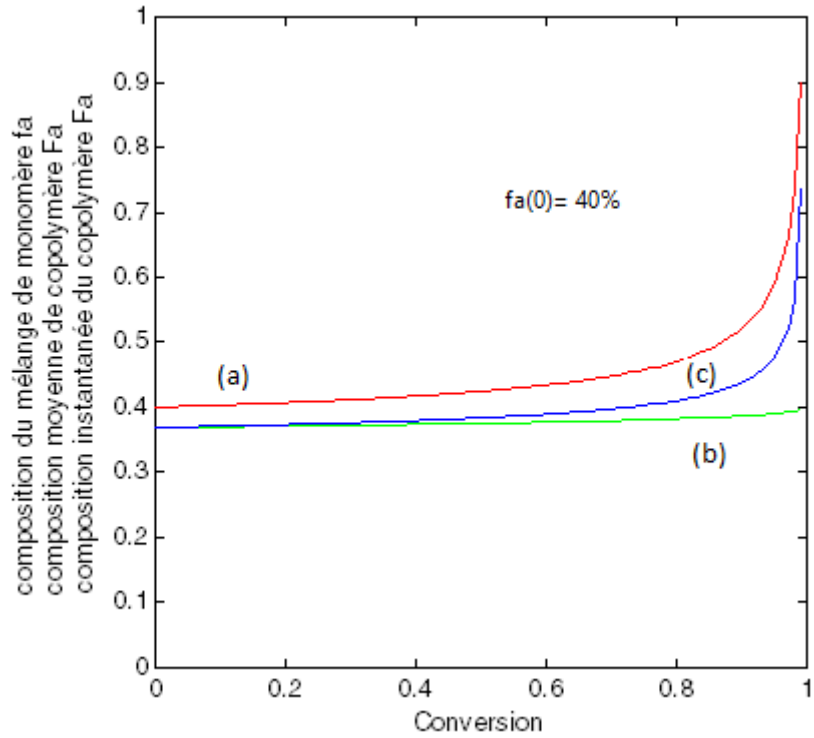
$$f_a(0) > f_a(azeo) ; f_a(0) = 80\%, f_a(0) = 40\%$$

$$f_a(0) < f_a(azeo) ; f_a(0) = 20\%.$$

Pour  $f_a(0) = 80\%$ , figures (III-2) et (III-3), nous observons une dérive de composition importante se traduisant par un enrichissement de macromolécules en styrène au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ; à partir de 90% de conversion, il ne se forme instantanément que du polymère Styrène pur, conséquemment à la présence uniquement du monomère styrène ( $f_a = 100\%$ ) dans le milieu réactionnel ; le copolymère final sera donc un mélange de macromolécules de composition moyenne très hétérogène  $\bar{F}_a$  variant de 62% à 80%.



**Figure(III-2) :** composition du mélange de monomère (a), composition moyenne de copolymère (b), et composition instantanée du copolymère (c), en fonction de la conversion  $f_a(0)=80\%$



**Figure (III-3) :** composition du mélange de monomères (a), composition moyenne (b) et instantanée du copolymère (c) en fonction de la conversion à partir des mélanges renferment 40%, 20% de styrène.

Pour  $f_a(0) = 40\%$ , nous avons la figure (III-3), cette composition étant proche de la composition azéotrope  $f_a(azeo) = 0.31$ , la dérive est très faible de l'ordre de 2% sur le copolymère moyen  $37\% \leq \bar{F}_a \leq 40\%$ , et elle se fait toujours en faveur d'un enrichissement en Styène.

Et pour  $f_a(0) < f_a(azeo)$ , nous avons pris l'exemple de  $f_a(0) = 20\%$  (figure (III-3)), la dérive de composition moyenne est faible mais dans le sens d'un enrichissement en Acide méthacrylique  $23\% \leq \bar{F}_a \leq 20\%$ , il y a présence des deux monomères dans le milieu réactionnel jusqu'en fin de la réaction,

### II-3- composition azéotrope

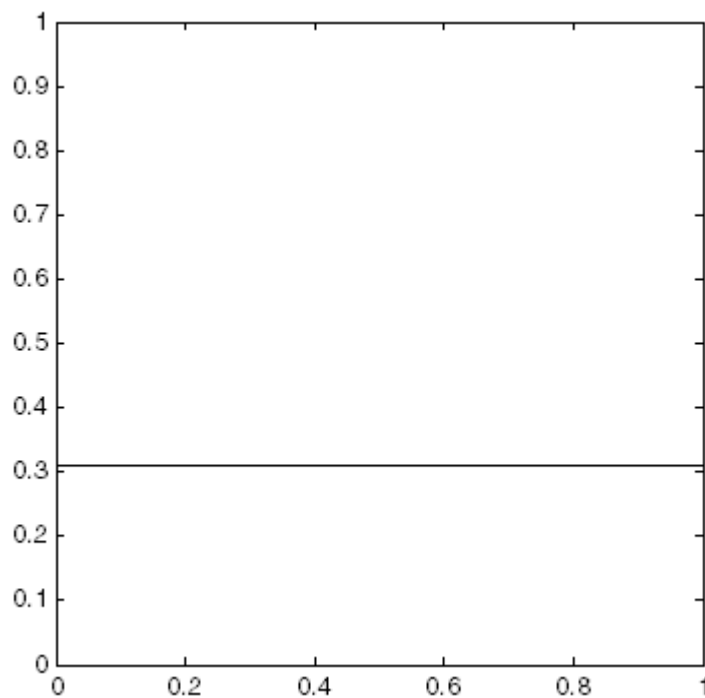


Figure (III-4) : composition azéotrope

Pour  $f_a(0) = f_a(azeo) = 0.31$ , nous observons une dérive de composition nulle figure (III-4), les macromolécules instantanée et moyennes sont homogènes et de composition

$$\bar{F}_a = F_a = f_a(azeo) \text{ quel que soit le degré d'avancement de la réaction.}$$

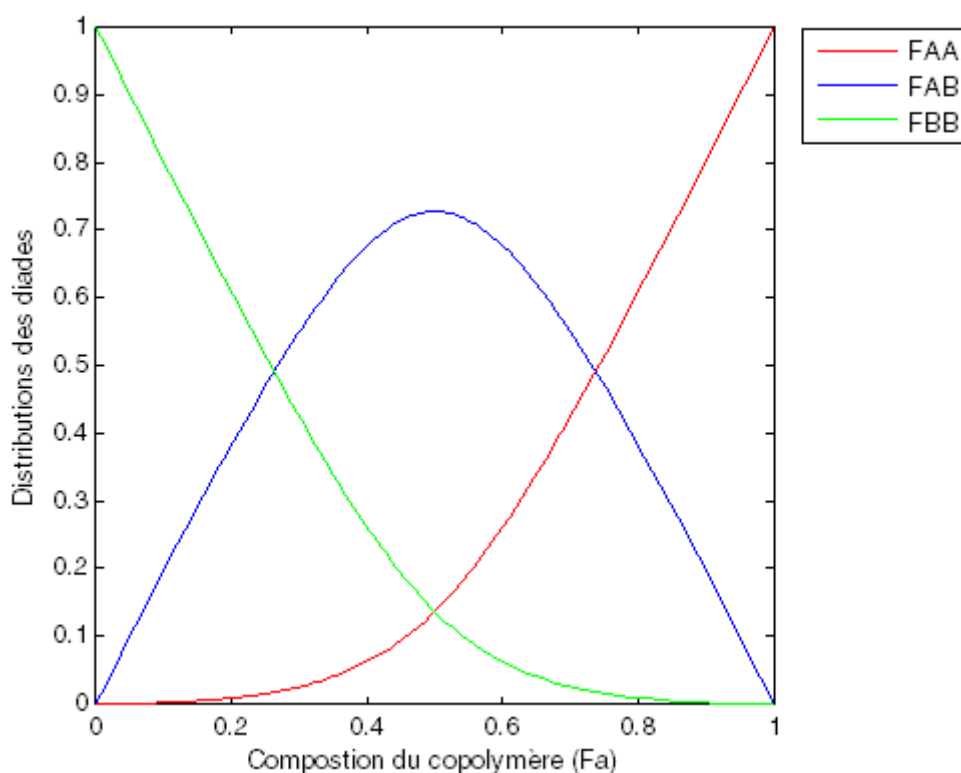
## II-4- Distribution des séquences monomères

### II-4-1- Distribution des diades

Le maximum des diades alternées  $F_{ab} = 73\%$  est atteint logiquement pour la composition équimolaire du copolymère ( $F_a = F_b = 0.5$ ) étant donné le caractère statistique de la réaction de copolymérisation figure (III-5) Cette valeur est importante et traduit une tendance à l'alternance de notre système de monomères Styrene / Acide méthacrylique assez élevée ; ceci est en accord avec le fait que le produit  $r_a \cdot r_b = 0.14$  est faible.

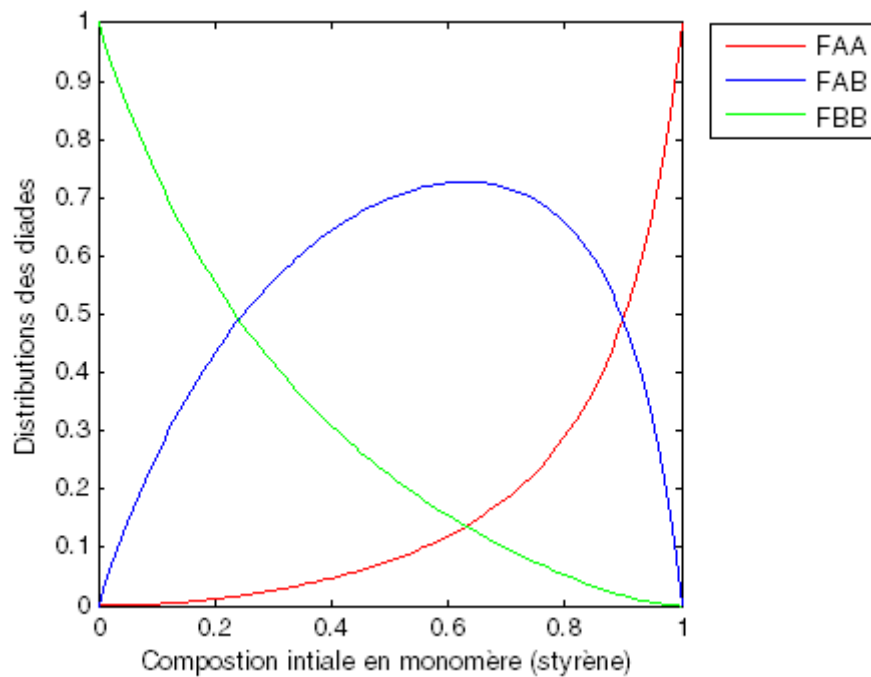
L'observation des courbes des diades en fonction de la composition initiale en monomères figur (III-6) nous montre que le maximum des diades alternées est atteint pour la composition  $f_a(0) = 80\%$

Plus riche en monomère le moins réactif et qui correspond en fait à la composition équimolaire du copolymère.



**Figure (III-5):** Simulation de la copolymérisation Styrene / Acide méthacrylique  
Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère  $F_a$ .





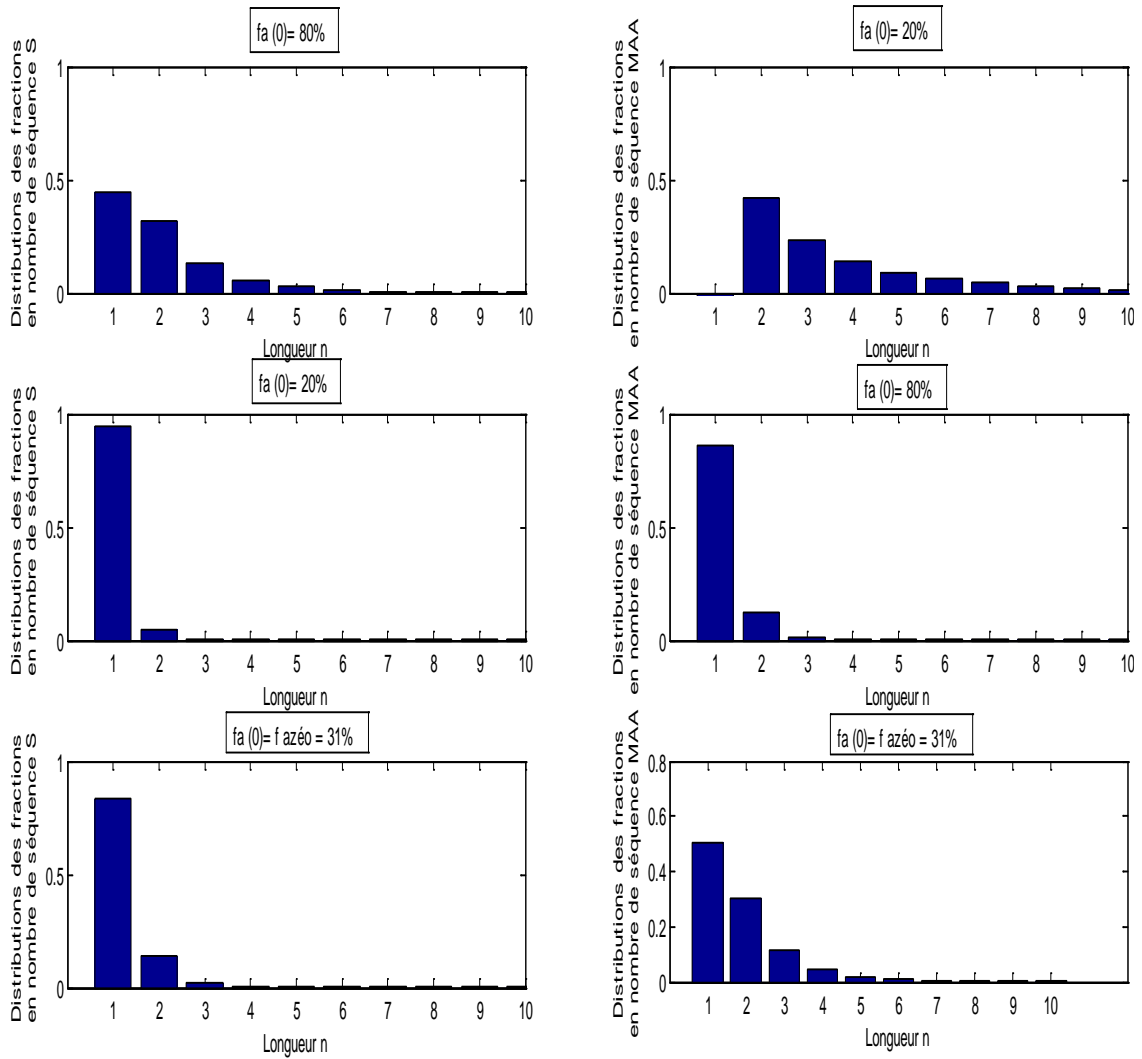
**Figure (III-6):** Simulation de la copolymérisation Styène / Acide méthacrylique  
Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.

#### II-4-2- distribution des fractions en nombre des séquences

La réactivité relative des deux monomères a un effet remarquable sur la distribution des séquences.

On observe ainsi une distribution des séquences de Styène quelle que soit la composition du mélange initiale en monomère ainsi pour la composition azéotrope ( $f_a(0)=31\%$ ) le Styène sous forme d'unités isolé (AA=1) à plus de 98% pour la composition azéotrope ( $f_a(0)=31\%$ ) et à plus de 80% pour  $f_a(0)=20\%$  et même pour la composition très chargée en Styène il est observé il est environ jusqu'à 48% d'unités isolés avec l'existence triades ( $n=3$ ) ne d'épandant pas 5%

La distribution des séquences d'acide méthacrylique est un plus large à celle de Styène ou on peut observer jusqu'à 5% des diades ( $n=6$ ) pour le mélange le plus chargé en Acide méthacrylique ( $f_a(0)=20\%$ ) ; Ceci est du une réactivité plus grande de Styène / Acide méthacrylique.



**Figure (III-7):** Simulation de la copolymérisation Styène / Acide méthacrylique  
 Distribution des fractions en nombre de Styène et celles du Acide méthacrylique pour  
 $fa(0)=80\%$ ,  $20\%$  et  $fa(0) = f_{azéo} = 31\%$ .

## Conclusion générale

Les valeurs expérimentales des rapports de réactivité du système de monomères Styène ( $r_a = 0.22$ ) ; Acide méthacrylique ( $r_b = 0.64$ ) trouvées dans la littérature, sont en adéquation avec la structure chimique des monomères. Nous avons pu les expliquer qualitativement par les effets de stabilité et de polarité des monomères et de leurs radicaux.

L'étude cinétique par simulation montre que des rapports de réactivité des monomères différents et tous les deux inférieurs à l'unité, entraîne une variation de la composition en fonction de la conversion (dérive de composition), d'autant plus importante que l'on s'éloigne des condition azéotropiques ( $f_a(\text{azéo}) = 0.31$ ) Cette dérive de composition se fait dans le sens d'un enrichissement en Styène pour les composition  $f_a > f_a(\text{azéo})$  ( $f_a(0) = 0.80$  et  $f_a(0) = 0.40$ ). Et dans le sens d'un enrichissement Acide méthacrylique pour la composition  $f_a(0) = 0.2 < f_a(\text{azéo}) = 0.31$

L'effet est particulièrement remarquable sur les compositions instantanées.

En accord avec se comportement cinétique il est observé que la distribution des séquences est relativement étroite pour les deux monomères en accord avec leur réactivité relative ( $r_a < r_b < 1$ ).

Cette étude a aussi montré que le maximum des diades alternées AB est atteint logiquement pour le copolymère de composition  $F_a = 0.5$  correspondant à  $f_a(0) = 0.66$ , et il est assez élevé  $F_{AA} = 75\%$ , en accord avec le fait que chaque monomère préfère s'additionner au radical de l'autre monomère.

## Références bibliographiques

[1] : J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke; Associate, A. Abe, D. R. Bloch, « Polymer Handbook 4th ed », AWiley-interscience publication, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.

[2] : Stéphane Bizet, « Nanomatériaux hybrides organique / inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédrique (POSS) avec des monomères méthacrylates ». Thèse de doctorat Matériaux polymères et composites. Copolymérisation radicalaire, Composition d'un copolymère, Cinétique de copolymérisation, 2004.

[3] : Samuel Bianchini, Nathalie Delprat, Christian Jacquemin, « Simulation technologique et matérialisation artistique », L'Harmattan simulation numérique, 2011.

[4] : Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., Polym. J, 1985.

[5] : Graeme MOAD, David Henry SOLOMON, « The Chemistry of Radical Polymerization », Gulf Professional Publishing (G.P.P), Termination in Statistical Copolymerization, 2006.

[6] : F. Moingeon, Thèse de Doctorat, « option chimie », Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.

[7] : J.P Mercier et E. Marchal Traité des matériaux, Catalogue 13, Edition presse polytechniques et universitaires Romandes, 1<sup>ière</sup> édition, 2001.

[8] : C. Decker, Progr. « Polym. Sci », 1996.

[9] : C. Decker, Meiser (H.E.H., éd), « Materials Science and Technology », VCH Verlay Weinheim, 1997.

[10] : Deterre R., Froyer, « Introduction aux matériaux et polymères ». Technique et documentations, Paris, 1997.

[11] : Kenneth J. Anusavice, « Phillip's Science of Dental Materials », Saunders Elsevier Science USA.

[12] : Ogolnik R, Picard B, « Les composites. Encycl. Med. Chir », (Paris-France), Odontologie, 1988.

[13] : Ruyter I.E, « Monomer systems and polymerization » dans : Vanherle G., Smith D. C., ed. Posterior Composite Resin Dental. Netherland : Peter Szulc Publishing, 1985.

[14] : O.Billard, Thèse de Doctorat, « option chimie organique et Macromoléculaire » Université Des sciences et Technologies de LILLE, 1998.

[15] : H. DOSTAL. MONASTH, 1936.

[16] : M. Séverin DRONET, « Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et mélangeage réactif », Thèse de Doctorat Chimie et Physique des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2009.

[17] : T. ALFREY and G. GOLDFINGER, J. AM. CHEM. Soc, 1944.

[18] : R. SIMHA and H. BRANSON, J, 1944.

[19] : F. T. WALL, J. AM. Chem. Soc, « CHEM. PHYS », 1944.

[20] : G. ODIAN, La copolymérisation en chaine en « La polymérisation, principes et application », Ed. Polytechnica, Paris 1994.

[21] : F. W. BLLMEYER J, « textbook of polymère science », Wiley interscience 2 ded, New york, 1987.

[22] : Gilles Olive, « Chimie des matériaux », Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur. Classification des différents polymères, 2005.

[23] : F. R. MAYO, F. M. LEWIS and W. F. HUISE, J. Am. Chem. Soc, 1945.

[24] : C.C PRICE, J, « POLYM. Sci », 1946.