

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

**Simulation de la copolymérisation radicalaire du
système de la monomère d'acide acrylique $r_a=3.8$ et
acrylamide $r_b=0.58$**

Présenté par :

ZERARI SAMIYA

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Adel Sakri

Encadreur : Dr. Salim Djekhaba

Examinatrice : Dr. Chérifa Bouremel

Promotion 2016

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon ALLAH qui m'a donné la santé, le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Je remercie très chaleureusement Monsieur le Dr. **Salim Djekhaba**, mon encadreur. Merci pour votre grande disponibilité et votre encadrement formateur et très instructif. Merci pour votre compréhension, votre grande gentillesse et pour la confiance que vous m'avaient témoigné tout au long de cette étude. Soyez assurées de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le Dr. **Adel Sakri** et madame le Dr. **Chérifa Bouremel**, qui ont acceptés d'être membres du jury de ce mémoire.

Je souhaite exprimer mes profondes gratitude à tous les enseignants qui m'ont formé dès la 1^{ère} année jusqu'à la fin de ce travail.

En dernier, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Sommaire

Remerciement	i
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les polymères	
I.1. Introduction	04
I.2. Définition	04
I.3. Structure des polymères	04
I.3.1. Polymères linéaires	04
I.3.2. Polymères ramifiés	05
I.3.3. Polymères réticulés	05
I.4. Propriétés des polymères	06
I.4.1. Comportement mécanique	06
I.4.2. Propriétés mécaniques	06
I.4.3. Propriétés physiques	06
I.5. Classification des polymères	07
I.5.1. Selon la nature chimique	07
I.5.1.1. Polymères minéraux	07
I.5.1.2. Polymères organiques	07
I.5.1.3. Polymères mixtes	07
I.5.2. Selon leur origine	07
I.5.2.1. Polymères naturels	07
I.5.2.2. Polymères artificiels	07
I.5.2.3. Polymères synthétiques	07
I.5.3. Selon leur comportement thermique	08
I.5.3.1. Les thermoplastiques	08
I.5.3.2. Les thermodurcissables	08
I.5.3.3. Les élastomères	08
I.5.4. Selon les usages technologiques	08
I.6. Applications des polymères	08
I.7. Enchaînement des unités constitutives	09
I.7.1. Les homopolymères	09

I.7.2. Les copolymères	10
I.7.2.1. Copolymères statistiques	10
I.7.2.2. Copolymères alternés	10
I.7.2.3. Copolymères à blocs (Séquencés)	10
I.7.2.4. Copolymères greffés	10
I.8. Polymérisation	11
I.8.1. La polymérisation en chaîne	11
I.8.1.1. Cas de la polymérisation en chaîne radicalaire	11
I.8.1.2. Polymérisation ionique	12
I.8.2. La polymérisation par étape	12
I.8.3. La polymérisation par coordination	13
I.9. Techniques de polymérisation	14
I.9.1. Polymérisation en masse	14
I.9.2. Polymérisation en solution	14
I.9.3. Polymérisation en suspension	14
I.9.4. Polymérisation en émulsion	15

Chapitre II : Principes théoriques de la copolymérisation radicalaire et simulation.

II.1. Equation cinétiques de la copolymérisation	17
II.2. Courbe d'incorporation	19
II.3. Détermination expérimentale des rapports de réactivité	19
A - Equation de Mayo-Lewis	20
B - Equation de Fineman-Ross	20
II.4. Les différents types de copolymérisation statistique	20
II.4.1. Copolymérisation idéale : $r_a r_b = 1$	20
II.4.2. Copolymérisation alternée : $r_a r_b = 0$	21
II.4.3. Copolymérisation dans le cas général : $r_a \cdot r_b < 1$	22
II.4.4. Copolymérisation séquencée : $r_a > 1$ et $r_b > 1$	22
II.5. Simulation de la réaction de copolymérisation	23
II.5.1. Principes de calcul de simulation	23
II.5.2. Distribution des séquences	24
II.5.2.1. Distribution des diades	25
II.5.3. Longueur moyenne en nombre de séquences	26

II.5.4. Fraction en nombre de séquences de longueur n	26
Chapitre II : Résultats et discussion	
III.1. Système acide acrylique $r_a = 3.8$ et acrylamide $r_b = 0.58$	28
III.1.1. Discussion sur les rapports de réactivité	28
III.1.2. Résultats de la simulation et discussion	30
III.1.2.1. Courbe de composition	30
III.1.2.2. Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne en fonction de la conversion.....	31
III.1.2.3. Distribution des séquences	3
III.1.2.3.1. Distribution des diades	34
III.1.2.3.2. Distribution des fractions en nombre de séquences d'acide acrylique	35
Conclusion générale	38
Références	40

Liste des figures

Figure (I.1) : Définition d'un polymère	01
Figure (I.2) : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	02
Figure (I.3) : Schéma d'une macromolécule ramifiée	02
Figure (I.4) : Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée	03
Figure (I.5) : structure d'un polymère linéaire	06
Figure (I.7) : Structure générale d'un copolymère greffé	08
Figure (II-1) : schéma de réaction de copolymérisation	13
Figure (II.2) : variation de la composition du copolymère statistique en fonction de la composition du milieu lorsque $r_1 r_2 = 1$	17
Figure (II.3) : variation de la composition du copolymère statistique en fonction de la composition du milieu $r_1 = r_2 < 1$ (courbe a) et $r_1 = r_2 > 1$ (courbe b)	18
Figure (III-1) : Composition du copolymère (F_a) en fonction de la composition du mélange initial de monomères ($f_a(0)$).....	26
Figure (III-2) : Simulation de la copolymérisation du l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renferment 80% d'acide acrylique.....	27
Figure (III-3) : Simulation de la copolymérisation du l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renferment 50% d'acide acrylique.....	27
Figure (III-4) : Simulation de la copolymérisation du l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renferment 30% d'acide acrylique.....	28
Figure (III-5) : Simulation de la copolymérisation du l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renferment 20% d'acide acrylique.....	28
Figure (III-6) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique - acrylamide distribution des diades en fonction de la composition du copolymère F_a	29

Figure (III-7) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique- acrylamide distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère..... 30

Figure (III-8) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique- acrylamide distribution des fractions en nombre de séquences acide acrylique et celles du acrylamide pour $f_a(0) = 80\%, 50\% \text{ et } 20\%$ 31

Introduction générale

Un matériau copolymère est un polymère dont les chaînes macromoléculaires sont formées de motifs monomères différents, liées entre eux par des liaisons covalentes. Nous aurons donc un matériau alliant les propriétés des homopolymères relatifs à chacun des monomères. Les propriétés des copolymères sont liées globalement à sa composition en monomères et de manière plus fine à la distribution des séquences (microstructure) monomères dans les chaînes polymériques.

La copolymérisation est donc un moyen adéquat pour l'ingénieur industriel pour trouver le matériau le plus adapté à l'application recherchée.

Exemple :

Le poly (styrène – co-acrylate de butyle) ce matériau allie les bonnes propriétés mécaniques du polystyrène (PS) les propriétés élastiques du polyacrylate de butyle (PABu).

La composition et la distribution des séquences monomères dans les copolymères statistiques sont contrôlées essentiellement par les rapports de réactivité des monomères qui constituent les constituants des grandeurs intrinsèques d'un couple de monomères donné.

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude de la copolymérisation radicalaire en réacteur fermé du système de monomères acide acrylique / acrylamide, de rapport de réactivité $r_a = 3.8$ pour l'acide acrylique et $r_b = 0.58$ pour acrylamide [1].

L'objectif de notre travail pour ce système de monomères où $r_a > 1$ et $r_b < 1$ est de déterminer par simulation numérique [2,3] :

De déterminer par simulation numérique le comportement cinétique de la réaction de copolymérisation du couple de monomères acide acrylique / acrylamide et à la microstructure des copolymères correspondants.

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

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

Ce travail contient trois chapitres:

- le « **chapitre I** » nous donnons un aperçu général sur les polymères.
- Dans le « **chapitre II** » sont exposés les bases théoriques de la réaction de copolymérisation radicalaire et les principes des calculs de simulation.
- Le « **chapitre III** » est consacré aux résultats et discussion.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale.

I. Généralités sur les polymères

I.1. Introduction

Les matériaux polymères (polymère = plusieurs unités, en grec), appelés aussi matières plastiques, sont des matériaux organiques composés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Leur principale caractéristique est leurs points spécifiques faibles, est par rapport à l'acier et les céramiques. Ces produits sont nés de la recherche scientifique intensive du XX^e siècle notamment. Les bases scientifiques nécessaires à leur développement ultérieur étaient fondées, donc le milieu des années 1920 [4].

I.2. Définition

Un polymère est un Produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs monomères) reliés entre eux en quantité suffisante figure (I.1), pour conduire à un ensemble (le polymère) de masse moléculaire très importante, dont les propriétés sont stables [5].

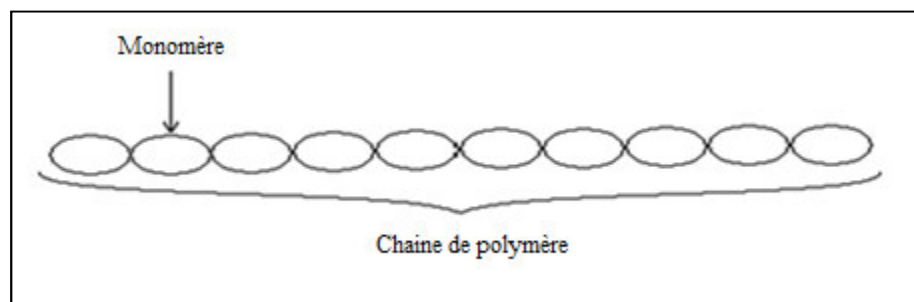


Fig (I.1) : Définition d'un polymère [6].

I.3. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [7].

I.3.1. 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 de type Van der Waals ou des ponts hydrogène. Lorsque ces liaisons existent, le polymère devient rigide et présente un comportement de matériau solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [7].

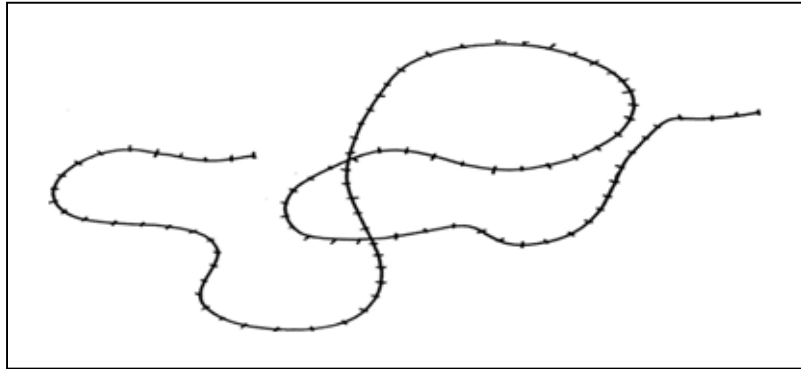


Fig (I.2) : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [8].

I.3.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques de quelques unités de monomères 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 [7].

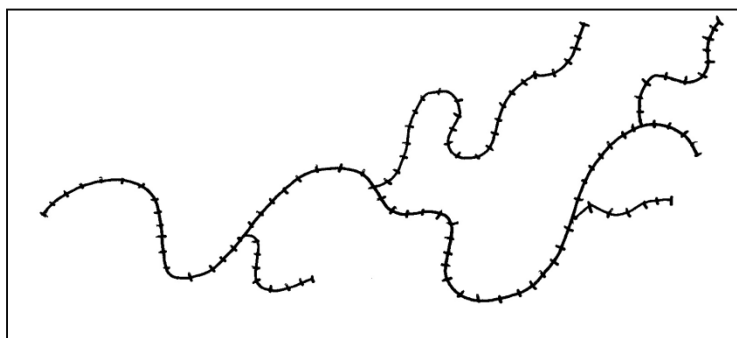


Fig (I.3) : Schéma d'une macromolécule ramifiée [8].

I.3.3. Polymères 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 [7].

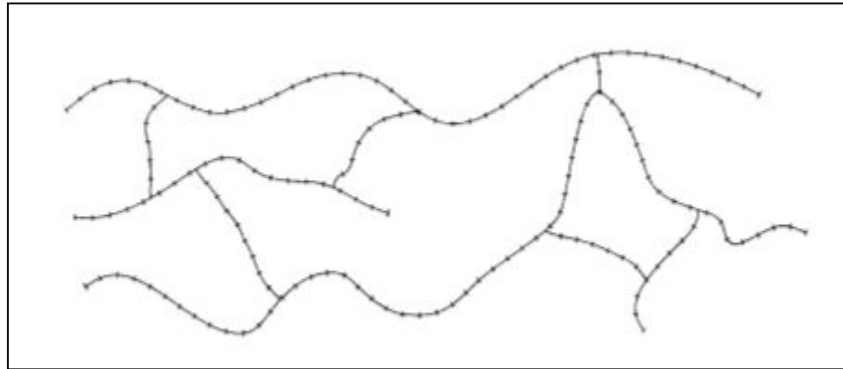


Fig (I.4) : Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée [9].

I.4. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures, telles que la température, la durée de vie et le type de contrainte, les radiations UV et les agents chimiques [10].

I.4.1. Propriétés mécaniques

Le module d'élasticité est en générale inférieur de deux ordres de grandeur environ à celui des métaux. Les caractéristiques de résistance peuvent différer d'un ordre de grandeur seulement [10].

Les trois composantes de déformations peuvent être définies pour décrire la réponse mécanique des matériaux polymères à l'action d'une sollicitation extérieure [10].

- Déformation élastique instantanée (réversibilité spontanée)
- Déformation viscoélastique dépendant du temps ou déformation de relaxation (Réversibilité en fonction du temps)
- Déformation visqueuse dépendant du temps (irréversibilité)

I.4.2. Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent hétérogènes et il n'y pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants [10].

I.5. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment selon la considération de leurs structures, le type de réaction qui a servi à les préparer, leurs propriétés physiques ou leurs usages technologiques [11].

I.5.1. Selon la nature chimique

On distingue des polymères minéraux, les polymères organiques et les polymères mixtes, ces derniers comportent à la fois des groupements organiques et minéraux [12].

I.5.1.1. Polymères minéraux : ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre ...) soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatones (silicates, acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [12].

I.5.1.2. Polymères organiques : c'est la classe la plus riche, ils principaux polymères organiques de synthèse sont (les polyoléfines, les polydiènes, les polyvinylyles, les polyacryliques, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes et les polycarbonates) [12].

I.5.1.3. Polymères mixtes : ils sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300 - 350^\circ \text{C}$), ils connaissent depuis quelques années des progrès constants tant sur le plan de la généralisation de leur utilisation que sur le plan de la mise au point de produits nouveaux. L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

Les grands représentants de cette classe sont surtout les silicones (ou polysiloxanes) [12].

I.5.2. Selon leur origine

I.5.2.1. Polymères naturels : ils existent en l'état dans la nature. Comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale, ou minérale [13].

I.5.2.2. Polymères artificiels : (ou régénérés) bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple : les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose [13].

I.5.2.3. Polymères synthétiques : les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [13].

I.5.3. Selon leur comportement thermique

Lorsque on classe les polymères selon leurs propriétés thermiques on distingue trois grands types de polymères :

I.5.3.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des solides généralement solubles, formés de chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (forces de Van der Waals, liaisons d'hydrogène.) et mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement [14].

I.5.3.2. Les thermodurcissables

Les plastiques thermodurcissables sont transformés sous l'impact conjugué de la température, la pression et les produits chimiques. Les macromolécules réticulent pendant la cuisson. Cet état de la matière est irréversible, et donc les thermodurcissables ne peuvent être fondus de nouveau après leur réticulation. Ils restent solides et rigides presque jusqu'à la température de décomposition. Cette famille comprend différents matériaux comme les compounds qui durcissent, les résines liquides ou de coulée et les semi-produits. Ils sont indissolubles et ne fusionnent pas. De ce fait, ils ont une bonne tenue à la chaleur et une bonne résistance aux attaques chimiques [5].

I.5.3.3. Les élastomères

Les élastomères (caoutchoucs) se placent entre les deux catégories précédentes. Ils sont moins rigides que les thermodurcissables grâce à un plus faible degré de polymérisation : les liaisons transverses y sont moins nombreuses. Comme les thermodurcissables ils ne peuvent être fondus [15].

I.5.4. Selon les usages technologiques

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques.
- Les plastomères (thermodurcissables et thermoplastiques).
- Les élastomères [11].

I.6. Applications des polymères:

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité.
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides.
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres.
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites.
- les polyuréthanes (PU).

Nous pouvons citer également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones [12].

I.7. Enchaînement des unités constitutives

I.7.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères constitués du même type de monomère tel que le polyéthylène [16].

Soit R le monomère, on peut présenter l'homopolymère linéaire comme suit :

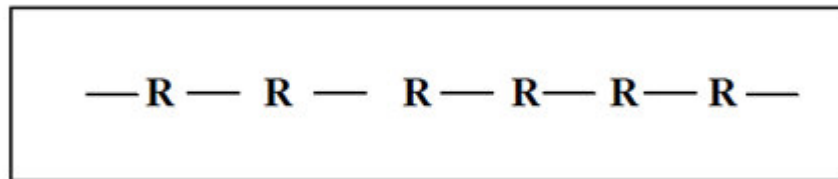


Fig (I.5) : structure d'un polymère linéaire [16].

Exemple du PVC $-(\text{CH}_2\text{-CH-Cl})_n-$

Il peut donner lieu à des enchaînements réguliers (tête à queue) ou irréguliers (tête à tête ou queue à queue) [17].

« Tête à queue » :



« Queue à queue » :



I.7.2. Les copolymères

Un copolymère est un matériau issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères de nature chimique différente, ces derniers sont appelés comonomères. Ainsi un copolymère est constitué d'au moins deux motifs de répétition différents.

Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles selon l'enchaînement des motifs unitaires. Si un copolymère est constitué d'un monomère A et d'un comonomère B, l'enchaînement de ces deux derniers peut donner lieu à un copolymère aléatoire, à blocs, alterné, greffé ou à un réseau tridimensionnel ou gel.

I.7.2.1. Copolymères statistiques

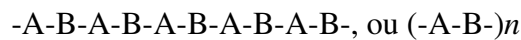
Les copolymères statistiques sont des copolymères dans lesquels la distribution séquentielle des unités de la répétition A et B obéit à des lois statistiques connues.

Les copolymères aléatoires sont des copolymères statistiques dans lesquels la distribution est vraiment aléatoire.



I.7.2.2. Copolymères alternés

Ce sont des copolymères dans lesquels les motifs monomères A et B sont distribués de façon alternée le long de la chaîne polymère.



I.7.2.3. Copolymères à blocs (Séquencés)

Dans ce type de matériau, les unités de répétition sont regroupées en séquences ou blocs, de même type. Ces copolymères peuvent être diblocs, triblocs ou multiblocs.



I.7.2.4. Copolymères greffés

Un copolymère greffé est un polymère ramifié constitué d'une chaîne polymère principale appelée squelette sur la quelle sont fixées des chaînes polymères latérales de composition chimique différente appelées greffons [16].

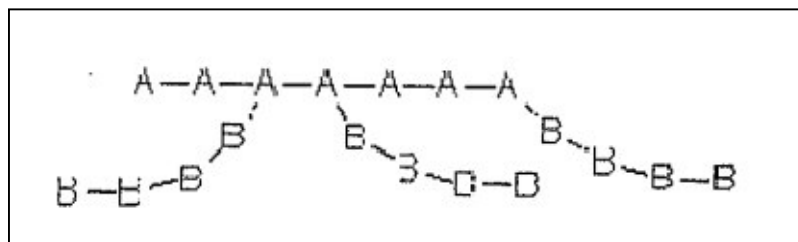


Fig (I.7) : Structure générale d'un copolymère greffé [18].

I.8. Polymérisation

- On distingue deux grandes classes de réactions de polymérisation :
- La réaction en chaîne et la réaction par étape, auquel on peut ajouter la polymérisation par coordination.

I.8.1. La polymérisation en chaîne

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif (R^*) [19].

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

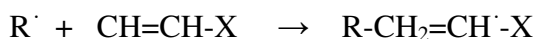
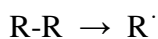
- un radical ($R^* = R^\cdot$) : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- un carbanion ($R^* = R^-$) : donnant lieu à une polymérisation anionique
- un carbocation ($R^* = R^+$) : donnant lieu à une polymérisation cationique.

I.8.1.1. Cas de la polymérisation en chaîne radicalaire

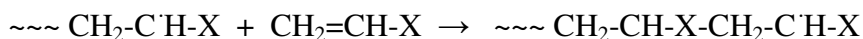
La polymérisation en chaîne radicalaire est constituée d'une séquence de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. On considère que l'étape d'amorçage comporte deux étapes distinctes. La première conduit à la formation de radicaux libres par l'une des multiples réactions possibles. Il s'agit en général du clivage homolytique d'un amorceur ou d'une espèce catalytique R qui donne naissance à deux radicaux R^\cdot [20].

Exemple de mécanisme d'une réaction en chaîne radicalaire [21].

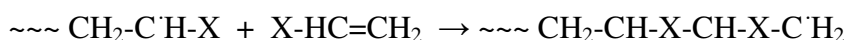
➤ **Amorçage :**



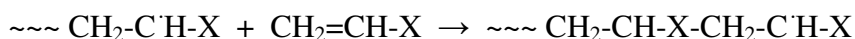
➤ **Propagation:**



L'addition peut être tête à tête (T à T):



Ou bien tête à queue (T à Q):

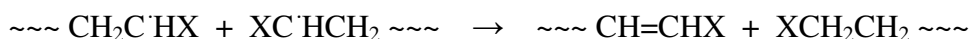


➤ **Terminaison :**

- par combinaison ou couplage :



- Par dismutation :



Généralement les réactions de polymérisation radicalaire sont accompagnées de réactions de transfert qui ont pour effet la diminution des masses molaires des polymères formés [16].

Il existe quatre types de réactions de transfert :

- Transfert au monomère.
- Transfert à l'amorceur.
- Transfert au solvant.
- Transfert sur chaîne polymère.

I.8.1.2. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive [19]. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion).

- a. Polymérisation anionique.
- b. Polymérisation cationique.

I.8.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)

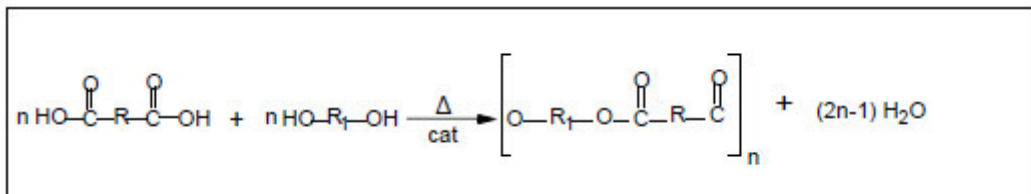
Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool.

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient une molécule. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2.

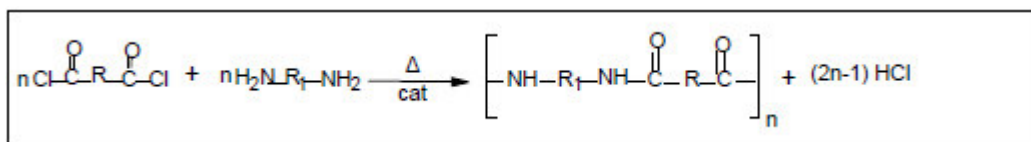
Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis [19].

Exemple :

➤ Réaction d'estérification : dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester.



➤ Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine :



Ou $\text{R} : (\text{CH}_2)_4$ et $\text{R}_1 : (\text{CH}_2)_6$.

I.8.3. La polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition [19]. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc...), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple).

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement :

-Les catalyseurs zeigler – natta,

- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs philips,

I.9. Techniques de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion, en phase gazeuse [22].

I.9.1. Polymérisation en masse

La voie de synthèse la plus communément utilisée est la polymérisation en masse, du fait de sa simplicité de mise en œuvre.

L'amorçage de cette polymérisation se fait le plus souvent par voie thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet.

Le polymère obtenu doit être broyé et tamisé pour obtenir des particules de taille désirée. L'irrégularité des particules obtenues et leurs larges distributions en taille font que la recherche de nouvelles techniques de synthèse devient primordiale pour pallier à ces problèmes [23].

I.9.2. Polymérisation en solution

Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée [19]. La polymérisation en solution est effectuée en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction. Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément ou non, solubles ou insolubles ou dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu est moins pur que celui obtenu par polymérisation en masse, mais souvent on a recours au procédé en solution pour les applications dans lesquelles le polymère doit être obtenu sous forme de solution, car l'élimination des dernières traces de solvants est plutôt difficile et coûteuse. [24]

I.9.3. Polymérisation en suspension

Pour la polymérisation en suspension, le monomère est dispersé dans l'eau ou dans une solution aqueuse, milieu dans lequel il est insoluble. La polymérisation débute dans les gouttelettes de monomère, par réaction des amorceurs radicalaires.

Les molécules monomères se polymérisent sous une forme finement divisée, c'est-à-dire sous forme de « perles » ayant des diamètres de 10 à 1000 μm . Le rôle de l'eau est ici

également de faciliter le transfert de la chaleur réactionnelle. Les particules de polymère sont séparées de l'eau par filtration ou centrifugation. Selon ce procédé sont synthétisés industriellement le poly (chlorure de vinyle) (PVC), ainsi que le polystyrène expansé (PSE). La pureté des polymères obtenus en suspension est inférieure à celle des polymères obtenus par polymérisation en masse [4].

I.9.4. Polymérisation en émulsion

Bien qu'il semble voisin du précédent, ce procédé de polymérisation en est tout à fait différent ; le monomère, pratiquement insoluble dans le milieu dispersant (eau) est maintenu sous forme d'une émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif et à une agitation adaptée. Le système amorceur est hydrosoluble. En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules qui peut être utilisée telle quelle [25].

II. Principes théoriques de la copolymérisation radicalaire et simulation.

C'est une polymérisation permettant l'incorporation des unités constitutives de deux ou plusieurs monomères A, B, C... dans une même chaîne macromoléculaire [22].

La copolymérisation est utilisée pour modifier les propriétés d'un polymère de base, par introduction sur la chaîne d'un autre monomère jouant le rôle d'un additif "interne". On obtient alors un macromonomère [2].

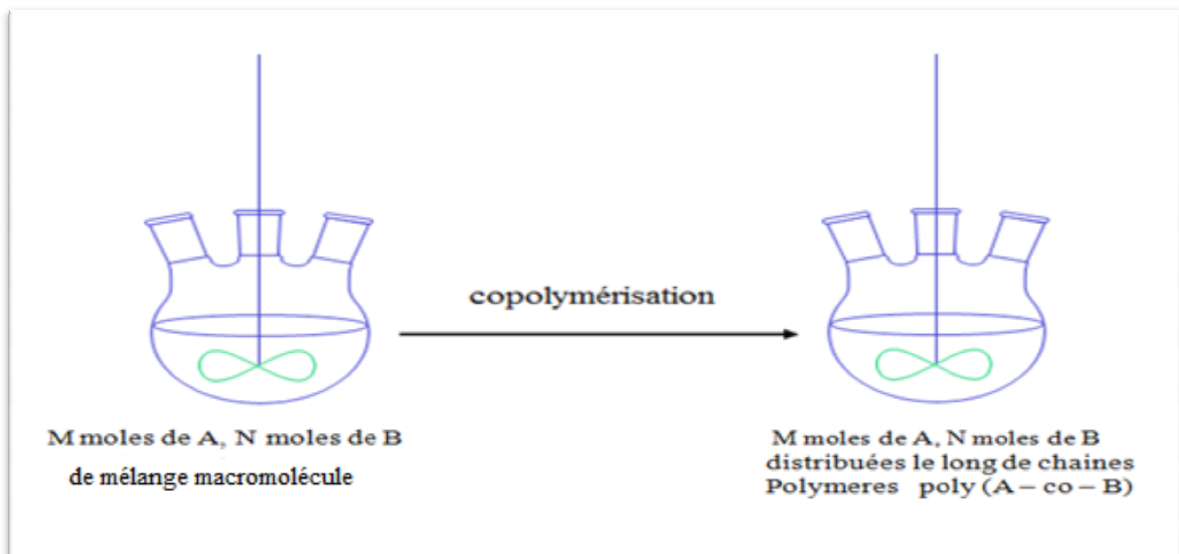


Fig (II.1) : schéma de réaction de copolymérisation [26].

II.1. Equation cinétiques de la copolymérisation

Les premières études cinétiques datent de 1936. Elles portent en général sur les cinétiques de réaction à deux monomères ; lorsque plus de deux monomères sont mis en œuvre les équations deviennent très compliquées. Nous examinerons le cas de la copolymérisation de deux monomères et dans l'hypothèse où la vitesse d'addition du monomère au radical en croissance dépend uniquement du groupement terminal de la chaîne du radical (effet terminal). Cette hypothèse est largement vérifiée pour la plupart des monomères sauf pour les monomères fortement encombrés [27].

Nous aurons donc quatre réactions élémentaires de propagation, chacune avec une vitesse de propagation propre :



A un temps t suffisamment loin de l'amorçage, afin d'éviter les perturbations, nous pouvons appliquer l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, ce qui nous donne l'équation (II-5)

$$K_{AB} [A^\cdot] [B] = k_{BA} [B^\cdot] [A] \quad (II - 5)$$

Nous traduisons ainsi que la vitesse d'apparition des radicaux libre A^\cdot et B^\cdot est égale à leur vitesse de disparition. Nous remarquons que les équations (II-1) et (II-4) conservent les radicaux de type A^\cdot et B^\cdot mais n'en créent pas. Ecrivons les équations de vitesse de consommation des monomères A et B.

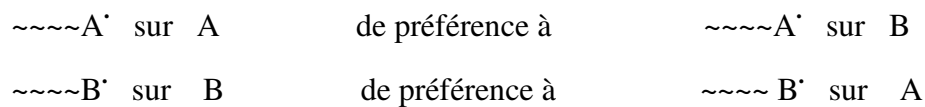
$$-\frac{dA}{dt} = k_{AA}[A^\cdot][A] + k_{BA}[B^\cdot][A] \quad (II - 6)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_{BB}[B^\cdot][B] + k_{AB}[A^\cdot][B] \quad (II - 7)$$

Désignons par r_1 et r_2 les rapports :

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Ces rapports sont appelés rapports de réactivité et traduisent la tendance – la préférence – des radicaux libres A^\cdot ou B^\cdot à réagir sur le monomère de même espèce ou de l'autre espèce.



En divisant membre à membre les équations (II-6) et (II-7) et en remplaçant $[B^\cdot]$ par la relation $\frac{k_{AB}[B][A^\cdot]}{k_{BA}[A]}$ tirée de l'équation (II-5), nous obtenons l'équation générale de la copolymérisation dite équation de composition :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{(r_a \times [A] + [B])}{([A] + r_b [B])} \quad (II - 8)$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_a \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_b \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (II - 9)$$

Elle exprime la vitesse relative avec laquelle les monomères A et B s'incorporent dans le copolymère en fonction de la composition instantanée du mélange de monomères et des rapports de réactivité. Autrement dit, on obtient à chaque instant les proportions des monomères dans le copolymère en fonction du rapport des concentrations et des rapports de réactivité [12].

On définit r_a et r_b pour un couple de monomères donné à une certaine température. Ils expriment alors la réactivité relative des deux monomères vis-à-vis d'un des deux centres actifs.

II.2. Courbe d'incorporation

Pour illustrer quantitativement ces phénomènes, l'équation de copolymérisation (II-9) peut être exprimée en fraction molaire plutôt qu'en concentration.

Appelons f_A et f_B les fractions molaires des monomères A et B dans le mélange et F_A et F_B dans le copolymère formé à cet instant :

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A]+[B]} \quad (II - 10)$$

Et

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} \quad (II - 11)$$

L'équation (II-9) peut alors s'écrire :

$$F_A = \frac{r_a f_A^2 + f_A f_B}{r_a f_A^2 + 2 f_A f_B + r_b f_B^2} \quad (II - 12)$$

Cette relation permet de tracer la courbe d'incorporation qui donne la composition F_A du copolymère formé lorsque la composition en A dans le mélange de monomères est f_A . Cette courbe est analogue à celle qui relie la composition de la vapeur à celle du liquide dans les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires [12].

II.3. Détermination expérimentale des rapports de réactivité

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 copolymérisation [II-9]

Peut s'écrire :

$$n_A = \frac{1+r_a X_A}{1+r_b X_B} \quad (II - 13)$$

Les méthodes des déterminations des rapports de réactivité sont basées sur la linéarisation de l'équation (II-13).

A- Equation de Mayo-Lewis

L'équation (II-13) est écrite sous la forme :

$$r_b = r_a \frac{X_A^2}{n_A} - \left[\frac{n_A-1}{n_A} \right] X_A \quad (II - 14)$$

Pour chaque copolymère formé, on détermine X_A et n_A et on trace les différentes droites selon l'équation (II-13). Les droites sont théoriquement concourantes en un point de coordonnées (r_a, r_b) .

B- Equation de Fineman-Ross

L'équation (II-13) est réarrangée sous la forme :

$$\frac{n_A-1}{X_A} = r_a - r_b \frac{n_A}{X_A^2} \quad (II - 15)$$

Le tracé de graphe :

$$\frac{n_A-1}{n_A} = f\left(\frac{n_A}{X_A^2}\right) \quad (II - 16)$$

Nous donne une droite d'ordonnée à l'origine r_a et de pente r_b .

II.4. Les différents types de copolymérisation statistique

Selon les valeurs des rapports de réactivité, la forme de la courbe d'incorporation va être différente. On peut distinguer plusieurs types de copolymérisation statistique selon que le produit r_a, r_b des rapports de réactivité est égal, inférieur ou supérieur à l'unité.

II.4.1. Copolymérisation idéale : $r_a r_b = 1$

La copolymérisation est dite idéale lorsque les espèces actives A et B ont la même préférence pour additionner l'un des deux monomères.

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad \text{Soit} \quad r_B = \frac{1}{r_A} \quad (II - 17)$$

Dans ces conditions l'équation de copolymérisation (I-11) s'écrit :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_A \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (II - 18)$$

Et l'équation de la courbe d'incorporation :

$$F_A = \frac{r_A f_A}{r_A f_A + f_B} \quad (\text{II} - 19)$$

On remarquera en particulier que lorsque $r_a = r_b = 1$, les deux monomères ont la même réactivité vis-à-vis des deux centres actifs et la composition du copolymère est identique à celle du mélange de monomères (c'est le cas par exemple de la copolymérisation ionique de l'isoprène et du butadiène par le système chlorure de diéthyle aluminium-diacétyl acétonate de cobalt). Au contraire lorsqu'un des monomères est plus réactif (r_a ou $r_b > 1$), le copolymère contiendra évidemment une plus grande proportion de ce monomère, mais la copolymérisation restera parfaitement statistique. [2]

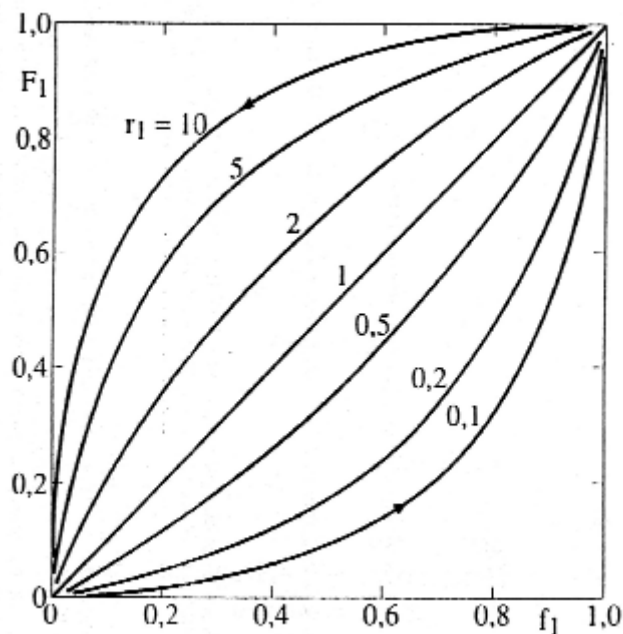


Fig (II.2) : variation de la composition du copolymère statistique en fonction de la composition du milieu lorsque $r_1 r_2 = 1$ [28].

II.4.2. Copolymérisation alternée : $r_a r_b = 0$

Lorsque les rapports de réactivité sont tous les deux nuls, c'est-à-dire lorsque chaque centre actif ne peut additionner que le monomère de l'autre type ($k_{AA} = k_{BB} = 0$), le copolymère ne sera plus statistique mais alterné.

L'équation de copolymérisation se réduit alors à :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 \quad (\text{II} - 20)$$

Et $F_A = 0.5$ (II - 21)

Quelle que soit la proportion des monomères dans le milieu réactionnel le copolymère aura la même structure alternée (c'est le cas par exemple de la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique avec le styrène ou l'acétate de vinyle) [2].

II.4.3. Copolymérisation dans le cas général : $r_a \cdot r_b < 1$

Lorsque le produit $r_a \cdot r_b$ est compris entre 0 et 1, le copolymère sera statistique avec une tendance à être alterné d'autant plus marquée que $r_a \cdot r_b$ sera petit.

Nous avons deux points remarquables à retenir :

Lorsque r_a et r_b sont tous deux inférieurs à l'unité, la courbe d'incorporation coupe la diagonale ($F_A = f_A$). A l'intersection le copolymère qui se forme à la même composition que le mélange de monomères, d'où le nom de "copolymérisation azéotrope". Ce cas est important dans la pratique car il permet d'obtenir un copolymère formé de macromolécules homogènes en composition.

Lorsque r_a et r_b sont tous les deux voisins de 0, la courbe présente une partie presque horizontale [2].

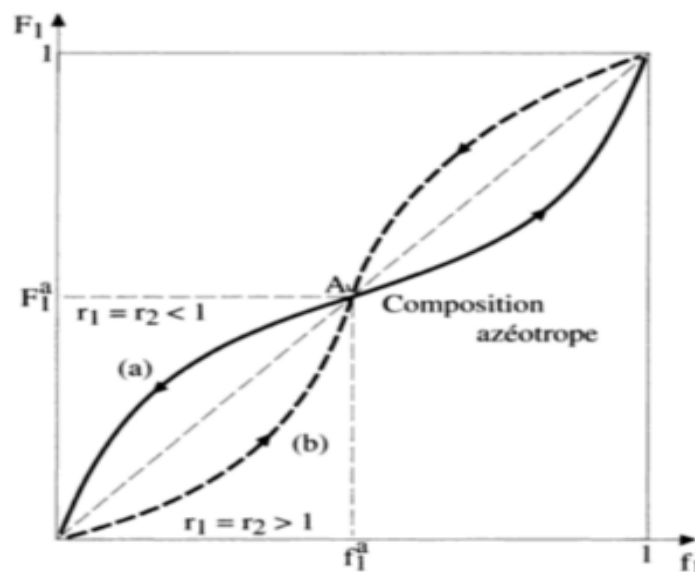


Fig (II.3) : variation de la composition du copolymère statistique en fonction de la composition du milieu $r_1 = r_2 < 1$ (courbe a) et $r_1 = r_2 > 1$ (courbe b) [29].

II.4.4. Copolymérisation séquencée : $r_a > 1$ et $r_b > 1$

Si r_a et r_b sont tous deux supérieurs à 1, chaque monomère aura plus d'affinité pour son centre actif que pour celui de l'autre monomère. Le copolymère aura donc tendance à être formé de longues séquences A-A.....A-A et B-B.....B-B.

A la limite si r_a et r_b sont tous les deux très grands, il n'y aura plus formation d'un copolymère mais de deux homopolymères.

La copolymérisation séquencée ne se produit pas par amorçage radicalaire mais uniquement dans quelques cas de polymérisation ionique [2].

II.5. Simulation de la réaction de copolymérisation

L'équation de copolymérisation sous sa forme différentielle équation [II-9], représente la composition du copolymère à un instant donné (composition instantanée). Du fait de la variation du rapport des concentrations des monomères X_A (ou de fA) au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, cause de la réactivité différente des deux monomères, la composition du copolymère varié en fonction de la conversion. Analytiquement il faudrait intégrer cette équation en fonction de la conversion [30, 31, 32]. Nous, nous aurons utilisé une méthode de simulation basée sur l'intégration numérique de l'équation de composition différentielle.

II.5.1. Principes de calcul de simulation

La simulation est basée sur les principes de calculs suivants :

- 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 :

$$A_{t=t_i} : dP = d(A_i + B_i) = dA_i + dB_i = dx$$

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 (II-9)

$$n_{a_i} = \frac{dA_i}{dB_i} = \frac{1+r_a X_{a_i}}{1+r_b/X_{a_i}} \quad (II - 22)$$

- Nous aurons :

$$dP = n_{a_i} dB_i = dB_i \quad (II - 23)$$

On écrit :

$$dP = dB_i (n_{a_i} + 1) \quad (II - 24)$$

Ce qui implique :

$$dB_i = \frac{dP}{(n_{a_i} + 1)} \quad (II - 25)$$

Et on a :

$$dA_i = dP - dB_i \quad (II - 26)$$

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

$$A_{i+1} = A_i - dA_i \quad (II - 27)$$

Et

$$B_{i+1} = B_i - dB_i \quad (II - 28)$$

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

$$X_{a_{i+1}} = \frac{A_{i+1}}{B_{i+1}} \quad (II - 29)$$

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

$$n_{a_{i+1}} = \frac{dA_{i+1}}{dB_{i+1}} = \frac{1+r_a X_{a_{i+1}}}{1+r_B/X_{a_{i+1}}} \quad (II - 30)$$

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

$$f_{a_{i+1}} = \frac{X_{a_{i+1}}}{1+X_{a_{i+1}}} \quad (II - 31)$$

$$F_{a_{i+1}} = \frac{n_{a_{i+1}}}{1+n_{a_{i+1}}} \quad (II - 32)$$

Le calcul de la composition moyenne sous forme de fraction molaire $F_{a_{i+1}}$ est déduit des relations :

$$PA_{i+1} = PA_i + dA_i \quad (II - 33)$$

$$PB_{i+1} = PB_i + dB_i \quad (II - 34)$$

$$F_{A,i+1} = \frac{PA_{i+1}}{PA_{i+1} + PB_{i+1}} \quad (II - 35)$$

- La même procédure de 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 de A_0 et B_0 (en prenant $A_0 + B_0 = 1$ mole).

II.5.2. 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 où 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'additionne à un macroradical terminé par une unité i .

Pour deux monomères A et B on a :

$$P_{ab} = \frac{k_{AB}[A][B]}{k_{AB}[A][B] + k_{AA}[A][A]} \quad (II - 36)$$

Où

$$P_{ab} = \frac{k_{AB}[B]}{k_{AB}[B] + k_{AA}[A]} \quad (II - 37)$$

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

$$P_{ab} = \frac{1}{1+r_A X_A} \quad (II - 38)$$

Et

$$P_{aa} = 1 - P_{ab} \quad (II - 39)$$

Où encore :

$$P_{ba} = \frac{1}{1+r_B/X_A} \quad (II - 40)$$

Et

$$P_{bb} = 1 - P_{ba} \quad (II - 41)$$

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

II.5.2.1. Distribution des diades

$$F_{aa} = \frac{P_{ba}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{aa} \quad (II - 42)$$

$$F_{ab} = \frac{P_{ba}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{ab} \quad (II - 43)$$

$$F_{ba} = \frac{P_{ab}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{ba} \quad (II - 44)$$

Donc

$$F_{ab} = F_{ba} \quad (II - 45)$$

$$F_{bb} = \frac{P_{ab}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{bb} \quad (II - 46)$$

Avec :

$$F_{aa} + F_{bb} + 2F_{ab} = 1 \quad (II - 47)$$

II.5.3. Longueur moyenne en nombre de séquences

$$\overline{Ln}(A) = \frac{1}{P_{ab}} \quad (II - 48)$$

$$\overline{Ln}(B) = \frac{1}{P_{ba}} \quad (II - 49)$$

II.5.4. Fraction en nombre de séquences de longueur n

$$N_n(A) = \frac{nP_{an}}{\sum_{n=1}^{\infty} nP_{an}} \quad (II - 50)$$

n, la longueur de séquence

Pan, la probabilité de formation d'une séquence A de longueur n.

Où :

$$P_{an} = P_{aa}^{(n-1)} \cdot P_{ab} = P_{ab}^{(n-1)} \cdot (1 - P_{aa}) \quad (II - 51)$$

$$n = 1, 2, 3, 4,$$

III. Résultats et discussion

III. 1. Système acide acrylique $r_a = 3.8$ et acrylamide $r_b = 0.58$

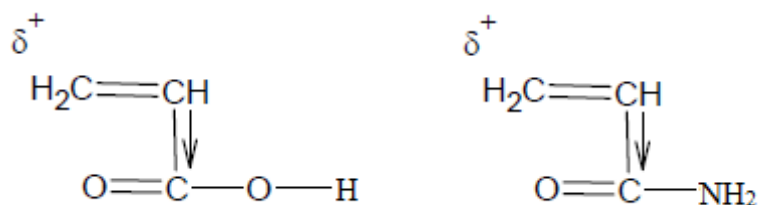
III.1.1. Discussion sur les rapports de réactivité

Les valeurs des rapports de réactivité indiquent que les radicaux en croissance de l'acide acrylique et de l'acrylamide préfèrent tous les deux s'additionner au même monomère l'acide acrylique.

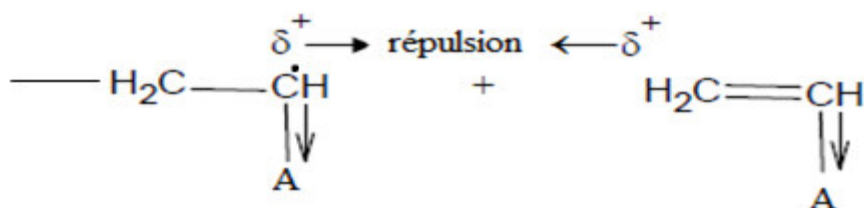
Si dans les systèmes de monomères de polarité antagoniste aboutissant à des rapports de réactivité tous les deux inférieurs à l'unité ($r_a > 1$ et $r_b < 1$), il est relativement aisé de l'expliquer qualitativement. Pour notre système, les monomères possèdent tous les deux des groupements électron-attracteur, orientant la polarisation dans le même sens.

Il n'y a pas a priori de réaction relativement privilégiée par rapport à une autre :

Nous avons :



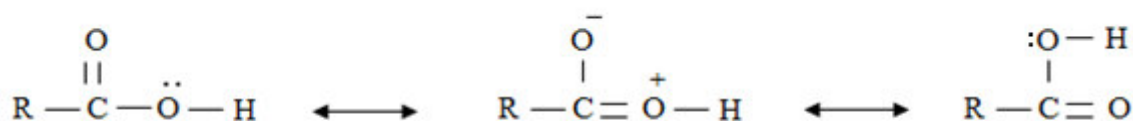
Les quatre réactions de copolymérisation se font entre des entités répulsives selon le schéma :



A = -CO₂H ou -CONH₂

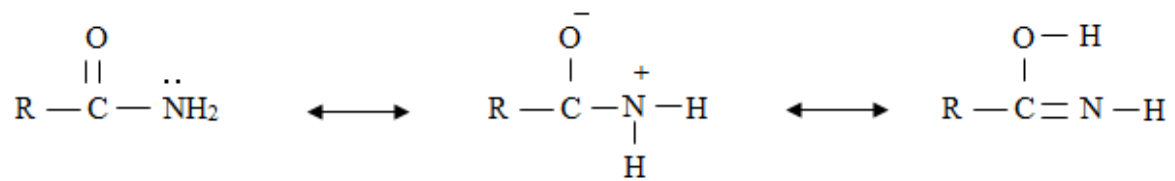
Il nous semble que pour ce système ce sont les liaisons hydrogènes qui sont déterminantes pour la réactivité relative de ces deux monomères.

Dans le cas du groupement carboxylique nous avons :



Nous avons le doublet de l'oxygène qui est entièrement disponible pour former des liaisons hydrogènes.

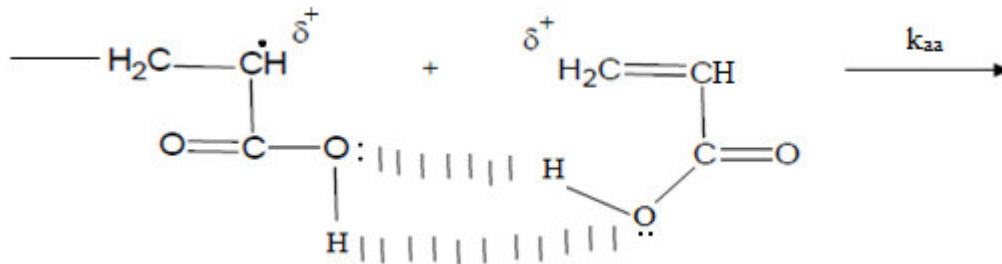
Pour ce qui est du groupement amide nous avons :



La disponibilité des doublets de l'azote est moindre, d'où une plus grande difficulté à former des liaisons hydrogènes.

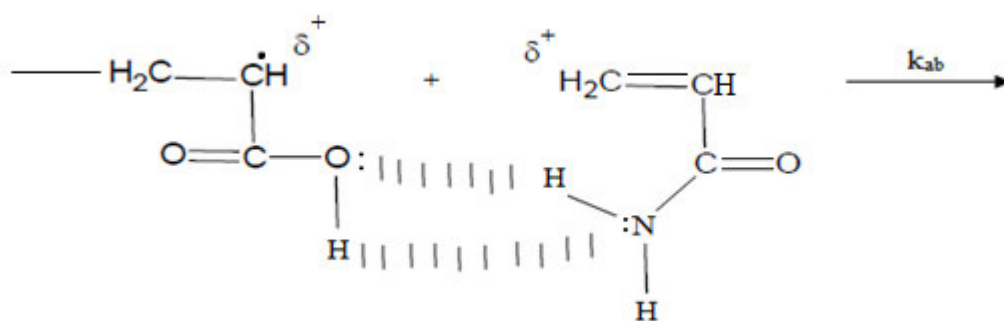
A partir de ce raisonnement qualitatif on peut établir une certaine hiérarchie entre les réactions suivantes :

a)



La formation de ponts hydrogènes est aisée

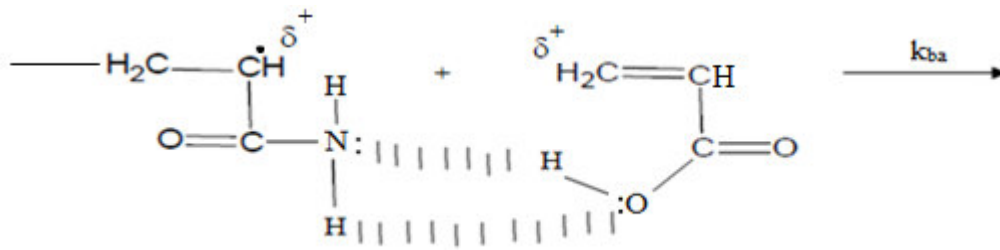
b)



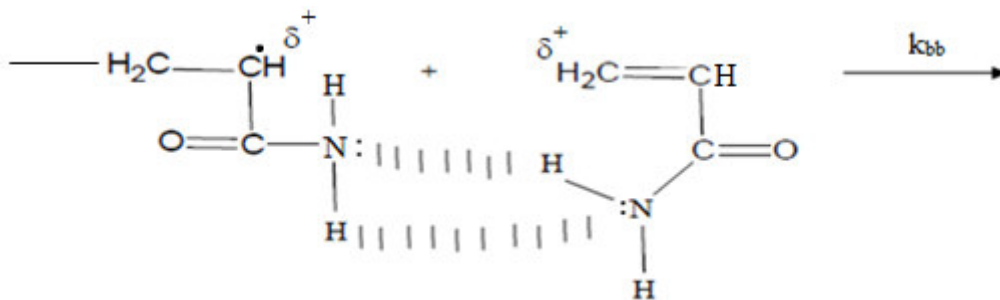
La formation de ponts hydrogènes est moins aisée

Nous aurons donc $k_{AA} > k_{AB} \rightarrow r_a > 1$

c)



d)



La probabilité de formation de liaisons d'hydrogènes est plus grande dans la réaction (c) que dans réaction (d) d'où $k_{BB} < k_{BA}$, $r_b < 1$

Ces résultats qualitatifs sont bien conformes aux valeurs des rapports de réactivité $r_a = 3.8$ et $r_b = 0.58$

III.1.2. Résultats de la simulation et discussion

III.1.2.1. Courbe de composition

La courbe de composition $F_a = f(f_a)$ montre que le copolymère formé est toujours plus riche en acide acrylique que le mélange initial en monomères quelle que soit sa composition. Ceci est en totale conformité avec les valeurs des rapports de réactivité on a :

$$r_a = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} = 3.8 \quad \longrightarrow \quad k_{AA} = 3.8 k_{AB}$$

$$r_b = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} = 0.58 \quad \longrightarrow \quad k_{BB} = 0.58 k_{BA}$$

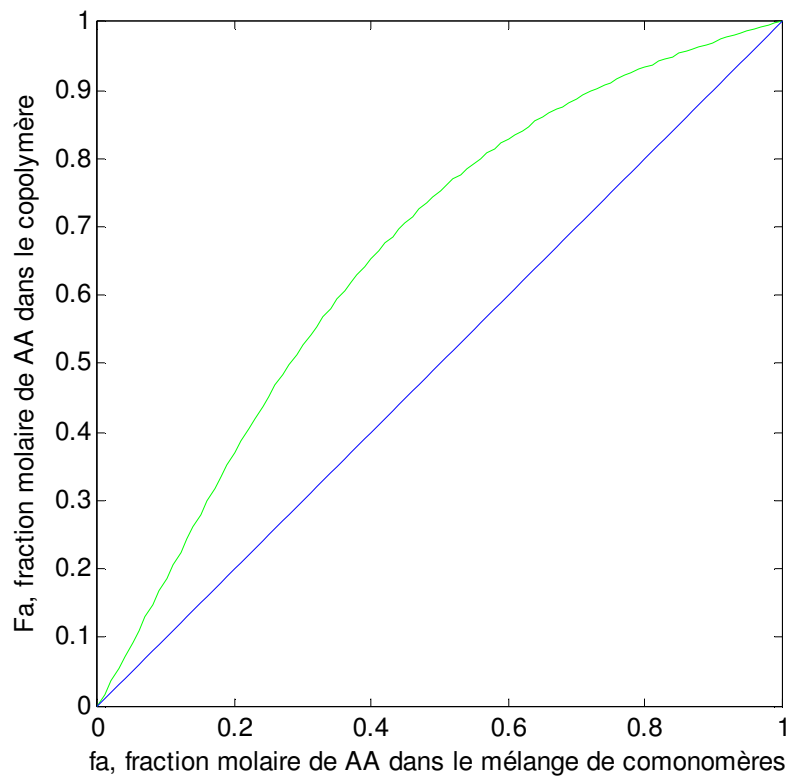


Fig (III-1) : Composition du copolymère (F_a) en fonction de la composition du mélange initial de monomères ($f_a(0)$).

III.1.2.2. Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne en fonction de la conversion.

En accord avec la courbe d'incorporation où $F_a > f_a(0)$ quelle que soit $f_a(0)$, nous observons pour toutes les compositions étudiées, une dérive de composition des macromolécules instantanées au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, dans le sens d'un appauvrissement en acide acrylique (ou d'un enrichissement en acrylamide), sans pour autant qu'il soit consommé entièrement avant la fin de la réaction (F_a instantanée et f_a du mélange $> 0\%$ pour les conversions $< 100\%$).

Nous avons ainsi un copolymère moyen qui sera un mélange hétérogène de toutes les macromolécules instantanées formées à une conversion donnée :

Pour $f_a(0) = 80\%$	$92\% \leq F_a \leq 80\%$
Pour $f_a(0) = 50\%$	$75\% \leq F_a \leq 50\%$
Pour $f_a(0) = 30\%$	$52\% \leq F_a \leq 30\%$
Pour $f_a(0) = 20\%$	$37\% \leq F_a \leq 20\%$

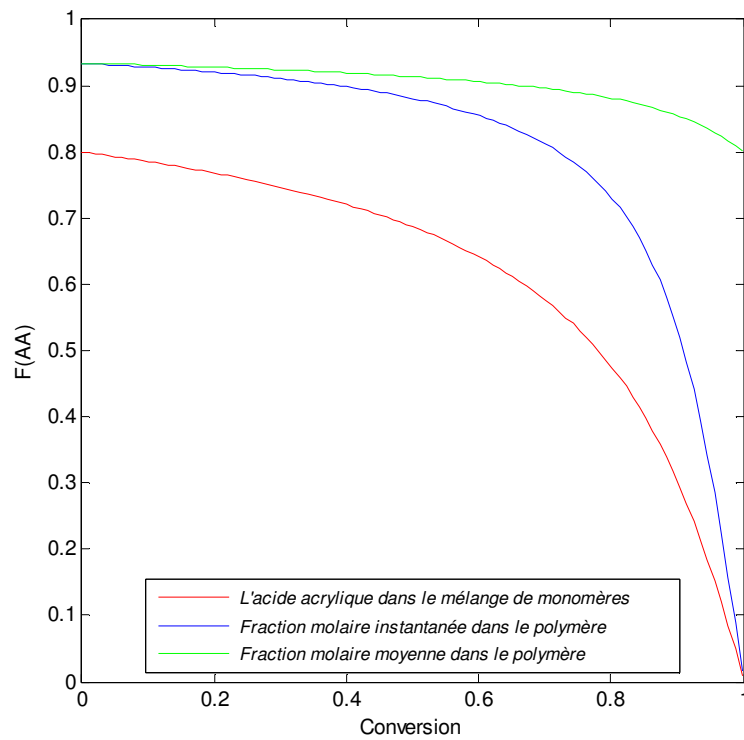


Fig (III-2) : Simulation de la copolymérisation de l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renfermant 80% d'acide acrylique.

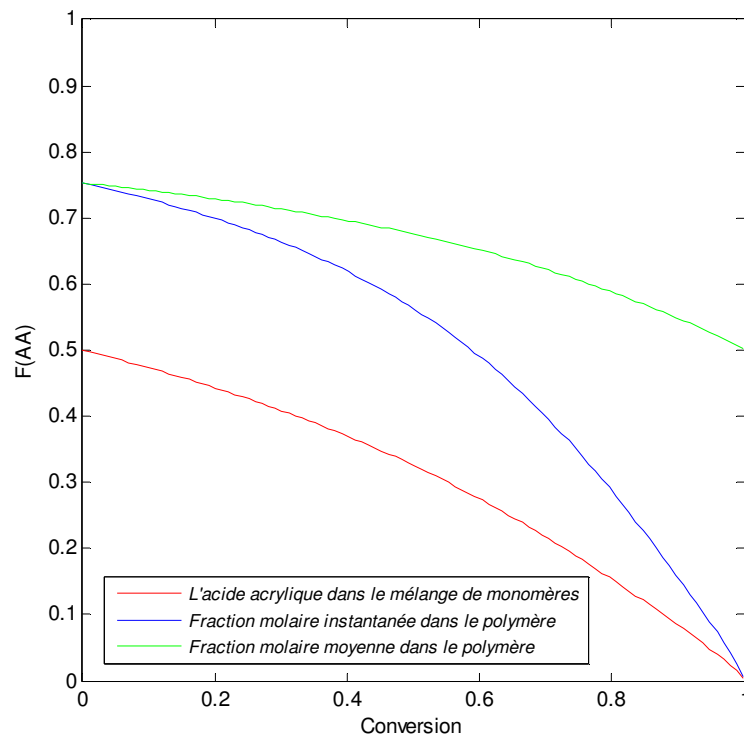


Fig (III-3) : Simulation de la copolymérisation de l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renfermant 50% d'acide acrylique.

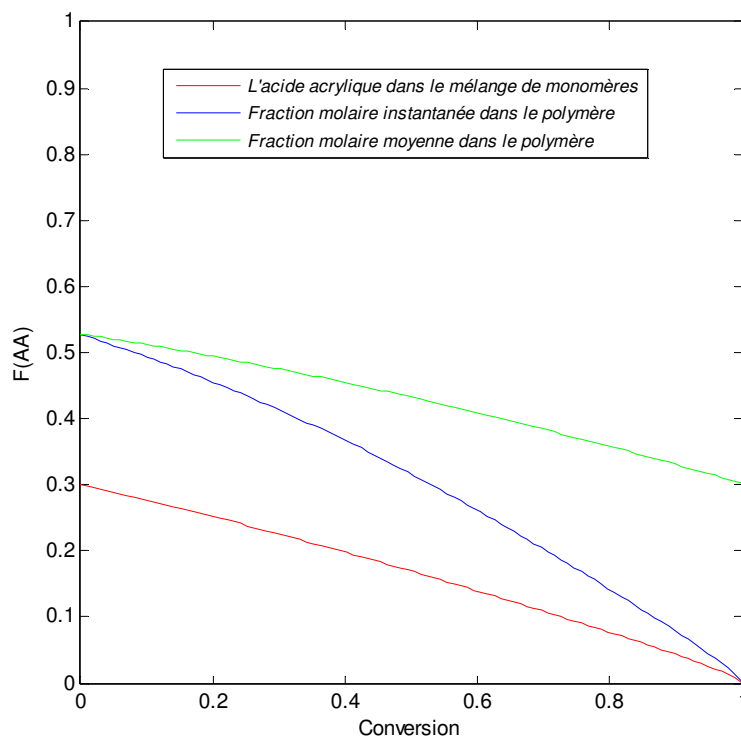


Fig (III-4) : Simulation de la copolymérisation de l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renfermant 30% d'acide acrylique.

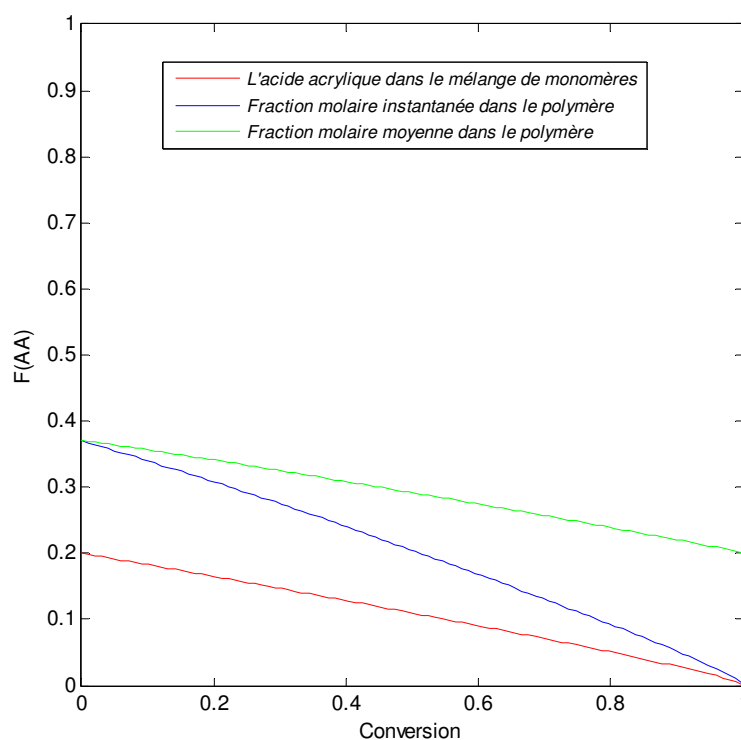


Fig (III-5) : Simulation de la copolymérisation de l'acide acrylique avec de l'acrylamide à partir d'un mélange renfermant 20% d'acide acrylique.

III.1.2.3. Distribution des séquences

III.1.2.3.1. Distribution des diades

Le maximum de diades alterné est atteint pour la composition équimolaire du copolymère $F_a = 0.5$ (figure (III-6)) ce qui est conforme au fait que la copolymérisation radicalaire est un phénomène statistique d'addition entre les deux monomères.

Le fait que ce maximum de diade alternées est faible est inférieur à 50% est directement lié à la valeur des rapports de réactivité ($r_a = 3.8$, $r_b = 0.58$) indiquant une préférence des espèces actives à additionner le même monomère acide acrylique.

C'est tout naturellement que le maximum de diades alternée est atteint pour la composition du mélange initial en monomère ($f_a(0)$) égale à 0.27 correspondant en fait à la composition équimolaire en copolymère $F_a = 0.5$ (figure (III-7)).

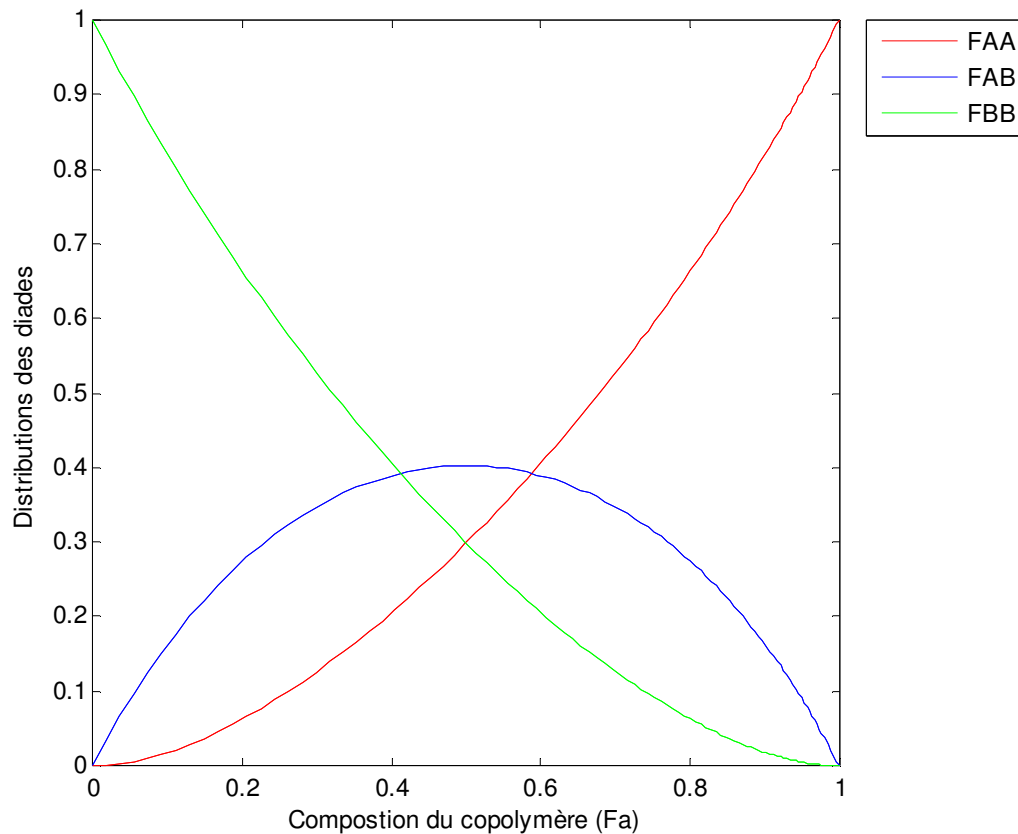


Fig (III-6) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique - acrylamide distribution des diades en fonction de la composition du copolymère F_a .

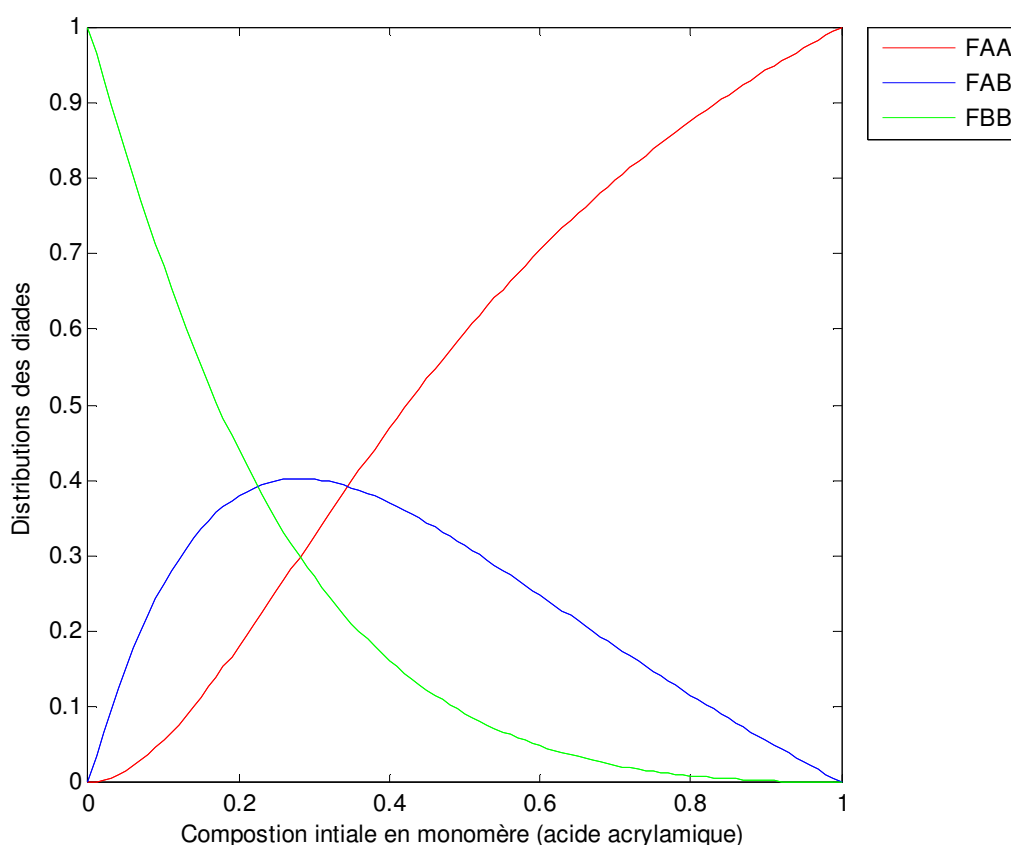


Fig (III-7) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique- acrylamide distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.

III.1.2.3.2. Distribution des fractions en nombre de séquences d'acide acrylique

La plus grande réactivité de l'acide acrylique par rapport à celle de l'acrylamide est illustrée d'une manière remarquable par la distribution des fractions en nombre de séquences des deux monomères dans les chaînes du copolymère figure (III-8). Ainsi cette distribution est large pour l'acide acrylique où il est observé l'existence de pentades ($N_n=3\%$) pour le mélange faiblement chargé en acide et plus de 5% de décades pour le mélange à 80% en acide. A contrario, pour l'acrylamide cette distribution n'est relativement large que pour le mélange fortement chargé en acrylamide ($f_a(0) = 0.2$), pour les mélanges moins chargés à et cette distribution est étroite, nous observons plus de 50% d'unités isolées ($n=1$) d'acrylamide atteignant 90% pour $f_b(0) = 0.8$.

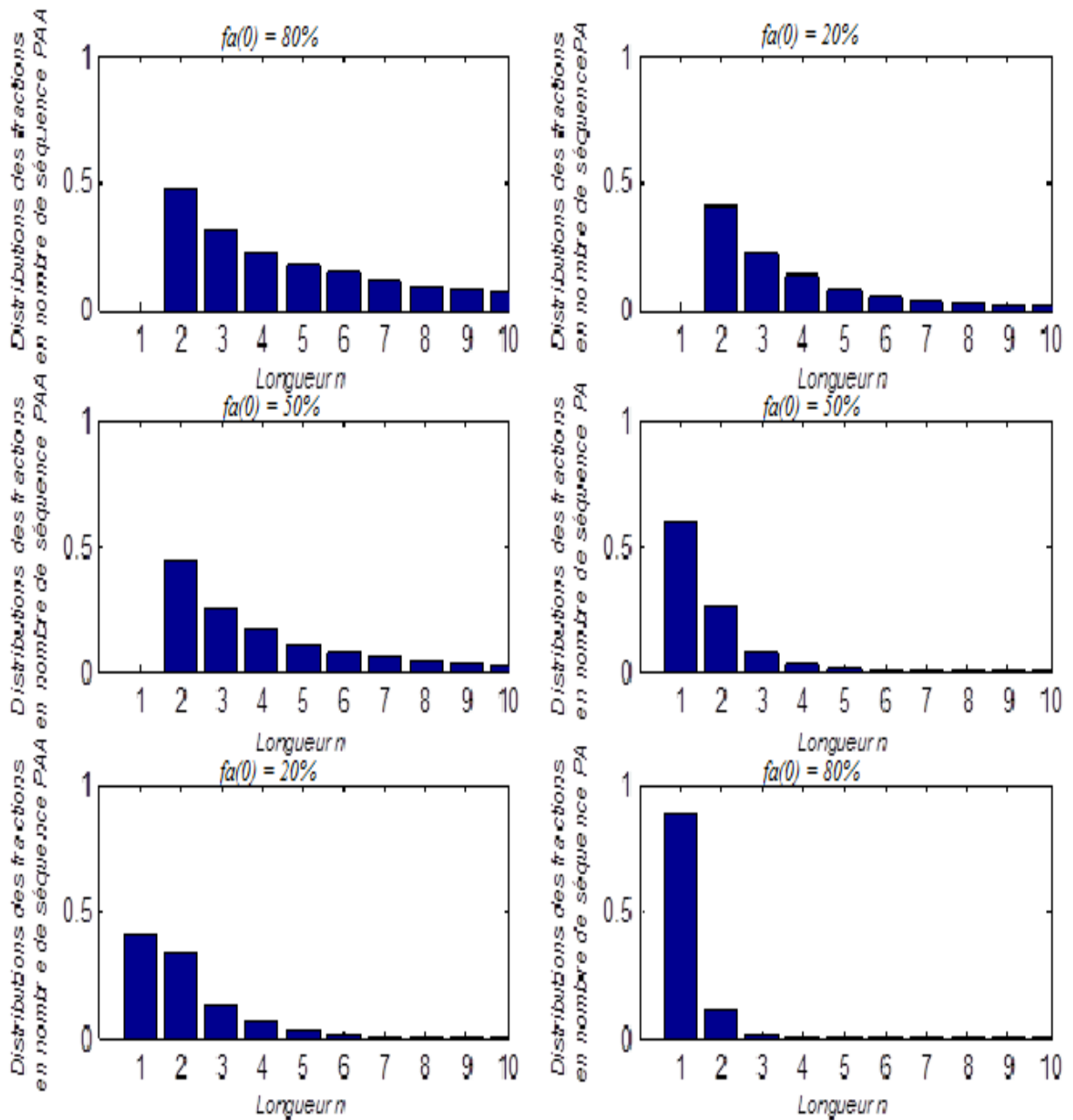


Fig (III-8) : Simulation de la copolymérisation acide acrylique- acrylamide distribution des fractions en nombre de séquences acide acrylique et celles du acrylamide pour $fa(0)= 80\%$, 50% et 20% .

Conclusion générale

Les rapports de réactivité de l'acide acrylique $r_a = 3.8$ et de l'acrylamide $r_b = 0.58$ indiquant une préférence de la réaction des radicaux en croissance de chacun des monomères avec le même monomère (acide acrylique), ont été expliqués par le phénomène des liaisons hydrogènes.

Ces liaisons hydrogènes facilitent d'une manière différenciée les quatre processus possibles intervenant dans la réaction de copolymérisation.

Les valeurs des rapports de réactivité où $r_a > 1$ et $r_b < 1$ a pour conséquence :

- Le copolymère formé au cours de la réaction sera toujours plus riche en acide acrylique que le mélange initial.
- Le copolymère final est hétérogène, il sera formé de macromolécule de différentes compositions. Cette différence de composition sera d'autant plus grande que le mélange de départ est chargé en acide acrylique.
- Le pourcentage le plus élevé de diades alterné atteint logiquement pour le copolymère équimolaire ($F_A = 0.5$) est faible ($F_A < 0.5$).
- La distribution des séquences acide acrylique dans les chaînes est large, il est observé l'existence de pentades ($N_n = 3\%$) pour le mélange faiblement chargé en acide et plus de 5% de décades pour le mélange à 80% en acide.

La distribution des séquences acrylamide n'est relativement large que pour le mélange fortement chargé en acrylamide ($f_A(0) = 0.8$), pour les mélanges à et cette distribution est étroite, nous observons plus de 50% d'unités isolées ($n = 1$) d'acrylamide atteignant 90% pour $f_A(0) = 0.9$.

Références bibliographiques

- [1] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke «Polymer Handbook »fourth edition, Canada, 1999.
- [2] R. Bouchareb «Etude théorique de la réaction de copolymérisation radicalaire du Styrène avec des Monomères Acryliques» thèse de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, (04-07-2012).
- [3] H. Boussehel «Etude théorique de la copolymérisation radicalaire en milieu homogène et en émulsion du système de monomères acrylonitrile (AN) /styrène (S) », thèse de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2006.
- [04] Gottfried, W.Ehrenstein, F. Montagne « Matériaux polymères: Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000.
- [05] A. Maharbi « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS)» Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider, Biskra, Algérie, (2013-2014).
- [06] [en ligne] Disponible sur le site :
<https://openclassrooms.com/courses/la-physique-chimie-en-seconde/equipement-sportif-et-materiaux>: 03-04-2016.
- [07] P. Weiss «La chimie des polymères» Support de Cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2009-2010).
- [08] [en ligne] Disponible sur le site :
www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/Structures_conformations.ppt: 25-04-2016.
- [09] [en ligne] Disponible sur le site :
https://www.google.dz/search?q=-+Polym%C3%A8res+r%C3%A9ticul%C3%A9s&espv=2&biw=1366&bih=599&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiAg77EyqfMAhXJBZoKHbhGAKYQ_AUIBygB#imgrc=Uitr5OALFdBoM%3A: 25-04-2016.
- [10] K. Kessaissia, «Modélisation et simulation des interactions des composites nanotubes de carbone /polymères » Mémoire De Magister en Electronique, Université Hassiba Benbouali Chlef, Algérie, (2008-2009).
- [11] H. Zeggai, «Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité» Mémoire de fin d'études en master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, (2014).
- [12] M. Medkour, «Polymères » édition : n°1145, tome 1, (05 -82), Hydra-Alger, Algérie.

- [13] C. Oudet, «Polymères» Masson éditeur 120, décembre 1993, Paris, France.
- [14] H. Kausch, N. Heymans, C.Plummer, P. Decroly, «14, matériaux polymères» 2001, Lausanne.
- [15] M. Ashby, Y. Bréchet, L. Salvo «20 sélection des matériaux et des procédés mise en œuvre» 1^{er} édition (2001), p 21.
- [16] H.Tayeb «Synthèse et étude des propriétés tensioactives d'un copolymère greffe amphipatique » Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, (2013-2014).
- [17] J.Lucaudic, «Les polymères » département chimie [iut de rennes].
[en ligne] Disponible sur le site : (https://perso.univ-rennes1.fr/jean-luc.audic/Cour_polym.pdf).
- [18] N. Mansour « Préparation des membranes composites à base d'Argile pontée au Titane, Fer, Chrome. Pour la séparation des mélanges aromatique aliphatique» mémoire de master, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran, Algérie, (22 /06 /2014).
- [19] N.Guemaz, «Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes» Magister, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie, (2012).
- [20] S. Abdelmoula, «Greffage chimique du polyamide 6-6 par des monomères acryliques - caractérisation morphologique et physico-chimique » Université des sciences et de la technologie de Lille1, (27 janvier 1999).
- [21] «Annexe-polymérisations» Université de Nantes et Virtuelle. [en ligne] Disponible sur le site :(<http://ued.univ-nantes.fr/sequence2/html/ressources/documents/Annexe-polymerisations.pdf>)
- [22] M. Fontanille, J. Vairon «Polymérisation» l'Université Bordeaux I, l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris VI.
- [23] M. Cadinot, «Nouveaux procédés d'élaboration de polymères à empreintes moléculaires» Institut national des sciences appliquées de Rouen, (19 Décembre 2008).
- [24] L. Djoudi «Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation» diplôme de magister en chimie, Université Mohamed Khider, Biskra, 2007.
- [25] M. Bouakkaz «Etude des mélanges de polymères PVC/ PEBD élaborés à l'état fondu par calandrage / extrusion », diplôme de magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2009.
- [26] GFP, «polymérisation radicalaire », chimie macromoléculaire, UIPAC. [en ligne] Disponible sur le

site :(https://www.google.dz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjdyN-IronNAhUHPxoKHwyGDNoQFgggMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.gfp.asso.fr%2Fwp-content%2Fuploads%2FPolymerisation_radicalaire.ppt&usg=AFQjCNGsLlipCkzBYvoHxB6Z2Vss8nt_kQ&sig2=n3CiWpjbkmLHYjWux4FkAQ).

[27] G.Oian «la polymérisation, principes et application», Ed. Poly chemica, Paris, France (1994).

[28] H. Benromdhane , «Copolymérisation radicalaire », Faculté des Sciences de Tunis.

[29] J. Mercier, E. Maréchal « 13 chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations» 1^{er} édition, p 109, (1993).

[30] V. Emeyer and R. K.S. Chan, J. Polym, sci, C25, 11, (1968).

[31] J.M. Dionisio and K. F. O'driscoll, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed, 17, 70, (1979).

[32] K. F. O'driscoll, L.T. Kale, L. H. Garcia-Rubio and P. M. Reilly, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 22, 22777, (1984).

Résumé

La réaction de copolymérisation radicalaire en réacteur fermé de l'acide acrylique avec l'acrylamide a été étudiée par simulation. Les calculs de simulation ont été effectués à partir de l'équation de composition sous sa forme différentielle.

En utilisant les rapports de réactivité expérimentaux trouvés dans la littérature. Cette simulation nous a permis d'avoir qu'à la distribution des séquences des monomères.

- Les valeurs des rapports de réactivité ont été expliquées par la possibilité de création de liaisons hydrogène entre les entités réagissantes.
- Les copolymères obtenus sont toujours plus riche en acide acrylique quelle que soit le mélange initiale en monomères
- La dérive de composition dans le sens d'un enrichissement en acrylique est d'autant plus importante que le mélange de monomères est riche en acide

La distribution des séquences acide acrylique est large s'étalant des diades jusqu'aux décades. A l'inverse l'acrylamide peut exister jusque à 90% sous forme d'unité isolée.

Mots clés : copolymérisation radicalaire, acide acrylique, acrylamide.

المخلص

تفاعل البلمرة الراديكالية في مفاعل مغلق من حامض الاكريليك مع مادة الأكريلاميد بالمحاكاة. حسابات المحاكاة استطاعت من تكوين معادلة المزيج تحت شكل تفاضلي. باستخدام نسب التفاعل التجريبية وجدت في المكتبة. هذه المحاكاة سمحت لنا أن يكون هذا التوزيع تسلسلي للمونمر.

- قيم نسبة التفاعل أوضحت من إمكانية إنشاء روابط هيدروجينية بين الكيانات والاستجابة.
- البوليمرات هي دائما الأكثر ثراء بحامض الاكريليك بغض النظر عن الخليط الأولي من المونمر.
- انحراف المزيج في الاتجاه الغني بالاكريليك مهم خصوصا أن خليط مونمر غنية بالحامض. التوزيع التسلسلي لحمض الاكريليك واسعة النطاق من الدياد إلى غاية الديكاد وعلى العكس من مادة الأكريلاميد يمكن أن يبقى إلى غاية 90% وحدة معزولة.

الكلمات المفتاحية : البلمرة الراديكالية، حمض الاكريليك، الأكريلاميد.

Abstract

The radical copolymerization reaction in the closed reactor of acrylic acid with acrylamide has been studied by simulation. The simulation calculations were made from the composition of its equation in differential form.

Using the experimental reactivity ratios found in the literature. This simulation allowed us to have that sequence distribution of monomers.

- The reactivity ratio values were explained by the possibility of creating hydrogen bonds between the entities are responding,

- The copolymers are always richer in acrylic acid regardless of the initial mixture of monomers

- The composition of drift in the direction of an acrylic enrichment is especially important that the monomer mixture is rich in acid

The distribution of acrylic acid sequences is wide ranging diads until decades.

Conversely acrylamide may be up to 90% as isolated unit.

Keywords: radical copolymerization, acrylic acid, acrylamide.