

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE LOUVAIN



LMAPR1400
Cinétique appliquée
Cinétique de polymérisation du
méthacrylate de méthyle

DISPAS David (7189-12-00)
PAQUET Arnaud (3668-13-00)



Année académique 2015 - 2016

Première partie

Applications du plexiglas dans la vie courante

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique. Plus connu sous le nom de plexiglas, il possède des propriétés physiques très intéressantes.

Le PMMA est un matériau transparent. Ses propriétés optiques sont remarquables puisqu'il transmet jusqu'à 92% de la lumière visible, soit plus que le verre. Il est parfaitement adapté pour remplacer le verre dans la fabrication de vitres, d'autant plus que le plexiglas est beaucoup plus léger que le verre et qu'il filtre les rayons ultraviolets. On l'utilise aussi pour les feux de voiture et dans certaines applications de redirection lumineuse.

Le plexiglas est également résistant. Il montre une importante rigidité, ainsi qu'une résistance à la corrosion, ce qui en fait le matériau idéal pour les vitres de grands aquariums.

Le PMMA est également fort présent dans la technologie médicale car il possède un haut degré de compatibilité avec le tissu humain. Il est notamment utilisé dans la fabrication de lentilles intraoculaires, de prothèses dentaires ou encore dans la chirurgie orthopédique.

On retrouve même la présence de plexiglas dans le domaine artistique.

Deuxième partie

Evolution des concentrations

La réaction que nous analysons est une polymérisation radicalaire. Elle peut donc être décomposée en les étapes suivantes :

1 Amorçage

L'amorceur utilisé est une molécule d'azobisisobutyronitrile (AIBN).



La vitesse de décomposition de l'AIBN est très lente par rapport à la réaction 2. Seule une fraction f des radicaux créés est efficace pour réagir ensuite de la manière suivante :



où M est une molécule de méthacrylate de méthyle et R_1^\bullet est un radical en croissance. Nous pouvons utiliser l'hypothèse de quasi-stationnarité du radical (HQSR) $\frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} = 0$ et ainsi obtenir que $2fk_0[\text{AIBN}] = k_i[\text{A}^\bullet][\text{M}] = r_i$.

2 Propagation

La chaîne devient de plus en plus grande en annexant des monomères. Pour une chaîne de longueur 1, nous avons :



Nous pouvons généraliser cela à R_j^\bullet , une chaîne en croissance composée d'un A auquel j monomères M se sont ajoutés :



Les constantes de vitesse k_p de toutes les réactions de propagation sont considérées égales, ce qui n'est théoriquement valable que pour chaînes de longueur supérieure à quelques unités. Ceci est l'hypothèse d'équiréactivité de Flory.

3 Terminaison

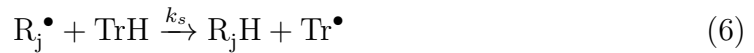
Il existe deux types de terminaisons : la recombinaison et la dismutation. Travaillant à la température de 22,5°C, nous négligerons ici la seconde qui ne se produit qu'à plus haute température. La réaction de recombinaison est la suivante :



où P_j est une molécule de PMMA de longueur j. Pour simplifier, nous ferons l'hypothèse que k_t ne dépend pas de la longueur des chaînes.

4 Transfert

Nous disposons de plusieurs agents de transfert TrH pour lesquels nous connaissons les $C_s = \frac{k_s}{k_p}$. Ces derniers peuvent neutraliser une chaîne et produire un radical qui pourra amorcer une nouvelle chaîne :



Nous faisons l'hypothèse que k_s est indépendant de la longueur des chaînes.

5 Calcul des lois de concentrations

Le cas que nous considérons d'abord est très simplifié. Dans le chapitre suivant, nous prendrons en compte les phénomènes particuliers qui affectent la cinétique du système. Cela nous donnera donc un modèle plus réaliste. Mais dans un premier temps, on considérera donc les constantes de vitesses comme invariantes en fonction

du temps. On choisira également de négliger la variation de concentration $[AIBN]$, ce pourquoi la vitesse r_i sera considérée constante (car $r_i = 2fk_0[AIBN]$). On obtient :

$$[AIBN] = [AIBN]_{t=0}$$

«««< HEAD De manière générale, la vitesse d'apparition globale des chaines R n'est autre que la somme des vitesses r_m de chaque chaine R_m . Nous pouvons trouver que : ===== • La vitesse d'apparition globale des chaines R^\bullet n'est autre que la somme des vitesses r_m de chaque chaine R_m^\bullet . Nous pouvons trouver que : »»»> origin/master

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{d[R_1^\bullet]}{dt} \\ &= r_i + k_{i,tr}[Tr^\bullet][M] - k_p[R_1^\bullet][M] - k_t[R_1^\bullet] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^\bullet] - k_s[R_1^\bullet][TrH] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{d[R_2^\bullet]}{dt} \\ &= k_p[R_1^\bullet][M] - k_p[R_2^\bullet][M] - k_t[R_2^\bullet] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^\bullet] - k_s[R_2^\bullet][TrH] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_m &= \frac{d[R_m^\bullet]}{dt} \\ &= k_p[R_{m-1}^\bullet][M] - k_p[R_m^\bullet][M] - k_t[R_m^\bullet] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^\bullet] - k_s[R_m^\bullet][TrH] \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\sum_{m=1}^{\infty} r_m = r_i + k_{i,tr}[Tr^\bullet][M] - k_t \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^\bullet] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^\bullet] - k_s \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^\bullet][TrH] \quad (8)$$

L'HQSR appliquée sur Tr^\bullet nous donne : $\frac{d[Tr^\bullet]}{dt} = 0 = k_{i,tr}[Tr^\bullet][M] - k_s \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^\bullet][TrH]$.

Nous pouvons donc simplifier notre expression. De plus, $\sum_{j=1}^{\infty} [R_j^\bullet] = [R^\bullet]$:

$$\sum_{m=1}^{\infty} r_m = r_i - k_t[R^\bullet]^2 \quad (9)$$

«««< HEAD Finalement, l'HQSR utilisée sur les radicaux R nous permet de dire que $\sum_{m=1}^{\infty} r_m = 0$ et donc que $r_i = k_t[R]^2$. La concentration en R est alors :

$$[R] = \left(\frac{r_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

La concentration en R est constante !

Calculons la concentration en agent de transfert. Ce composé n'apparaît que dans une réaction, donc : $r_{tr} = -\frac{d[TrH]}{dt} = k_s[R^\bullet][TrH]$. Il s'en suit que $\ln([TrH]) = -k_s[R] \int_0^t dt'$, ce qui donne après intégration : ===== Finalement, l'HQSR utilisée sur les radicaux R^\bullet nous permet de dire que $\sum_{m=1}^{\infty} r_m = 0$ et donc que $r_i = k_t[R^\bullet]^2 = 2fk_0[AIBN]$. La concentration en R^\bullet est alors :

$$[R^\bullet] = \left(\frac{2fk_0[AIBN]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

• Calculons la concentration en agent de transfert. Ce composé n'apparaît que dans une réaction, donc : $r_{tr} = -\frac{d[TrH]}{dt} = k_s[R^\bullet][TrH]$. Il s'en suit que $\ln([TrH]) = -k_s \int_0^t [R^\bullet(t')] dt'$, ce qui donne après intégration :

$$\ln[TrH] = \frac{2k_s}{k_0} [R^\bullet]_{t=0} (e^{-k_0 t/2} - 1) + c = \frac{2k_s}{k_0} ([R^\bullet] - [R^\bullet]_{t=0}) + c$$

$$[TrH] = e^{\frac{2k_s}{k_0} ([R^\bullet] - [R^\bullet]_{t=0})} [TrH]_{t=0}$$

»»»> origin/master

$$[TrH] = e^{-k_s[R^\bullet]t} [TrH]_{t=0}$$

«««< HEAD Passons maintenant à la concentration en monomères M. La vitesse de disparition de M est $r_M = -\frac{d[M]}{dt} = r_i + k_{i,tr}[M][Tr^\bullet] + k_p[M][R]$. En faisant l'hypothèse des chaines longues, nous pouvons considérer que les 2 vitesses d'amorçage sont négligeables par rapport à toutes celles de propagation. On a donc que $-\frac{d[M]}{dt} \cong k_p[M][R]$ ce qui se résout exactement de la même manière que pour l'agent de transfert.

$$[M] = e^{-k_p[R^\bullet]t} [M]_{t=0}$$

La vitesse d'apparition de PMMA est donnée par $\frac{d[P]}{dt} = k_t[R]^2 + k_s[R][TrH]$. On obtient alors la fonction à intégrer pour trouver [P]. Si nous négligeons l'impact de l'agent de transfert, on voit de manière immédiate que $[P] = r_i t$. =====
 • Passons maintenant à la concentration en monomères M. La vitesse de disparition de M est $r_M = -\frac{d[M]}{dt} = r_i + k_{i,tr}[M][Tr^\bullet] + k_p[M][R^\bullet]$. En faisant l'hypothèse des chaines longues, nous pouvons considérer que les 2 vitesses d'amorçage sont négligeables par rapport à toutes celles de propagation. On a donc que $-\frac{d[M]}{dt} \cong k_p[M][R^\bullet]$ ce qui se résout exactement de la même manière que pour l'agent de transfert.

$$[M] = e^{\frac{2k_p}{k_0} ([R^\bullet] - [R^\bullet]_{t=0})} [M]_{t=0}$$

• La vitesse d'apparition de PMMA est donnée par $\frac{d[P]}{dt} = k_t[R^\bullet]^2 + k_s[R^\bullet][TrH]$. On obtient alors la fonction à intégrer pour trouver $[P]$. En développant et mettant les $[R^\bullet]_{t=0}$ en évidence, on obtient :

$$[P] = \int_0^t ([R^\bullet]_{t=0}^2 k_t e^{-k_0 t'} + k_s [R^\bullet]_{t=0} e^{\frac{-k_0 t'}{2}} e^{2 \frac{k_s}{k_0} [R^\bullet]_{t=0} (e^{-k_0 t'/2} - 1)}) dt'$$

Le résultat de cette intégrale est :

$$[P] = -\frac{k_t [R^\bullet]_{t=0}^2 e^{-k_0 t}}{k_0} + \frac{k_t [R^\bullet]_{t=0}^2}{k_0} + k_s [R^\bullet]_{t=0} e^{\frac{k_s [R^\bullet]_{t=0} (e^{\frac{-k_0 t}{2}} - 1)}{k_0} - \frac{k_0 t}{2}} - k_s [R^\bullet]_{t=0}$$

$$[P] = 2f[AIBN]_{t=0}(1 - e^{-k_0 t}) + k_s [R^\bullet]_{t=0} (e^{\frac{k_s [R^\bullet]_{t=0} (e^{\frac{-k_0 t}{2}} - 1)}{k_0} - \frac{k_0 t}{2}} - 1)$$

»»»> origin/master

6 Degré de polymérisation

Soit α la probabilité d'allongement d'une chaîne radicalaire en croissance :

$$\alpha = \frac{k_p [R^\bullet][M]}{k_p [R^\bullet][M] + k_s [R^\bullet][TrH] + k_t [R^\bullet]^2}$$

On obtient le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) ou en poids (DP_w) comme des fonctions dépendant du temps :

$$DP_n = \frac{2}{1 - \alpha}$$

$$DP_w = \frac{2 + \alpha}{1 - \alpha}$$

7 Graphes

Les résultats suivants sont obtenus en négligeant la réaction de transfert et avec le set de données suivant :

Troisième partie

Influence des différents effets observés

Ajoutons maintenant les différents phénomènes pouvant altérer la cinétique des réactions.

8 L'effet Trommsdorff

Egalement appelé effet "gel" ou d'auto-accélération, il est responsable d'une baisse du k_t corrélée de manière exponentielle à la concentration en monomères. En effet, au fil de la réaction, les chaînes créées deviennent de plus en plus longues, s'emmêlent et perdent leur diffusivité par rapport au monomères. Les terminaisons, nécessitant deux radicaux, deviennent donc plus difficiles et la propagation gagne en importance. Le DPn augmente donc.

Des valeurs expérimentales de k_t en fonction de la fraction convertie en monomères nous ont été données. Nous avons approximé ces valeurs par une droite. Comme k_t varie maintenant avec le temps, nous devons adapter $[M]$ qui doit maintenant être égal à :

$$[M] = e^{-k_p r_i^{\frac{1}{2}} \int_0^t k_t^{-\frac{1}{2}} dt'} [M]_{t=0}$$

Connaissant k_t en fonction de $[M]$, nous devons alors résoudre un système de deux équations à 2 inconnues ce que nous pouvons faire numériquement. Voilà les résultats :.....

L'effet de vitrification : nous sommes à une température bien en dessous de celle de vitrification du PMMA. Par conséquent, le système passe progressivement vers une transition vitreuse et la mobilité des monomères en est diminuée : k_p diminue donc aussi jusqu'à tomber à 0. Système à un état trop visqueux/solide pour que la réaction puisse continuer. Pour une température entre 20 et 50°C, le taux de conversion va de 60 à 90 %¹. Pour que cet effet disparaisse, on devrait augmenter la température de manière suffisante.

Puisque des données expérimentales nous sont fournies, nous pouvons déterminer l'évolution des constantes k_t et k_p .

L'ajout d'un agent de transfert à tout d'abord l'effet majeur de diminuer globalement le degré de polymérisation. En effet, il réagit avec les chaînes R^\bullet et stoppe leur croissance, tout en créant des nouvelles chaînes R_1^\bullet . On voit également grâce à nos calculs que la vitesse de production de polymères morts est diminuée, avec un impact plus grand pour un agent de transfert dont le C_s est plus grand.

1. <https://books.google.be/books?id=0jGnykE4PuEC&pg=PA41&lpg=PA41&dq=polym%C3%A9risation+radicalaire%20vitrification&f=false>

Quatrième partie

Epuisement de l'amorceur

Cinquième partie

Effets de la température