

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 celle de la seconde réaction. Seule une fraction f des radicaux créés est efficace pour réagir ensuite de la manière suivante :



où M est un monomère de MMA et R_j est une chaîne en croissance composée d'un A auquel j monomères M se sont ajoutés. 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

Les chaînes deviennent de plus en plus grandes en annexant des monomères. Pour une chaîne de longueur 1 par exemple :



Nous pouvons généraliser pour une longueur arbitraire :



Les k_p de toutes les réactions de propagation sont considérés égaux, ce qui n'est théoriquement valable que pour des grandes chaînes. 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 Tr 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

• Commençons par calculer la concentration en AIBN. Puisque le composé n'apparaît que dans la première équation, l'expression de sa vitesse de disparition est simplement : $-\frac{d[AIBN]}{dt} = k_0[AIBN]$. On trouve aisément la solution :

$$[AIBN] = [AIBN]_{t=0} e^{-k_0 t}$$

• 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 :

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

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

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

Par conséquent :

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

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

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

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

Finalement, l'HQSR utilisée sur les radicaux R nous permet de dire que $\sum_{m=1}^{\infty} r_m = 0$ et donc que $r_i = k_t[R]^2 = 2fk_0[AIBN]$. La concentration en R est alors :

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

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

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

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

• 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.

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

• 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]. En développant et mettant les $[R]_{t=0}$ en évidence, on a :

$$[P] = \int_0^t R_0^2 k_t e^{-k_0 t'} + k_s R_0 e^{-\frac{k_0 t'}{2}} e^{2\frac{k_s}{k_0} R_0 (e^{-k_0 t'/2} - 1)} dt'$$

Le résultat de cette intégrale est :

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

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

6 Degré de polymérisation

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

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

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

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

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

7 Cas simplifié

Dans un premier temps, on considérera les constantes de vitesses comme invariantes en fonction du temps. On choisira également de négliger la variation de concentration [AIBN], ce pourquoi r_i est considérée constante (car $r_i = 2fk_0[AIBN]$). De plus, la présence d'agent de transfert est négligée. On obtient :

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

$$[R^\bullet] = \left(\frac{r_i}{k_0}\right)^{\frac{1}{2}} = [R^\bullet]_{t=0}$$

$$\ln([M]) = - \int_0^t k_p[M][R^\bullet] dt \Leftrightarrow [M] = e^{-k_p[R^\bullet]t} [M]_{t=0}$$

$$[P] = k_t[R^\bullet]^2 t = r_i t$$

Voilà les graphes correspondant à ce cas :

Troisième partie

Influence des différents effets observés

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

- L'effet Trommsdorff (également appelé effet "gel" ou d'auto-accélération) 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.

- 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.

Quatrième partie

Epuisement de l'amorceur

Cinquième partie

Effets de la température

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