

Projet de cinétique chimique - Simulation de la cinétique de polymérisation du méthacrylate de méthyle

LMAPR1400

Dawid Paszko - NOMA : 20141500
Thibault Fievez - NOMA : 25451500

22 décembre 2017

Le polyméthacrylate de méthyle, souvent abrégé en PMMA ou appelé par ses noms commerciaux tels que Plexiglas ou Lucite, peut s'obtenir par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA), procédé étudié dans ce travail. Ce polymère a deux avantages principaux, il est transparent et très résistant. Il permet de transmettre jusqu'à 92% de lumière visible, plus que le verre [1], et peut garder ces propriétés durant des années d'exposition aux ultra-violets et à différentes conditions climatiques. C'est pour ça qu'il substitue souvent le verre dans des produits comme les vitres incassables, les fenêtres de toit ou les verrières d'avion, qui furent la première application de ce matériau pendant la Seconde Guerre Mondiale. Puisque le PMMA a aussi la propriété de contenir par réflexion un rayon lumineux à l'intérieur de ces surfaces, il est souvent utilisé pour faire des fibres optiques, qui ont des applications en télécommunications ou en endoscopie, par exemple [2].



FIGURE 1 – Exemples d'application de PMMA

Intéressons-nous maintenant à la cinétique de la polymérisation du MMA, plus précisément à l'évolution des concentrations des différents composés présents ainsi qu'au degré de polymérisation. Le modèle du procédé va être progressivement rendu plus complet en y incluant les effets de Trommsdorff, de vitrification, de l'agent de transfert, de l'épuisement de l'amorceur et de la température, dans cet ordre-là.

1 Modèle général de la polymérisation du MMA

Le procédé est décomposé en réactions élémentaires, avec les notations suivantes :

- A : AIBN (amorceur)
- A^\bullet : radical issu de la décomposition de l'AIBN
- M : MMA (monomère)
- R_n^\bullet : radical comportant n monomères
- P_n : polymère de n monomères de long
- T : agent de transfert

Tout au long du travail, nous ferons donc référence aux équations qui suivent :

Amorçage



Propagation



La constante de vitesse de propagation k_p est la même pour tout n , ce qui se justifie par l'hypothèse d'équivalence de Flory, qui dit que la constante de vitesse de réaction du radical est indépendante de la longueur de la chaîne à laquelle il est attaché.

Transfert



Le radical T^\bullet peut initier une nouvelle chaîne, mais cela ne sera pas pris en compte ici. De plus, on va considérer que seul un agent de transfert peut engendrer une réaction de transfert, nous allons donc négliger les transferts au monomère, au polymère et à l'initiateur.

Terminaison

Couplage :



Dismutation :



Une seule constante de terminaison k_t sera utilisée pour représenter ces réactions de terminaison.

Données

La figure 2 présente l'évolution expérimentale des constantes k_p et k_t avec la conversion. Elle nous sera utile pour compléter le modèle de polymérisation.

2 Équations du problème (sans effets)

Dans cette section, le problème est traité sans aucun effet et sans la réaction de transfert (1.4). Les constantes de vitesse k_p et k_t ne dépendent pas de la conversion. Ces équations nous serviront de base pour l'intégration des différents effets dans les sections suivantes.

Données et conditions initiales

Pour calculer $[M]_0$, on suppose qu'initialement le réacteur ne contient que du monomère, ce qui n'est pas une mauvaise approximation puisque l'amorceur et éventuellement l'agent de transfert sont présents en très faible quantité. On peut alors écrire :

$$[M]_0 = \frac{\rho}{M_m} = \frac{940 \text{ g/L}}{100.116 \text{ g/mol}} = 9.389 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

avec ρ la densité et M_m la masse molaire du MMA.

Les constantes k_p et k_t sont les valeurs initiales du graphe sur la figure 2.

Les données pour ce problème sont donc :

- $T_{\text{réacteur}} = 22.5^\circ \text{C}$
- $r_i = 8.36 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$
- $[M]_0 = 9.389 \text{ mol/L}$
- $k_p = 10^{2.5} \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$
- $k_t = 10^{7.6} \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$

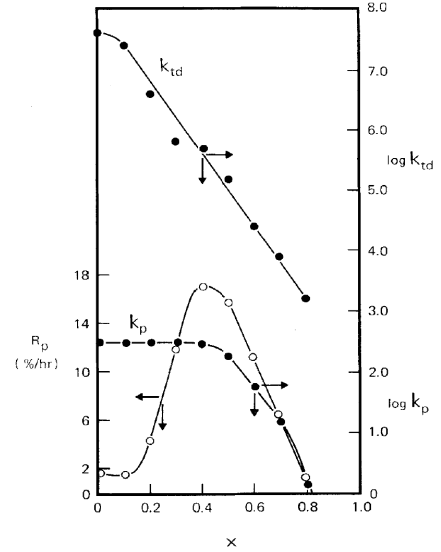


FIG. 2. Bulk polymerization of methyl methacrylate at 22.5°C with AIBN. Effect of conversion on propagation and termination rate constants after Hayden and Melville [11].

FIGURE 2 – Variation expérimentale des constantes cinétiques avec la conversion [3]

Évolution des concentrations

La vitesse d'apparition du radical en (1.2) nous est donnée :

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = r_i \quad (2.1)$$

La vitesse de propagation (1.3) est donnée par :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R^\bullet] \quad (2.2)$$

Par l'approximation de quasi-stationnarité sur le radical R^\bullet on obtient :

$$2r_i + k_p[M][R^\bullet] = k_p[M][R^\bullet] + 2k_t[R^\bullet]^2 \Leftrightarrow 2r_i = 2k_t[R^\bullet]^2$$

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \quad (2.3)$$

En injectant (2.3) dans (2.2) :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} [M] \quad (2.4)$$

La résolution analytique de cette dernière expression donne, avec la condition initiale $[M](t=0) = [M]_0$:

$$[M](t) = [M]_0 e^{-k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} t} \quad (2.5)$$

La concentration en radicaux est constante et donnée par (2.3) : $[R^\bullet](t) = \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} = 1.45 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$. Il en est de même pour la concentration en amorceur, qui est considérée constante, puisque r_i est ici une constante : $[A](t) = [A]_0 = 0.2726 \text{ mol/L}$ (voir section 4 pour les détails du calcul). Les figures 3 et 4 montrent respectivement l'évolution de $[M]$ ainsi que la fraction convertie $X_M = 1 - [M]/[M]_0$.

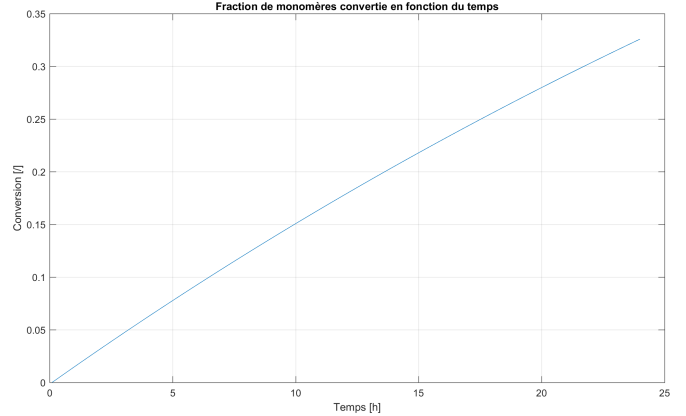
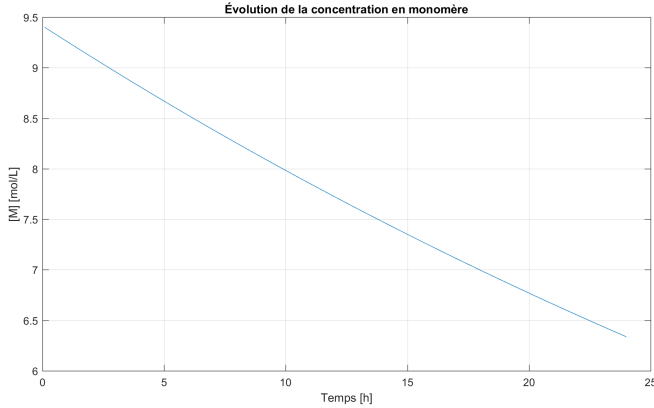


FIGURE 3 – Évolution de la concentration en MMA sur 24h (sans effets)
FIGURE 4 – Fraction de MMA convertie sur 24h (sans effets)

Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n est calculé comme suit à tout moment. Il s'agit donc du degré de polymérisation instantané. Nous calculons d'abord α , la probabilité de propagation :

$$\alpha = \frac{k_p[R^\bullet][M]}{k_p[R^\bullet][M] + k_t[R^\bullet]^2} \quad (2.6)$$

Avec $\alpha=1$, car la terminaison par dismutation est dominante :

$$DP_n = \frac{a}{1 - \alpha} \quad (2.7)$$

Le degré de polymérisation moyen est cependant la valeur moyenne effectivement mesurée à tout instant, qui prend donc en compte tous les polymères produits avant. Il est calculé à l'aide de notre programme Matlab, en faisant la moyenne sur l'historique du DP_n instantané à tout moment. La figure 5 présente les deux résultats.

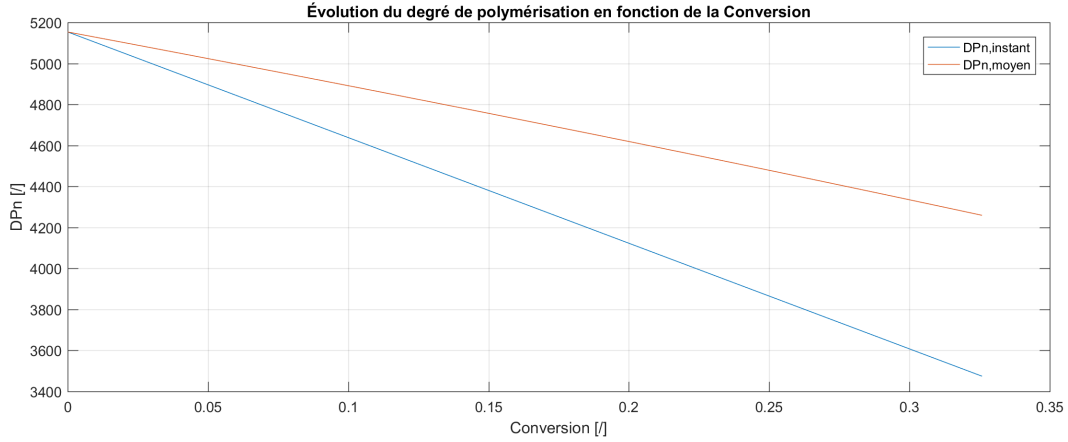


FIGURE 5 – Degré de polymérisation instantané et moyen en fonction de la conversion (sans effets)

3 Influence de différents effets dans des conditions isothermes

3.1 Effet Trommsdorff

L'effet Trommsdorff, aussi appelé effet de gel, représente une forte augmentation en conversion du monomère au cours de la polymérisation. Ceci est dû à la diminution de la constante de terminaison k_t . Il est possible d'interpréter cela par la difficulté qu'éprouvent les chaînes de polymères (comme des spaghettis) à se déplacer/s'orienter et donc à réaliser des réactions de terminaison entre elles. Par contre, les monomères n'ont aucune difficulté à continuer à réagir.

Données et conditions initiales

L'effet Trommsdorff est représenté par la diminution de k_t avec X_M , la fraction convertie de monomères (et donc aussi avec le temps). À partir de la figure 2 de l'article d'Hamielec [3], on détermine que :

$$k_t = 10^{7.6} \cdot 10^{(-6X_M)} \left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right] \quad (3.1)$$

Toutes les autres données restent identiques à celles de la section précédente.

Évolution des concentrations

L'équation (2.4) se réécrit alors :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t(X_M)}} [M]$$

La résolution numérique par la méthode de Heun (qui sera aussi appliquée pour les autres effets) de cette équation, qui ne peut plus être résolue analytiquement, nous produit la figure 6 pour la conversion des monomères. L'évolution des concentrations est montrée à la figure 7, sur la quelle on remarque que la concentration en radicaux n'est plus constante et augmente fortement après 10h, ce qui explique pourquoi la conversion est fortement accélérée.

Degré de polymérisation

L'effet de Trommsdorff sur le degré de polymérisation est montré à la figure 8. Le degré instantané commence à la même valeur que dans le cas sans effets, mais en raison de la diminution de k_t , la propagation prend le dessus, en d'autres mots, elle est beaucoup plus probable que la terminaison, ce qui cause une augmentation très significative de la longueur moyenne des chaînes matérielles (jusqu'à 264100).

3.2 Effet de vitrification

À l'effet précédent, on ajoute l'effet de vitrification. L'effet de vitrification et la réduction de la mobilité des molécules causent une variation du k_p en fonction de la conversion du monomère X_M . Lorsque la longueur matérielle des polymères augmente, la T_g (température de vitrification) augmente avec elle. Le réacteur est maintenu à

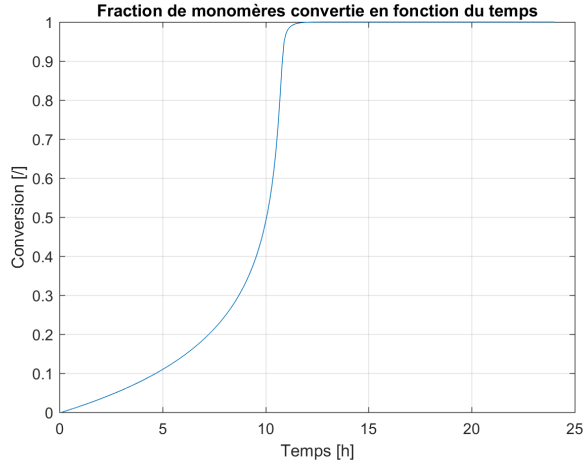


FIGURE 6 – Fraction de MMA convertie sur 24h (Trommsdorff)

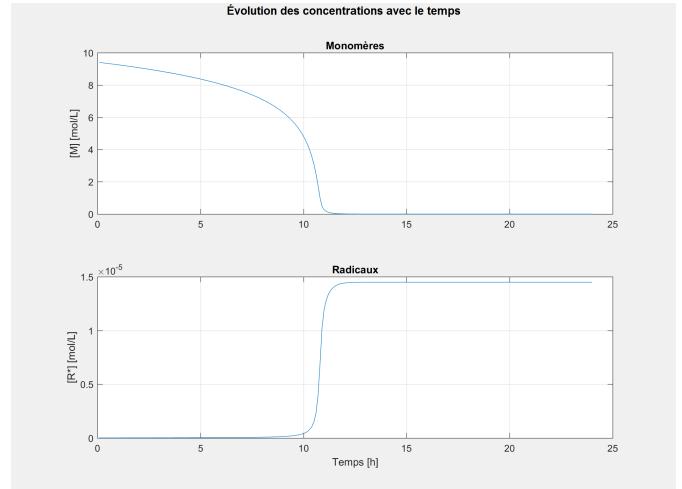


FIGURE 7 – Évolution des concentrations en MMA et en radicaux sur 24h (Trommsdorff)

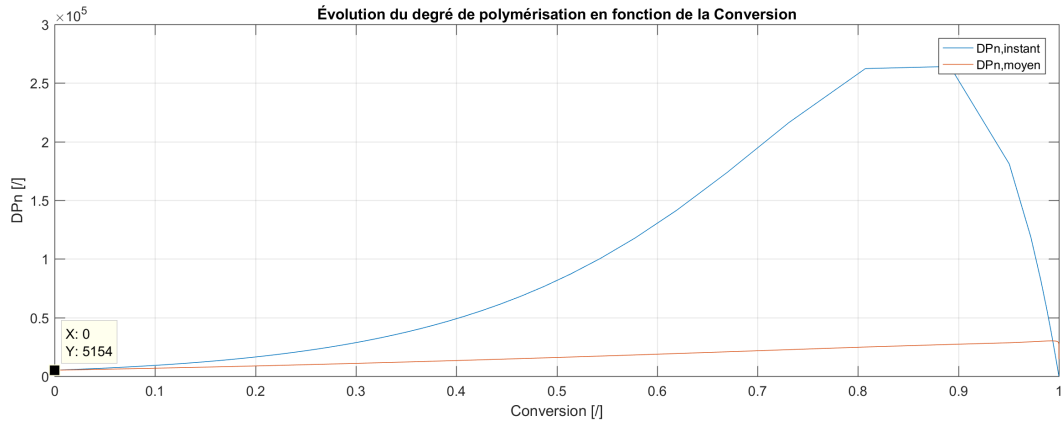


FIGURE 8 – Degré de polymérisation instantané et moyen en fonction de la conversion (Trommsdorff)

température constante. Comme décrit dans l'article [3], k_p commence à chuter à partir de $X_M = 0.45$, avant même le point de transition vitreuse. La propagation est donc contrôlée par la diffusion des monomères. La transition vitreuse est atteinte quand T_g de la solution est égale à la température du réacteur, ce qui est le cas pour $X_M \approx 0.8$. Cela marque l'arrêt de la réaction ($k_p = 0$).

Données et conditions initiales

À partir de la figure 2, on approxime k_p , en $[\frac{L}{mol \cdot s}]$:

$$k_p = \begin{cases} 10^{2.5} & \text{si } X_M < 0.45 \\ 10^{2.5 - \frac{2.5}{0.35} \cdot (X_M - 0.45)} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2)$$

Toutes les autres données restent identiques à celles pour l'effet précédent.

Évolution des concentrations

L'équation (2.4) se réécrit alors :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p(X_M) \sqrt{\frac{r_i}{k_t(X_M)}} [M]$$

La résolution numérique de cette équation, nous donne la figure 9 pour la conversion des monomères. On voit que l'effet de vitrification ralentit l'effet Trommsdorff après $X_M \approx 0.45$ et la polymérisation s'arrête tout à fait à

$X_M \approx 0.75$, ce qui vérifie les prédictions. L'évolution des concentrations est montrée à la figure 10. Les variations des concentrations sont aussi ralenties par la vitrification.

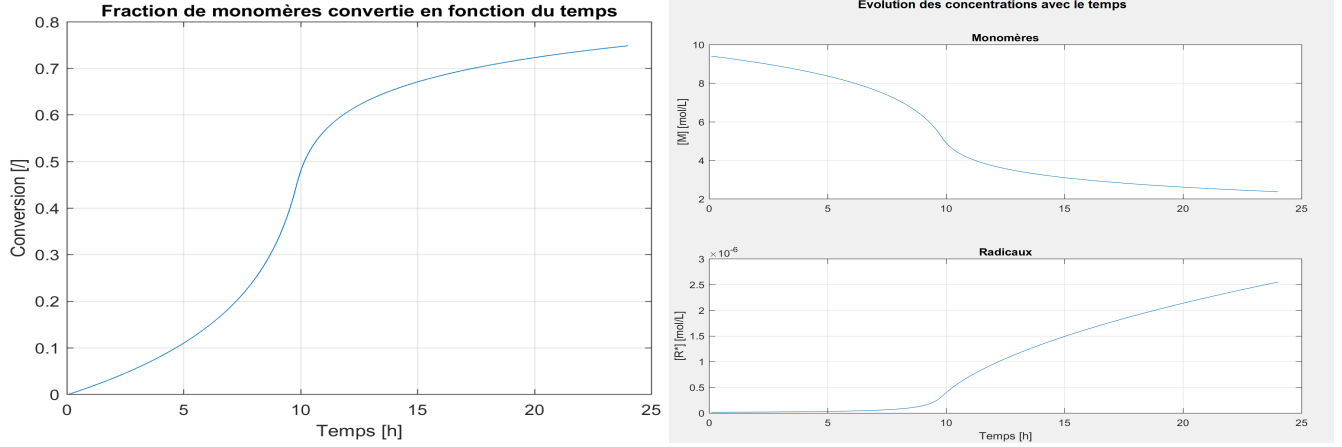


FIGURE 9 – Fraction de MMA convertie sur 24h (Trommsdorff + vitrification) FIGURE 10 – Évolution des concentrations en MMA et en radicaux sur 24h (Trommsdorff + vitrification)

Degré de polymérisation

Après $X_M = 0.45$ l'effet de vitrification diminue le DPn qui était en train de monter à cause de l'effet Trommsdorff, donc on a un pic de valeur 61450 à ce X_M (fig. 11).

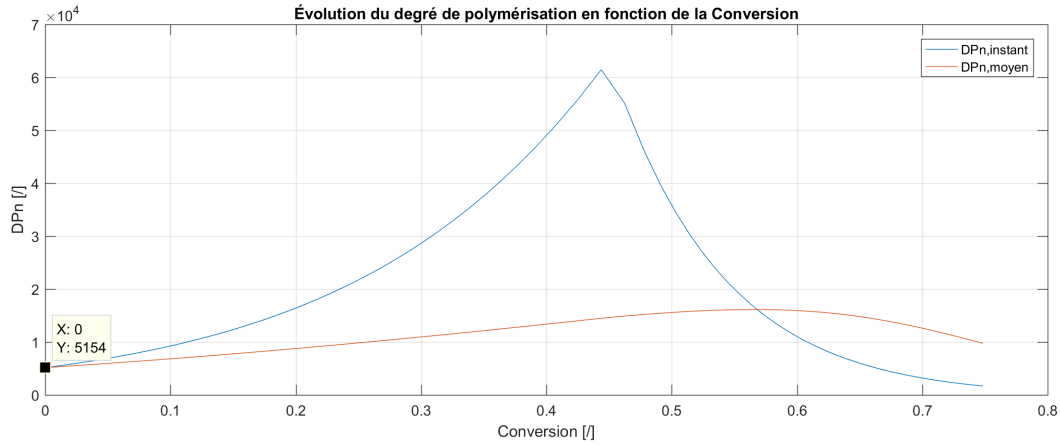


FIGURE 11 – Degré de polymérisation instantané et moyen en fonction de la conversion (Trommsdorff + vitrification)

3.3 Effet de l'agent de transfert

Aux effets précédents, on ajoute l'effet de l'agent de transfert.

Données et conditions initiales

L'agent de transfert sert de régulateur du degré de polymérisation. La concentration initiale $[T]_0$ ne devrait pas dépasser 0.5% de $[M]_0$ (p.50 [4]). Nous prenons donc $[T]_0 = 0.005 \cdot [M]_0 = 0.04695 \text{ mol/L}$ pour pouvoir observer au mieux les effets de ce composé sur la polymérisation.

Évolution des concentrations

La réaction (1.4) s'ajoute à notre analyse. La quasi-stationnarité du radical R^\bullet devient alors :

$$2r_i + k_p[M][R^\bullet] + k_s[T][R^\bullet] = k_s[T][R^\bullet] + k_p[M][R^\bullet] + 2k_t[R^\bullet]^2 \Leftrightarrow 2r_i = 2k_t[R^\bullet]^2$$

On voit que l'agent de transfert n'affecte donc pas la cinétique de la réaction, il ne modifie que la longueur moyenne des chaînes matérielles. Les figures 9 et 10 restent donc valables. La concentration en agent diminue comme montré sur la figure 12.

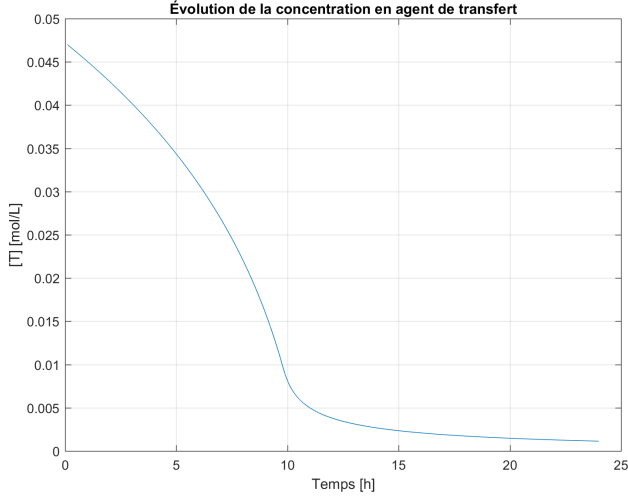


FIGURE 12 – Évolution de la concentration en T ($C_s = 2.7$) sur 24h (Trommsdorff + vitrification + transfert)

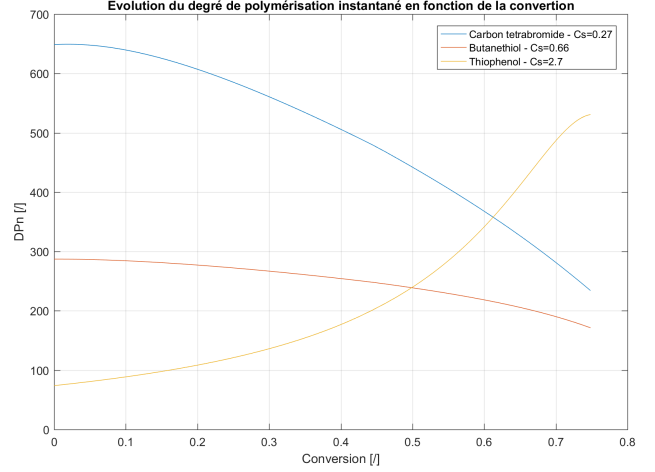


FIGURE 13 – Degré de polymérisation instantané en fonction de la conversion (Trommsdorff + vitrification + transfert)

Degré de polymérisation

L'agent de transfert permet d'arrêter la croissance de la chaîne matérielle (l'allongement des polymères radicalaires) sans pour autant arrêter la chaîne cinétique (l'enchaînement des réactions). Pour prendre en compte ce changement, l'expression de α utilisée jusqu'ici (2.6) doit prendre en compte la vitesse de la réaction de transfert $r_s = k_s[R^\bullet][T]$:

$$\alpha = \frac{k_p[R^\bullet][M]}{k_p[R^\bullet][M] + k_t[R^\bullet]^2 + k_s[R^\bullet][T]} \quad (3.3)$$

La figure 13 compare le DPn instantané pour trois agents différents. C_s est défini comme $C_s = \frac{k_s}{k_p}$ et mesure donc l'importance du transfert dans le processus de polymérisation. On voit sur le graphe que plus C_s est élevé, plus les polymères seront courts. De plus, pour les $C_s < 1$, le DPn diminue car le transfert prend de l'importance avec le temps, alors que pour $C_s > 1$, l'agent de transfert disparaît vite au début, donc le DPn augmente avec le temps.

4 Conséquences de l'épuisement de l'amorceur

Aux effets précédents on ajoute l'épuisement de l'amorceur (i.e. r_i varie avec le temps).

Données et conditions initiales

L'étape (1.2) étant rapide par rapport à (1.1), sa vitesse est déterminée par r_0 (vitesse de (1.1)) et corrigée par un facteur d'efficacité f ($r_i = f \cdot r_0$), pour prendre en compte que seulement une certaine fraction des radicaux issus de la décomposition de l'amorceur participent à l'initiation de la polymérisation (à cause de réactions secondaires). En général, l'efficacité se situe entre 0.3 et 0.8 (pp.18-19 [4]). On fait le choix d'utiliser $f = 0.5$.

La vitesse r_i initiale nous est donnée : $r_i^0 = 8.36 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/(L \cdot s)$. On peut écrire :

$$r_i^0 = f \cdot r_0^0 = 2f \cdot k_0[A]_0 \Leftrightarrow [A]_0 = \frac{r_i^0}{2f \cdot k_0} = 0.2726 \text{ mol/L}$$

Avec k_0 à 22.5°C calculé, grâce à la loi d'Arrhenius, à partir de valeurs de k_0 à 50 et 70°C trouvées pour l'AIBN [5] :

$$k_0^{50^\circ C} = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ et } k_0^{70^\circ C} = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

On calcule donc :

$$k_0^{22.5^\circ C} = 3.067 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

Évolution des concentrations

Toutes les démarches précédentes sont valables ici, à l'exception de l'équation (2.3), r_i n'étant plus constante. Cette expression devient :

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{2f \cdot k_0[A]}{k_t}}$$

Dans cette expression, $[A]$ dépend du temps. Pour trouver cette dépendance, on résout :

$$r_0 = -\frac{d[A]}{dt} = 2k_0[A] \Leftrightarrow [A] = [A]_0 e^{-2k_0 t}$$

La figure 14 montre que ce changement n'affecte pas significativement la polymérisation. La raison est qu'à 22.5°C, k_0 est très faible et donc l'AIBN se décompose très lentement à cette température, r_i est donc quasiment constant. Pour avoir un point de référence : sa demi-vie est de 10h à 65°C (dans du toluène) [5], donc l'épuisement de l'amorceur aurait eu un impact plus grand à température plus haute.

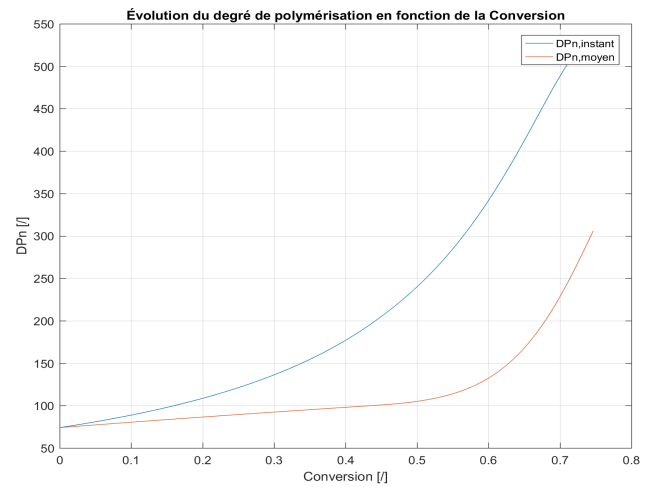
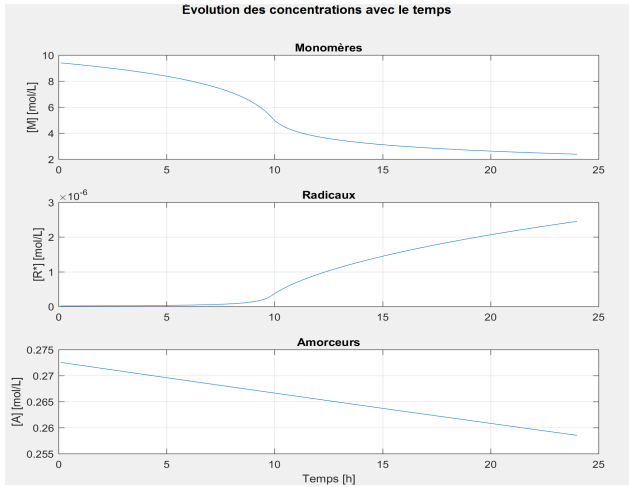


FIGURE 14 – Évolution des concentrations sur 24h (Trommsdorff + vitrification + transfert + épuisement en fonction de la conversion, $C_s = 2.7$ (Trommsdorff + vitrification + transfert + épuisement amorceur))

Degré de polymérisation

Le DPn est aussi très peu affecté à 22.5°C (fig. 15).

5 Effet de la température, sans épuisement de l'amorceur

Ici nous considérons tous les effets précédents, sauf l'épuisement de la chaleur, et nous complétons notre modèle avec l'effet de température.

Pour cela, nous considérons que la largeur et la longueur des plaques sont très grandes par rapport à l'épaisseur du réacteur. On peut alors négliger les effets de bord et considérer le problème comme unidimensionnel, dans la direction de l'épaisseur, appelée l'axe x .

L'évolution du champ de température est donnée par l'équation de la chaleur :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} T) + P$$

qu'on réécrit à 1D, avec D indépendant de x et P le terme de production de chaleur par la réaction tel que $P = H \cdot v_p = H \cdot k_p [R^\bullet][M]$ (avec unités adaptées) :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + H \cdot k_p [R^\bullet][M] \quad (5.1)$$

Dans cette expression, k_p , $[R^\bullet]$, $[M]$ et c_p dépendent de la température.

Données, conditions initiales et conditions frontières

Les données du problème thermique sont :

$$\begin{aligned}
 &— E_{a_p} = 1.8283 \cdot 10^4 \text{ J/mol} &— D = 0.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)} &— R = 8.31446 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \\
 &— E_{a_t} = 2.9442 \cdot 10^3 \text{ J/mol} &— \rho = 940 \text{ kg/m}^3 \\
 &— H_{réac.} = 57800 \text{ J/mol} &— c_p = 114.1 + 6.83 \cdot T \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}
 \end{aligned}$$

Les constantes cinétiques dépendent de T de la manière suivante, en $[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}]$:

$$k_p = \begin{cases} 10^{2.5} \exp(\frac{-E_{a_p}}{R \cdot T}) / \exp(\frac{-E_{a_p}}{R \cdot T_0}) & \text{si } X_M < 0.45 \\ 10^{2.5} 10^{-\frac{2.5}{0.35} \cdot (X_M - 0.45)} \exp(\frac{-E_{a_p}}{R \cdot T}) / \exp(\frac{-E_{a_p}}{R \cdot T_0}) & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.2)$$

$$k_t = 10^{7.6} \cdot 10^{(-6X_M)} \exp(\frac{-E_{a_t}}{R \cdot T}) / \exp(\frac{-E_{a_t}}{R \cdot T_0}) \quad (5.3)$$

Initialement, le réacteur est entièrement à $T(x, t = 0) = T_0 = 295.65 \text{ K}$. Cette température est également imposée aux frontières du réacteur à tout instant, $T(x = 0, t) = T(x = L, t) = T_0$, avec L - l'épaisseur du réacteur.

Champ de température

La résolution de (5.1) se fait numériquement (voir code Matlab), en combinant la méthode d'Euler pour l'évolution temporelle et la méthode des différences finies pour l'évolution spatiale de la température à chaque pas de temps. Cela nous donne l'évolution du champ de température en fonction du temps et en fonction de la position selon x dans le réacteur. La figure 16 montre le champ pour un réacteur d'épaisseur $L = 10\text{cm}$ et la figure 17 - pour $L = 1\text{cm}$.

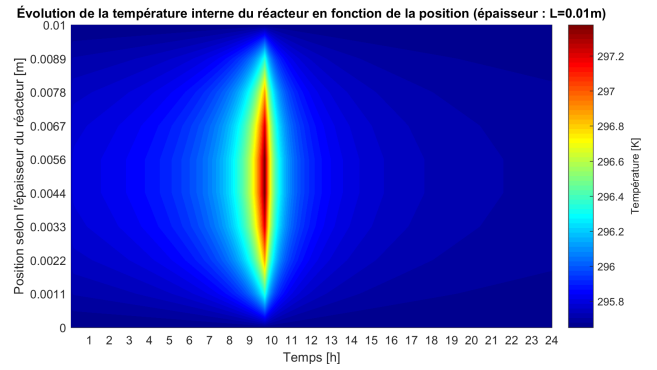
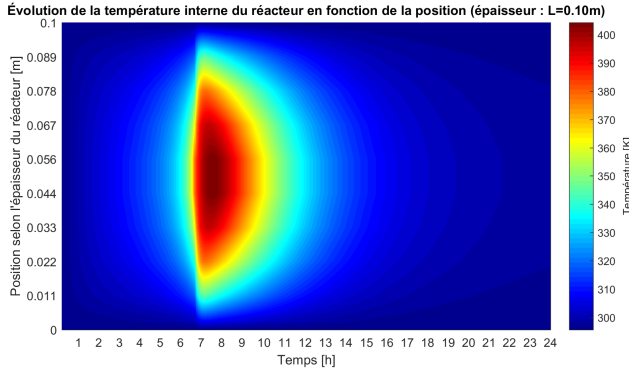


FIGURE 16 – Évolution du champ de température dans un réacteur de 10cm d'épaisseur

FIGURE 17 – Évolution du champ de température dans un réacteur de 1cm d'épaisseur

On s'attend à ce que la polymérisation se passe différemment au centre que sur les bords à cause de ce champ de température, ce qui est examiné ci-dessous.

Évolution de la fraction convertie

Voir figures 18 et 19.

Degré de polymérisation

Voir figures 20 et 21.

Influence de l'épaisseur

En comparant les graphes pour $L = 0.1\text{m}$ aux graphes pour $L = 0.01\text{m}$, on conclut que les réacteurs moins épais permettent un champ de température plus uniforme (la chaleur produite étant plus facilement évacuée vers l'extérieur, alors que dans les épais, il y a un emballement thermique au centre), donc une composition et des propriétés du matériau produit également plus uniformes selon l'axe x . On le voit très bien en comparant les figures 22 et 23 de l'annexe.

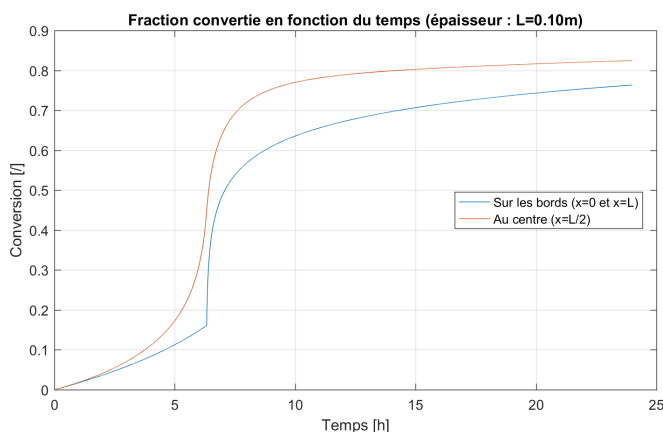


FIGURE 18 – Évolution de la conversion dans un réacteur de 10cm d'épaisseur

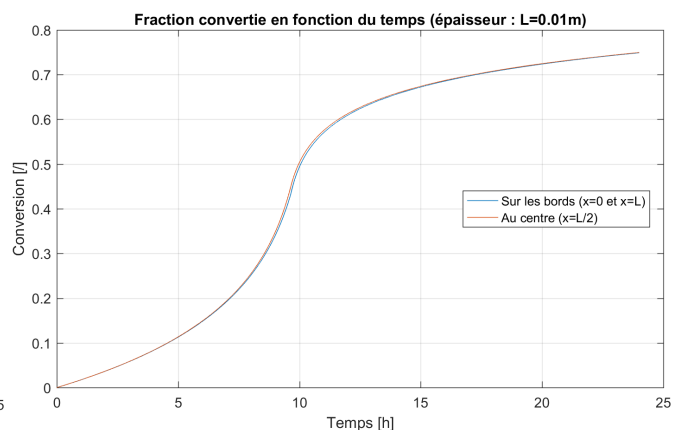


FIGURE 19 – Évolution de la conversion dans un réacteur de 1cm d'épaisseur

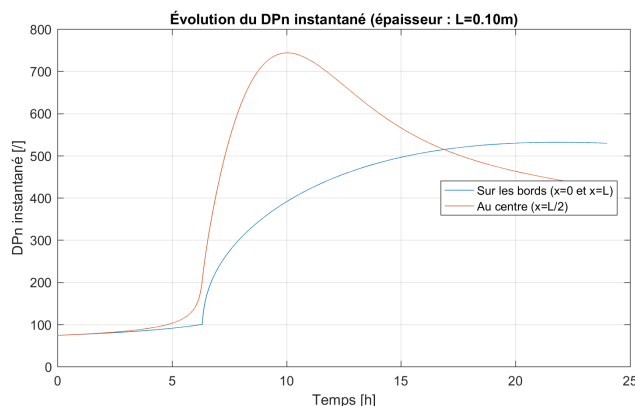


FIGURE 20 – Évolution du DPn instantané dans un réacteur de 10cm d'épaisseur, $C_s = 2.7$

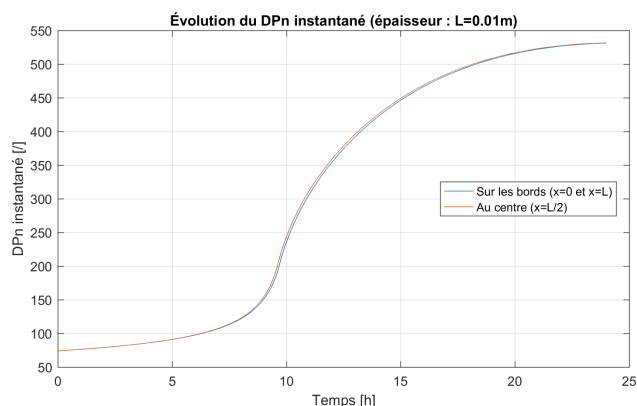


FIGURE 21 – Évolution du DPn instantané dans un réacteur de 1cm d'épaisseur, $C_s = 2.7$

Références

- [1] Wikipédia, l'encyclopédie libre. Polyméthacrylate de méthyle, 2017. Disponible à l'adresse : http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle&oldid=142081352, consulté le 1/12/2017.
- [2] Encyclopædia Britannica. Polymethyl methacrylate (pmma), 2009. Disponible à l'adresse : <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>, consulté le 1/12/2017.
- [3] A. E. Hamielec, R. Gomez-vaillard, and F. L. Marten. Diffusion-controlled free radical polymerization. effect on polymerization rate and molecular properties of polyvinyl chloride. *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry*, 17(6) :1005–1020, 1982.
- [4] J. P. Mercier et E. Maréchal. *Traité des matériaux, tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. pp.18-19 et p.50.
- [5] Aldrich. Free radical initiators. Disponible à l'adresse : https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=site_thermal_initiators, consulté le 18/12/2017.

Annexe A Graphes

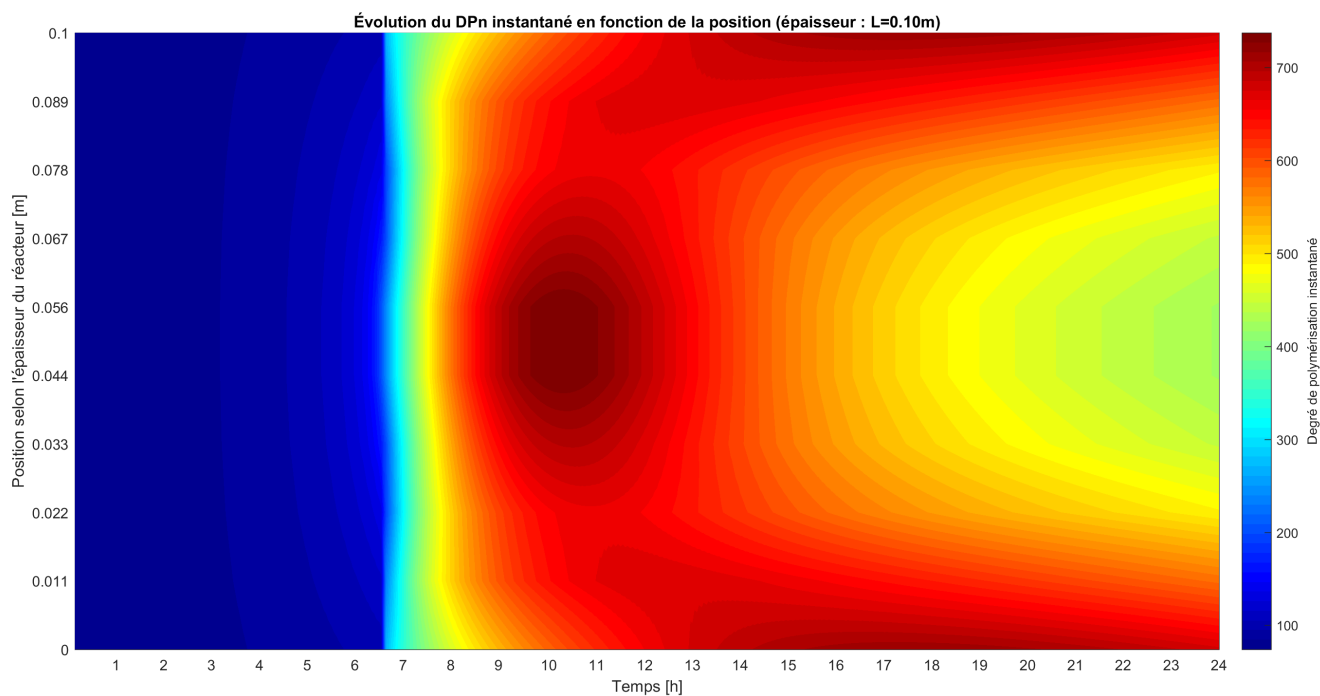


FIGURE 22 – Évolution du DPn instantané dans un réacteur de 10cm d'épaisseur, $C_s = 2.7$

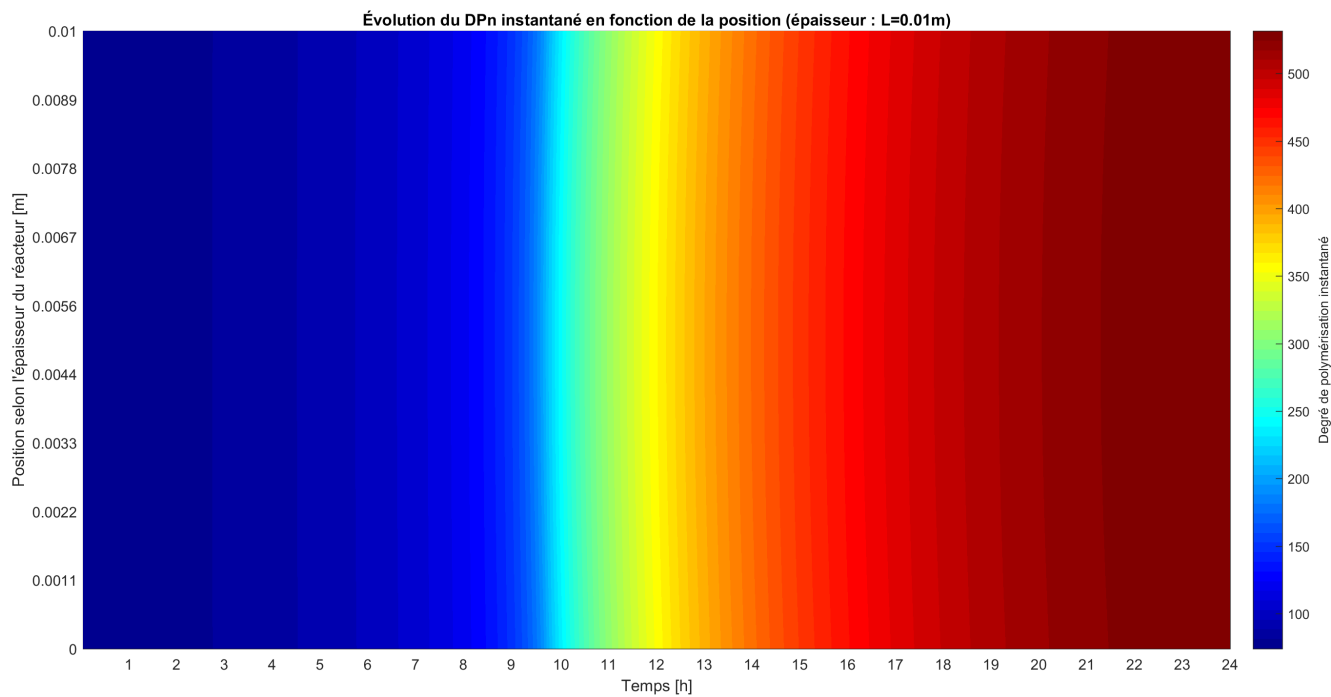


FIGURE 23 – Évolution du DPn instantané dans un réacteur de 1cm d'épaisseur, $C_s = 2.7$

Annexe B Code Matlab

```

1 function pmma(effets)
2 %PMMA Résout le problème de la polymérisation du MMA en PMMA en prenant en
3 %compte les effets tels que spécifiés dans l'input.
4 % effets = 0 : sans effets
5 % effets = 1 : Trommsdorff
6 % effets = 2 : Trommsdorff + vitrification
7 % effets = 3 : Trommsdorff + vitrification + transfert
8 % effets = 4 : Trommsdorff + vitrification + transfert + épuisement amorceur
9 % effets = 5 : Trommsdorff + vitrification + transfert + température
10 %
11 % Dawid Paszko - 2014 1500
12 % Thibault Fievez - 2545 1500
13 % 22.12.17
14
15 close all;
16
17 %Données du problème (trouvées ou choisies) :
18 ri=8.36*10−9*3600;
19 Tf=24;%temps final [h]
20 h=.1;%pas de temps [h]
21 T=1:Tf/h;%vecteur temps
22 Cm0=9.4;%Cm initiale [mol/L]
23 Cs=2.7;%coefficient de transfert, ici pour le thiophénol
24 f=0.5;%facteur d'efficacité
25 k0=3.06678*10−8*3600;%constante cinétique de la décomposition de l'amorceur [1/h]
26 Temp0=22.5+273.15;%[K]
27 L=.1;%épaisseur du réacteur [m]
28 dx=.01;%pas de discrétisation spatiale [m]
29 %un tel dx nécessite h=.1 minimum
30 %%% pour une autre épaisseur
31 % L=.01;%m
32 % dx=.001;%m
33 % %un tel dx nécessite h=.001 minimum
34
35
36 %Initiation des vecteurs ou matrices contenant les grandeurs calculées
37 %Cm = concentration en monomères
38 %Ca = concentration en amorceurs
39 %Cr = concentration en radicaux
40 %Ctr = concentration en agents de transfert
41 %Temp = température
42 %DPninst = degré de polymérisation moyen "instantané"
43 %DPninst = degré de polymérisation moyen "moyen"
44
45 Temp=zeros(L/dx,Tf/h);
46 Temp(1:end,1)=Temp0*ones(L/dx,1);%condition initiale
47 if effets == 5
48     %si le problème thermique est pris en compte, les grandeurs deviennent
49     %des matrices, car elles dépendent du temps ET de la position selon x
50     Cm=zeros(L/dx,Tf/h);
51     Cm(:,1)=Cm0*ones(L/dx,1);
52     Cr=zeros(L/dx,Tf/h);
53     Ctr=zeros(L/dx,Tf/h);
54     Ctr(:,1)=0.005*Cm(:,1);
55     Ca0=ri/(2*f*k0);
56     Ca=Ca0*exp(−2*k0*T);
57     DPninst=zeros(L/dx,Tf/h);
58     DPnmoy=zeros(L/dx,Tf/h);
59
60 else
61     %si la température est constante partout, les grandeurs ne dépendent
62     %que du temps, et plus de la position selon x
63     Cm=zeros(1,Tf/h);
64     Cm(1)=Cm0;
65     Cr=zeros(1,Tf/h);
66     Ctr=zeros(1,Tf/h);
67     Ctr(1)=0.005*Cm0;
68     Ca0=ri/(2*f*k0);
69     Ca=Ca0*exp(−2*k0*T);
70     DPninst=zeros(1,Tf/h);

```

```

71     DPnmoy=zeros(1,Tf/h);
72 end
73
74 %Itération temporelle, permet de résoudre les équations différentielles
75 %(méthode de Heun)
76 for i=1:Tf/h-1
77     [K1, K1tr, alph, Crad, Temn1]=fun(T(i),Cm(:,i),Ctr(:,i),Ca(:,i),Temp(:,i));
78     [K2, K2tr, ~, ~, ~]=fun(T(i)+h,Cm(:,i)+h.*K1, Ctr(:,i)+h.*K1tr, Ca(:,i), Temp(:,i));
79     Cm(:,i+1)=Cm(:,i)+(h/2)*(K1+K2);
80     Ctr(:,i+1)=Ctr(:,i)+(h/2)*(K1tr+K2tr);
81     Cr(:,i)=Crad;
82     DPninst(:,i)=1./(1-alpha);%terminaison par dismutation donc a=1
83     DPnmoy(:,i)=sum(DPninst,2)/i;
84     Temp(:,i+1)=Temn1;
85 end
86 [~, ~, alph, Crad, ~]=fun(T(end),Cm(:,end), Ctr(:,end), Ca(:,end), Temp(:,end));
87 Cr(:,end)=Crad;
88 DPninst(:,end)=1./(1-alpha);
89 DPnmoy(:,end)=sum(DPninst,2)/size(DPninst,2);
90
91 %Fonction appelée à chaque itération temporelle
92 function [x, y, alpha, Crad, Temn1]=fun(~,Cm,Ct,Ca,Temn)
93     switch effets %choix de l'opération à effectuer en fonction des effets
94
95         case 0 %aucun effet
96
97             kp=10^(2.5)*3600;%[L/(mol*h)]
98             kt=10^(7.6)*3600;%[L/(mol*h)]
99             Crad=sqrt(ri/kt);%[mol/L]
100            x=-kp*Crad*Cm;
101            y=0;
102            alpha=(kp*Cm*Crad)/(kp*Cm*Crad+kt*Crad^2);
103            Temn1=Temp0;
104
105         case 1 %Trommsdorff
106
107             kt=10^(7.6)*10^(-6+6*Cm/Cm0)*3600;%[L/(mol*h)]
108             kp=10^(2.5)*3600;%[L/(mol*h)]
109             Crad=sqrt(ri/kt);%[mol/L]
110             x=-kp*Crad*Cm;
111             y=0;
112             alpha=(kp*Cm*Crad)/(kp*Cm*Crad+kt*Crad^2);
113             Temn1=Temp0;
114
115         case 2 %Trommsdorff + vitrification
116
117             if 1-Cm/Cm0 < 0.45 %la vitrification n'intervient qu'à partir d'une certaine fraction
convertie
118                 kp=10^(2.5)*3600;
119             else
120                 kp=10^(2.5-(2.5/0.35)*(1-(Cm/Cm0)-0.45))*3600;
121             end
122             kt=10^(7.6)*10^(-6+6*Cm/Cm0)*3600;
123             Crad=sqrt(ri/kt);
124             x=-kp*Crad*Cm;
125             y=0;
126             alpha=(kp*Cm*Crad)/(kp*Cm*Crad+kt*Crad^2);
127             Temn1=Temp0;
128
129         case 3 %Trommsdorff + vitrification + agent de transfert
130
131             if 1-Cm/Cm0 < 0.45 %la vitrification ne se passe qu'à partir d'une certaine fraction
convertie
132                 kp=10^(2.5)*3600;
133             else
134                 kp=10^(2.5-(2.5/0.35)*(1-(Cm/Cm0)-0.45))*3600;
135             end
136             kt=10^(7.6)*10^(-6+6*Cm/Cm0)*3600;
137             Crad=sqrt(ri/kt);
138             x=-kp*Cm*Crad;

```

```

139     y=-Cs*kp*Ct*Crad;
140     rtr=Cs*kp*Crad*Ct;%vitesse du transfert
141     alpha=(kp*Cm*Crad)/(kp*Cm*Crad+rtr+kt*Crad^2);
142     Temn1=Temp0;
143
144     case 4 %Trommsdorff + vitrification + transfert + épuisement de l'amineur
145
146         if 1-Cm/Cm0 < 0.45
147             kp=10^(2.5)*3600;
148         else
149             kp=10^(2.5-(2.5/0.35)*(1-(Cm/Cm0)-0.45))*3600;
150         end
151         kt=10^(7.6)*10^(-6+6*Cm/Cm0)*3600;
152         Crad=sqrt(f*2*k0*Ca/kt);
153         x=-kp*Cm*Crad;
154         y=-Cs*kp*Ct*Crad;
155         rtr=Cs*kp*Crad*Ct;
156         alpha=(kp*Cm*Crad)/(kp*Cm*Crad+rtr+kt*Crad^2);
157         Temn1=Temp0;
158
159     case 5 %Trommsdorff + vitrification + transfert + effet de la température
160
161         %données :
162         R=8.31446; %J/(mol*K)
163         Eap=1.8283*10^4;%J/mol
164         Eat=2.9442*10^3;%J/mol
165         H=57800;%J/mol
166         D=0.18;%W/(m*K)
167         rho=940;%kg/m^3
168         cp=114.1+6.83*Temn;%J/(kg*K)
169
170         if 1-Cm/Cm0 < 0.45
171             kp=10^(2.5)*3600*exp(-Eap/(R*Temn))/exp(-Eap/(R*Temp0));
172         else
173             kp=10.^(2.5-(2.5/0.35)*(1-(Cm/Cm0)-0.45))*3600.*exp(-Eap/(R*Temn))/exp(-Eap/(R*
Temp0));
174         end
175         kt=10^(7.6)*10.^(-6+6*Cm/Cm0).*3600.*exp(-Eat/(R*Temn))/exp(-Eat/(R*Temp0));
176         Crad=sqrt(ri./kt);
177         x=-kp.*Cm.*Crad;
178         y=-Cs*kp.*Ct.*Crad;
179         rtr=Cs.*kp.*Crad.*Ct;
180         alpha=(kp.*Cm.*Crad)./(kp.*Cm.*Crad+rtr+kt.*Crad.^2);
181
182         %résolution du problème thermique :
183         Temnlt=zeros(L/dx,1);
184         %conditions aux frontières :
185         Temnlt(1)=Temp0;
186         Temnlt(end)=Temp0;
187         %itérations spatiales
188         for iter=2:length(Temnlt)-1
189             Temnlt(iter)=(D*h*3600)/(cp(iter)*rho*dx^2)*(Temn(iter+1)-2*Temn(iter)+Temn(iter
-1))+(h*H*kp(iter)*Crad(iter)*Cm(iter)*1000)/(rho*cp(iter)+Temn(iter);%h en heures et kp en
par heures --> ok
190         end
191         Temn1=Temnlt;
192
193     end
194 end
195
196 %Choix des graphes à afficher en fonction des effets :
197 if effets==5
198     figure;
199     pcolor(Temp),shading interp;
200     colormap(jet);
201     c = colorbar;
202     c.Label.String = 'Température [K]';
203     xlabel('Temps [h]');ylabel('Position selon l''épaisseur du réacteur [m]');
204     title(sprintf('Évolution de la température interne du réacteur en fonction de la position (é
paisseur : L=%2fm)',L));

```

```

205 ax = gca;
206 set(ax, 'XTick', (1:size(Temp,2))/h)
207 set(ax, 'YTick', (1:size(Temp,1)))
208 set(ax, 'XTickLabel', [1:Tf]);
209 set(ax, 'YTickLabel', {'0', '0.011', '0.022', '0.033', '0.044', '0.056', '0.067', '0.078', '0.089', '0.1'
});
210 %set(ax, 'YTickLabel
', {'0', '0.0011', '0.0022', '0.0033', '0.0044', '0.0056', '0.0067', '0.0078', '0.0089', '0.01'});
211
212 figure;
213 pcolor(DPninst); shading interp;
214 colormap(jet);
215 c = colorbar;
216 c.Label.String = 'Degré de polymérisation instantané';
217 xlabel('Temps [h]'); ylabel('Position selon l''épaisseur du réacteur [m]');
218 title(sprintf('Évolution du DPn instantané en fonction de la position (épaisseur : L=%.2fm)', L
));
219 ax = gca;
220 set(ax, 'XTick', (1:size(Temp,2))/h)
221 set(ax, 'YTick', (1:size(Temp,1)))
222 set(ax, 'XTickLabel', [1:Tf]);
223 set(ax, 'YTickLabel', {'0', '0.011', '0.022', '0.033', '0.044', '0.056', '0.067', '0.078', '0.089', '0.1'
});
224 %set(ax, 'YTickLabel
', {'0', '0.0011', '0.0022', '0.0033', '0.0044', '0.0056', '0.0067', '0.0078', '0.0089', '0.01'});
225
226 figure;
227 plot(T*h, DPninst(1, :)); hold on; plot(T*h, DPninst(L/(2*dx), :));
228 legend('Sur les bords (x=0 et x=L)', 'Au centre (x=L/2)', 'Location', 'east'); grid on;
229 xlabel('Temps [h]'); ylabel('DPn instantané [/]');
230 title(sprintf('Évolution du DPn instantané (épaisseur : L=%.2fm)', L));
231
232 figure;
233 plot(T*h, 1-Cm(1, :)/Cm0); hold on; plot(T*h, 1-Cm(L/(2*dx), :)/Cm0);
234 legend('Sur les bords (x=0 et x=L)', 'Au centre (x=L/2)', 'Location', 'east'); grid on;
235 xlabel('Temps [h]'); ylabel('Conversion [/]');
236 title(sprintf('Fraction convertie en fonction du temps (épaisseur : L=%.2fm)', L));
237
238 else
239
240 figure;
241 plot(T*h, 1-Cm/Cm0); xlabel('Temps [h]'); ylabel('Conversion [/]');
242 title('Fraction de monomères convertie en fonction du temps');
243 grid on;
244
245 figure;
246 plot(1-Cm/Cm0, DPninst, 1-Cm/Cm0, DPnmoy); legend('DPn, instant', 'DPn, moyen'); grid on;
247 xlabel('Conversion [/]'); ylabel('DPn [/]'); title('Évolution du degré de polymérisation en
fonction de la Conversion');
248
249 if effets==0
250 figure;
251 plot(T*h, Cm); xlabel('Temps [h]'); ylabel('[M] [mol/L]');
252 title('Évolution de la concentration en monomère');
253 grid on;
254 end
255
256 if effets==1
257 fig2 = figure;
258 p = uipanel('Parent', fig2, 'BorderType', 'none');
259 p.Title = 'Évolution des concentrations avec le temps';
260 p.TitlePosition = 'centertop';
261 p.FontSize = 12;
262 p.FontWeight = 'bold';
263
264 subplot(2,1,1, 'Parent', p);
265 plot(T*h, Cm); grid on; title('Monomères');
266 ylabel('[M] [mol/L]');
267 subplot(2,1,2, 'Parent', p);

```

```

268     plot(T*h,Cr);grid on;title('Radicaux');
269     ylabel(' [R*] [mol/L] ');xlabel('Temps [h] ');
270 end
271
272 if effets==2
273     fig2 = figure;
274     p = uipanel('Parent',fig2,'BorderType','none');
275     p.Title = 'Évolution des concentrations avec le temps';
276     p.TitlePosition = 'centertop';
277     p.FontSize = 12;
278     p.FontWeight = 'bold';
279
280     subplot(2,1,1,'Parent',p);
281     plot(T*h,Cm);grid on;title('Monomères');
282     ylabel(' [M] [mol/L] ');
283     subplot(2,1,2,'Parent',p);
284     plot(T*h,Cr);grid on;title('Radicaux');
285     ylabel(' [R*] [mol/L] ');xlabel('Temps [h] ');
286 end
287
288 if effets==3
289     fig2 = figure;
290     p = uipanel('Parent',fig2,'BorderType','none');
291     p.Title = 'Évolution des concentrations avec le temps';
292     p.TitlePosition = 'centertop';
293     p.FontSize = 12;
294     p.FontWeight = 'bold';
295
296     subplot(3,1,1,'Parent',p);
297     plot(T*h,Cm);grid on;title('Monomères');
298     ylabel(' [M] [mol/L] ');
299     subplot(3,1,2,'Parent',p);
300     plot(T*h,Cr);grid on;title('Radicaux');
301     ylabel(' [R*] [mol/L] ');
302     subplot(3,1,3,'Parent',p);
303     plot(T*h,Ctr);grid on;title('Agents de transfert');
304     ylabel(' [T] [mol/L] ');xlabel('Temps [h] ');
305
306     figure;
307     plot(T*h,Ctr);grid on;title('Évolution de la concentration en agent de transfert');
308     ylabel(' [T] [mol/L] ');xlabel('Temps [h] ');
309 end
310
311 if effets==4
312     fig2 = figure;
313     p = uipanel('Parent',fig2,'BorderType','none');
314     p.Title = 'Évolution des concentrations avec le temps';
315     p.TitlePosition = 'centertop';
316     p.FontSize = 12;
317     p.FontWeight = 'bold';
318
319     subplot(3,1,1,'Parent',p);
320     plot(T*h,Cm);grid on;title('Monomères');
321     ylabel(' [M] [mol/L] ');
322     subplot(3,1,2,'Parent',p);
323     plot(T*h,Cr);grid on;title('Radicaux');
324     ylabel(' [R*] [mol/L] ');
325     subplot(3,1,3,'Parent',p);
326     plot(T*h,Ca);grid on;title('Amorceurs');
327     ylabel(' [A] [mol/L] ');xlabel('Temps [h] ');
328 end
329 end
330 end

```