

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref :



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Magister en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

**Etude théorique de la réaction de copolymérisation
radicalaire du Styrène avec des Monomères Acryliques**

Présentée par :
Raouf BOUCHARÉB

Soutenue publiquement le : 04-07-2012

Devant le jury composé de :

Pr. Djamel BARKAT	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Salim DJEKHABA	Maitre de Conférences 'A'	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Mahmoud OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Hachemi BEN TEMAM	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Tout d'abord je remercie le bon Dieu puissant de la bonne santé, la volonté, et la patience qu'il m'a donné tout au long de mes études.

Je présente mes remerciements avec mon profond respect à mon rapporteur

Mr DJEKHABA Salim

Pour son suivi, sa patience, ses conseils et son aide, tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département de chimie industrielle et particulièrement **Mr A. Sakri** pour son aide et soutien.

Je termine par un grand remerciement à mes parents et ma femme ainsi qu'à toute ma famille.

Je dédie ce travail :

A mes parents

A ma femme

A toute ma famille

Et à tous mes amis

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur la réaction de copolymérisation radicalaire	04
I – 1 – Introduction	05
I – 2 – Equation de composition	05
I – 3 – Courbe d'incorporation.....	08
I – 4 – Les différents types de copolymérisation statistique.....	08
I – 4 – 1 – Copolymérisation idéale : $r_A r_B = 1$	09
I – 4 – 2 – Copolymérisation alternée : $r_A = r_B = 0$	10
I – 4 – 3 – Copolymérisation dans le cas général : $r_A \cdot r_B < 1$	10
I – 4 – 4 – Copolymérisation séquencée : $r_A > 1$ et $r_B > 1$	12
I – 5 – Détermination expérimentale des rapports de réactivité.....	12
I – 5 – 1 – Méthode de MAYO et LEWIS.....	12
I – 5 – 2 – Méthode de FINEMAN et ROSS.....	13
I – 5 – 3 – Méthode de KELEN et TUDOS.....	13
I – 6 – Relation structure chimique-réactivité des monomères.....	14
I – 6 – 1 – Influence de la résonance	14
I – 6 – 2 – Influence de la polarité	17
I – 7 – Influence des conditions opératoires de la copolymérisation.....	20
Chapitre II : Simulation de la réaction de copolymérisation du système Acrylate de méthyle/Styrène (AM/S)	22
II – 1 – Introduction.....	23
II – 2 – Discussion sur les rapports de réactivité.....	24
II – 2 – 1 – Effet de résonance	24
II – 2 – 2 – Effet de la polarité	26
II – 3 – Etude cinétique	28
II – 3 – 1 – Simulation numérique	28
II – 3 – 2 – Distribution des séquences.....	29
II – 3 – 2 – 1 – Distribution des diades.....	30
II – 3 – 2 – 2 – Distribution des triades.....	31

II – 3 – 3 – Longueur moyenne en nombre de séquences.....	31
II – 3 – 4 – Fraction en nombre de séquences de longueur n.....	31
II – 4 – Résultats de la simulation et discussion.....	32
II – 4 – 1 – Courbe d'incorporation	32
II – 4 – 2 – Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne du copolymère en fonction de la conversion.....	33
II – 4 – 3 – Distribution des séquences monomères.....	35
II – 4 – 3 – 1 – Distribution des diades.....	35
II – 4 – 3 – 2 – Distribution des triades.....	38
II – 4 – 3 – 3 – Distribution des fractions en nombre de séquences de l'acrylate de méthyle	42
Conclusion	43
 Chapitre III : Simulation de la réaction de copolymérisation des systèmes Méthacrylate de méthyle/Styrène (MAM/S) et de l'Acrylate 2,éthyle hexyle (A2EH/S).....	 44
III – 1 – Introduction	45
III – 2 – Système acrylate 2, éthyle hexyle-Styrène.....	45
III – 2 – 1 – Discussion sur les rapports de réactivité.....	45
III – 2 – 2 – Résultats de la simulation et discussion.....	47
III – 3 – Système Méthacrylate de méthyle-Styrène.....	56
III – 3 – 1 – Discussion sur les rapports de réactivité.....	56
III – 3 – 1 – 1 – Effet de la résonance.....	56
III – 3 – 1 – 2 – Effets de la polarité.....	56
III – 3 – 2 – Résultats de la simulation et discussion.....	58
III – 3 – 2 – 1 – Courbe d'incorporation.....	58
III – 3 – 2 – 2 – Courbes de composition en fonction de la conversion.....	59
III – 3 – 2 – 3 – Courbes de distribution des séquences.....	60
Conclusion	68
Conclusion générale	70
Bibliographie	72
Annexes (Programmes de simulation).....	75

Annexe I..... 77
Annexe II 84
Annexe III 93

Sommaire des figures

Sommaire des figures

Figure (I-1): Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères pour les deux systèmes Ethylène/acétate de vinyle et Méthyle vinyle cétone ($r_A=1.80$)/chlorure de vinylidène.....	09
Figure (I-2): Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères avec des rapports de réactivité r_A variant de 0 à 2 et $r_B=0.5$	11
Figure (I-3): Courbes de détermination des rapports de réactivité. Méthode de MAYO et LEWIS.....	13
Figure (I-4): Courbes de détermination des rapports de réactivité. Méthode de FINEMAN et ROSS.....	13
Figure (I-5): Courbes de détermination des rapports de réactivité. Méthode de KELEN et TUDOS.....	14
Figure (I-6): Diagramme énergétique des réactions de propagation radicalaire.....	16
Figure (II-1): Variation de la composition instantanée du copolymère F_A en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères f_A	32
Figure (II-2): Simulation de la copolymérisation du styrène avec de l'acrylate de méthyle à partir d'un mélange renfermant 80% d'acrylate de méthyle	33
Figure (II-3): Composition du mélange de monomères (a), composition moyenne(b) et instantanée du copolymère (c) en fonction de la conversion à partir des mélanges renfermant 80%,30%,10% d'acrylate de méthyle et la composition azéotropique	34
Figure (II-4): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène. Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère	35
Figure (II-5): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène. Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère F_A	36
Figure (II-6): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=80\%$	37
Figure (II-7): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=30\%$	37
Figure (II-8): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des	

diades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=10\%$	38
Figure (II-9): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=80\%$. Centrées en A.....	39
Figure (II-10): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=80\%$. Centrées en B.....	39
Figure (II-11): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=30\%$. Centrées en A.....	40
Figure (II-12): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=30\%$. Centrées en B.....	40
Figure (II-13): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=10\%$. Centrées en A.....	41
Figure (II-14): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_A(0)=10\%$. Centrées en B.....	41
Figure (II-15): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle-Styrène. Distribution des fractions en nombre de séquences Acrylate de méthyle pour $f_A(0)=80\%$, 30% , 10% et $f_A(0)=f_{azeo}$	42
Figure (III-1): Variation de la composition instantanée du copolymère Fa en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères fa . Pour le système Acrylate de 2-éthyl hexyle (A2EH)/Styrène (S)	47
Figure (III-2): Simulation de la copolymérisation du styrène avec de l'acrylate de 2-éthyl hexyle à partir d'un mélange renfermant 80% de l'acrylate de 2-éthyl hexyle.....	47
Figure (III-3): Composition du mélange de monomères (a), composition moyenne (b) et composition instantanée (c) du copolymère en fonction de la conversion à partir des mélanges renfermant 80% , 30% , 5% de l'acrylate de 2-éthyl hexyle et la composition azéotropique.....	48
Figure (III-4): Simulation des copolymérisations des deux systèmes Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrène et Acrylate de méthyle–Styrène. Distribution des diades alternées en fonction de la composition du copolymère Fa	49
Figure (III-5): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène. Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère	50
Figure (III-6): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrène. Distribution	

des diades en fonction de la composition du copolymère Fa	50
Figure (III-7): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$	51
Figure (III-8): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=30\%$	51
Figure (III-9): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=05\%$	52
Figure (III-10): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$. Centrées en A	52
Figure (III-11): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$. Centrées en B.....	53
Figure (III-12): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=30\%$. Centrées en A.....	53
Figure (III-13): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=30\%$. Centrées en B.....	54
Figure (III-14): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=05\%$. Centrées en A.....	54
Figure (III-15): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=5\%$. Centrées en B.....	55
Figure (III-16): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrene. Distribution des fractions en nombre de séquences Acrylate 2 éthyle hexyle pour $fa(0)= 80\%$, 30% , 5% et $fa(0)=f_{azeo}$	55
Figure (III-17): Variation de la composition instantanée du copolymère Fa en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères fa . Pour le système Méthacrylate de méthyle (MAM)/Styrene (S)	58
Figure (III-18): Composition du mélange de monomères, composition moyenne et instantanée du copolymère en fonction de la conversion à partir des mélanges renferment 80% et 20% de Méthacrylate de méthyle et la composition azéotrope.....	60
Figure (III-19): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrene. Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.....	60
Figure (III-20): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrene. Distribution	

des diades en fonction de la composition du copolymère Fa	61
Figure (III-20): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$	62
Figure (III-21): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$. Centrées en A.....	62
Figure (III-22): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=80\%$. Centrées en B.....	63
Figure (III-23): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=20\%$	64
Figure (III-24): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=20\%$. Centrées en A.....	64
Figure (III-25): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0)=20\%$. Centrées en B.....	65
Figure (III-26): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des diades en fonction de la conversion pour $fa(0)=fazeo=46\%$	65
Figure (III-27): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0) = fazeo=46\%$.. Centrées en A.....	66
Figure (III-28): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des triades en fonction de la conversion pour $fa(0) = fazeo=46\%$.. Centrées en B.....	66
Figure (III-29): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styène. Distribution des fractions en nombre de séquences Méthacrylate de méthyle et celles du Styène pour $fa(0)=80\%$, 20% et $fa(0)=fazeo=46\%$	67

Sommaire des tableaux

Sommaire des tableaux

Tableau (I-1): Constantes de vitesse de réaction (k_{as}) de quelques couples radical (a) - monomère (s).....	17
Tableau (I-2): Classement de quelques monomères en fonction de la valeur $r_A \cdot r_B$	19
Tableau (I-3): Influence de la température sur les rapports de réactivité.....	20
Tableau (I-4): Influence de la pression sur les rapports de réactivité	21
Tableau (II-1):Rapports de réactivité du couple Acrylate de méthyle/Styrène en copolymérisation radicalaire.....	24
Tableau (III-1):Maximum des diades alternées en fonction des produits des rapports de réactivité des trois systèmes en copolymérisation radicalaire.....	61
Tableau (III-2):Similitudes dans le comportement du méthacrylate de méthyle et du styrène pour deux compositions initiales différentes $f_a(0) = 80\%$ et $f_a(0) = 20\%$	63

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les méthodes de synthèse de matériaux organiques nouveaux possédant des propriétés spécifiques, la copolymérisation occupe une place de choix. En permettant l'insertion dans une même chaîne macromoléculaire de deux ou plusieurs motifs monomères différents liés entre eux par des liaisons covalentes, il est en effet possible d'obtenir un produit présentant à la fois les propriétés de chacun des homopolymères.

Le polystyrène, par exemple, est un plastique cassant, peu résistant aux chocs et aux solvants, sa copolymérisation avec l'acrylonitrile accroît sa résistance aux chocs et aux solvants ainsi que son imperméabilité aux gaz [1] et [2] alors que sa copolymérisation avec le butadiène diminue sa rigidité et donne un matériau qui se rapproche d'un élastomère [2] et [3].

De même l'éthylène est copolymérisé avec l'acétate de vinyle ou un acrylate pour donner un produit plus flexible que le polyéthylène. Les copolymères l'associant au propylène sont de véritables élastomères [3].

Les propriétés d'un matériau copolymère sont liées globalement à sa composition en monomères et plus finement à la distribution de ces motifs monomères dans les chaînes macromoléculaires. Ces paramètres sont contrôlés essentiellement par les grandeurs fondamentales de la réaction de copolymérisation que sont les rapports de réactivités des monomères qui constituent les grandeurs intrinsèques d'un couple de monomères données [4].

La copolymérisation est donc un procédé privilégié à la disposition de l'ingénieur qui désire, pour une application donnée, trouver le matériau le mieux adapté. Il est possible dans ce domaine, d'apprécier d'une manière relativement aisée la faisabilité d'un projet en s'appuyant sur quelques connaissances de base relatives à la réaction de copolymérisation.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la copolymérisation radicalaire statistique des trois couples de monomères : Acrylate de méthyle (AM)-Styrène (S), Acrylate de 2-éthyl hexyle (A2EH)-Styrène (S) et Méthacrylate de méthyle (MAM)-Styrène (S).

Partant des valeurs expérimentales des rapports de réactivités de ces couples de monomères trouvés dans la littérature [5], l'objectif de notre mémoire est :

- 1- De prévoir par simulation numérique [6] et [7] le comportement cinétique de la réaction de copolymérisation du couple de monomères AM/S et à la microstructure des copolymères correspondants, qui nous donne accès à la composition moyenne et

la composition instantanée des macromolécules formées tout le long de la réaction et à la distribution des séquences monomères dans ces macromolécules.

- 2- De voir d'une part l'effet de la longueur du groupement alkyle de l'ester sur la réactivité de l'acrylate par rapport au styrène et d'autre part l'effet de la substitution en 1,1 de l'hydrogène de l'acrylate par le groupement méthyle sur cette réactivité par la simulation de la réaction de copolymérisation A2EH/S et MAM/S.

Notre mémoire est réparti sur trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la réaction de copolymérisation radicalaire où sont décrits les principes théoriques fondamentaux de la copolymérisation d'une manière exhaustive.

Le deuxième chapitre concerne la simulation de la réaction de copolymérisation AM/S où les principes de calcul par simulation sont détaillés et les résultats discutés.

Le troisième chapitre concerne la simulation de la réaction de copolymérisation des systèmes A2EH/S et MAM/S, les résultats sont discutés et comparés au système AM/S.

Le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I :
***Généralités sur la réaction de
copolymérisation radicalaire***

I – 1 – Introduction

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.

La copolymérisation est une polymérisation de deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contiennent à la fois ces deux espèces de motifs monomères. Lorsque plus de deux monomères sont associés dans un même enchaînement, le produit formé s'appellera un terpolymère.

Selon les conditions de la réaction et la nature des monomères, la réaction peut conduire à un composé présentant trois types principaux de structure [8], [9], [10] et [11] :

- Copolymères statistiques : ce sont des copolymères dans lesquels les motifs sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire. Si A et B désignent chacun des deux monomères, cette structure peut être schématisée ainsi :



- Copolymères alternés : ce sont des copolymères dans lesquels les motifs A et B se succèdent régulièrement :



- Copolymères séquencés : ce sont des copolymères dans lesquels des séries de segments A-A...A-A alternées avec des séries de segments B-B...B-B :



Comme pour la polymérisation en chaîne, on distinguera la copolymérisation radicalaire, amorcée par la création de radicaux libres dans les monomères, et la copolymérisation ionique dans laquelle l'espèce activée est un ion (carbanion ou carbocation lorsque le monomère est une oléfine).

Nous traiterons dans ce qui suit le cas de la copolymérisation radicalaire qui est le procédé le plus utilisé industriellement et en particulier la réaction de copolymérisation statistique.

I – 2 – Equation de composition

L'équation donnant la composition d'un copolymère statistique est valable quel que soit le type d'amorçage choisi (radicalaire, ionique, catalyseurs complexes). Dans tous les cas, la composition globale comme la succession des motifs dans la chaîne sont déterminés

essentiellement par les vitesses d'addition des monomères sur les centres actifs. De plus cette vitesse est surtout fonction de la nature de la dernière unité de la chaîne ; il n'y a pas donc aucune raison pour que cette dernière soit identique à la concentration en monomère dans le milieu réactionnel.

Considérons donc deux chaînes en croissance portant l'une un centre actif A• et l'autre un centre actif B•. Sur chacune d'elle peut venir s'ajouter soit le monomère A soit le monomère B. Quatre réactions peuvent donc se dérouler, elles possèdent chacune une vitesse de propagation propre :



Les vitesses de disparition de chacun des monomères s'écriront :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] + k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet][A] \quad (I-1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] + k_{BB}[\sim\sim\sim B^\bullet][B] \quad (I-2)$$

En divisant membre à membre les équations (I-1) et (I-2) on obtient le rapport des vitesses avec lesquelles les deux monomères entrent à chaque instant dans le copolymère, c'est-à-dire la composition du copolymère formé :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BA}[\sim\sim\sim B^\bullet]}{k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet] + k_{BB}[\sim\sim\sim B^\bullet]} \quad (I-3)$$

Lorsqu'un régime stationnaire de copolymérisation est établi, le nombre de radicaux libres est constant : il y a autant de radicaux A• qui apparaissent et qui disparaissent. La vitesse d'apparition de A• est :

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] \quad (I-4)$$

Et la vitesse de disparition est :

$$-\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] \quad (I-5)$$

Nous aurons donc :

$$k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet][A] = k_{AB}[\sim\sim\sim A^\bullet][B] \quad (I-6)$$

Dans ces conditions l'équation (I-3) devient :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{k_{AA}[\sim\sim\sim A^\bullet] + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (I-7)$$

Ou encore:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{[A]}{[B]} + \frac{k_{BB}}{k_{BA}}} \quad (I-8)$$

Et finalement on peut écrire :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{\frac{k_{AA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]} + 1}{\frac{k_{BB}}{k_{BA}} \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (I-9)$$

En introduisant les rapports de réactivités définis par :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (I-10)$$

Dans ce cas l'équation de copolymérisation s'écrira comme suit :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad (I-11)$$

Notons que le raisonnement utilisé pour l'obtention de l'équation de copolymérisation fait appel à l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, cependant la même expression peut être obtenue par une méthode statistique qui ne nécessite plus cette hypothèse.

Les rapports r_A et r_B sont une mesure de la préférence d'un centre actif pour le monomère du même type ou de l'autre type. Par exemple $r_A > 1$ c'est à dire $k_{AA} > k_{AB}$ signifie que A^\bullet additionnera plus facilement A que B ; le monomère A a la tendance à s'homopolymériser. Au contraire si r_A et r_B sont tous les deux faibles, chaque radical additionnera de préférence le monomère de l'autre type : le copolymère final aura tendance à être alterné :

A-B-A-B-A-B...

D'une façon générale, le rapport $\frac{d[A]}{d[B]}$ a une valeur différente de la composition X_A or, $X_A = \frac{[A]}{[B]}$, du mélange de monomère. Si l'un des monomère, A, est plus réactif que l'autre, le polymère formé sera initialement plus riche en A, mais le milieu s'appauvrit progressivement en A, en fin de réaction le copolymère formé sera plus riche en B.

L'hétérogénéité en composition du copolymère sera d'autant plus marqué que le taux de conversion sera élevé.

Cette remarque qualitative a une portée pratique considérable. En effet, la composition du copolymère variant au cours du temps en fonction de la composition $\frac{[A]}{[B]}$ du mélange de monomères, il est nécessaire de bien maîtriser ces paramètres au cours de la réaction. Industriellement, on choisit souvent d'effectuer la copolymérisation en continu et on introduit dans le réacteur un mélange de monomères correspondant à celui qui disparaît, on obtient ainsi un copolymère de composition homogène.

I – 3 – Courbe d'incorporation

Pour illustrer quantitativement ces phénomènes, on peut exprimer l'équation de copolymérisation (I-11) 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 :

$$f_A = 1 - f_B = \frac{[A]}{[A]+[B]} \quad (\text{I-12})$$

Et

$$F_A = 1 - F_B = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} \quad (\text{I-13})$$

L'équation (I-11) peut alors d'écrire :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (\text{I-14})$$

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.

I – 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.

I – 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

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \text{ soit } r_B = \frac{1}{r_A} \quad (\text{I-15})$$

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

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_A \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (\text{I-16})$$

Et l'équation de la courbe d'incorporation :

$$F_A = \frac{r_A f_A}{r_A f_A + f_B} \quad (\text{I-17})$$

Selon les valeurs de r_A on aura les variations représentées sur la figure (I-1) :

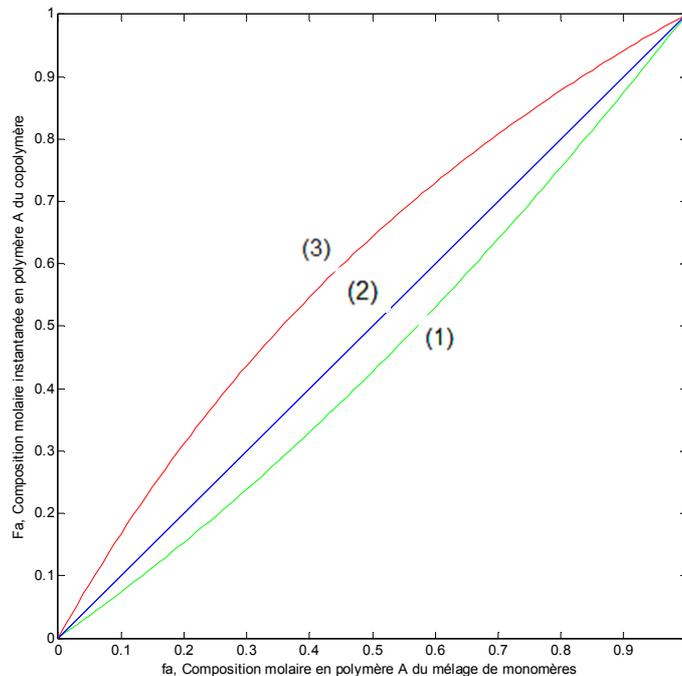


Figure (I-1) : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères

- (1) Ethylène ($r_a=0.79$)/acétate de vinyle ($r_b=1.40$)
- (2) Courbe hypothétique $r_a=r_b=1$
- (3) Méthyle vinyle cétone ($r_a=1.80$)/chlorure de vinylidène ($r_b=0.55$)

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.

I – 4 – 2 – Copolymérisation alternée : $r_A \cdot r_B = 0$

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 :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 \quad (\text{I-18})$$

$$\text{Et } F_A = 0.5 \quad (\text{I-19})$$

Quelque 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).

I – 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.

Pour illustrer ces cas, considérons les différentes copolymérisations pour lesquelles $r_B = 0.5$ et r_A varie de 0 à 2 (figure I-2):

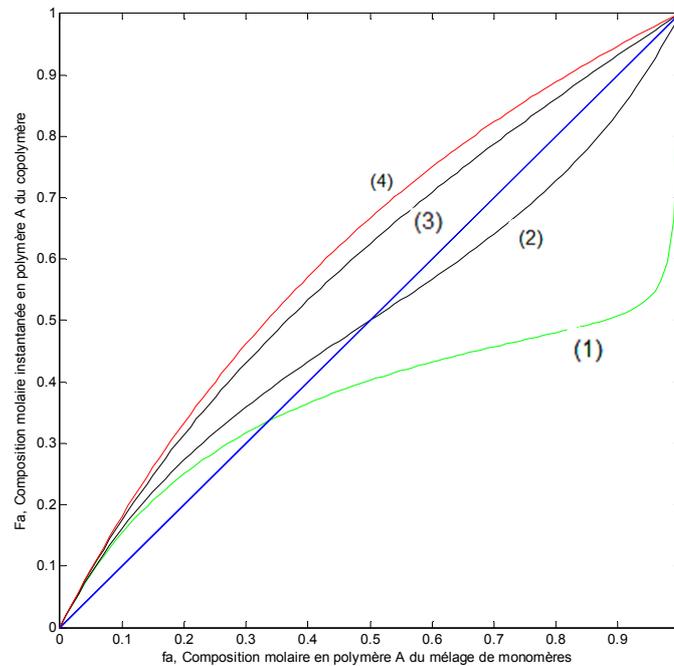


Figure (I-2) : Courbes de variation de la composition instantanée du copolymère avec la composition du mélange de monomères avec des rapports de réactivité r_a variant de 0 à 2 et $r_b=0.5$

- (1) $r_a=0.0 / r_b=0.5$
- (2) $r_a=0.5 / r_b=0.5$
- (3) $r_a=1.5 / r_b=0.5$
- (4) $r_a=2.0 / r_b=0.5$

La courbe d'incorporation pour $r_A = 2.0$ est du type idéal précédent. Au contraire pour $r_A = 0$, elle est limitée par l'horizontale $F_A = 0.5$. Lorsque r_A est compris entre 0 et 2, les courbes correspondantes se trouvent entre les deux courbes limites (courbes (1) et (4)).

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.

I – 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.

I – 5 – Détermination expérimentale des rapports de réactivité

Dans les limites de validité de l'équation de composition (tant que le rapport $X_A = \frac{[A]}{[B]}$ est constant) et à partir des résultats expérimentaux relatifs à la composition du copolymère (n_A) et de la composition initiale en monomères (X_A), les rapports de réactivité peuvent être aisément déterminés par des méthodes se basant sur la linéarisation de l'équation de copolymérisation dont nous pouvons citer les trois principales [12] :

I – 5 – 1 – Méthode de MAYO et LEWIS

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

$$r_B = r_A \frac{X_A^2}{n_A} - \left[\frac{n_A - 1}{n_A} \right] X_A \quad (\text{I-20})$$

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

Théoriquement cela correspondra à un point unique d'intersection de toutes les droites $r_B = f(r_A)$, en pratique cela correspondra à une zone d'intersection plus ou moins grande d'un maximum de droites, qui est une mesure de précision expérimentale (figure I-3).

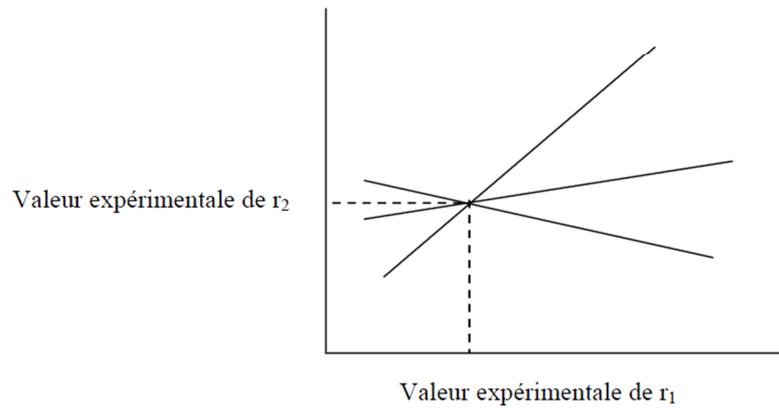


Figure (I-3) : Courbe de détermination des rapports de réactivité.
Méthode de MAYO et LEWIS.

I – 5 – 2 – Méthode de FINEMAN et ROSS

L'équation de copolymérisation est réarrangée sous la forme :

$$\frac{n_A - 1}{X_A} = r_A - r_B \frac{n_A}{X_A^2} \quad (\text{I-21})$$

Le tracé du graphe $\frac{n_A - 1}{X_A} = f\left(\frac{n_A}{X_A^2}\right)$ correspond alors à une droite d'ordonnée à l'origine r_A et de pente r_B (figure I-4).

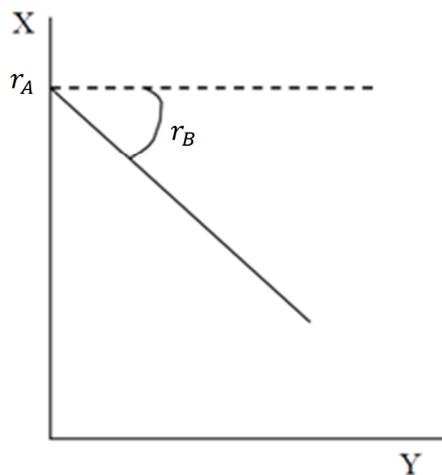


Figure (I-4) : Courbe de détermination des rapports de réactivité.
Méthode de FINEMAN et ROSS.

I – 5 – 3 – Méthode de KELEN et TUDOS

L'équation de copolymérisation est réarrangée comme suit :

$$\frac{G}{a+F} = \frac{r_A + r_B}{a} \left[\frac{F}{a+F} \right] - \frac{r_B}{a} \quad (\text{I-22})$$

Où

$$G = \frac{X_A(n_A-1)}{n_A} \quad ; \quad F = \frac{X_A^2}{n_A} \quad \text{et} \quad a = (F_{max} \cdot F_{min})^{1/2} > 0 \quad (I-23)$$

Le tracé du graphe $\frac{G}{a+F} = f\left(\frac{F}{a+F}\right)$ correspond à une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{r_B}{a}$ et de pente $\frac{r_A+r_B}{a}$ (figure I-5).

Cette méthode est une amélioration de celle de FINEMAN et ROSS, elle donne un poids sensiblement équivalent à toutes les données expérimentales du fait de la normalisation du graphe dans lequel sont inscrits les points expérimentaux (utilisation de la constante arbitraire de normalisation a).

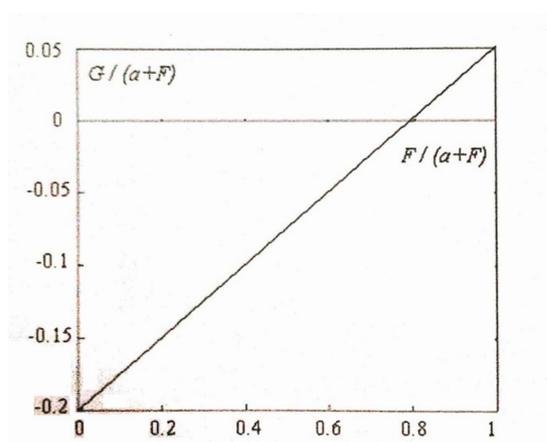


Figure (I-5) : Courbe de détermination des rapports de réactivité. Méthode de KELEN et TUDOS.

I – 6 – Relation structure chimique-réactivité des monomères

Les rapports de réactivité des monomères sont des paramètres fondamentaux pour la composition et la structure des copolymères formés, nous avons alors essayé de mettre en évidence les facteurs structuraux influençant la réactivité des monomères [13].

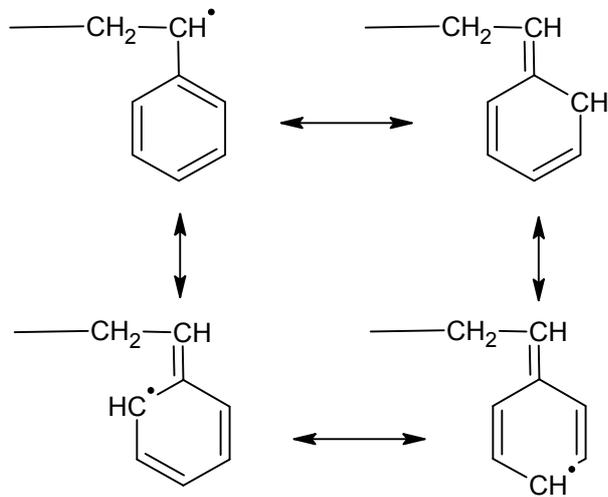
I – 6 – 1 – Influence de la résonance

Il est bien établi que l'effet de la résonance affecte grandement la réactivité des monomères et des radicaux correspondants.

Il a été montré que les substituants susceptibles d'introduire la délocalisation π dans un monomère vinylique, engendre une stabilisation beaucoup plus élevée dans le radical produit que dans le monomère ; ainsi dans le cas du styrène.

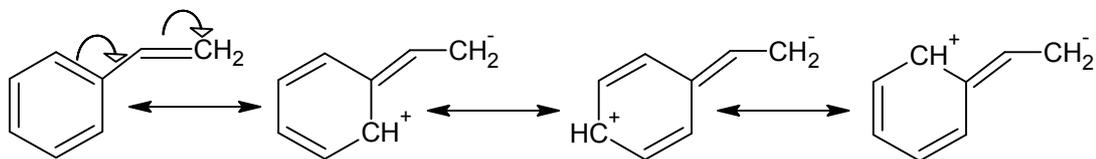
On a pour:

- Le radical styrène :



$E_r = \text{Energie de résonance (de stabilisation)} \approx 100\text{KJ/mole}$

- Le monomère styrène :



$E_r \approx 16\text{KJ/mole}$

Il en résulte des effets opposés de la résonance sur la réactivité d'un monomère et de son radical, comme le montre clairement le diagramme énergétique (figure I-6)

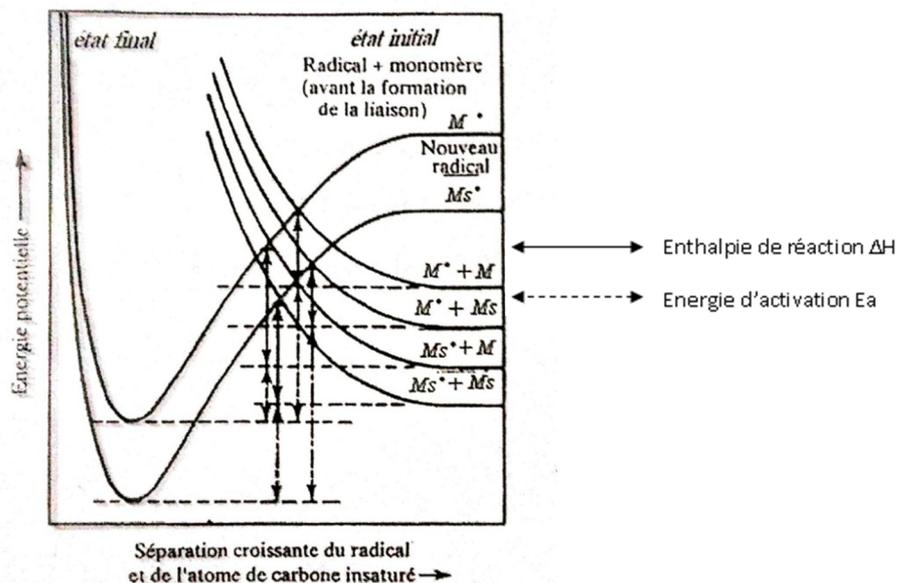
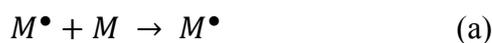


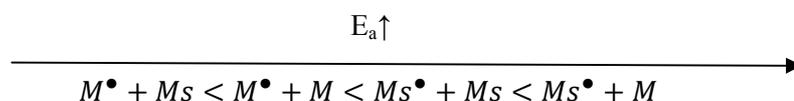
Figure (I-6): Diagramme énergétique des réactions de propagation radicalaire. Radical+Monomère. D'après WALLING.

En considérant les quatre combinaisons de réactions possibles entre deux monomères et les deux radicaux correspondants :

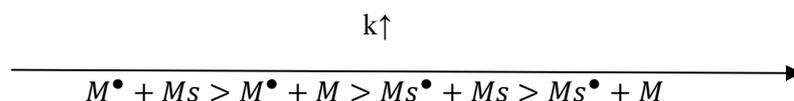


Les entités stabilisées sont identifiées par l'indice s

Ce diagramme énergétique nous montre que les énergies d'activation (E_a) des quatre réactions de propagations varient dans le sens :



Ce qui correspond à des constantes de vitesses variant en sens inverse :



On peut alors conclure :

- Les systèmes de type monomère stabilisé sur un radical non stabilisé réagissent les plus rapidement (b).

- Les systèmes de type monomère non stabilisé sur un radical stabilisé réagissent les plus lentement (d).

L'effet de la résonance sur la réactivité est plus important sur le radical que sur le monomère $Ms^{\bullet} + Ms (c) < M^{\bullet} + M(a)$ entraînant une homopolymérisation plus facile des monomères non stabilisés que les monomères stabilisés.

Toutes ces conclusions tirées à partir de ce diagramme énergétique sont largement corroborées par les résultats portant sur quelques monomères et reportés sur le tableau (I-1)

Monomère (s)	Radical (a)				
	Butadiène	Styrène	Méthacrylate de méthyle	Acétate de vinyle	Chlorure de vinyle
1,3-Butadiène	100	280	2060	/	319000
Styrène	70	165	1130	230000	550000
Méthacrylate de méthyle	130	314	515	154000	110000
Acétate de vinyle	/	3.4	26	2300	6490
Chlorure de vinyle	11	9.7	52	10100	11000

Tableau (I-1): Constantes de vitesse de réaction (k_{os}) de quelques couples radical (a) - monomère (s). [5]

Les couples de monomères de stabilité voisine copolymérisent facilement (Styrène/Butadiène, Acétate de vinyle/ Chlorure de vinyle).

Par contre les couples de monomères de stabilité différente sont difficiles à copolymériser (Styrène/ Acétate de vinyle).

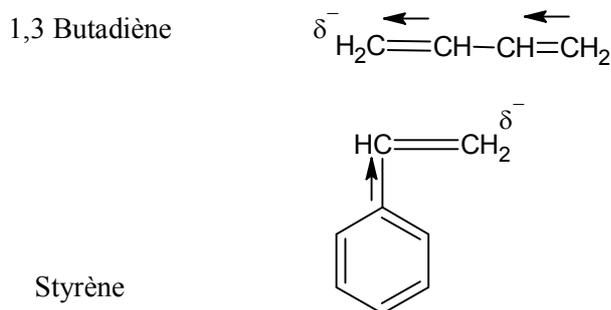
I – 6 – 2 – Influence de la polarité

LEWIS et ses collaborateurs ont constaté que la tendance des couples de monomères vinyliques à s'alterner est due aux effets polaires entre les comonomères, cette constatation a été confirmée par PRICE qui a montré que les couples de monomères pourvus de pouvoirs polaires antagonistes se copolymérisent facilement.

Nous avons vu que plus le produit $r_A \cdot r_B \rightarrow 0$, plus le copolymère avait tendance à être alterné. MAYO et WALLING ont alors établi un classement de quelques monomères dans un ordre tel que le produit $r_A \cdot r_B$ soit d'autant plus faible que les monomères seront éloignés l'un de l'autre tableau (I-2).

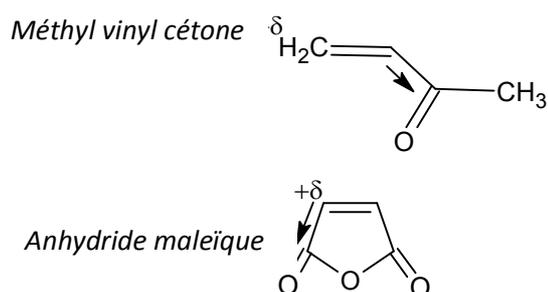
On constate que sont classées en tête de classement les monomères ayant un pouvoir de donneur d'électrons, c'est-à-dire portant un substituant électropositif :

Exemple :



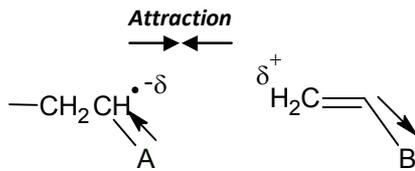
Contrairement les monomères classés en dernier portent des substituants électroattractifs qui polarisent positivement la double liaison :

Exemple :



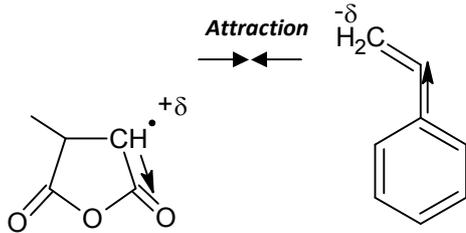
Cette classification est cohérente puisqu'un radical portant par exemple un groupe électrorépulseur réagira facilement avec un monomère dont la double liaison est polarisée positivement et réciproquement.

Les valeurs de r_A et r_B seront donc faibles, le produit $r_A \cdot r_B$ sera proche de zéro, et le copolymère sera donc alterné.

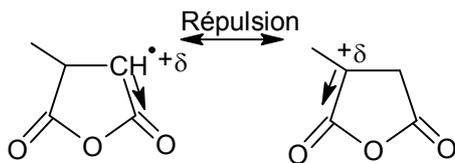


Réaction favorisée, tendance à l'alternance très marquée.

On peut citer le cas typique de la copolymérisation très aisée de l'anhydride maléique avec le styrène et donnant pratiquement un copolymère quasi-alterné, alors qu'il ne s'homopolymérise pas.



Copolymérisation aisée



Homopolymérisation très difficile

Styrène				
0.107	Phényle			
	Acétylène			
0.150	0.169	Acrylate de méthyle		
0.238	0.300	0.860	Méthacrylate de méthyle	
0.244				Acrylate 2,éthyle hexyle

Tableau (I-2): Classement de quelques monomères en fonction de la valeur $r_A \cdot r_B$. [5]

I – 7 – Influence des conditions opératoires de la copolymérisation

Les rapports de réactivités r_A d'un monomère A étant par définition un rapport entre deux constantes de vitesses de propagation, sa variation avec la température dépendra de la différence entre les énergies d'activation des deux réactions de propagation.

$$r_A = \frac{k_{aa}}{k_{ab}} = \frac{A_{aa}}{A_{ab}} e^{\left(\frac{E_{ab}-E_{aa}}{RT}\right)} \quad (I-24)$$

Où

E_{aa} et A_{aa} ; représentent respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction d'addition du monomère A sur son propre radical A^\bullet .

E_{ab} et A_{ab} ; représentent respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction d'addition du monomère B sur son propre radical A^\bullet .

En réaction de propagation radicalaire ces énergies d'activation sont faibles (inférieures à 10KJ/mole), l'influence de la température sur les rapports de réactivités sera faible et d'autant plus que la différence de température sera petite comme le montre le tableau (I-3)

	Styrène/1,3 butadiène			Styrène/Méthacrylate de méthyle		
$r(5^\circ)$	0.64	1.40	$r(60^\circ)$	0.52	0.46	
$r(45^\circ)$	0.64	1.80	$r(131^\circ)$	0.53	0.54	

Tableau (I-3):Influence de la température sur les rapports de réactivité.[5]

Concernant la pression, son influence est pratiquement insignifiante pour les faibles variations de pression, elles deviennent notables aux fortes variations et l'élévation de pression tend à faire perdre à chacun des centres actifs sa sélectivité, la polymérisation se rapproche du cas idéal ($r_A \cdot r_B = 1$), (tableau I-4)

P(atm)	r_A (méthacrylate de méthyle)	r_B (acrylonitrile)	$r_A \cdot r_B$
1	1.34	0.12	0.16
100	1.46	0.37	0.54
1000	2.01	0.45	0.91

Tableau (I-4) Influence de la pression sur les rapports de réactivité. [5]

Dans la pratique les polymérisations radicalaires à amorçage chimique (peroxydes et dérivés azoïques) sont effectuées à des températures variant de 40°C à 100°C et à des pressions de un à quelques bars.

Chapitre II :
Simulation de la réaction de
copolymérisation du système
Acrylate de méthyle/Styrène (AM/S)

II – 1 – Introduction

L'équation de composition sous sa forme différentielle (I-11) n'est valable que si le rapport des concentrations $X_A = \frac{[A]}{[B]}$ reste constant, correspondant à une évolution linéaire de la courbe cinétique de la réaction de copolymérisation dans le domaine des basses conversions, ceci est vérifié expérimentalement jusqu'à des taux de conversion globaux des monomères de l'ordre de 5% à 10%, dans ce cas, la composition des copolymères instantanés est constante et correspond à celle du copolymère moyen, qui seule est accessible aux mesures expérimentales.

Au-delà de ce domaine de conversion, X_A variera sensiblement entraînant une variation continue de la composition instantanée du copolymère, nous avons alors un phénomène de "dérive de composition". Si on veut déterminer les compositions instantanées du copolymère en fonction du taux de conversion et quelle que soit la variation du rapport X_a , il faut intégrer l'équation de copolymérisation (I-11).

A partir des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature [5] et relatifs aux rapports de réactivité de l'acrylate de méthyle et du styrène (tableau II-1), nous avons alors simulé théoriquement cette copolymérisation par intégration numérique de l'équation de copolymérisation.

Pour cela on a utilisé les valeurs moyennes des rapports de réactivité de notre système AM/S : $r_A = 0.20$ et $r_B = 0.75$.

La méthode de simulation numérique est effectuée par un calcul numérique de la composition des différents copolymères formés tout le long de la réaction, à partir de l'équation de composition sous sa forme différentielle (I-11).

Cette simulation permet d'avoir accès à toute conversion à beaucoup de données :

- Concentrations des monomères résiduels.
- Composition instantanée et moyenne du copolymère.
- Distribution des séquences (diades et triades).
- L'effet de la concentration initiale en monomère du système sur la dérive de composition du copolymère.

Ces données permettent de caractériser très finement les macromolécules formées tout le long de la réaction de copolymérisation et dont l'ensemble forme le copolymère final.

r_A Acrylate de méthyle	r_B Styrène	Références
0.24	0.82	[5]
0.18	0.75	[5]
0.17	0.68	[5]
$r_{A_{moy}} \approx 0.20$	$r_{B_{moy}} \approx 0.75$	

Tableau (II-1): Rapports de réactivité du couple Acrylate de méthyle/Styrène en copolymérisation radicalaire

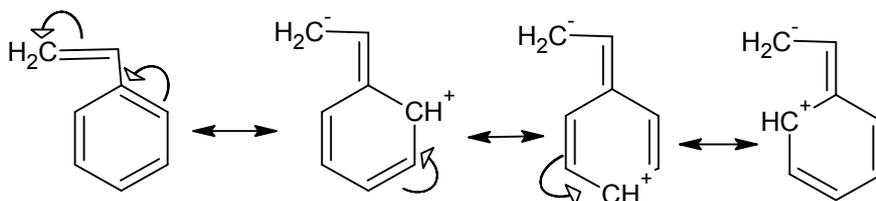
II – 2 – Discussion sur les rapports de réactivité

Dans ce paragraphe nous essayerons d'établir si les valeurs des rapports de réactivité du couple AM/S sont en accord avec les prévisions qualitatives se basant sur les facteurs structuraux influençant la réactivité des deux monomères et principalement les facteurs de résonance et de polarité (les facteurs stériques étant considérés comme négligeables pour les monomères monosubstitués)

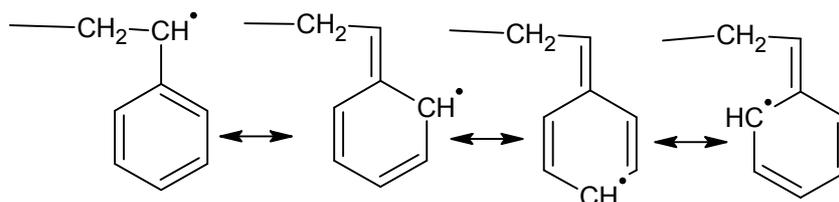
II – 2 – 1 – Effet de résonance

Le monomère styrène et son radical sont très bien stabilisés par résonance :

a- Pour le monomère

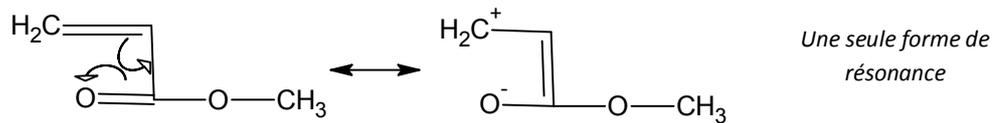


b- Pour le radical

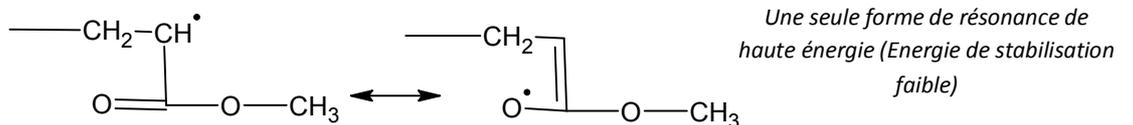


Le monomère acrylate de méthyle et son radical sont beaucoup moins bien stabilisés par résonance.

a- Pour le monomère

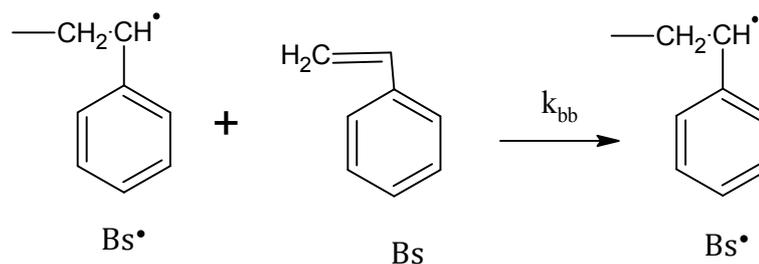
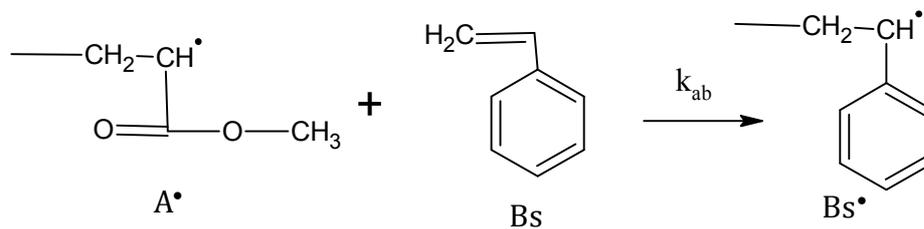
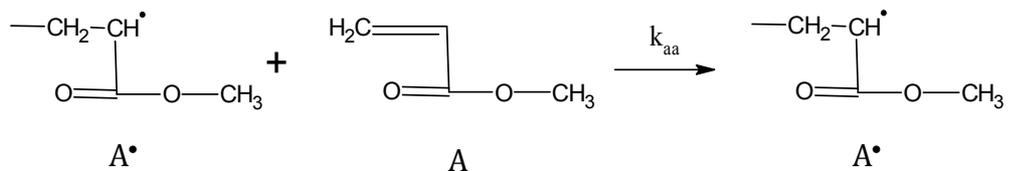


b- Pour le radical

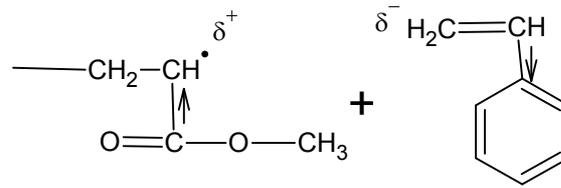


On peut donc considérer pour la copolymérisation du couple AM/S que le styrène et son radical constituent les entités stabilisées, Bs et Bs[•] respectivement, et l'acrylate de méthyle et son radical les entités non stabilisées, A et A[•].

Nous avons alors les quatre réactions de copolymérisation suivantes :



Nous avons une répulsion, donc la réaction est défavorisée, ce qui implique k_{aa} est faible.



Et ici nous avons une attraction, donc la réaction est favorisée, ce qui implique k_{ab} est élevée.

On aura donc $k_{aa} < k_{ab}$, donc $r_A < 1$.

Les effets de résonance et de polarité combinés prévoient l'addition préférentielle de chaque radical des deux espèces au monomère de l'autre espèce (car $r_A < 1$ et $r_B < 1$) et d'une manière plus marquée pour l'acrylate de méthyle ($r_A < r_B$).

Ces prédictions qualitatives de la réactivité des deux monomères se basant sur leur structure chimique, corroborent les valeurs expérimentales tirées de la littérature ($r_A = 0.20$ et $r_B = 0.75$) [5].

II – 3 – Etude cinétique

II – 3 – 1 – Simulation numérique

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 (I.11)

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

Nous aurons :

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

On écrit :

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

Ce qui implique :

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

Et on a :

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

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

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

Et

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

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

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

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

$$n_{a_{i+1}} = \frac{dA_{i+1}}{dB_{i+1}} = \frac{1+r_A X_{A_{i+1}}}{1+r_B/X_{A_{i+1}}} \quad (\text{II-9})$$

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

$$f_{a_{i+1}} = \frac{X_{A_{i+1}}}{1+X_{A_{i+1}}} \quad (\text{II-10})$$

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

- 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 initiales de A_0 et B_0 (en prenant $A_0+B_0=1$ mole).

A partir des résultats relatifs aux compositions instantanées en fonction de la conversion obtenus par la simulation, on peut avoir les compositions moyennes en fonction de la conversion.

D'après le théorème de la moyenne d'une fonction continue dans l'intervalle $[a,b]$, la valeur moyenne d'une fonction $g = f(x)$ dans l'intervalle $[a,b]$ est le nombre :

$$\lambda = g_{moy} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad (\text{II-12})$$

Cette relation appliquée à la composition moyenne \bar{F}_{a_i} d'un polymère de composition instantanée en fonction de la conversion $F_a = f(x)$, nous donne dans l'intervalle $[0,t_i]$, correspondant au domaine de conversion $x \in [0,x_i]$.

$$\bar{F}_{a_i} = \frac{1}{x_i} \int_0^{x_i} F_a(x) dx, \text{ avec } x \in [0,x_i] \quad (\text{II-13})$$

II – 3 – 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'ajoute à un macroradical terminé par une unité i .

Pour deux monomères A et B on a:

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

Où

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

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

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

Et

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

Où encore:

$$P_{ba} = \frac{1}{1+r_B/X_A} \quad (\text{II-17})$$

Et

$$P_{bb} = 1 - P_{ba} \quad (\text{II-18})$$

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

II – 3 – 2 – 1 – Distribution des diades

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

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

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

Donc:

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

$$F_{bb} = \frac{P_{ab}}{P_{ba} + P_{ab}} \cdot P_{bb} \quad (\text{II-23})$$

Avec:

$$F_{aa} + F_{bb} + 2F_{ab} = 1 \quad (\text{II-24})$$

II – 3 – 2 – 2 – Distribution des triades

- Les triades centrées en A

$$F_{aaa} = P_{aa}^2 \quad (\text{II-25})$$

$$F_{aab} = F_{baa} = P_{aa} \cdot P_{ab} \quad (\text{II-26})$$

$$F_{bab} = P_{ab}^2 \quad (\text{II-27})$$

Avec:

$$F_{aaa} + F_{bab} + 2F_{baa} = 1 \quad (\text{II-28})$$

- Les triades centrées en B

$$F_{bbb} = P_{bb}^2 \quad (\text{II-29})$$

$$F_{bba} = F_{abb} = P_{bb} \cdot P_{ba} \quad (\text{II-30})$$

$$F_{aba} = P_{ba}^2 \quad (\text{II-31})$$

Avec:

$$F_{bbb} + F_{aba} + 2F_{abb} = 1 \quad (\text{II-32})$$

II – 3 – 3 – Longueur moyenne en nombre de séquences

$$\overline{Ln}(A) = \frac{1}{P_{ab}} \quad (\text{II-33})$$

$$\overline{Ln}(B) = \frac{1}{P_{ba}} \quad (\text{II-34})$$

II – 3 – 4 – Fraction en nombre de séquences de longueur n

$$N_n(A) = \frac{nP_{an}}{\sum_{n=1}^{\infty} nP_{an}} \quad (\text{II-35})$$

n , la longueur de séquence.

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

Or:

$$P_{an} = P_{aa}^{(n-1)} \cdot P_{ab} = P_{ab}^{(n-1)} \cdot (1 - P_{aa}) \quad (\text{II-36})$$

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

II – 4 – Résultats de la simulation et discussion

II – 4 – 1 – Courbe d'incorporation

Les rapports de réactivité des monomères étant tous les deux inférieurs à l'unité, la courbe d'incorporation $F_a = f(f_a)$, (figure II-1), montre l'existence d'une composition azéotrope $F_a(azeo) = f_a(azeo) = 0.24$, inférieure à la composition équimolaire $f_a = 0.50$ du fait que r_A est inférieur à r_B .

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

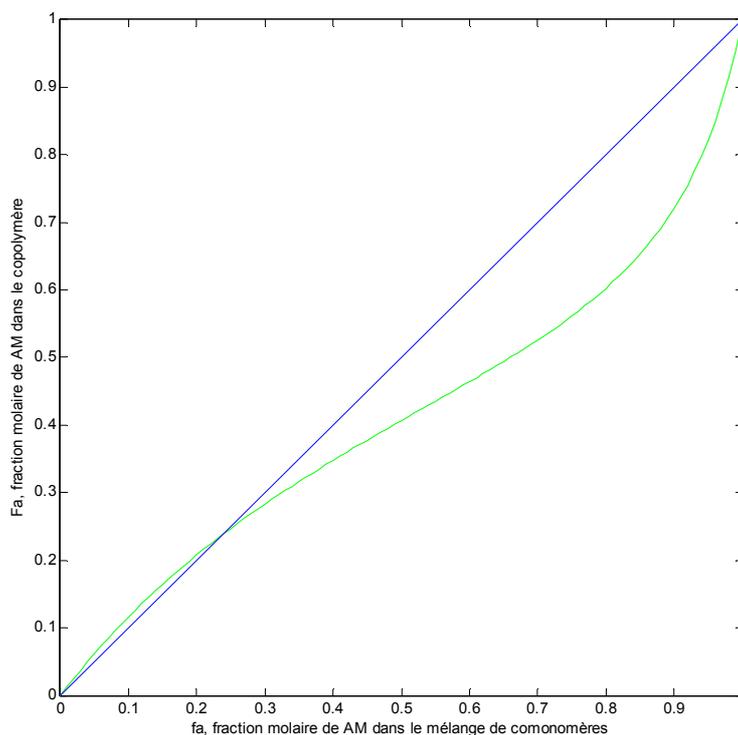


Figure (II-1):Variation de la composition instantanée du copolymère F_a en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères f_a

II – 4 – 2 – Composition du mélange de monomères, composition instantanée et moyenne du copolymère en fonction de la conversion

Pour illustrer le comportement cinétique de la réaction acrylate de méthyle/Styrène de part et d'autre de la composition azéotrope $f_a(azeo) = 0.24$ nous avons choisis les compositions suivantes : $f_a(0) > f_a(azeo)$; $f_a(0) = 80\%$, $f_a(0) = 30\%$.

$$f_a(0) < f_a(azeo) ; f_a(0) = 10\%.$$

Pour $f_a(0) = 80\%$, figures (II-2) et (II-3), nous observons une dérive de composition importante se traduisant par un enrichissement de macromolécules en acrylate de méthyle au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ; à partir de 80% de conversion, il ne se forme instantanément que du polymère acrylate de méthyle pur, conséquemment à la présence uniquement du monomère acrylate de méthyle ($f_a = 100\%$) dans le milieu réactionnel ; le copolymère final sera donc un mélange de macromolécules de composition moyenne très hétérogène \bar{F}_a variant de 60% à 80%.

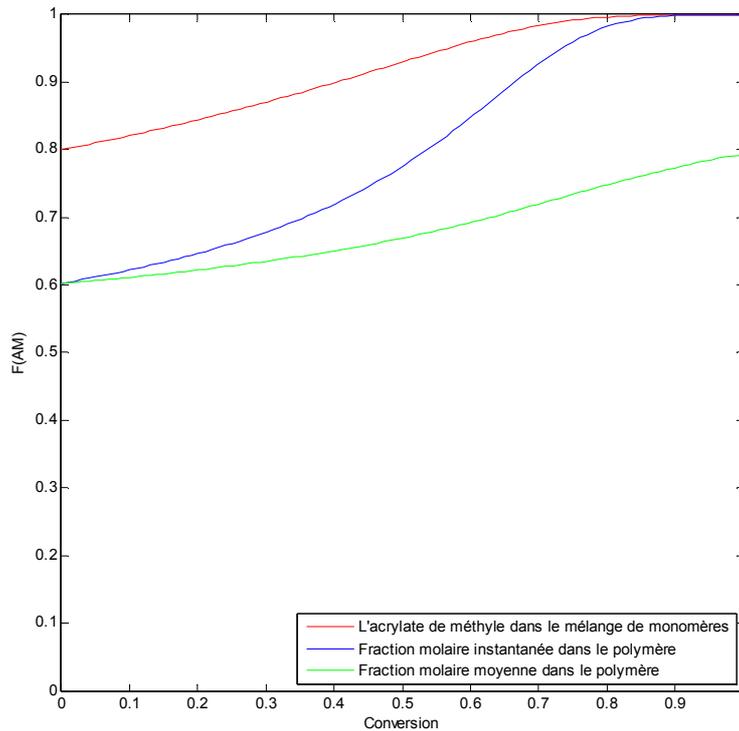


Figure (II-2): Simulation de la copolymérisation du styrène avec de l'acrylate de méthyle à partir d'un mélange renfermant 80% d'acrylate de méthyle.

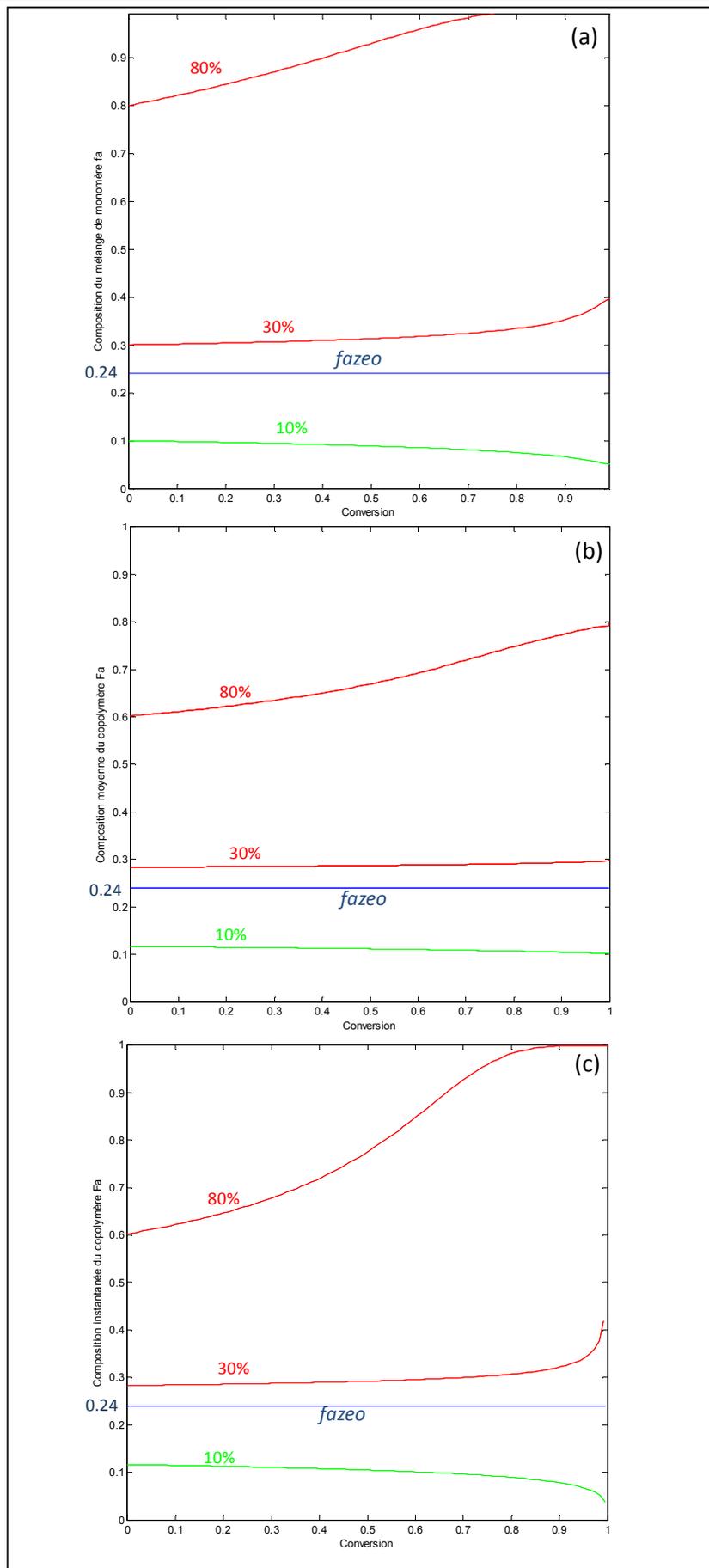


Figure (II-3): Composition du mélange de monomères (a), composition moyenne(b) et instantanée du copolymère (c) en fonction de la conversion à partir des mélanges renferment 80%,30%,10% d'acrylate de méthyle et la composition azéotrope.

Pour $f_a(0) = 30\%$, nous avons la figure (II-3), cette composition étant proche de la composition azéotropique $f_a(azeo) = 0.24$, la dérive est très faible de l'ordre de 2% sur le copolymère moyen $28\% \leq \bar{F}_a \leq 30\%$ figure (II-3-a), il y a présence des deux monomères dans le milieu réactionnel jusqu'à 100% de conversion figure (II-3-b), et elle se fait toujours en faveur d'un enrichissement en acrylate de méthyle.

Pour $f_a(0) = f_a(azeo) = 0.24$, nous observons une dérive de composition nulle figure(II-3), les macromolécules instantanée et moyennes sont homogènes et de composition $\bar{F}_a = F_a = f_a(azeo)$ quel que soit le degré d'avancement de la réaction.

Et pour $f_a(0) < f_a(azeo)$, nous avons pris l'exemple de $f_a(0) = 10\%$ (figure (II-3)), la dérive de composition moyenne est faible mais dans le sens d'un enrichissement en styrène $12\% \leq \bar{F}_a \leq 10\%$ figure (II-3-a), il y a présence des deux monomères dans le milieu réactionnel jusqu'en fin de la réaction, figure (II-3-b).

II – 4 – 3 – Distribution des séquences monomères

II – 4 – 3 – 1 – Distribution des diades

En accord avec une réactivité plus forte du styrène ($r_B = 0.75$) par rapport à celle de l'acrylate de méthyle ($r_A \approx 0.20$), le maximum des diades alternées F_{ab} , est atteint pour la composition initiale $f_a(0) = 66\%$ plus riche en acrylate de méthyle (figures (II-4)). Ces diades alternées diminuent logiquement en faveur des diades d'acrylate de méthyle (F_{aa}) pour les compositions initiales supérieures à 66% en acrylate de méthyle et en faveur des diades de styrène (F_{bb}) pour les compositions initiales inférieures à cette composition.

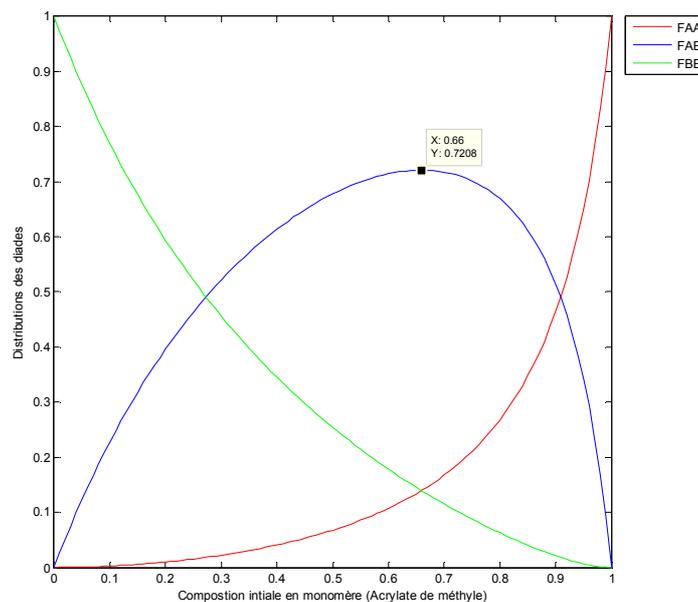


Figure (II-4): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.

La nature de la réaction de copolymérisation étant un phénomène d'addition statistique entre les monomères, c'est logiquement que le maximum de diades alternées $F_{ab} = 72\%$ est atteint pour la composition équimolaire du copolymère ($F_b = 50\%$) figure (II-5). Cette valeur de maximum de diades alternées $F_{ab} = 72\%$, traduit une tendance à l'alternance relativement élevée du fait que le produit $r_A \cdot r_B = 0.20 \cdot 0.75 = 0.15$ est faible (voir chapitre I).

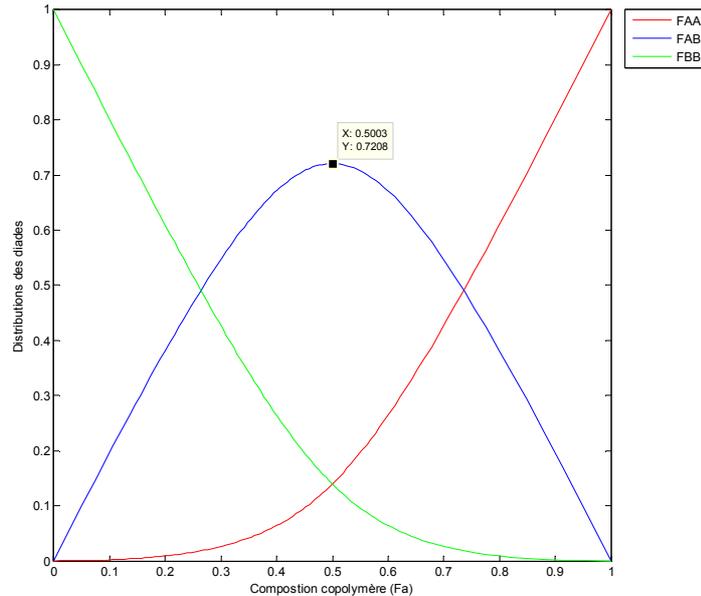


Figure (II-5): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère F_a .

Pour $f_a(0) = 80\%$ la grande dérive de composition observée sur les courbes cinétiques, dans le sens d'enrichissement en acrylate de méthyle au cours de l'avancement de la réaction, se traduit par une augmentation très importante des diades F_{aa} de 28% à 100% (figure (II-6)).

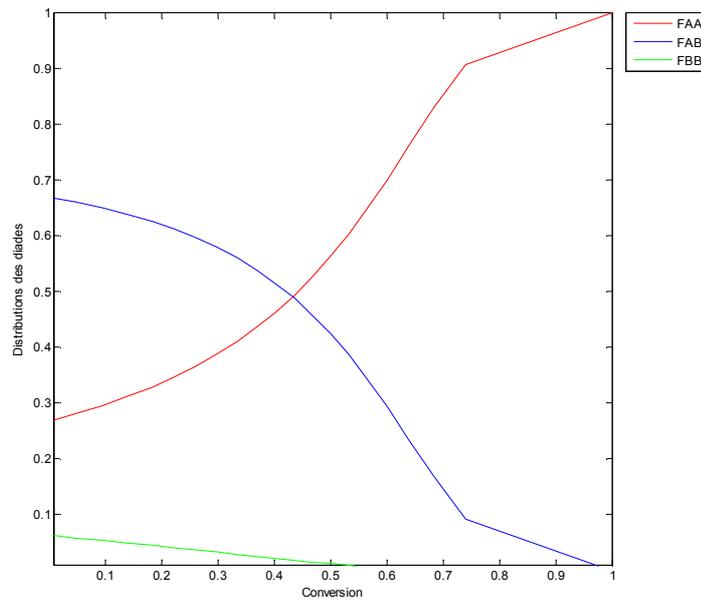


Figure (II-6): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$.

Pour $f_a(0) = 30\%$, la composition étant légèrement supérieure à la composition azéotropique $f_a(azeo) = 24\%$, nous observons que la variation des trois diades est presque constante jusqu'à 76% de conversion, avec une prépondérance des diades mixtes F_{ab} (figure (II-7)).

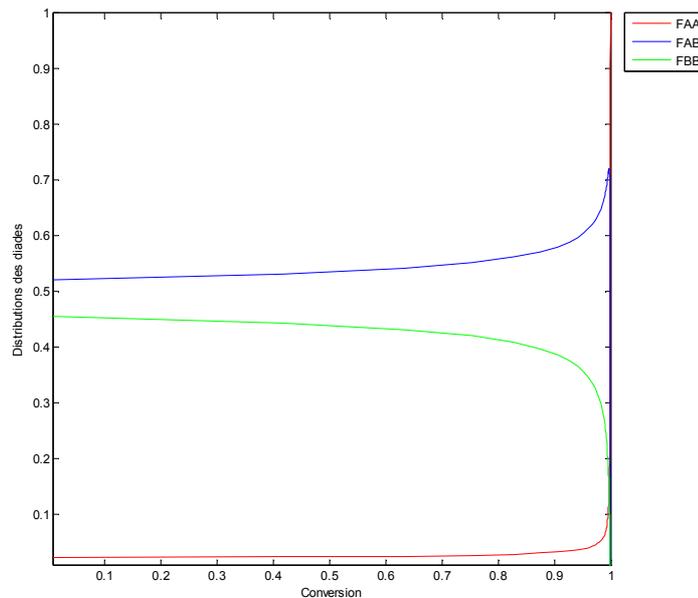


Figure (II-7): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=30\%$.

Pour $f_a(0) = 10\%$, la composition est inférieure à la composition azéotropique, la variation des diades en fonction de la conversion n'est pas importante ; l'acrylate de méthyle n'existe que sous la forme de diades mixtes F_{ab} (figure (II-8)).

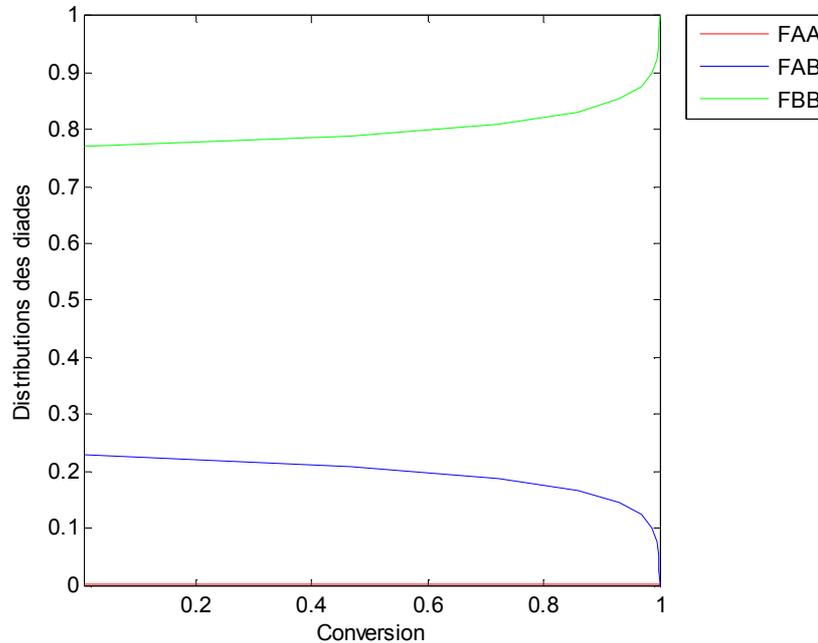


Figure (II-8): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=10\%$.

II – 4 – 3 – 2 – Distribution des triades

Pour une composition initiale en acrylate de méthyle $f_a(0) = 80\%$, les courbes de distributions des triades en fonction de la conversion montrent une augmentation importante en triades F_{aaa} de 20% à 100%; à partir de 76% de conversion il n'existe que des triades F_{aaa} (figure (II-9)), conversion à partir de laquelle le copolymère ne contiendra du styrène que sous la forme d'unités isolées F_{aba} (figure (II-10)).

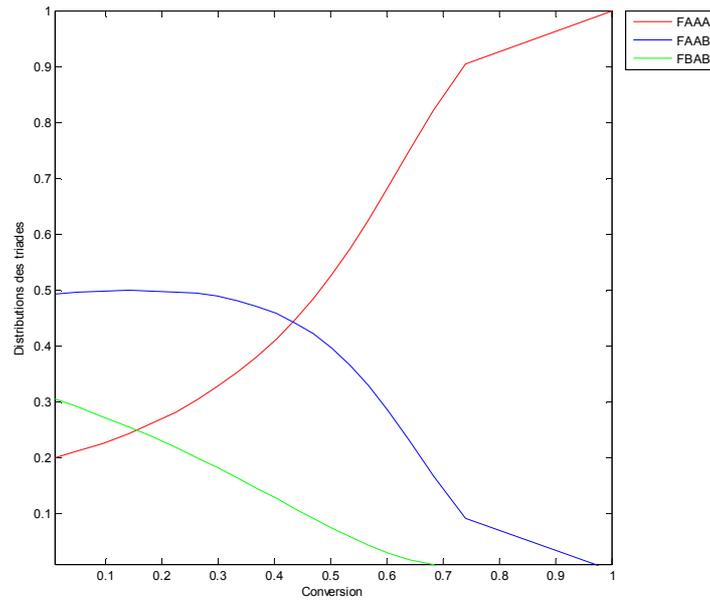


Figure (II-9): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$. Centrées en A

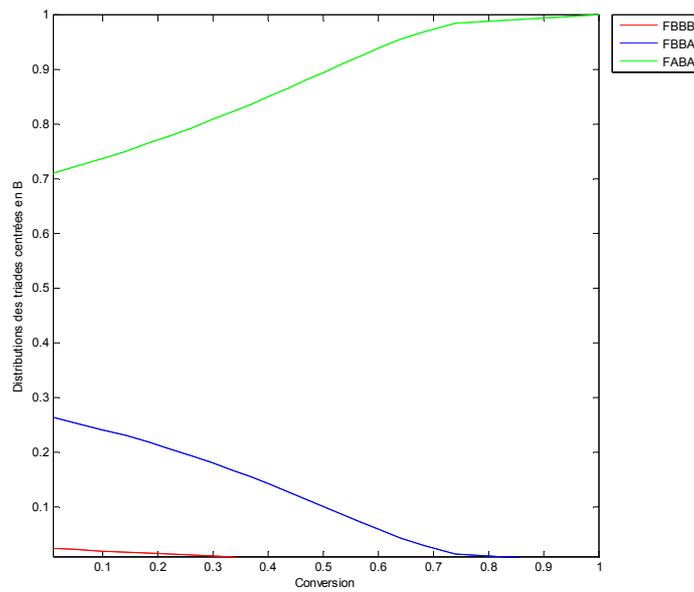


Figure (II-10): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$. Centrées en B

Pour $f_a(0) = 30\%$, comme pour les diades, la variation des triades centrées en A et en B est faible jusqu'à 76% de conversion. L'acrylate de méthyle existe en grande proportion sous forme d'unités isolées dans les triades F_{bab} (figures (II-11)) à l'inverse le styrène existe en grande partie sous les formes de triades F_{bba} et de triades homogènes F_{bbb} (figures (II-12)).

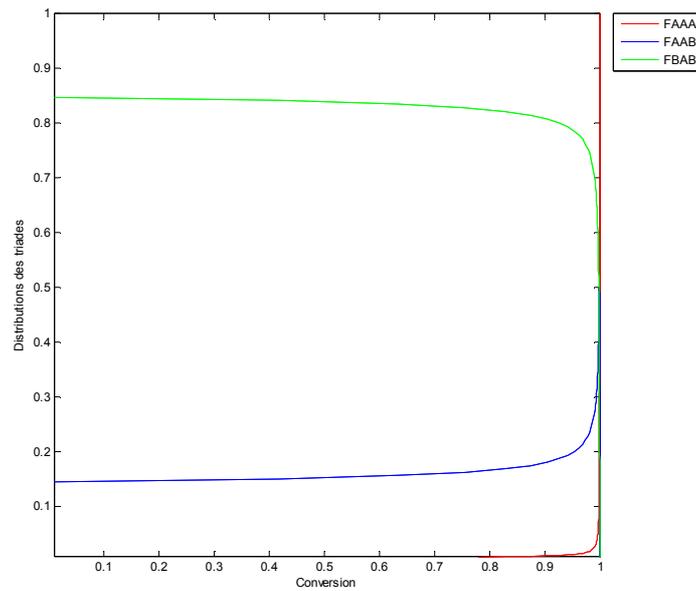


Figure (II-11): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=30\%$. Centrées en A

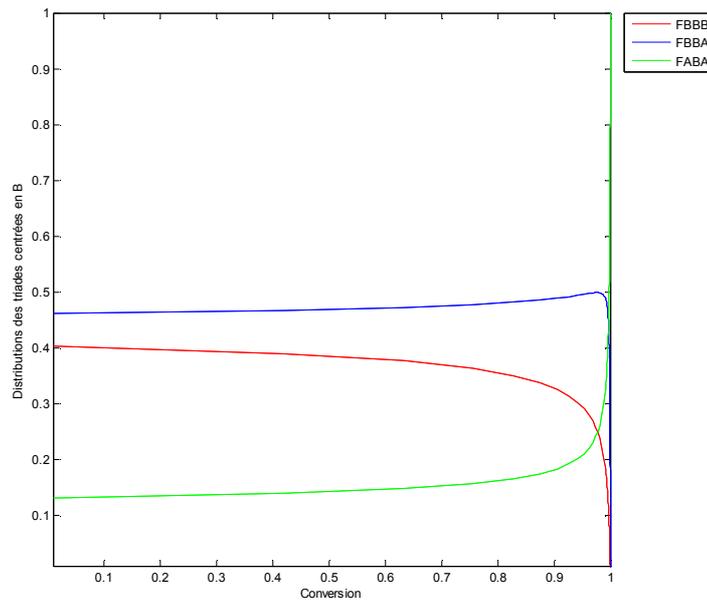


Figure (II-12): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=30\%$. Centrées en B

Pour $f_a(0) = 10\%$, l'acrylate de méthyle se trouve à plus de 96% sous forme d'unités isolées en triades F_{bab} (figure (II-13)) à l'opposé du styrène qui se trouve en grande partie dans les triades homogènes F_{bbb} et en moindre proportion sous la forme des triades F_{bba} (figure (II-14)).

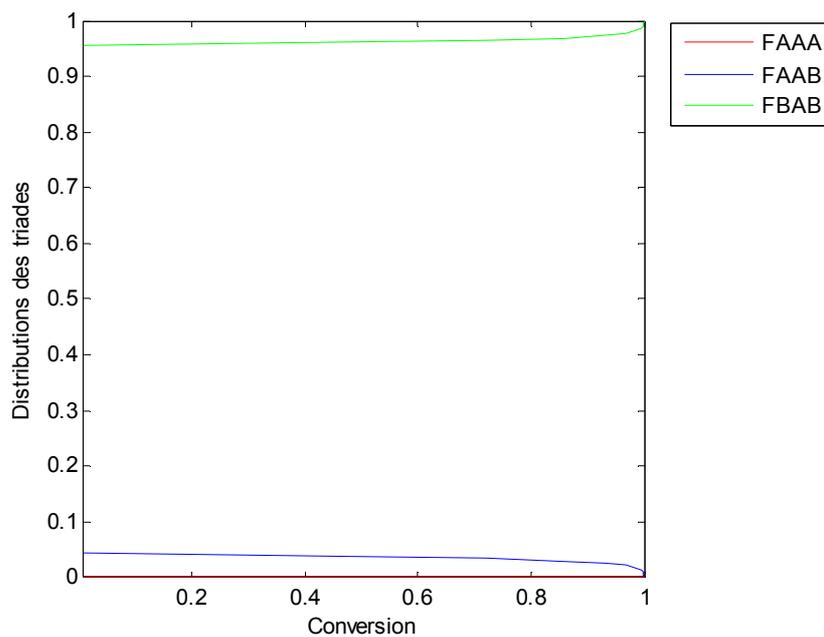


Figure (II-13): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=10\%$. Centrées en A

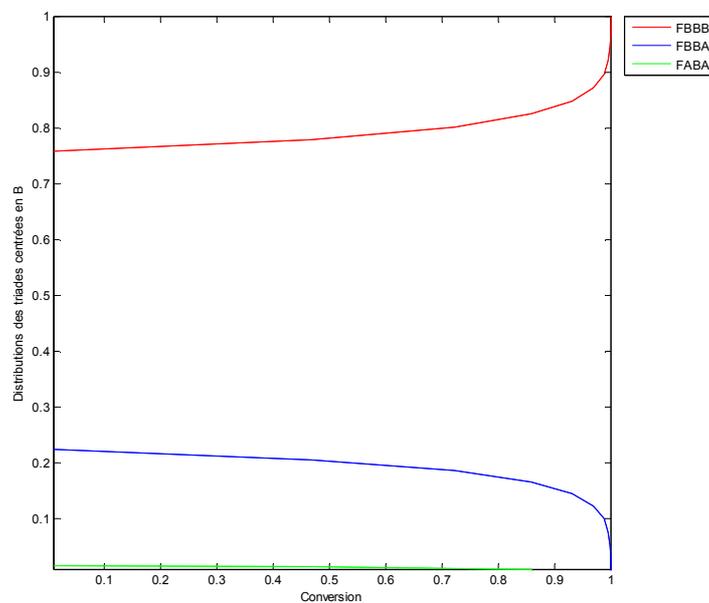


Figure (II-14): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=10\%$. Centrées en B

II – 4 – 3 – 3 – Distribution des fractions en nombre de séquences de l'acrylate de méthyle

La plus faible réactivité de l'acrylate de méthyle par rapport au styrène a un effet très remarquable sur les fractions en nombre de séquences d'acrylate de méthyle de longueur n (figure (II-15)). En effet la distribution des longueurs de séquences acrylate de méthyle est étroite pour les compositions 30%, 24% (azeo) et 10% où l'acrylate de méthyle se trouve essentiellement sous forme d'unités isolées ($n=1$, $N_n > 90\%$). Il est observé même pour la composition initiale très riche en acrylate de méthyle jusqu'à environ 50% d'unités isolées ($n=1$), avec l'existence des pentades ($n=5$) ne dépasse pas les 3%.

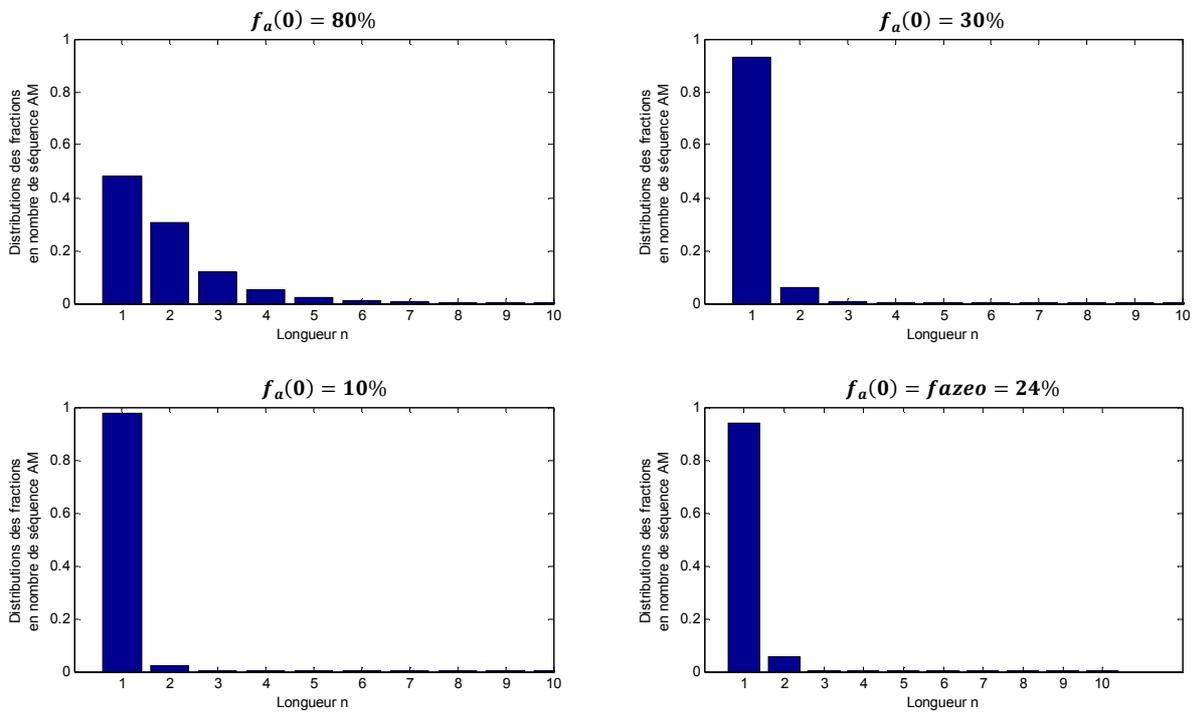


Figure (II-15): Simulation de la copolymérisation Acrylate de méthyle- Styrène
Distribution des fractions en nombre de séquences Acrylate de méthyle pour $f_a(0) = 80\%$,
30%, 10% et $f_a(0) = f_{azeo}$.

Conclusion

Les prévisions qualitatives sur la réactivité des monomères: acrylate de méthyle et styrène basées sur les effets de polarité et de stabilité des monomères et de leurs radicaux sont en bon accord avec les valeurs des rapports de réactivité expérimentaux trouvés dans la littérature.

L'étude cinétique théorique montre que la différence de réactivité des deux monomères entraîne une dérive de composition d'autant plus importante que l'on s'éloigne de la composition azéotrope ($f_a(azeo) = 24\%$); elle se fait dans le sens d'un enrichissement en acrylate de méthyle au-dessus de l'azéotrope et dans le sens d'enrichissement en styrène au-dessous de l'azéotrope.

Cette dérive de composition se traduit par un copolymère final hétérogène, par exemple pour le mélange initial à 80%, le copolymère final sera formé de macromolécules de composition moyenne $60\% < \bar{F}_a < 80\%$.

Cette étude cinétique est corroborée par les résultats rétablis à la distribution des séquences, où on observe une très grande variation des diades AA et des triades AAA avec la conversion pour la composition la plus chargée en acrylate de méthyle, et qu'en même temps les fractions en nombre de séquences du copolymère final seront formé à plus de 80% par des séquences isolées d'acrylate de méthyle (n=1) et de diades AA (n=2).

Chapitre III :

***Simulation de la réaction de
copolymérisation des systèmes
Méthacrylate de méthyle/Styrène
(MAM/S) et de l'Acrylate 2,héthyle
hexyle (A2EH/S)***

III – 1 – Introduction

La simulation de la réaction de copolymérisation des systèmes A2EH/S et MAM/S nous permet d'étudier comparativement au système AM/S, l'effet sur la réactivité des monomères:

- a- De la longueur du radical alkyle du groupement ester du monomère acrylate.
- b- Du groupement méthyle substitué en 1,1 sur le monomère acrylate.

III – 2 – Système acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène

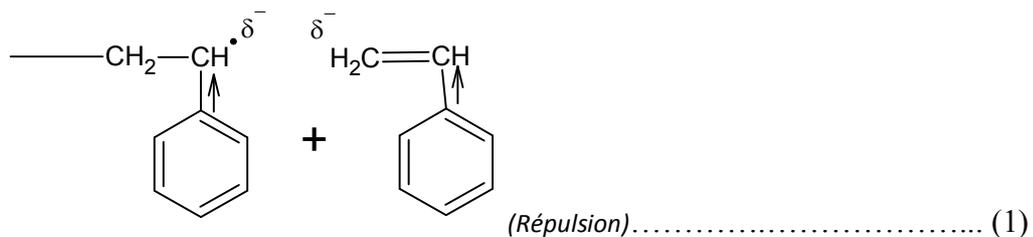
III – 2 – 1 – Discussion sur les rapports de réactivité

Les rapports de réactivité trouvés dans la littérature [5] dont les valeurs moyennes sont $r_a(A2EH) = 0.26$ et $r_b(S) = 0.94$ indiquent comme dans le cas du système AM/S que le styrène est plus réactif que le monomère acrylate de méthyle et que chaque monomère préfère s'ajouter au radical de l'autre espèce ($r_a < 1$ et $r_b < 1$).

Le même type de raisonnement basé sur les effets de polarité et de stabilité sur la réactivité effectué sur le système AM/S est appliqué au système A2EH/S permet d'expliquer qualitativement les valeurs de rapports de réactivité. On peut noter cependant que si la réactivité du monomère acrylique relativement constante en passant de l'acrylate de méthyle à l'acrylate de 2-éthyl hexyle ($r_a(A2EH/S) = 0.26$ et $r_a(AM/S) = 0.20$). La réactivité du styrène augmente d'une manière significative ($r_b(A2EH/S) = 0.94 > r_b(AM/S) = 0.75$).

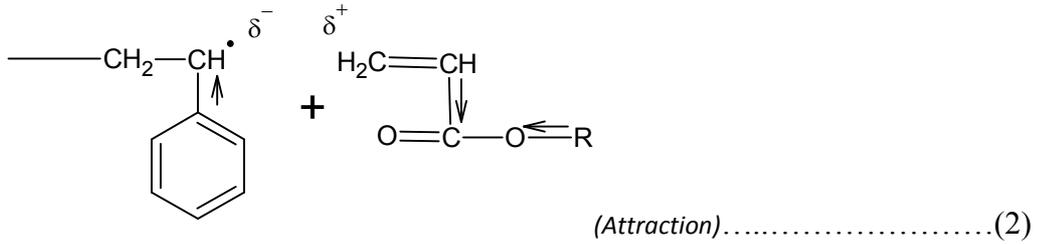
La structure chimique des deux monomères acryliques étant identique. L'effet de résonance (ou de la stabilité) peut être considéré comme négligeable sur leur différence de réactivité vis-à-vis du styrène et n'est dû qu'à l'effet de polarité comme montré ci-dessous:

- Pour le monomère styrène nous avons:



Comme on montré dans le chapitre précédent nous avons une répulsion, donc la réaction est défavorisée, ce qui implique k_{bb} est faible.

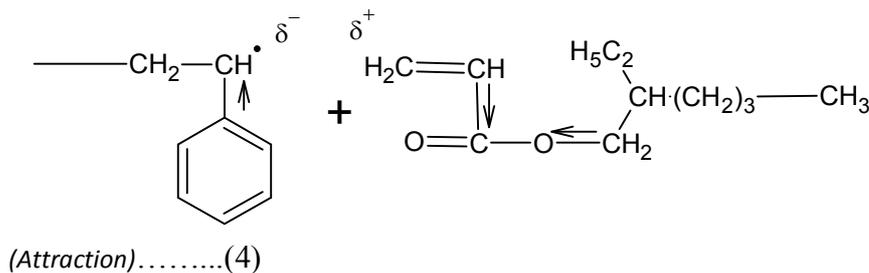
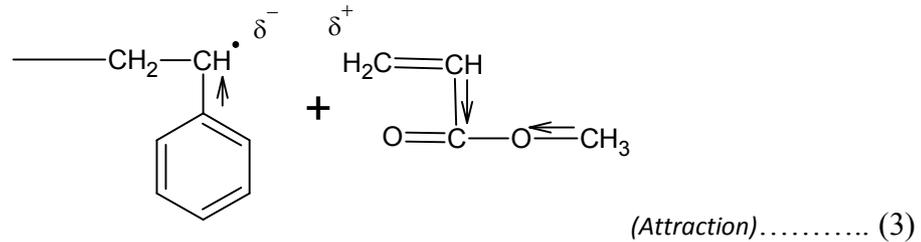
- Pour le monomère acrylique acrylate de 2-éthyl hexyle nous avons:



Donc nous avons une attraction, donc la réaction est favorisée, ce qui implique k_{ba} est élevée.

On aura donc: $k_{bb} < k_{ba}$ donc $r_b < 1$.

Cependant l'effet attracteur du groupement ester de l'acrylate va dépendre de la longueur du radical R. en effet plus la longueur du groupement alkyle est grande plus elle diminue l'effet indicateur attracteur du groupement ester. Ce qui entraîne la diminution de la puissance de la charge partielle δ^+ sur l'acrylate de 2-éthyl hexyle d'où on aura:



Nous avons l'attraction (3) > l'attraction (4) ce qui implique $k_{ba(3)} > k_{ba(4)}$.

Comme $k_{bb} < k_{ba}$ quelque soit la longueur du radical R on peut écrire:

$$\frac{k_{bb}}{k_{ab(1)}} < \frac{k_{bb}}{k_{ab(2)}} < 1 \quad \text{(III-1)}$$

Ce qui explique bien les valeurs $r_b(AM/S) = 0.75 < r_b(A2EH/S) = 0.94$

III – 2 – 2 – Résultats de la simulation et discussion

En accord avec des valeurs des rapports de réactivité du système A2EH/S qui ne sont pas éloignées de celles du système AM/S, nous observons une similitude du comportement cinétique de la copolymérisation (figures III-1, III-2 et III-3) et de la distribution des séquences (figures III-4 jusqu'à figures III-16).

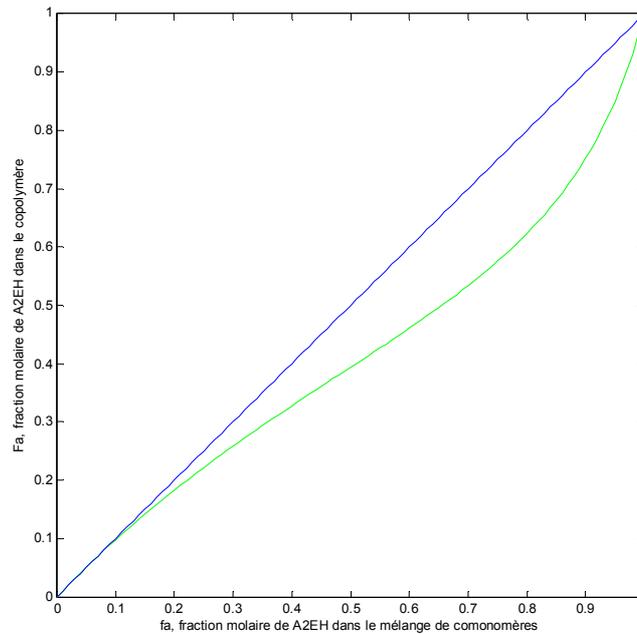


Figure (III-1): Variation de la composition instantanée du copolymère F_a en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères f_a Pour le système Acrylate de 2-Ethyl Hexyle (A2EH)/Styrène (S)

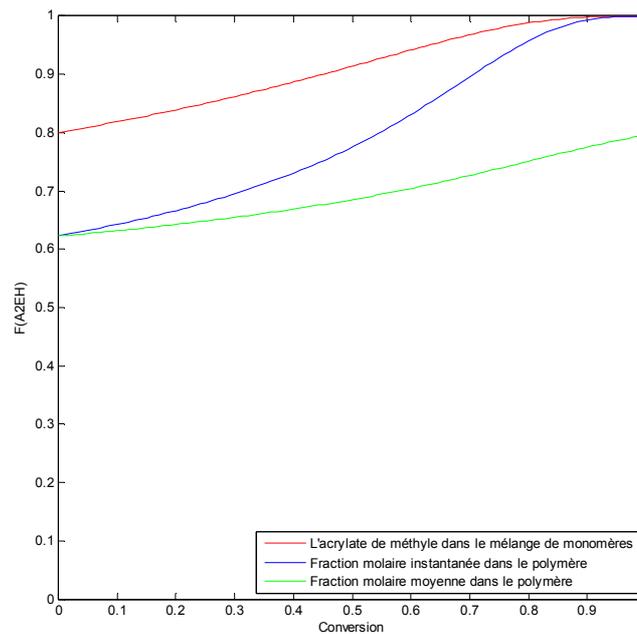


Figure (III-2): Simulation de la copolymérisation du styrène avec de l'acrylate de 2-éthyl hexyle à partir d'un mélange renfermant 80% de l'acrylate de 2-éthyl hexyle.

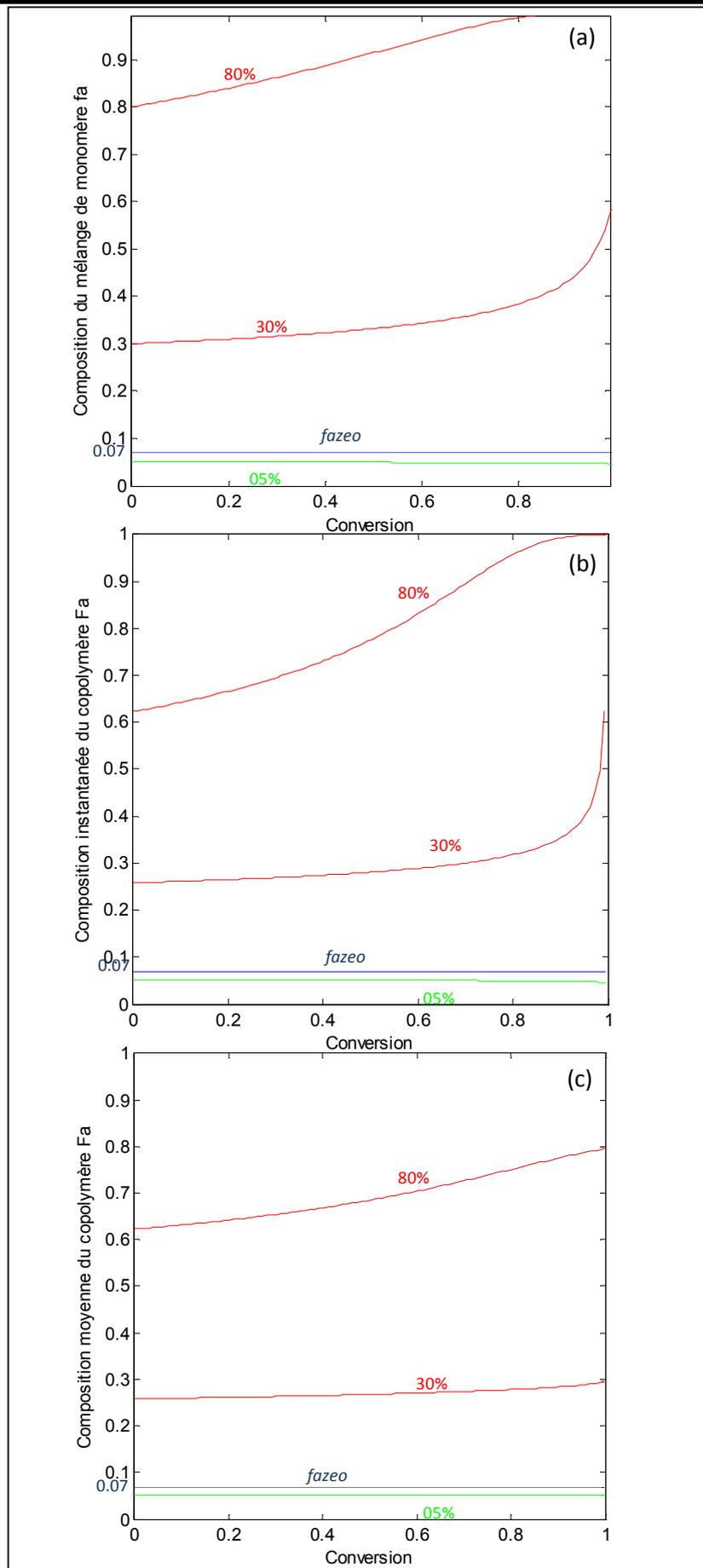


Figure (III-3): Composition du mélange de monomères (a), composition instantanée (b) et composition moyenne (c) du copolymère en fonction de la conversion à partir des mélanges renfermant 80%,30%,5% de l'acrylate de 2-éthyl hexyle et la composition azéotrope.

On peut noter cependant quelques particularités:

- La composition azéotrope pour le système A2EH/S ($f_a(\text{azeo}) = 7\%$) étant inférieure à celle du système AM/S ($f_a(\text{azeo}) = 24\%$), le domaine de composition où il y a enrichissement en monomère acrylique au fur et mesure de l'avancement de la réaction, est beaucoup plus large (plus de 70%).
- Le maximum des diades alternées $F_{ab}(\text{A2EH/S}) = 67\%$ obtenu pour la composition équimolaire en monomère est légèrement inférieur à celui du système AM/S, $F_{ab}(\text{AM/S}) = 72\%$, figure (III-4), ceci traduit que la tendance à l'alternance est plus faible en accord avec la valeur du produit des rapports de réactivité plus grande pour le système A2EH/S.

- A2EH/S: $r_a \times r_b = 0.26 \times 0.94 = 0.24$ (III-2)

- AM/S: $r_a \times r_b = 0.20 \times 0.75 = 0.15$ (III-3)

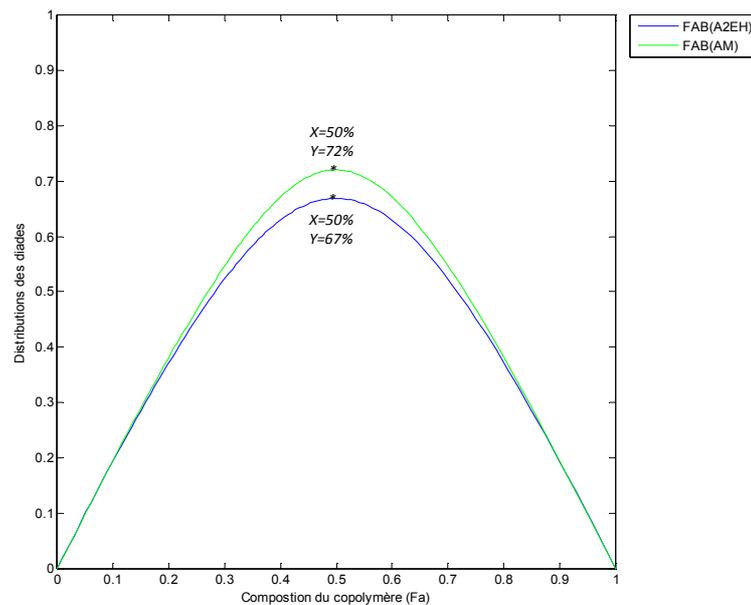


Figure (III-4): Simulation des copolymérisations des deux systèmes Acrylate de 2-éthyl hexyle – Styrène et Acrylate de méthyle– Styrène
Distribution des diades alternées en fonction de la composition du copolymère Fa.

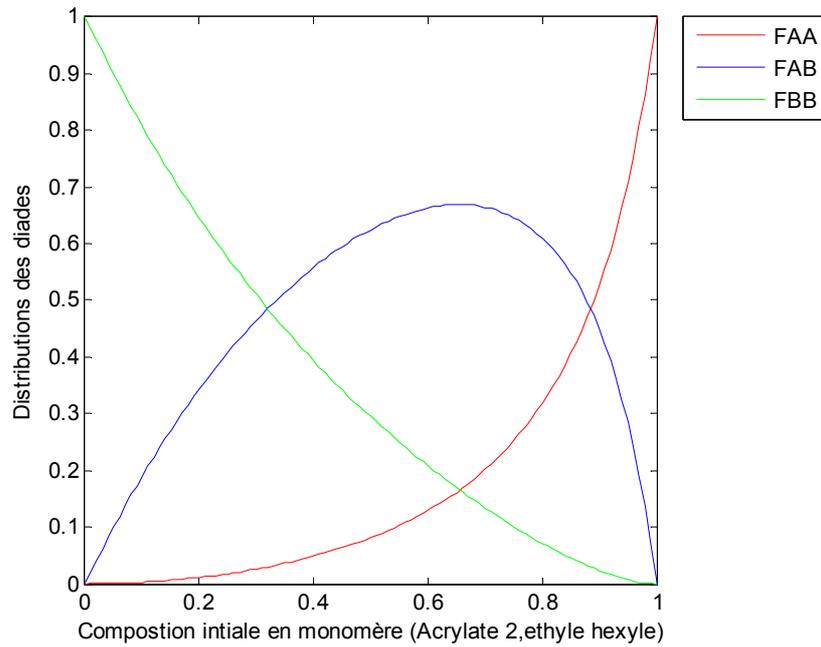


Figure (III-5): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène
Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.

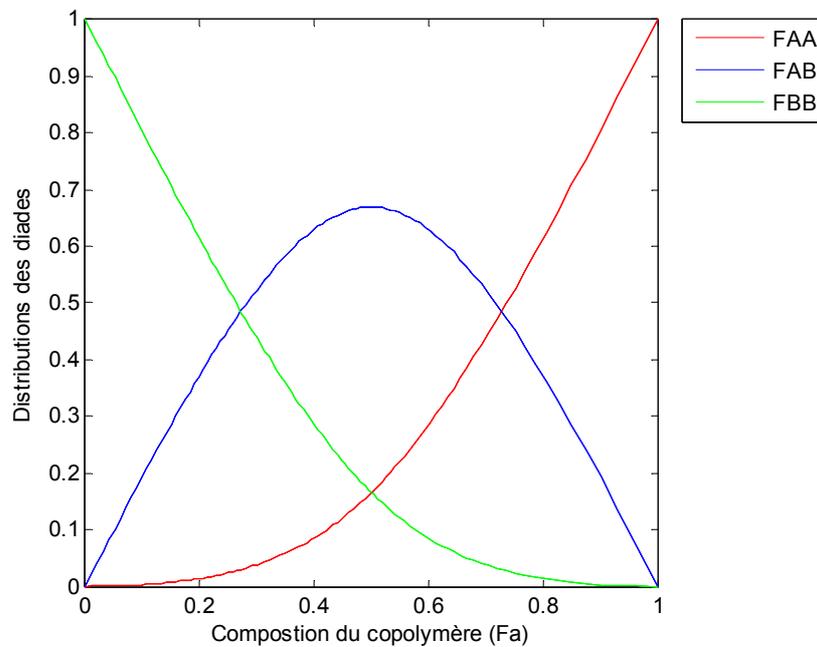


Figure (III-6): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène
Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère Fa.

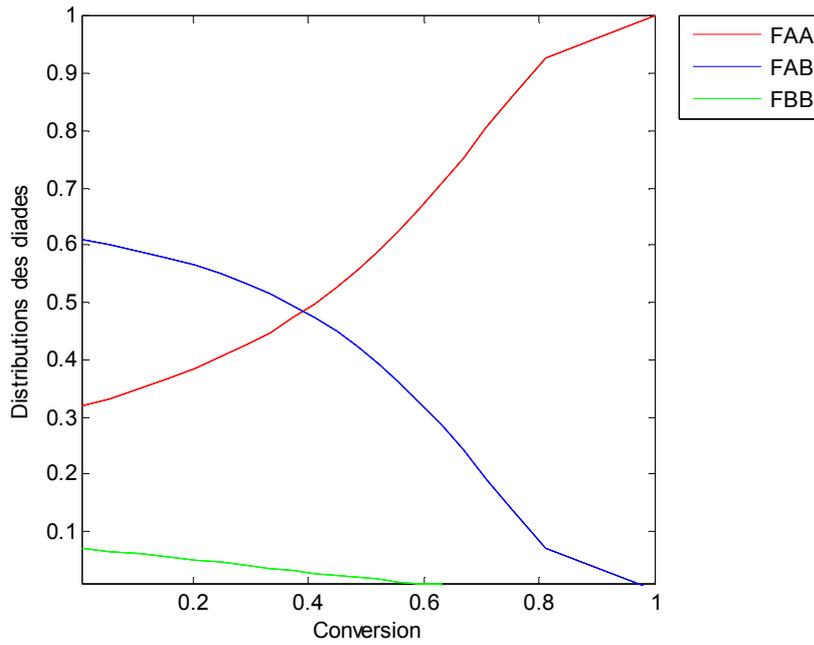


Figure (III-7): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$.

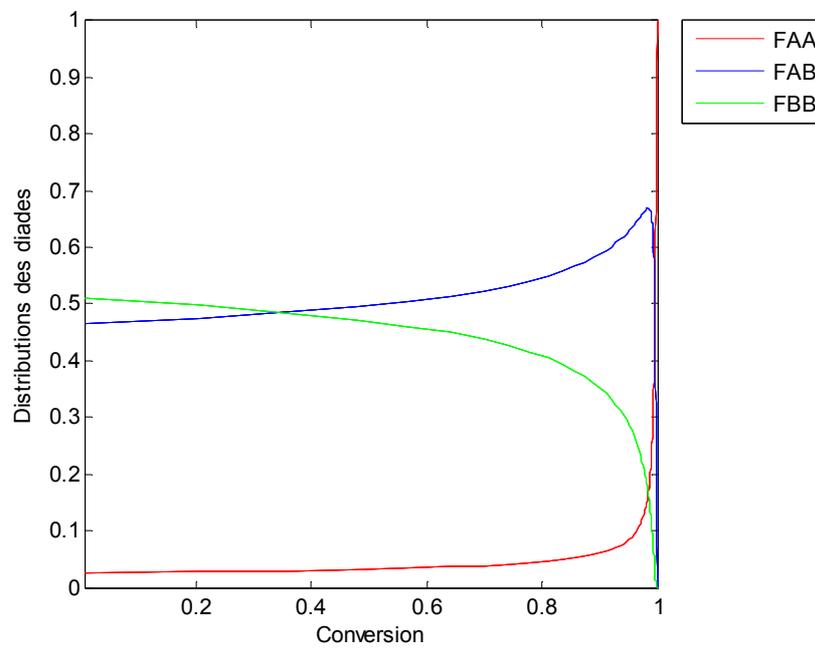


Figure (III-8): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=30\%$.

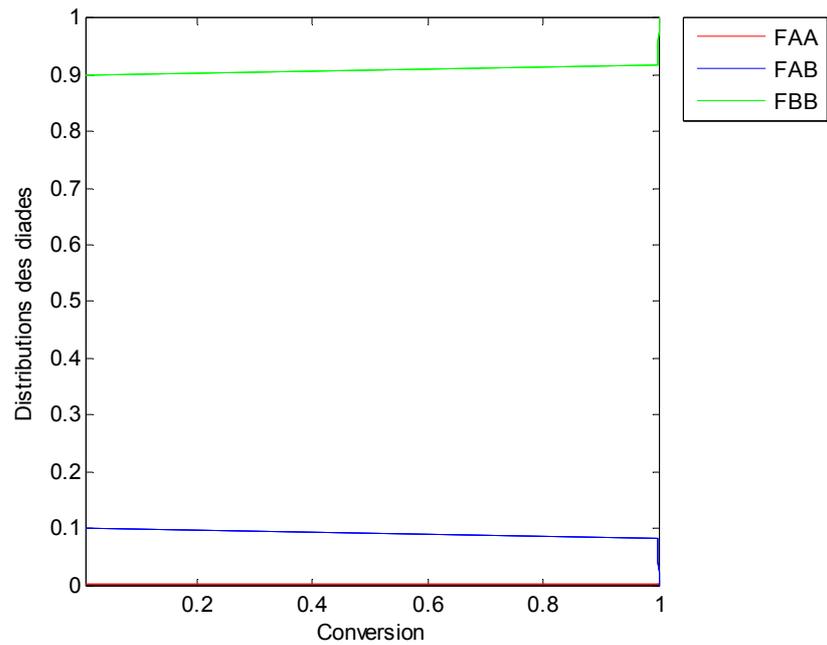


Figure (III-9): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=05\%$.

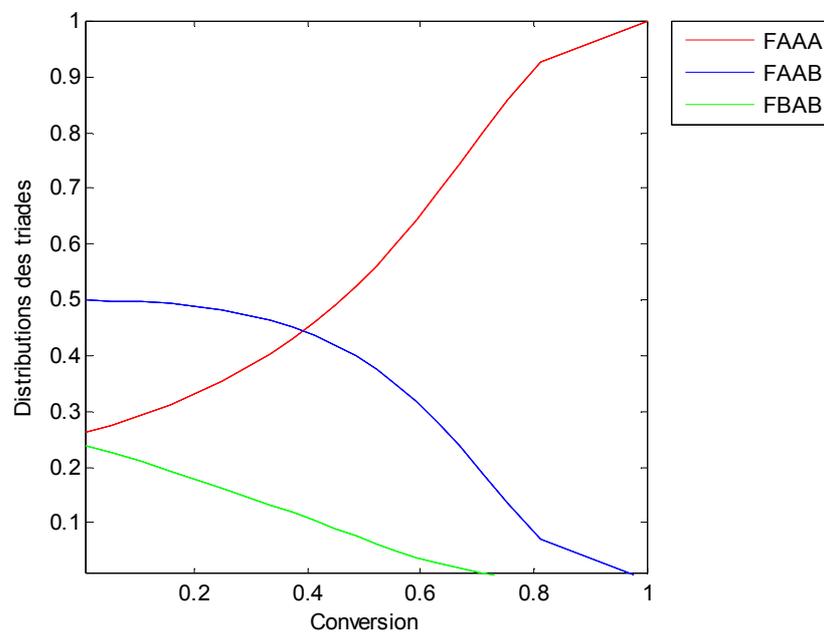


Figure (III-10): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$. Centrées en A

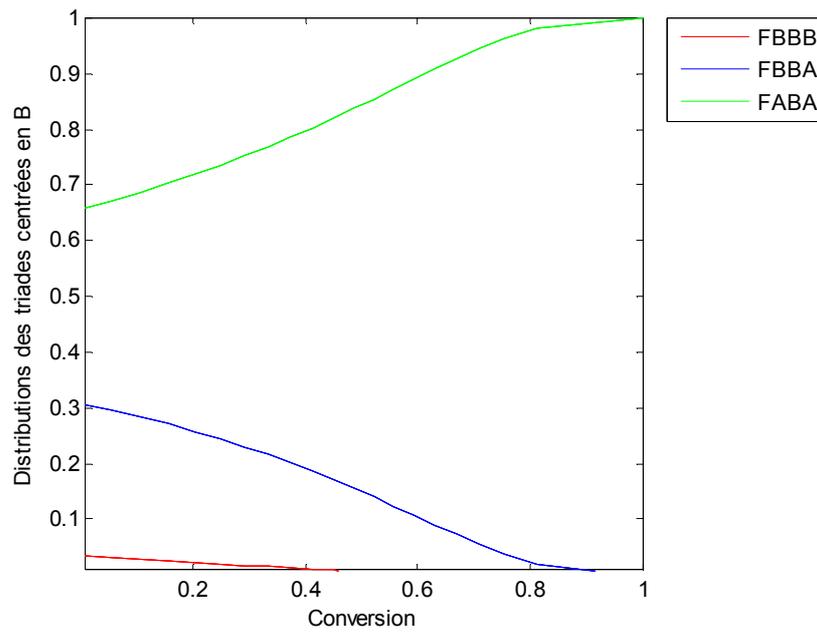


Figure (III-11): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0) = 80\%$. Centrées en B

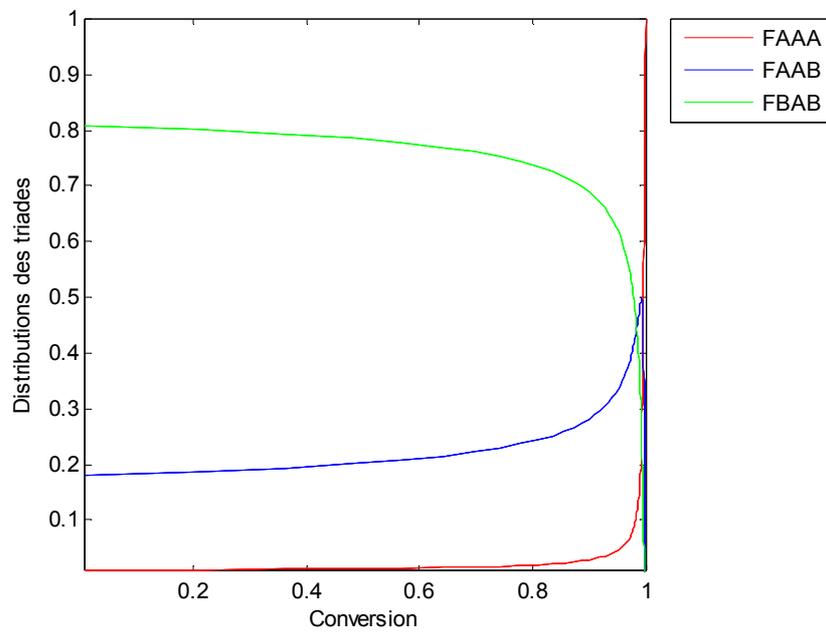


Figure (III-12): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrène Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0) = 30\%$. Centrées en A

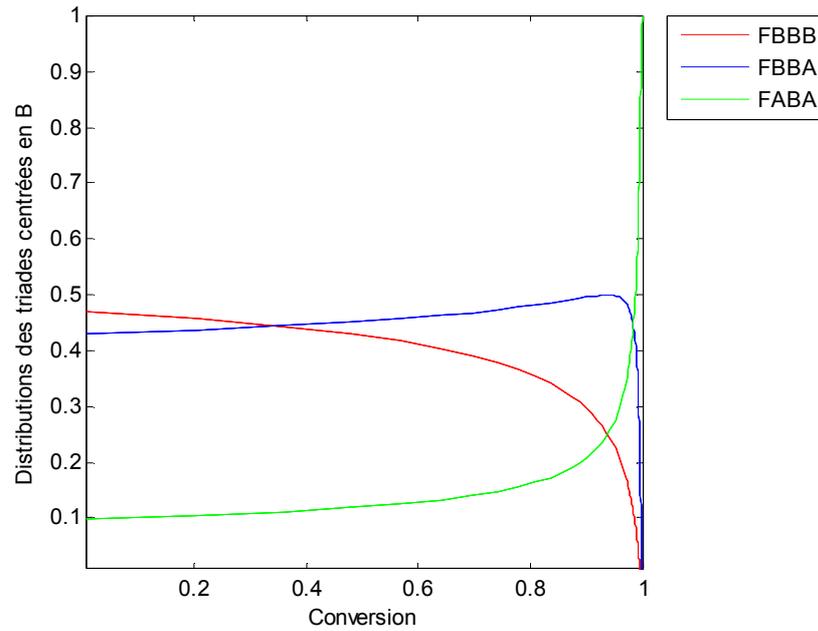


Figure (III-13): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=30\%$. Centrées en B

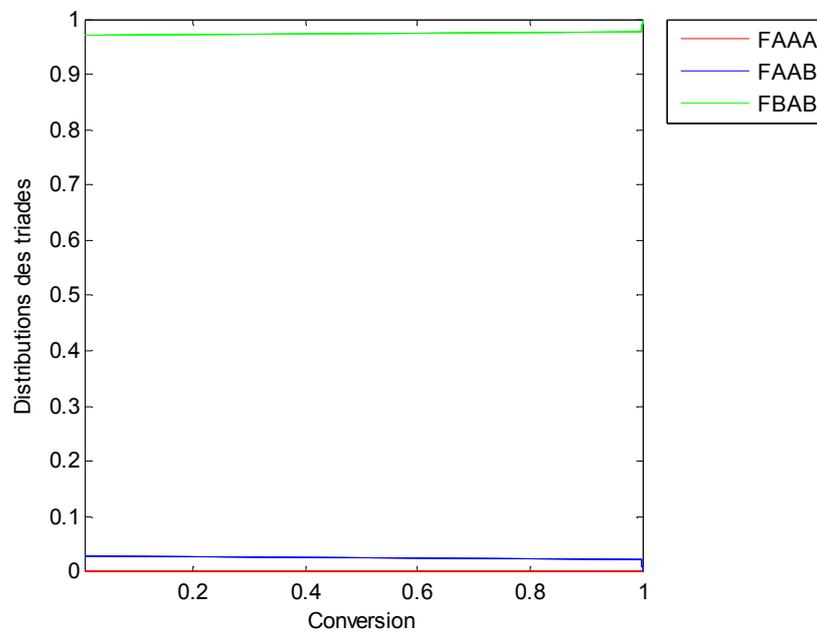


Figure (III-14): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=05\%$. Centrées en A

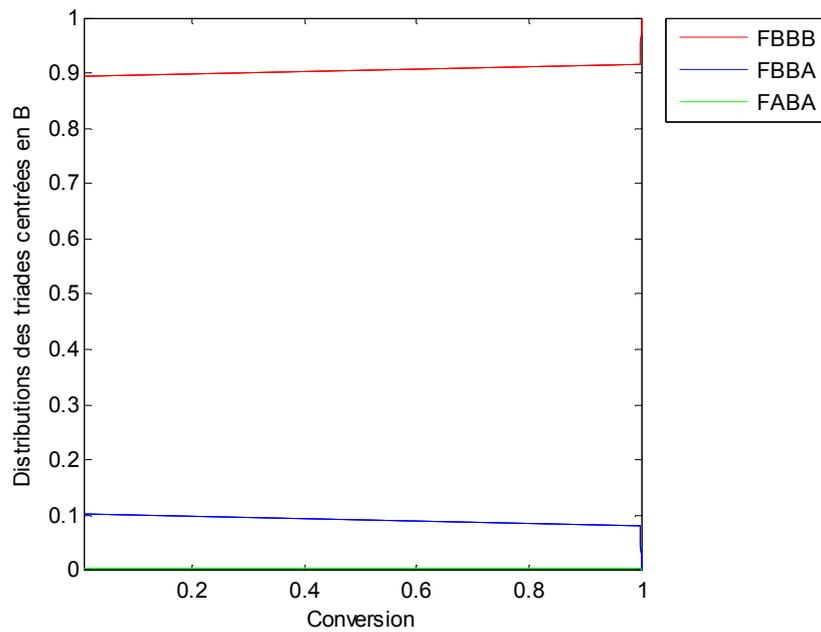


Figure (III-15): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=5\%$. Centrées en B

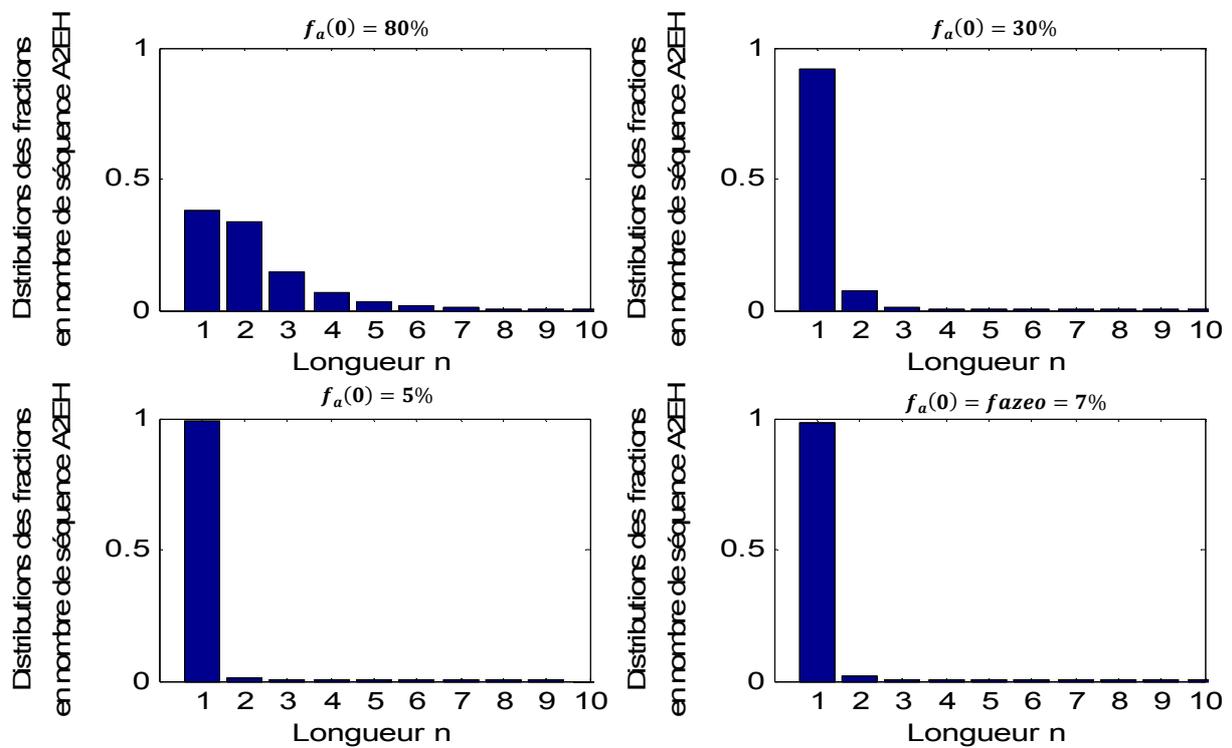


Figure (III-16): Simulation de la copolymérisation Acrylate de 2-éthyl hexyle - Styrene Distribution des fractions en nombre de séquences Acrylate 2 éthyle hexyle pour $f_a(0) = 80\%$, 30% , 5% et $f_a(0) = f_{azeo}$.

III – 3 – Système Méthacrylate de méthyle-Styrène

Les valeurs moyennes des rapports de réactivité tirées de la littérature [5] ($r_a = 0.45$ et $r_b = 0.53$) indiquent que chaque monomère préfère s'additionner au radical de l'autre espèce ($r_a < 1$ et $r_b < 1$) et comparativement au système (AM/S), la réactivité du monomère acrylique augmente significativement en même temps que celle du styrène diminue.

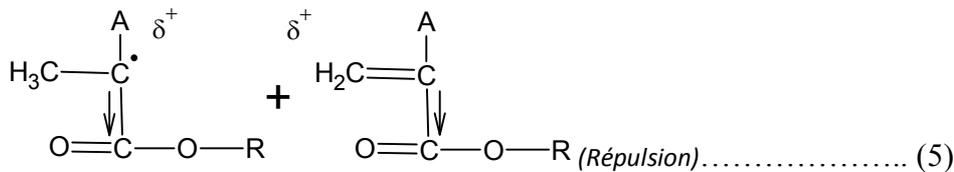
III – 3 – 1 – Discussion sur les rapports de réactivité

III – 3 – 1 – 1 – Effet de la résonance

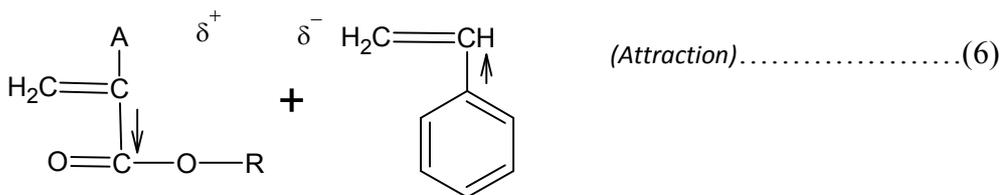
Comme pour les deux systèmes déjà étudiés, le monomère méthacrylate de méthyle et son radical sont toujours les entités non stabilisées (effet de la résonance) par rapport au styrène et son radical, nous aboutissons alors à la même conclusion globale: $r_a < r_b$.

III – 3 – 1 – 2 – Effets de la polarité

- Pour le monomère acrylique méthacrylate de méthyle nous avons:



Nous avons une répulsion, donc la réaction est défavorisée, ce qui implique k_{aa} est faible.



Nous avons une attraction, donc la réaction est favorisée, ce qui implique k_{ab} est élevée.

De (5) et (6) nous avons alors: $k_{ab} > k_{aa}$ ce qui implique: $\frac{k_{aa}}{k_{ab}} < 1$.

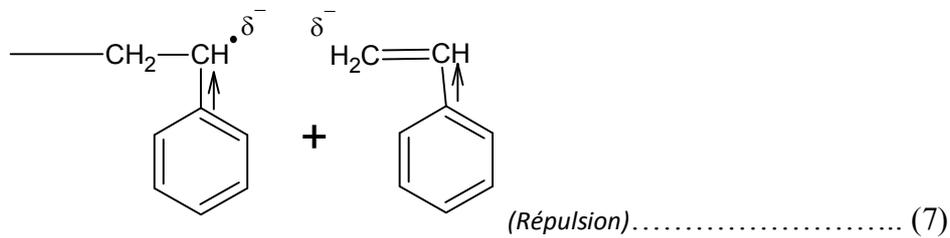
Ce résultat global est en accord avec les valeurs des rapports de réactivité des monomères acrylate de méthyl, acrylate de 2-éthyl hexyle et méthacrylate de méthyle en copolymérisation avec le styrène.

Selon la nature du groupement A, A est un méthyle (CH₃) dans le cas du système MAM/S, et A est un hydrogène dans le cas du système AM/S, et en considérant l'effet inductif donneur du méthyle et l'effet inductif nul pour l'hydrogène. Nous aboutissons aux conclusions suivantes:

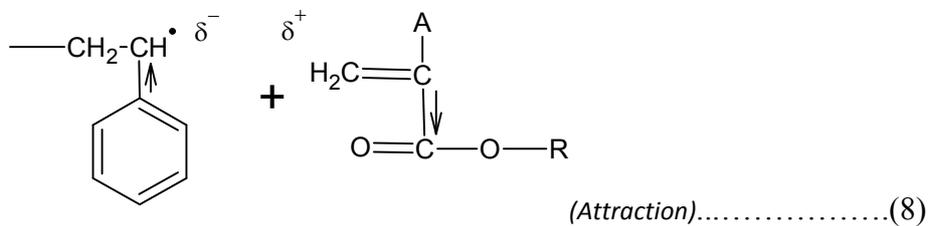
- $k_{aa}(MAM/S) < k_{aa}(AM/S)$, car le méthyle CH₃ va diminuer la charge partielle (δ^+) d'où une répulsion moindre.
- $k_{ab}(MAM/S) < k_{ab}(AM/S)$, pour les mêmes raisons, d'où une attraction moindre, ce qui implique:

$$\frac{k_{aa}}{k_{ab}}(MAM/S) < \frac{k_{aa}}{k_{ab}}(AM/S) \quad (III-4)$$

- Pour le monomère styrène nous avons:



Nous avons une répulsion, donc la réaction est défavorisée, ce qui implique k_{bb} est faible.



Nous avons une attraction, donc la réaction est favorisée, ce qui implique k_{ba} est élevée.

Donc de (7) et (8) nous avons alors: $k_{ba} > k_{bb}$ ce qui implique: $\frac{k_{bb}}{k_{ba}} < 1$.

On aboutit au dernier résultat quelque soit la nature du monomère acrylique, qualitativement en accord avec les valeurs des rapports de réactivité tirées de la littérature. En tenant compte de la nature du substituant A (CH₃ ou H), pour les mêmes raisons évoquées auparavant, nous arrivons aux conclusions suivantes:

$$\frac{k_{bb}}{k_{ba}}(MAM/S) > \frac{k_{bb}}{k_{ba}}(AM/S) \quad (III-5)$$

Comme on peut le constater, la comparaison qualitative basée sur les critères de résonance et de polarité des entités réactives est insuffisante pour expliquer la

différence de réactivité des monomères dans le système MAM/S et AM/S, et peut même être en contradiction avec les valeurs expérimentales.

Cette non-conformité totale entre l'approche qualitative et les résultats expérimentaux relatifs aux systèmes AM/S et MAM/S dû à notre avis à un facteur qui est en plus des critères de polarité et de résonance devrait être pris en considération, à savoir, le facteur stérique. En effet la substitution de l'hydrogène de l'acrylate de méthyle par le méthyle en 1,1 du monomère acrylique, joue nécessairement sur la vitesse d'approche du radical envers le monomère.

III – 3 – 2 – Résultats de la simulation et discussion

III – 3 – 2 – 1 – Courbe d'incorporation

Les valeurs de rapports de réactivité $r_a(MAM) = 0.45$ et $r_b(S) = 0.53$, étant tous les deux inférieurs à l'unité et numériquement très voisines (r_a et r_b tendent vers 0.5), nous indiquent que chaque radical préfère s'ajouter au monomère de l'autre espèce et que cette addition se fait à peu près à la même vitesse.

Ceci se traduit sur la courbe d'incorporation (figure III-17) par deux domaines de comportement cinétique de la réaction de copolymérisation quasi opposé se part et d'autre de la composition azéotrope $f_a(azeo) = 0.46$.

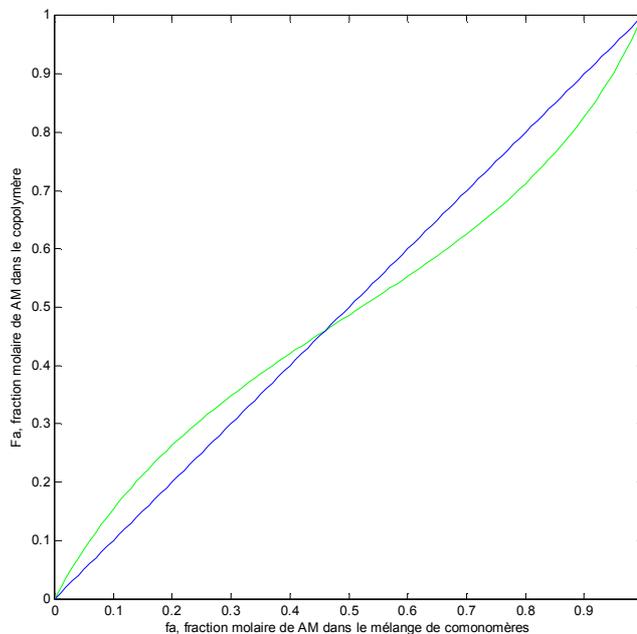


Figure (III-17):Variation de la composition instantanée du copolymère F_a en fonction de la concentration instantanée du mélange de monomères f_a Pour le système Méthacrylate de méthyle (MAM)/Styrène (S)

Nous avons:

Domaine I: $0 \leq f_a(0) < f_a(azeo)$; nous avons: $V_{p(MAM)}^I > V_{p(S)}^I$

Domaine II: $f_a(azeo) < f_a(0) \leq 100\%$; nous avons: $V_{p(S)}^{II} > V_{p(MAM)}^{II}$

Donc on peut écrire: $V_{p(MAM)}^I \approx V_{p(S)}^{II}$ (III-6)

Et pour $f_a(0) = f_a(azeo)$ nous avons: $V_{p(MAM)} = V_{p(S)}$ (III-7)

V_p , Vitesse de polymérisation.

III – 3 – 2 – 2 – Courbes de composition en fonction de la conversion

En corrélation avec la courbe d'incorporation, pour illustrer le comportement cinétique de la réaction de copolymérisation du système Méthacrylate de méthyle-Styrène, nous avons choisi deux composition symétriques ($f_a(0) = 80\%$ et $f_a(0) = 20\%$) par rapport au mélange initial équimolaire $f_a(0) = 50\%$ qui est en même proche de $f_a(azeo) = 46\%$.

Pour $f_a(0) = 80\%$, (figure III-18). Nous observons comme prévu pour la courbe d'incorporation, une dérive de composition au fur et mesure de l'avancement de la réaction en faveur d'un enrichissement en méthacrylate de méthyle. Cependant, la réactivité des deux monomères étant très proche, cette dérive est beaucoup moins importante que dans le cas des systèmes Acrylate de méthyle-Styrène et Acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène, nous avons pour le copolymère moyen $70\% \leq \bar{F}_a \leq 80\%$ le styrène reste présent dans le milieu réactionnel jusqu'à la fin de la réaction.

Pour $f_a(0) = 20\%$, (figure III-18). Le phénomène de dérive de composition est inversé par rapport à celle de la composition $f_a(0) = 80\%$, l'enrichissement des macromolécules au cours de la réaction se fait en faveur du styrène et il y a présence du méthacrylate de méthyle jusqu'à la fin de la réaction.

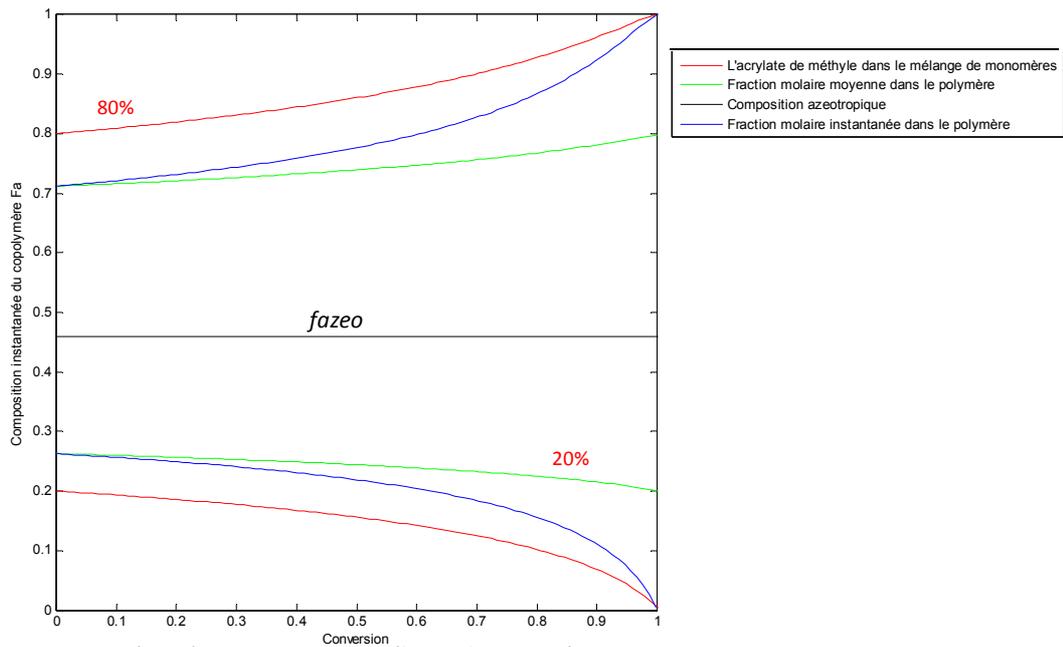


Figure (III-18): Composition du mélange de monomères, composition moyenne et instantanée du copolymère en fonction de la conversion à partir des mélanges renferment 80% et 20% de Méthacrylate de méthyle et la composition azeotrope.

III – 3 – 2 – 3 – Courbes de distribution des séquences

Les rapports de réactivité du méthacrylate de méthyle et du styrène étant proche de la valeur 0.5, cela se traduit par un maximum de diades alternées d'un pourcentage de 67% pour une composition initiale du mélange de monomères $F_a = 52\%$ qui très proche d'un mélange équimolaire (figure III-19).

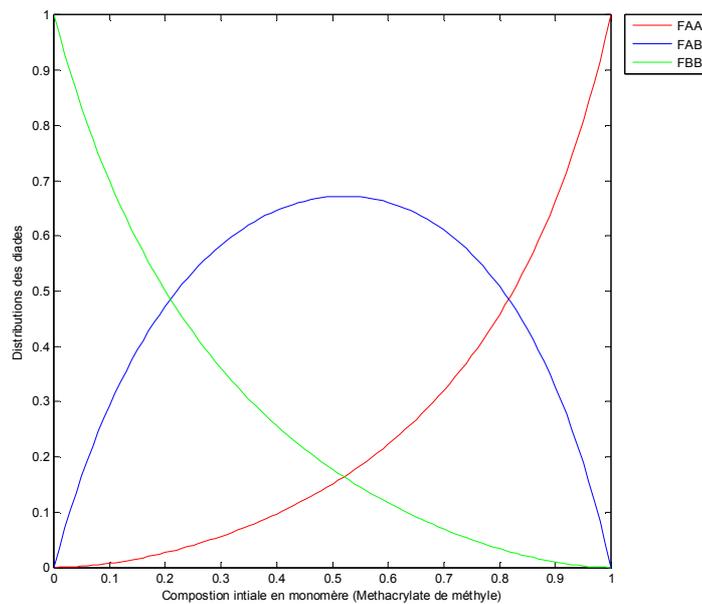


Figure (III-19): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène Distribution des diades en fonction de la composition initiale du monomère.

Le maximum des diades alternées obtenu pour la composition équimolaire du copolymère $\bar{F}_a = 50\%$ (figure III-20), à une valeur très proche de celle du système Acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène et comme nous l'avons déjà noté, la valeur du maximum est d'autant plus grande que le produit est plus petit, (tableau III-1).

Système	AM/S	MAM/S	A2EH/S
$r_a \cdot r_b$	0.15	0.24	0.28
Max F_{ab}	72.08%	67.19%	66.91%

Tableau (III-1):Maximum des diades alternées en fonction des produits des rapports de réactivité des trois systèmes en copolymérisation radicalaire

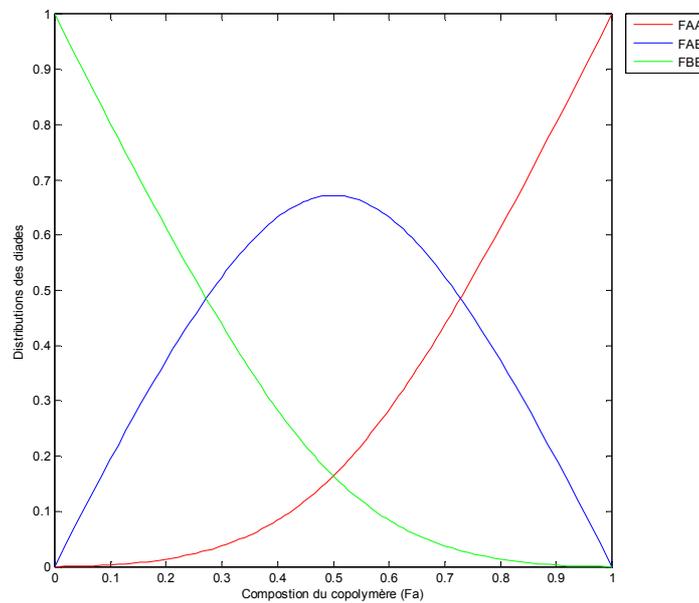


Figure (III-20):Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène Distribution des diades en fonction de la composition du copolymère F_a .

Pour $f_a(0) = 80\%$, la proportion de diades AA et de triades AAA est importante dès le début de la réaction ($F_a = 46\%$ et $F_{aa} = 41\%$) et augmentent naturellement avec la conversion en accord avec un enrichissement en méthacrylate de méthyle en cours de la réaction (figure III-20 et figure III-21); en parallèle, les macromolécules contiennent toujours du styrène jusqu'en fin de la réaction sous forme d'unités mixtes AB (figure III-22) de triades BBA et surtout d'unités isolées dans les triades ABA.

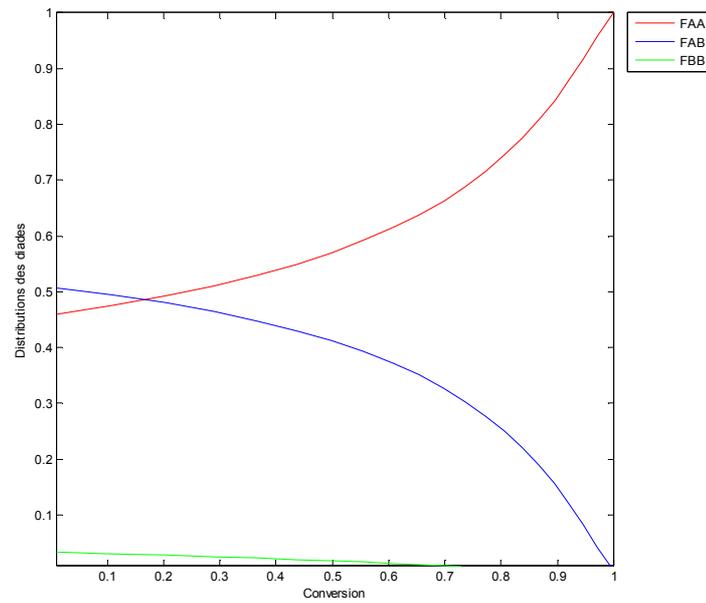


Figure (III-20):Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$.

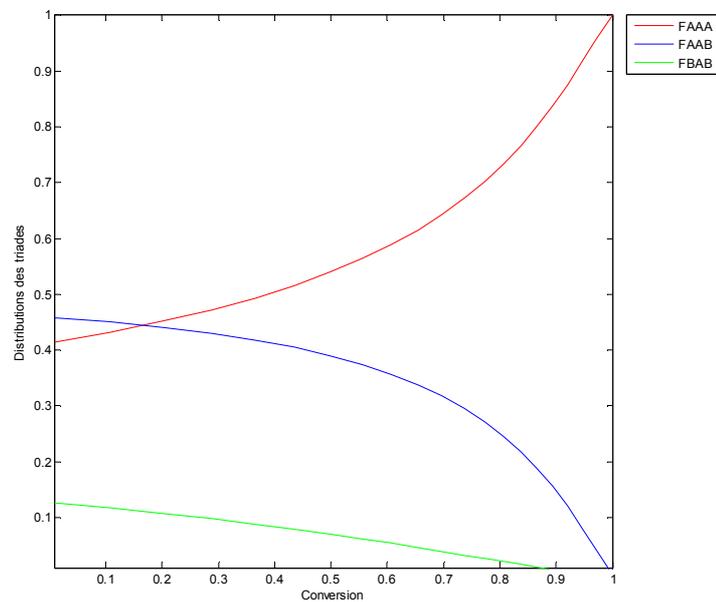


Figure (III-21):Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$. Centrées en A

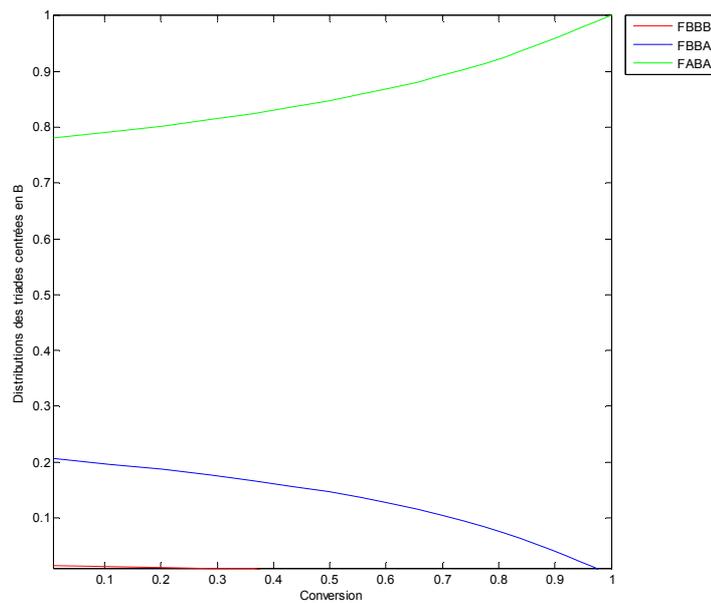


Figure (III-22): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=80\%$. Centrées en B

Pour $f_a(0) = 20\%$, (figure de III-23, figure de III-24 et figure de III-25). En accord avec les résultats cinétiques, où nous avons trouvé que le comportement du méthacrylate de méthyle et du styrène est inversé selon que l'on est dans le domaine où $f_a(0) > f_a(azeo)$ ou dans le domaine où $f_a(0) < f_a(azeo)$. Nous observons ainsi les similitudes montrées dans le tableau suivant:

$f_a(0) = 80\%$		$f_a(0) = 20\%$
Triades centrées en A AAA, AAB, BAB	↔	Triades centrées en B BBB, BBA, ABA
Triades centrées en B BBB, BBA, ABA	↔	Triades centrées en A AAA, AAB, BAB
Diades AA	↔	Diades BB
Diades BB	↔	Diades AA

Tableau (III-2): Similitudes dans le comportement du méthacrylate de méthyle et du styrène pour deux compositions initiales différentes $f_a(0) = 80\%$ et $f_a(0) = 20\%$.

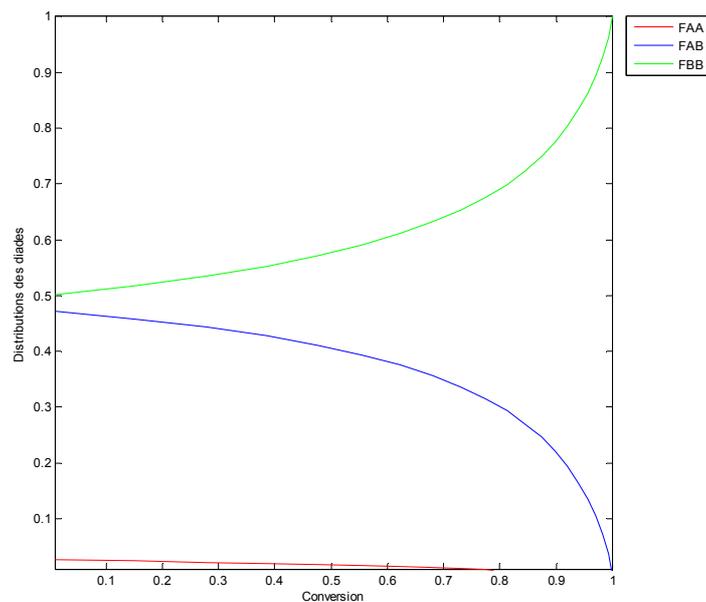


Figure (III-23): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=20\%$.

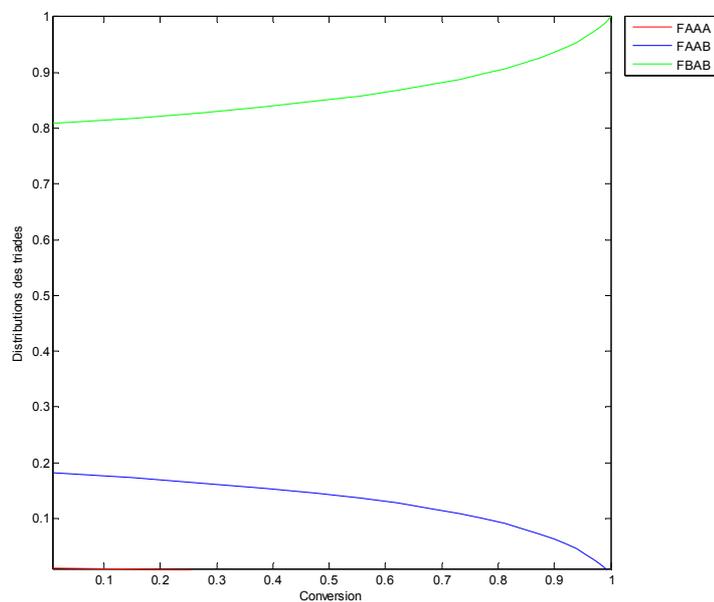


Figure (III-24): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=20\%$. Centrées en A

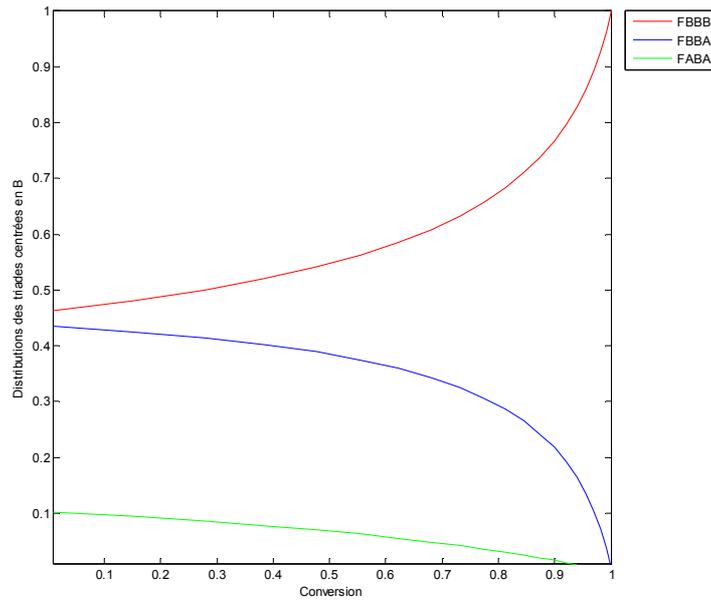


Figure (III-25): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=20\%$. Centrées en B

Pour $f_a(0) = f_a(azeo) = 46\%$, (figure de III-26, figure de III-27 et figure de III-28). Nous observons d'une part que la distribution des séquences (diades et triades) est constante avec la conversion, ce qui est conforme à une composition constante tout le long de la réaction (dérive de composition nulle); et d'une autre part, le fait que $f_a(azeo)$ tend vers 50%, les fractions des diades F_{aa} et les fractions de triades centrées en A, tendent respectivement vers les valeurs de fractions des diades F_{bb} et des fractions de triades centrées en B.

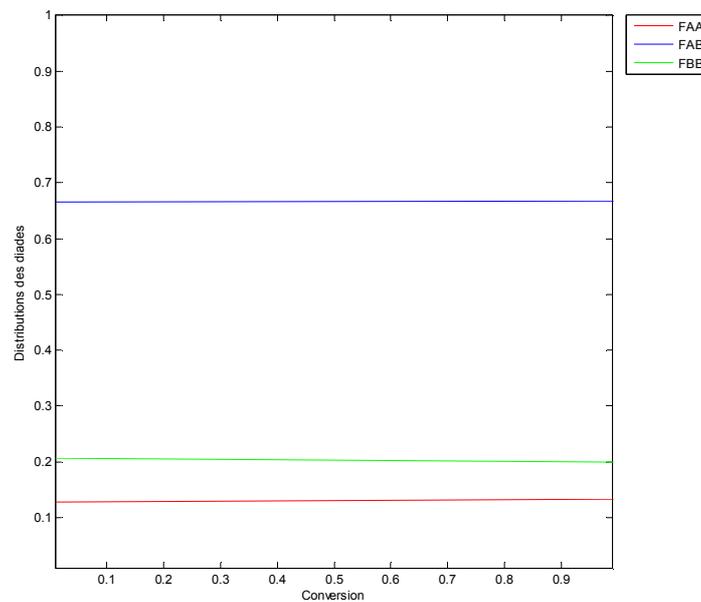


Figure (III-26): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène Distribution des diades en fonction de la conversion pour $f_a(0)=f_a(azeo)=46\%$.

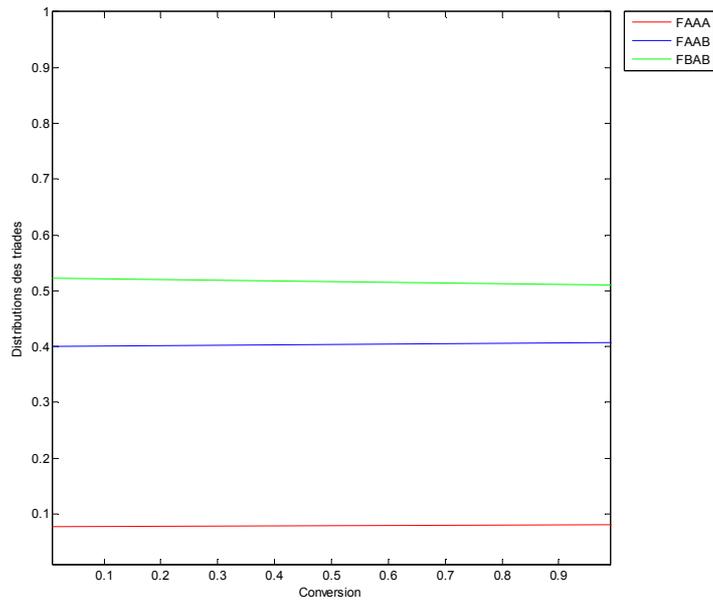


Figure (III-27): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0) = f_a(azeo)=46\%$.. Centrées en A

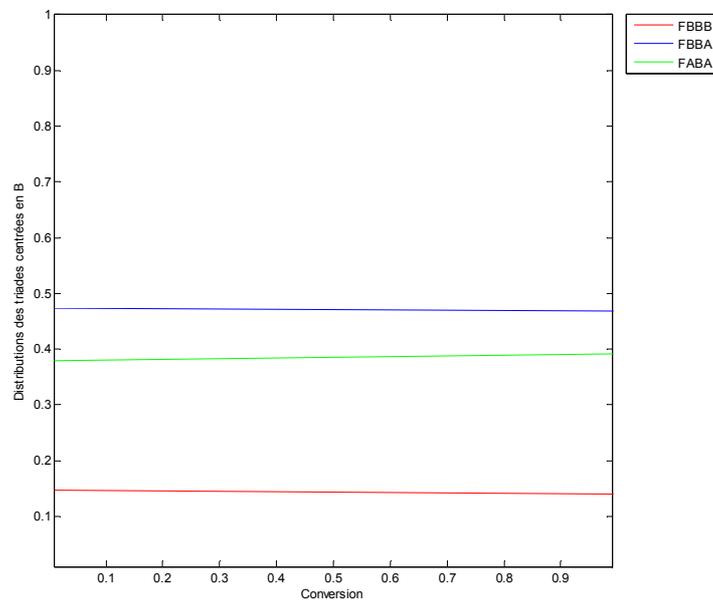


Figure (III-28): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des triades en fonction de la conversion pour $f_a(0) = f_a(azeo)=46\%$.. Centrées en B

La similitude du comportement des deux monomères de part et d'autre de la composition azéotrope à l'azéotrope est encore plus frappante sur la fraction en nombre de séquences A et S comme nous l'observons sur la figure (III-29).

La réactivité voisine du méthacrylate de méthyle et du styrène se reflète très bien sur les fonctions en nombre de méthacrylate de méthyle où il est observé pour la composition $f_a(0) = 80\%$ que les fonctions sont distribuées d'une manière assez large avec l'existence de méthacrylate de méthyle sous forme d'hexades en proportion relativement importante par rapport à celle où le méthacrylate de méthyle est isolé ($n=1$) ou de diades ($n=2$), (figure III-29). Ceci n'est pas le cas des systèmes Acrylate de méthyle-Styrène et Acrylate de 2-éthyl hexyle, où pour même composition initiale, plus de 80% des séquences en acrylate de méthyle ou en acrylate de 2-éthyl hexyle sont constitués en monomère isolé ($n=1$) ou de diades ($n=2$), (figure III-29 et figure II-15)

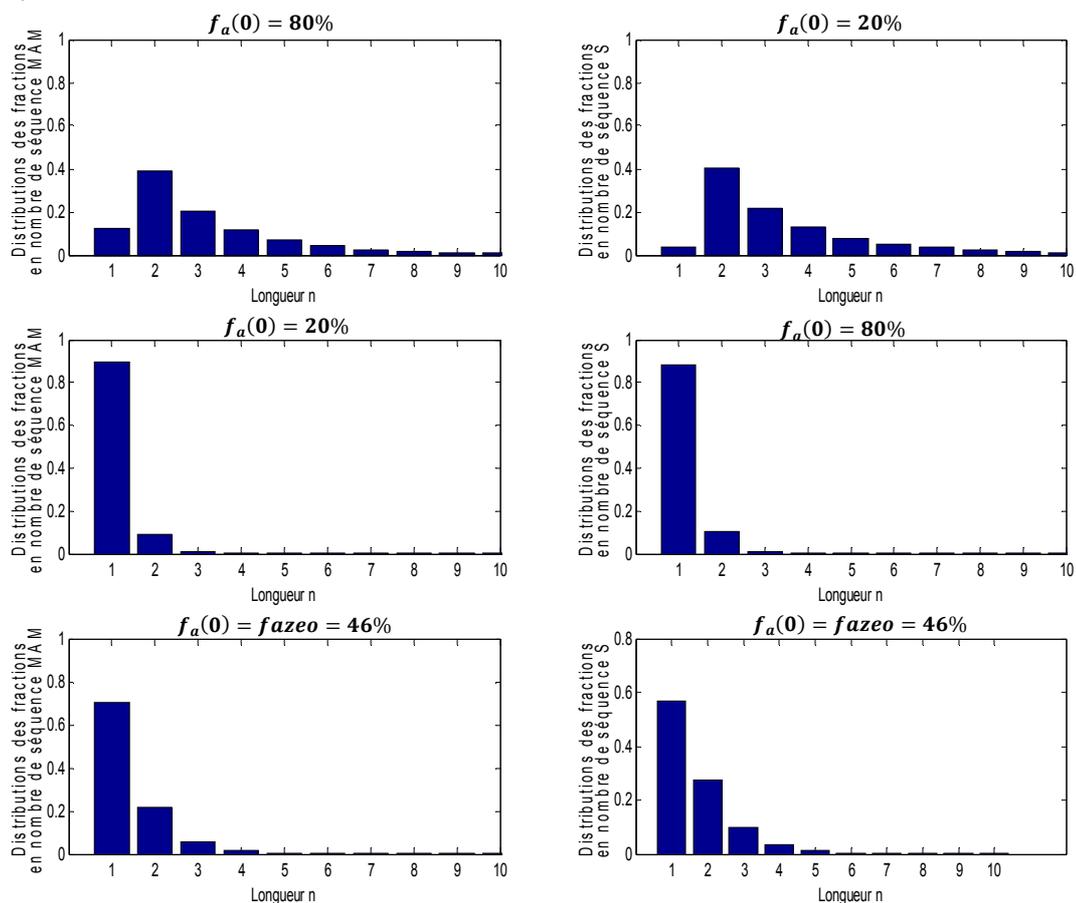


Figure (III-29): Simulation de la copolymérisation Méthacrylate de méthyle- Styrène
Distribution des fractions en nombre de séquences Méthacrylate de méthyle et celles du
Styrène pour $f_a(0) = 80\%$, 20% et $f_a(0) = f_{azeo} = 46\%$.

Conclusion

La longueur du radical alkyle du groupement ester du monomère acrylique change très peu la réactivité de l'acrylate par rapport au styrène (r_a), mais d'une manière beaucoup plus significative, la réactivité du styrène par rapport à l'acrylate (r_b); ceci a été expliqué par l'influence de la longueur de R sur la polarité de la double liaison de l'acrylate.

Globalement, la longueur du groupement R influe peu sur la cinétique de la copolymérisation et la distribution des séquences dans les systèmes Acrylate de méthyle-Styrène et Acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène.

Les seuls critères de polarité et de stabilité des monomères et de leurs radicaux respectifs ne sont pas suffisants pour expliquer qualitativement la variation des rapports de réactivité quand on substitue en 1,1 l'hydrogène de l'acrylate de méthyle par le méthyle du méthacrylate de méthyle, il faudrait sûrement tenir compte de l'effet stérique sur la réaction de copolymérisation apportée par cette substitution.

L'étude de la simulation du système Méthacrylate de méthyle-Styrène montre un changement significatif de la réactivité du Méthacrylate de méthyle et du Styrène par rapport aux systèmes Acrylate de méthyle-Styrène et Acrylate de 2-éthyl hexyle-Styrène.

Les valeurs des rapports de réactivité inférieures à l'unité, voisines et proche à 0.5, se traduit en premier lieu, par:

- Une dérive de composition moins importante que dans les premiers systèmes étudiés.
- Une similitude des comportements du méthacrylate de méthyle et du styrène par rapport à la composition azéotrope $f_a(azeo) = 46\%$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les prévisions qualitatives de la réactivité des monomères dans les systèmes Acrylate de méthyle (AM)-Styrène (S) et Acrylate de 2-éthyl hexyle (A2EH)-Styrène (S) basées sur les effets de polarité et de stabilité des monomères et de leurs radicaux sont en bon accord avec les valeurs des rapports de réactivité expérimentales trouvées dans la littérature.

La longueur du radical alkyle du groupement ester de l'acrylate influence très peu la réactivité de l'acrylate par rapport au styrène (r_a) et de manière plus significative la réactivité du styrène par rapport à l'acrylate; ceci a été expliqué par une polarisation plus faible de la double liaison quand la longueur du radical alkyle augmente.

Globalement le comportement cinétique de la réaction de copolymérisation des deux systèmes AM/S et A2EH/S ainsi que la distribution des séquences est très ressemblant, avec une forte dérive de composition pour une composition très chargée en monomère acrylique ($f_a(0) = 80\%$); cependant la légère différence des valeurs des couples de rapports de réactivité entraîne une valeur de composition azéotropique (dérive de composition nulle) différente $f_a(azeo) = 24\%$ (AM/S) et $f_a(azeo) = 7\%$ (A2EH/S).

Pour le système Méthacrylate de méthyle (MAM)-Styrène (S), les seuls critères de polarité et de stabilité des entités réactives ne sont pas suffisants pour expliquer la variation des rapports de réactivité quand on passe du système AM/S au système MAM/S.

Les valeurs des rapports de réactivité $r_a = 0.45$ et $r_b = 0.53$ qui sont inférieures à l'unité et proches de la valeur 0.5, se traduisent par :

- Une dérive de composition moins importante que dans les systèmes AM/S et A2EH/S;
- Une cinétique et une distribution quasi réciproque d'un côté et de l'autre de la composition azéotropique $f_a(azeo) = 46\%$.

Bibliographie

- [1] Bruno BURGER, Claude DUMAS et Valérie MICHEL, "Polystyrène expansé et développement durable?". EYROLLES. Le polystyrène expansé pour une construction durable (29) (2008).
- [2] Jürgen SCHELLENBERG, "Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications". John Wiley & Sons. Properties, processing, and applications of syndiotactic polystyrene (267) (2010).
- [3] Klaus WEISSERMEL, Hans-Jürgen ARPE, "Chimie Organique Industrielle". De Boeck. Utilisations du butadiène (118) Produits d'oxidation de l'éthylène (151) (2000).
- [4] Graeme MOAD, David Henry SOLOMON, "The Chemistry of Radical Polymerization". Gulf Professional Publishing (G.P.P). Termination in Statistical Copolymerization (366) (2006).
- [5] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT, and E.A. GRULKE, "Polymer Handbook". WILEY Interscience. Nomenclature Copolymers (I/2), Copolymer Reactivity Ratios (II/181), Calculation of the copolymerization parameters (II/331) (1999).
- [6] Stéphane BIZET, "Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédrique (POSS) avec des monomères méthacrylates". Thèse de doctorat Matériaux Polymères et Composites. Copolymérisation radicalaire (110); Composition d'un copolymère (111); Cinétique de copolymérisation (112) (2004).
- [7] SAMUEL BIANCHINI, Nathalie DELPRAT, Christian JACQUEMIN, "Simulation technologique et matérialisation artistique". L'Harmattan. Simulation numérique (2011).

- [8] Krzysztof MATYJASZEWSKI and Thomas P.DAVIS, "Handbook of Radical Polymerization". WILEY Interscience. Copolymerization Kinetics (263-291) (2002)
- [9] Hans R. KRICHELDORF, Oskar NUYKEN and Graham SWIFT, "Handbook of Polymer Synthesis". Marcel Dekker. Controlled/Living Radical Polymerization (901,903) (2005).
- [10] L.H. SPERLING, " Introduction to Physical Polymer Science". WILEY Interscience. Chain structure and configuration (45-47) (2006).
- [11] Michel CLOITRE, " Matériaux polymères structures: Mélanges, alliage, et copolymère à blocs". ESPCI- Paris Tech. Polymérisation radicalaire contrôlée (19) (2009).
- [12] Sandrine THIBAUD-DARIGUES, "Supports polymère solubles: Une approche de l'influence de la chaîne sur la réactivité d'hydrogène stannanes". Thèse de Doctorat Chimie des Polymères. Les effets stériques (43), Détermination expérimentale des rapports de réactivité (66) (2004).
- [13] René MILCENT, "Chimie Organique". EDP Sciences. Effet inductif (133); Effet mésomère, la résonance et les formes limites (144) (2007).
- [14] M. Séverin DRONET, "Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et mélangeage réactif". Thèse de Doctorat Chimie et Physique des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie (2009).
- [15] Gilles Olive. "Chimie des matériaux". Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur. Classification des différents polymères (71) (2005).
- [16] The Mathworks. "Matlab The Language of Technical Computing" (2004).

[17] Kalman FILTERING, "Theory and Practice Using Matlab". Wiley Interscience. (2001).

[18] F.W. BILLMEYER, "Textbook of polymer science". Wiley Interscience. (1971).

Annexes

Programmes de simulation

Annexe I

Annexe I : Simulation de la réaction de copolymérisation- Composition en fonction de la conversion.

```
clear;clc;
% Simulation pour un système de 80% en acrylate de méthyle
%                               et 20% en styrène
A0=0.8;
B0=0.2;
ra=0.45;
rb=0.53;
dq=0.01;
A(1)=A0;
B(1)=B0;
Pa(1)=0;
Pb(1)=0;
m=1;
Xa(1)=A(1)/B(1);
Xp(1)=(1+ra*Xa(1))/(1+rb/Xa(1));
Fp(1)=Xp(1)/(1+Xp(1));
dB(1)=dq/(1+Xp(1));
dA(1)=Xp(1)*dB(1);
Q(1)=dq;
for m=1:100
Xa(m)=A(m)/B(m);
fa(m)=Xa(m)/(Xa(m)+1);
Xp(m)=(1+ra*Xa(m))/(1+rb/Xa(m));
Fp(m)=Xp(m)/(1+Xp(m));
dB(m)=dq/(1+Xp(m));
dA(m)=Xp(m)*dB(m);
Pa(1)=dA(m);
Pb(1)=dB(m);
FPa(1)=Pa(1)/(Pa(1)+Pb(1));
m=m+1;
A(m)=A(m-1)-dA(m-1);
B(m)=B(m-1)-dB(m-1);
Pa(m)=Pa(m-1)+dA(m-1);
Pb(m)=Pb(m-1)+dB(m-1);
FPa(m)=Pa(m)/(Pa(m)+Pb(m));
Q(m)=Q(m-1)+dq;
end
aa=rb/(1-rb);
ba=ra/(1-ra);
g=(1-ra*rb)/((1-ra)*(1-rb));
ga=(1-rb)/(2-ra-rb)
for m=1:100
Xc(m)=Q(m);
faa(m)=fa(m);
    part1=(1-faa(m))/(1-faa(1));
    part2=faa(m)/faa(1);
    part3=(ga-faa(1))/(ga-faa(m));
    xconv(m)=1-(part1^ba)*(part2^aa)*(part3^g);
Fpa(m)=Fp(m);
Aa(m)=A(m);
Bb(m)=B(m);
FP(m)=FPa(m+1);
end
for m=1:90
Xcon(m)=Q(m);
X(m)=Xa(m)/Xa(1);
```

```
end
figure(1)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Composition du mélange de monomère fa')
plot(xconv, fa, 'r')

figure(1)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Composition moyenne du copolymère Fa')
plot(xconv, FP, 'g')

% Simulation pour un système de 20% en acrylate de méthyle
%                               et 90% en styrène
A0=0.2;
B0=0.8;
A(1)=A0;
B(1)=B0;
Pa(1)=0;
Pb(1)=0;
m=1;
Xa(1)=A(1)/B(1);
Xp(1)=(1+ra*Xa(1))/(1+rb/Xa(1));
Fp(1)=Xp(1)/(1+Xp(1));
dB(1)=dq/(1+Xp(1));
dA(1)=Xp(1)*dB(1);
Q(1)=dq;
for m=1:100
    Fazeo(m)=0.46;
    Xa(m)=A(m)/B(m);
    fa(m)=Xa(m)/(Xa(m)+1);
    Xp(m)=(1+ra*Xa(m))/(1+rb/Xa(m));
    Fp(m)=Xp(m)/(1+Xp(m));
    dB(m)=dq/(1+Xp(m));
    dA(m)=Xp(m)*dB(m);
    Pa(1)=dA(m);
    Pb(1)=dB(m);
    FPa(1)=Pa(1)/(Pa(1)+Pb(1));
    m=m+1;
    A(m)=A(m-1)-dA(m-1);
    B(m)=B(m-1)-dB(m-1);
    Pa(m)=Pa(m-1)+dA(m-1);
    Pb(m)=Pb(m-1)+dB(m-1);
    FPa(m)=Pa(m)/(Pa(m)+Pb(m));
    Q(m)=Q(m-1)+dq;
end
for m=1:100
    Xc(m)=Q(m);
    faa(m)=fa(m);
    Fpa(m)=Fp(m);
```

```
Aa (m) =A (m) ;
Bb (m) =B (m) ;
FP (m) =FPa (m+1) ;
end
```

```
figure(1)
hold on
plot(xconv, fa, 'r')
```

```
figure(1)
hold on
plot(xconv, FP, 'g')
```

```
%*****
figure(1)
hold on
axis ([0 0.99 0 0.99])
plot(xconv, Fazeo, 'black')
clear;clc;
```

```
%***** Composition instantanée
*****
```

```
%***** 80%
*****
```

```
ra=0.45;
rb=0.53;
A0=0.8;
B0=0.2;
dq=0.01;
A(1)=A0;
B(1)=B0;
Pa(1)=0;
Pb(1)=0;
m=1;
Xa(1)=A(1)/B(1);
Xp(1)=(1+ra*Xa(1))/(1+rb/Xa(1));
Fp(1)=Xp(1)/(1+Xp(1));
dB(1)=dq/(1+Xp(1));
dA(1)=Xp(1)*dB(1);
Q(1)=dq;
for m=1:100
Xa(m)=A(m)/B(m);
Pab(m)=1/(1+ra*Xa(m));
Pba(m)=1/(1+rb/Xa(m));
Paa(m)=1-Pab(m);
Pbb(m)=1-Pba(m);
FAA(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Paa(m);
FAB(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pab(m);
FBB(m)=(Pab(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pbb(m);
fa(m)=Xa(m)/(Xa(m)+1);
Xp(m)=(1+ra*Xa(m))/(1+rb/Xa(m));
Fp(m)=Xp(m)/(1+Xp(m));
dB(m)=dq/(1+Xp(m));
```

Annexe I : Simulation de la réaction de copolymérisation- Composition en fonction de la conversion.

```
dA (m) =Xp (m) *dB (m) ;
Pa (1) =dA (m) ;
Pb (1) =dB (m) ;
FPa (1) =Pa (1) / (Pa (1) +Pb (1)) ;
m=m+1 ;
A (m) =A (m-1) -dA (m-1) ;
B (m) =B (m-1) -dB (m-1) ;
Pa (m) =Pa (m-1) +dA (m-1) ;
Pb (m) =Pb (m-1) +dB (m-1) ;
FPa (m) =Pa (m) / (Pa (m) +Pb (m)) ;
Q (m) =Q (m-1) +dq ;
end
aa=rb / (1-rb) ;
ba=ra / (1-ra) ;
g=(1-ra*rb) / ((1-ra) * (1-rb)) ;
ga=(1-rb) / (2-ra-rb) ;
for m=1:100

Xc (m) =Q (m) ;
faa (m) =fa (m) ;

    part1=( (1-faa (m)) / (1-faa (1))) ;
    part2=faa (m) / faa (1) ;
    part3=(ga-faa (1)) / (ga-faa (m)) ;
    xconv (m) =1- (part1^ba) * (part2^aa) * (part3^g) ;
Fpa (m) =Fp (m) ;
Aa (m) =A (m) ;
Bb (m) =B (m) ;
FP (m) =FPa (m+1) ;
end
Xc=Xc' ;
Aa=Aa' ;
Bb=Bb' ;
FP=FP' ;

for i=1:100

    Affaa (i, :) = [Xa (i) Aa (i) Bb (i) Xp (i)] ;

end
Affaa ;

for i=1:100

    Aff (i, :) = [Xc (i) fa (i) Fp (i) FP (i)] ;

end
Aff ;

figure (1)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
```

```
xlabel('Conversion')
ylabel('Composition instantanée du copolymère Fa')

plot(xconv, Fpa, 'b')

%***** 20%
%*****

ra=0.45;
rb=0.53;
A0=0.2;
B0=0.8;
dq=0.01;
A(1)=A0;
B(1)=B0;
Pa(1)=0;
Pb(1)=0;
m=1;
Xa(1)=A(1)/B(1);
Xp(1)=(1+ra*Xa(1))/(1+rb/Xa(1));
Fp(1)=Xp(1)/(1+Xp(1));
dB(1)=dq/(1+Xp(1));
dA(1)=Xp(1)*dB(1);
Q(1)=dq;
for m=1:100
Xa(m)=A(m)/B(m);
Pab(m)=1/(1+ra*Xa(m));
Pba(m)=1/(1+rb/Xa(m));
Paa(m)=1-Pab(m);
Pbb(m)=1-Pba(m);
FAA(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Paa(m);
FAB(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pab(m);
FBB(m)=(Pab(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pbb(m);
fa(m)=Xa(m)/(Xa(m)+1);
Xp(m)=(1+ra*Xa(m))/(1+rb/Xa(m));
Fp(m)=Xp(m)/(1+Xp(m));
dB(m)=dq/(1+Xp(m));
dA(m)=Xp(m)*dB(m);
Pa(1)=dA(m);
Pb(1)=dB(m);
Fpa(1)=Pa(1)/(Pa(1)+Pb(1));
m=m+1;
A(m)=A(m-1)-dA(m-1);
B(m)=B(m-1)-dB(m-1);
Pa(m)=Pa(m-1)+dA(m-1);
Pb(m)=Pb(m-1)+dB(m-1);
Fpa(m)=Pa(m)/(Pa(m)+Pb(m));
Q(m)=Q(m-1)+dq;
end
aa=rb/(1-rb);
ba=ra/(1-ra);
g=(1-ra*rb)/((1-ra)*(1-rb));
ga=(1-rb)/(2-ra-rb);
for m=1:100
```

```
Xc (m) =Q (m) ;
faa (m) =fa (m) ;

part1=( (1-faa (m)) / (1-faa (1))) ;
part2=faa (m) / faa (1) ;
part3=(ga-faa (1)) / (ga-faa (m)) ;
xconv (m) =1- (part1^ba) * (part2^aa) * (part3^g) ;
Fpa (m) =Fp (m) ;
Aa (m) =A (m) ;
Bb (m) =B (m) ;
FP (m) =FPa (m+1) ;
end
Xc=Xc' ;
Aa=Aa' ;
Bb=Bb' ;
FP=FP' ;

for i=1:100

Affaa (i, :) = [Xa (i) Aa (i) Bb (i) Xp (i)] ;

end

for i=1:100

Aff (i, :) = [Xc (i) fa (i) Fp (i) FP (i)] ;

end
Aff;
% l = lagranp(xconv, Fpa)
figure (1)
hold on
plot (xconv, Fpa)
for i=1:100
Fazeo (i) =0.46;
end
legend ('', '', 'L'acrylate de méthyle dans le mélange de
monomères', 'Fraction molaire moyenne dans le polymère', 'Composition
azeotropique', 'Fraction molaire instantanée dans le polymère', -1)
clear;clc;
```

Annexe II

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```
% Simulation pour le système Acrylate de méthyle (A) et le Styrène (B)
clear;clc;
%***** La courbe de l'azéotropie *****
A0=0;
B0=1;
ra=0.45;
rb=0.53;
for i=1:101
    A(i)=A0;
    B(i)=1-A(i);
    fa(i)=A(i)/(A(i)+B(i));
    Fa(i)=(ra.*fa(i).^2+fa(i).*(1-fa(i)))/(ra.*fa(i).^2+rb.*(1-
fa(i)).^2+2*fa(i).*(1-fa(i)));
    A0=A0+0.01;
end
figure(21)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('fa, fraction molaire de AM dans le mélange de comonomères')
ylabel('Fa, fraction molaire de AM dans le copolymère')
%title ('Variation de la composition instantanée du copolymère Fa';
en fonction de la concentration instantanée du mélange de comonomères
fa'})
plot(fa, Fa, 'g', fa, fa, 'b')
% ***** Simulation de la copolymérisation *****
A0=0.8;
B0=0.2;
dq=0.01;
A(1)=A0;
B(1)=B0;
Pa(1)=0;
Pb(1)=0;
m=1;
Xa(1)=A(1)/B(1);
Xp(1)=(1+ra*Xa(1))/(1+rb/Xa(1));
Fp(1)=Xp(1)/(1+Xp(1));
dB(1)=dq/(1+Xp(1));
dA(1)=Xp(1)*dB(1);
Q(1)=dq;
for m=1:100
    Xa(m)=A(m)/B(m);
    Pab(m)=1/(1+ra*Xa(m));
    Pba(m)=1/(1+rb/Xa(m));
    Paa(m)=1-Pab(m);
    Pbb(m)=1-Pba(m);
    FAA(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Paa(m);
    FAB(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pab(m);
    FBB(m)=(Pab(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pbb(m);
    fa(m)=Xa(m)/(Xa(m)+1);
    Xp(m)=(1+ra*Xa(m))/(1+rb/Xa(m));
    Fp(m)=Xp(m)/(1+Xp(m));
    dB(m)=dq/(1+Xp(m));
    dA(m)=Xp(m)*dB(m);
    Pa(1)=dA(m);
    Pb(1)=dB(m);
    FPa(1)=Pa(1)/(Pa(1)+Pb(1));
```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```
m=m+1;
A(m)=A(m-1)-dA(m-1);
B(m)=B(m-1)-dB(m-1);
Pa(m)=Pa(m-1)+dA(m-1);
Pb(m)=Pb(m-1)+dB(m-1);
FPa(m)=Pa(m)/(Pa(m)+Pb(m));
Q(m)=Q(m-1)+dq;
end
aa=rb/(1-rb);
ba=ra/(1-ra);
g=(1-ra*rb)/((1-ra)*(1-rb));
ga=(1-rb)/(2-ra-rb);
for m=1:100

Xc(m)=Q(m);
faa(m)=fa(m);

    part1=(1-faa(m))/(1-faa(1));
    part2=faa(m)/faa(1);
    part3=(ga-faa(1))/(ga-faa(m));
    xconv(m)=1-(part1^ba)*(part2^aa)*(part3^g);
Fpa(m)=Fp(m);
Aa(m)=A(m);
Bb(m)=B(m);
FP(m)=FPa(m+1);
end
Xc=Xc';
Aa=Aa';
Bb=Bb';
FP=FP';
xconv'

for i=1:100

    Affaa(i,:)= [Xa(i) Aa(i) Bb(i) Xp(i)];

end
Affaa;

for i=1:100

    Aff(i,:)= [Xc(i) fa(i) Fp(i) FP(i)];

end
Aff;

figure(22)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('F(AM)')

plot(xconv, faa, 'r', xconv, Fpa, 'b', xconv, FP, 'g')
```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```
legend('L'acrylate de méthyle dans le mélange de monomères','Fraction  
molaire instantanée dans le polymère','Fraction molaire moyenne dans le  
polymère',4)
```

```
%***** Le calcul pour fa(0)=80%  
*****
```

```
%***** Calcul des diades *****  
%*****
```

```
ra=0.45;  
rb=0.53;  
alpha=rb/(1-rb);  
betha=ra/(1-ra);  
gama=(1-(ra*rb))/((1-ra)*(1-rb));  
delthaA=100*(1-rb)/(2-ra-rb);  
delthaB=100*(1-ra)/(2-ra-rb);  
fazero=100*(1-rb)/(2-ra-rb)  
for fa0=81  
    fb0=101-fa0;  
    if fa0 >= fazero  
        for fa=(fa0:1:101)  
            fb=101-fa;  
            xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-  
1)).^alpha)*((fb/fb0).^betha)*(((fa0-1)-delthaA)/((fa-1)-  
delthaA).^gama));  
        end  
    else  
        for fa=(1:1:fa0)  
            fb=101-fa;  
            xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-  
1)).^alpha)*((fb/fb0).^betha)*(((fb0-1)-delthaB)/((fb-1)-  
delthaB).^gama));  
        end  
    end  
end
```

```
%*****
```

```
A=0;  
B=1-A;  
fa(1)=0;  
Xa(1)=A/B;  
Pab(1)=1/(1+ra*Xa(1));  
Pba(1)=1/(1+rb/Xa(1));  
Paa(1)=1-Pab(1);  
Pbb(1)=1-Pba(1);  
FAA(1)=(Pba(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Paa(1);  
FAB(1)=2*(Pba(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Pab(1);  
FBB(1)=(Pab(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Pbb(1);  
  
xconv(101)=1;  
for m=2:101  
    A=(m-1)*0.01;  
    B=1-A;
```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```
Xa (m) =A/B;
Pab (m) =1/ (1+ra*Xa (m) ) ;
Pba (m) =1/ (1+rb/Xa (m) ) ;
Paa (m) =1-Pab (m) ;
Pbb (m) =1-Pba (m) ;
FAA (m) = (Pba (m) / (Pba (m) +Pab (m) ) ) *Paa (m) ;
FAB (m) =2* (Pba (m) / (Pba (m) +Pab (m) ) ) *Pab (m) ;

FBB (m) = (Pab (m) / (Pba (m) +Pab (m) ) ) *Pbb (m) ;

fa (m) =A/ (A+B) ;
end

figure(31)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('Compostion intiale en monomère (Methacrylate de méthyle)')
ylabel('Distributions des diades')

plot(fa, FAA, 'r', fa, FAB, 'b', fa, FBB, 'g')
legend('FAA', 'FAB', 'FBB', -1)

figure(32)
hold on
box on
axis ([0 1 0 1], 'square')
xlabel('Compostion du copolymère (Fa)')
ylabel('Distributions des diades')

plot(Fa, FAA, 'r', Fa, FAB, 'b', Fa, FBB, 'g')
legend('FAA', 'FAB', 'FBB', -1)

figure(33)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des diades')

plot(xconver, FAA, 'r', xconver, FAB, 'b', xconver, FBB, 'g')
legend('FAA', 'FAB', 'FBB', -1)

%***** Calcul des triades *****
% ***** dans le cas où le A qui est centré dans les triades
%*****
for m=1:101
FAAA (m) =Paa (m) ^2;
FAAB (m) =2*Paa (m) *Pab (m) ;
FBAB (m) =Pab (m) ^2;
end
```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```

xconv(101)=1;
figure(4)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades')

plot(xconver,FAAA,'r',xconver,FAAB,'b',xconver,FBAB,'g')
legend('FAAA','FAAB','FBAB',-1)
%***** Calcul des triades *****
% ***** dans le cas où le B qui est centré dans les triades *****
for m=1:101
FBBB(m)=Pbb(m)^2;
FBBA(m)=2*Pbb(m)*Pba(m);
FABA(m)=Pba(m)^2;
end

figure(5)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades centrées en B')

plot(xconver,FBBB,'r',xconver,FBBA,'b',xconver,FABA,'g')
legend('FBBB','FBBA','FABA',-1)

%*****
%*****
%*****
%***** Le calcul pour fa(0)=fazeo=46% *****
%*****

%***** Calcul des diades *****
%*****

ra=0.45;
rb=0.53;
alpha=rb/(1-rb);
betha=ra/(1-ra);
gama=(1-(ra*rb))/((1-ra)*(1-rb));
delthaA=100*(1-rb)/(2-ra-rb);
delthaB=100*(1-ra)/(2-ra-rb);
fazero=100*(1-rb)/(2-ra-rb)
for fa0=47
    fb0=101-fa0;
    if fa0 >= fazero
        for fa=(fa0:1:101)
            fb=101-fa;
            xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-1)).^alpha)*((fb/fb0).^betha)*(((fa0-1)-delthaA)/((fa-1)-delthaA)).^gama);
        end
    else
        for fa=(1:1:fa0)

```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```

        fb=101-fa;
        xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-
1)).^alpha)*((fb/fb0).^beta)*(((fb0-1)-delthaB)/((fb-1)-
delthaB)).^gama));
    end
end
end

%*****

A=0;
B=1-A;
fa(1)=0;
Xa(1)=A/B;
Pab(1)=1/(1+ra*Xa(1));
Pba(1)=1/(1+rb/Xa(1));
Paa(1)=1-Pab(1);
Pbb(1)=1-Pba(1);
FAA(1)=(Pba(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Paa(1);
FAB(1)=2*(Pba(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Pab(1);
FBB(1)=(Pab(1)/(Pba(1)+Pab(1)))*Pbb(1);

xconv(101)=1;
for m=2:101
    A=(m-1)*0.01;
    B=1-A;
    Xa(m)=A/B;
    Pab(m)=1/(1+ra*Xa(m));
    Pba(m)=1/(1+rb/Xa(m));
    Paa(m)=1-Pab(m);
    Pbb(m)=1-Pba(m);
    FAA(m)=(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Paa(m);
    FAB(m)=2*(Pba(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pab(m);
    FBB(m)=(Pab(m)/(Pba(m)+Pab(m)))*Pbb(m);
    fa(m)=A/(A+B);
end
figure(83)
hold on
box on
axis([0.01 0.99 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des diades')
plot(xconver, FAA, 'r', xconver, FAB, 'b', xconver, FBB, 'g')
legend('FAA', 'FAB', 'FBB', -1)

%***** Calcul des triades *****
% ***** dans le cas où le A qui est centré dans les triades *****
for m=1:101
    FAAA(m)=Paa(m)^2;
    FAAB(m)=2*Paa(m)*Pab(m);
    FBAB(m)=Pab(m)^2;
end
xconv(101)=1;
figure(41)
hold on

```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```

box on
axis ([0.01 0.99 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades')
plot(xconver,FAAA,'r',xconver,FAAB,'b',xconver,FBAB,'g')
legend('FAAA','FAAB','FBAB',-1)
%***** Calcul des triades *****
% ***** dans le cas où le B qui est centré dans les triades
%*****
for m=1:101
FBBB(m)=Pbb(m)^2;
FBBA(m)=2*Pbb(m)*Pba(m);
FABA(m)=Pba(m)^2;
end
figure(51)
hold on
box on
axis ([0.01 0.99 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades centrées en B')
plot(xconver,FBBB,'r',xconver,FBBA,'b',xconver,FABA,'g')
legend('FBBB','FBBA','FABA',-1)
%***** Le calcul pour fa(0)=30%
%*****
%*****
***
ra=0.45;
rb=0.53;
alpha=rb/(1-rb);
betha=ra/(1-ra);
gama=(1-(ra*rb))/((1-ra)*(1-rb));
delthaA=100*(1-rb)/(2-ra-rb);
delthaB=100*(1-ra)/(2-ra-rb);
fazero=100*(1-rb)/(2-ra-rb)
for fa0=21
    fb0=101-fa0;
    if fa0 >= fazero
        for fa=(fa0:1:101)
            fb=101-fa;
            xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-1)).^alpha)*((fb/fb0).^betha)*(((fa0-1)-delthaA)/((fa-1)-delthaA)).^gama);
        end
    else
        for fa=(1:1:fa0)
            fb=101-fa;
            xconver(fa)=1-(((fa-1)/(fa0-1)).^alpha)*((fb/fb0).^betha)*(((fb0-1)-delthaB)/((fb-1)-delthaB)).^gama);
            XCONV(fa)=xconver(fa);
        end
    end
end
end
for m=(1:1:21)
FAAN(m)=FAA(m);
FABN(m)=FAB(m);
FBBN(m)=FBB(m);

```

Annexe II : Simulation de la réaction de copolymérisation-Courbe d'incorporation et Distribution des séquences.

```
FBBBN (m) =FBBB (m) ;
FBBAN (m) =FBBA (m) ;
FABAN (m) =FABA (m) ;
FAAAN (m) =FAAA (m) ;
FAABN (m) =FAAB (m) ;
FBABN (m) =FBAB (m) ;
end

%*****
figure(6)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des diades')
plot(XCONV, FAAN, 'r', XCONV, FABN, 'b', XCONV, FBBN, 'g')
legend('FAA', 'FAB', 'FBB', -1)
figure(7)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades')
plot(XCONV, FAAAN, 'r', XCONV, FAABN, 'b', XCONV, FBABN, 'g')
legend('FAAA', 'FAAB', 'FBAB', -1)

figure(8)
hold on
box on
axis ([0.01 1 0.01 1], 'square')
xlabel('Conversion')
ylabel('Distributions des triades centrées en B')
plot(XCONV, FBBBN, 'r', XCONV, FBBAN, 'b', XCONV, FABAN, 'g')
legend('FBBB', 'FBBA', 'FABA', -1)
```

Annexe III

Annexe III : Simulation de la réaction de copolymérisation- Distribution des fractions en nombre de séquences.

```
%*****
% Distribution des fractions en nombre de séquences

for guess=1:6
ra=0.45;
rb=0.53;
% ra=0.2;
% rb=0.75;
A0=0.8;
AAAA(guess)=A0;
if guess==5
A0=0.46;
elseif guess==2
ra=rb;
A0=0.80;
axis([0 10 0 1])
ylabel({'Distributions des fractions';'en nombre de séquence
MAM'})
elseif guess==4
ra=rb;
A0=0.20;
axis([0 10 0 1])
ylabel({'Distributions des fractions';'en nombre de séquence
MAM'})
elseif guess==6
ra=rb;
A0=0.54;
axis([0 10 0 1])
ylabel({'Distributions des fractions';'en nombre de séquence
MAM'})
elseif guess==3
A0=0.20;
end

Xa(1)=A0/(1-A0);
Pab(1)=1/(1+ra*Xa(1));
Paa(1)=1-Pab(1);

for n=1:10
Pan(n)=(Paa(1)^(n-1))*Pab(1);
ss(n)=sum(sum(n*Pan));
Nn(n)=(n*Pan(n))/ss(n);
sss=sum(sum(Nn));
end
ssb=sss-Nn(1);
Nn(1)=1-ssb;

axis([0 10 0 1])
i=[1:10];
figure(1)
hold on
axis([0 10 0 1])
subplot(3,2,guess);bar(i,Nn)
xlabel('Longueur n')
```

Annexe III : Simulation de la réaction de copolymérisation- Distribution des fractions en nombre de séquences.

```
ylabel({'Distributions des fractions'; 'en nombre de séquence S'})  
A0=A0-0.6;  
clear;clc;  
end
```

Abstract

A numerical simulation of the reaction of a radical statistic copolymerization was applied on three systems of monomers Methyl acrylate (MA)-Styrene (S), 2-ethylhexyl acrylate (2EHA) -Styrene (S), and Methyl methacrylate (MMA) -Styrene (S); the simulation calculations are based on the composition equation in its differential form and iteratively for each increment of polymerization using the experimental values of reactivity ratios. This simulation allowed us to have access throughout the copolymerization reaction to very difficult quantities characterized experimentally such as the concentration of residual monomers, the instantaneous and average compositions of macromolecules as well as the distribution of monomer sequences.

The values of reactivity ratios of each pair of monomer were explained by the effects of polarity and stability of reactive species.

The length of the alkyl of the acrylate ester group has a little influence on the kinetics of copolymerization and on the distribution of sequences.

The substitution of hydrogen in 1,1 of the methyl acrylate ester group by methyl of methyl methacrylate balances the reactivity of the couple of monomers MMA-S and causes an almost reciprocal behavior in relation to the isotropic composition $f_a(a_{zeo})$.

Résumé

Une simulation numérique de la réaction de copolymérisation statistique radicalaire a été effectuée sur trois systèmes de monomères Acrylate de méthyle (AM)-Styrène (S), Acrylate de 2-éthyl hexyle (A2EH)-Styrène (S) et Méthacrylate de méthyle (MAM)-Styrène (S); les calculs de simulation se font à partir de l'équation de composition sous sa forme différentielle et de manière itérative pour chaque incrément de polymérisation en utilisant les valeurs expérimentales des rapports de réactivité. Cette simulation nous a permis d'avoir accès tout le long de la réaction de copolymérisation à des grandeurs très difficilement caractérisables expérimentalement telles que la concentration en monomères résiduels, les compositions instantanées et moyennes des macromolécules ainsi qu'à la distribution des séquences monomères.

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

La longueur du radical alkyle du groupement ester de l'acrylate influe peu sur la cinétique de copolymérisation et sur la distribution des séquences.

La substitution de l'hydrogène en 1,1 du groupement ester de l'acrylate de méthyle par le méthyle du méthacrylate de méthyle équilibre la réactivité du couple de monomères MAM-S et entraîne un comportement pratiquement réciproque par rapport à la composition azéotropique $fa(azeo)$.

ملخص

في هذه الرسالة طبقت محاكاة عددية لتفاعل البلمرة المزدوجة على ثلاث أنظمة، Acrylate de méthyle (AM) – Méthacrylate de méthyle و Acrylate de 2-éthyl hexyle (A2EH)- Styrene (S)، Styrene (S) (MAM)- Styrene (S)؛ الحسابات على المحاكاة تنطلق من المعادلة التفاضلية للتركيب و ذلك لكل خطوة خلال التفاعل باستعمال القيم التجريبية لنسب التفاعل. هذه المحاكاة سمحت لنا بالحصول على مقادير يصعب الحصول عليها بطرق تجريبية أو تطبيقية كتركيز الجزيئات المتبقية و توزيعها التسلسلي في المركب المبلر.

قيم نسب التفاعل لكل جزيء تم تفسيرها بتأثير القطبية و توازن العناصر المفاعلة.

طول الجذر الألكيلي للأستر لا يؤثر بشكل كبير على سير تفاعل البلمرة و توزيع سلاسل الجزيئات.

تعويض عنصر الهيدروجين في الوضعية 1,1 للأستر لجزيء Acrylate de méthyle بالميثيل لجزيء Méthacrylate de méthyle وازن التفاعلية للجزيئين AM و S و أدى إلى سلوك متبادل بالنسبة للتركيبية الأزيوتروبية $fa(azeo)$