

~~XXXXXXXXXX~~

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes**

*2<sup>ème</sup> Année Master*

***Etude théorique de la cinétique de la polymérisation de  
Méthacrylate de Méthyle***

**Filière : Génie des Procédés**

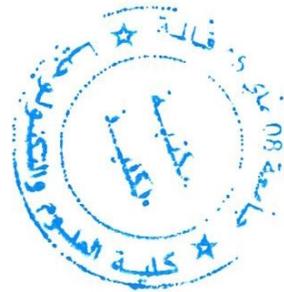
**Spécialité: Génie des Matériaux et traitement de surface**

**Présenté par :**

Aiouaz Meriem

**Sous la direction de :**

M<sup>me</sup>. Merabet Nora



**Juin 2013**

## *Remerciements*



*Je tien à remercie notre Dieu, tout puissant pour aide et le courage qu'il ma donnait, pour surmonter toutes les difficultés durant mes années d'études et de m'avoir aidé à élaborer ce mémoire.*

*Je remercie mon encadreur Madame Merabet Nora pour son aide et précieux conseils qui m'ont largement aidé à l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie tous les autres enseignants qui ont participé à ma formation et m'ont beaucoup encouragé.*

*Dédicace*

*A mes parents qui ont sacrifiés leurs vies pour donner  
sens à la mienne.*

*A mes soeurs: Fatima Nora Naïma Manal*

*A mes frères Amar Abd elhakim Rachid Mohamed Ahmed  
Taïher Abd elmajéd*

*A Assil et Abd elhadî*

*A mes amis*

*Et à tous ceux que j'aime.*

# Sommaire

## Sommaire

<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>i</b>
<b>Liste de figures.....</b>	<b>ii</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les polymères</b>	
I-1-Historique.....	3
I-2-Définition de polymère.....	3
I-3-Caractéristiques générales.....	4
I.3.1-Une macromolécule.....	4
I.3.2-Les monomères.....	4
I.3.3-Masse macromoléculaire.....	4
I-4-Classification de polymère.....	7
I.4.1-Classification selon la structure chimique.....	7
I.4.2-Classification selon l'origine.....	9
I.4.3-Classification selon l'architecture.....	10
I.4.4-Classification suivant les propriétés .....	10
I-5-Domains d'utilisation.....	14
<b>Chapitre II : Les méthodes polymérisation</b>	
II-1-Introduction.....	16
II-2-Définitions.....	16

II-2-1-La polymérisation.....	16
II-2-2-Degré de polymérisation.....	16
II-2-3-Nature des centres actifs.....	17
II-3-Types de polymérisation.....	18
II-3-1-Polymérisation en chaîne.....	20
II-3-1-1- Les différents types de polymérisation en chaîne.....	21
a-Polymérisation radicalaire.....	21
b-Polymérisation ionique.....	25
II-3-2-Polycondensation.....	30

### **Chapitre III : Rappel de la cinétique chimique**

III-1-Introduction.....	33
III-2-Importance et intérêt de la cinétique chimique.....	33
III-3-Cinétique et mécanisme.....	34
III-4-Facteurs cinétiques.....	34
III-5- définitions.....	35
III-6-La loi de vitesse d'une réaction chimique.....	36
III-7- L'avancement volumique d'une réaction.....	36
III-8-L'ordre d'une réaction.....	38
III-9-Temps de demi-réaction.....	39
III-10- Les théories de la cinétique chimique.....	41
III-11-Classification des mécanismes.....	43

### **Chapitre IV : Cinétique de polymérisation de MAM**

IV-1-Historique.....	45
----------------------	----

IV-2- Matière première.....	45
IV-3-Préparation de monomère.....	46
IV-4-Définition .....	46
IV-5-Propriétés chimique et physique.....	46
IV-6- Autres Propriétés.....	47
IV-7- Synthèse.....	48
IV-8-Domaines d'utilisations.....	48
IV-9- La cinétique des réactions de polymérisation.....	49
IV-9-1- Définitions.....	49
IV-9-2-Méthodes de calcul de la vitesse des réactions de polymérisation.....	50
IV.10-Calcul de la vitesse de réaction de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.....	52
Conclusion générale.....	57

## Liste des figures :

<b>Figure I-1</b> : Masses moléculaires moyenne.....	5
<b>Figure I.2</b> : Classification des Polymères selon l'architecture.....	10
<b>Figure I.3</b> : Schéma simplifié de la vulcanisation d'un polyisoprène.....	13
<b>Figure. II.1</b> : Voies, types et procédés de polymérisation.....	19
<b>Figure .II. 2</b> : Exemples de polymérisation en chaîne.....	20
<b>Figure IV.1</b> : Schéma réactionnel de la fabrication de méthacrylate de méthyle.....	46
<b>Figure IV.2</b> :Structure du PMMA $(C_5O_2H_8)_n$ .....	46

# Introduction générale

## **Introduction générale**

## Introduction générale

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

L'application des polymères dans de nombreux domaines comme l'adhésion, la stabilité colloïdale, la conception de matériaux composites et de matériaux biocompatibles, exige l'étude et la compréhension des propriétés physico-chimiques tels que : la structure chimique, l'état de phase et la composition des surfaces voisines agissantes réciproquement.

Comme tous les produits chimiques, les polymères sont des macromolécules formées au cours des réactions chimiques. Cependant celles-ci sont en très grand nombre, quoique toutes différentes en soi. Ces réactions ont finalement une nature assez particulière et c'est pourquoi elles ont été spécifiquement appelées réactions de polymérisation ou comme le dit tout simplement : polymérisation.

Il existe deux moyens de produire des chaînes de polymères. Les différentes propriétés des matières plastiques dépendent des différentes dispositions des macromolécules entre elles.

- La polymérisation en chaîne ou polyaddition, inventée en 1937.
- Polymérisation par polycondensation, inventée en 1910.

L'étude de la cinétique joue un rôle central en physique dans l'étude de l'évolution des systèmes. Mais ce rôle est tout aussi important en chimie.

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des systèmes chimiques et des facteurs qui peuvent influencer la vitesse des réactions chimiques. La connaissance par la thermodynamique de la constante d'équilibre de la réaction permet de dire si la réaction est favorable ou non. Mais elle ne renseigne nullement sur la vitesse à laquelle la réaction aura lieu.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), plus connu sous le nom de plexiglas, possède des qualités optiques exceptionnelles (transparence) et une très bonne tenue dans le temps. Le recyclage du PMMA est aisé : sous l'action de la chaleur les macromolécules de PMMA se dépolymérisent en molécules de méthacrylate de méthyle.

L'objectif de notre travail est d'acquérir des notions de base sur le monde des polymères de point de vue caractéristiques, domaines d'utilisations et les méthodes de polymérisation, et d'essayer de faire une initiation à l'étude théorique de la cinétique de polymérisation d'un des plus importants polymères qui est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Pour mener à bien notre étude, nous avons suivi ce plan :

- Le premier chapitre : a été consacré aux généralités sur les polymères.
- Le deuxième chapitre a regroupé les différentes méthodes de polymérisation.
- Le troisième chapitre a été réservé à un bref rappel de la cinétique chimique.

Tandis que le quatrième chapitre a traité la cinétique chimique de la polymérisation de Méthacrylate de Méthyle.

Nous avons achevé notre étude par une conclusion générale.

# Chapitre I

## Chapitre I

# Généralités sur les polymères

## Généralités sur les polymères

### I.1-Historique :

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900.

A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories : Les cristalloïdes, Les colloïdes. Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieur à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats. Les chimistes allemands appelaient cette chimie la chimie des saletés (« Schmutzen Chemie »).

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire).

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères. Dès cette époque, on a établi la notion de polymères [1].

### I.2- Définition de polymère :

Un polymère est une **macromolécule** de masse molaire très élevée ( $> 25\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  jusqu'à  $10^6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); elle est engendrée par la répétition d'une unité structurale appelée **motif unitaire**. La molécule simple de départ est appelée **monomère**.

**Exemple:** l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  conduit au polyéthylène –  $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ .[2]

### **I.3-Caractéristiques générales :**

#### **I.3.1-Une macromolécule :**

Est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs (monomères), suivant le schéma simpliste :



Ou A représente une unité monomère. Par convention la masse molaire d'une macromolécule est supérieure à 5000g .En effet, on constate que' au delà de cette valeur, il n'y a que peu de variations de propriétés physico-chimiques. Dans certains cas, on s'intéresse à des éléments de masse  $1000 < M < 5000$ , que l'on nomme des oligomères [3].

#### **I.3.2-Les monomères :**

Ces motifs unitaires constituant les chaînes de polymères sont issus de la réaction entre des monomères, du grec "monos" un seul ou une seule et "meros" partie. Les monomères sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées. En outre, les monomères possèdent une ou plusieurs fonctions chimiques potentiellement réactives ( insaturation ou cycle pour la polyaddition, fonctions dites antagonistes pour la polycondensation). Le nombre et la nature de ces fonctions permet de déterminer ce que l'on appelle la fonctionnalité du monomère, c'est-à-dire le nombre de liaisons qu'un monomère peut établir avec d'autres monomères lors de la réaction chimique appelée polymérisation [4].

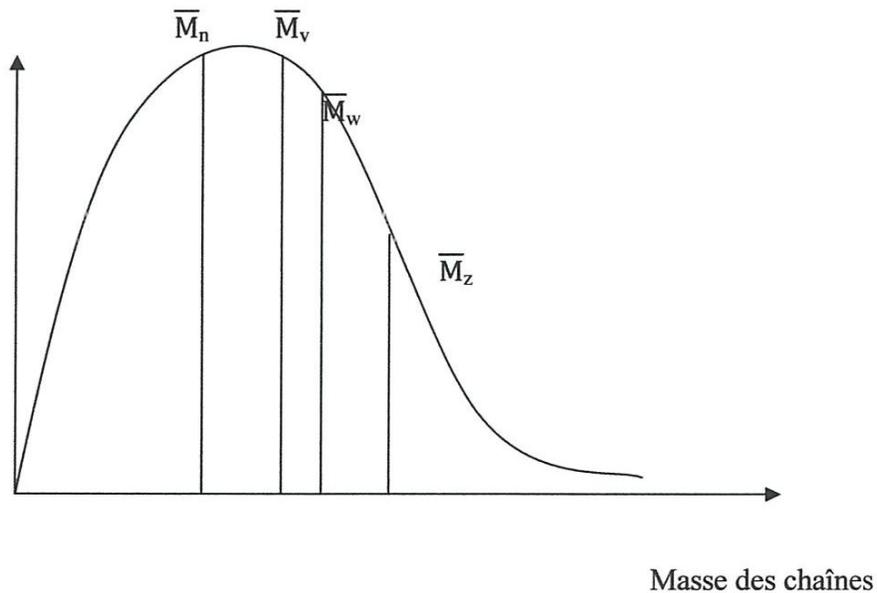
#### **1.3.3-Masse macromoléculaire :**

La plupart des méthodes de préparation des polymères impliquent que la croissance des chaînes est stoppées de manière aléatoire, soit par l'absence de monomère résiduel (polycondensation),soit par l'absence de monomère résiduel Soit par des réactions de terminaison (polyaddition ). Il en résulte que les échantillons macromoléculaires ne sont généralement pas isomoléculaires (isomoléculaire=toutes les macromolécules ont la même masse). Cette hétérogénéité dans les masses moléculaires est appelée la polydispersité (ou polymolécularité). Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper suivant leur longueur. On a donc toujours affaire à un mélange de

plusieurs masses moléculaires. il convient donc de définir des masses moléculaires moyenne, dont la comparaison permet de mesurer le degré d'hétérogénéité.

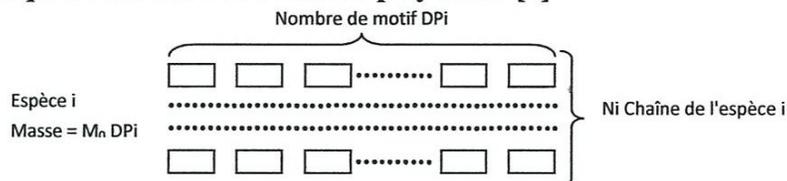
Il existe essentiellement quatre méthode de calcul de la masse moyenne (**figure I.1**) qui conduisent aux valeurs suivantes :

- $\bar{M}_n$  = masse moyenne en nombre,
- $\bar{M}_w$  = masse moyenne en poids,
- $\bar{M}_z$  = masse moyenne d'ordre z,
- $\bar{M}_v$  = masse moyenne obtenue par viscosimétrie.



**Figure I-1 Masses moléculaires moyenne.**

### Caractéristiques Générales des chaînes polymères [5]



**1 - Degré de polymérisation  $DP_i$  :**

C'est-à-dire le nombre de motifs dans la molécule.

**2 - Masse moléculaire  $M_i = M_0 DP_i$  .**

Où:  $M_0$  est la masse du motif élémentaire.

**3 - Nombre  $N_i$  de macromolécules  $i$ .****4- Degré de polymérisation moyen en nombre  $\overline{DP}_n$  :**

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum DP_i N_i}{\sum N_i}$$

**5 - Masse molaire moyenne en nombre:  $\overline{M}_n$** 

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{W}{N} \quad \text{Où} \quad \begin{cases} x_i = \frac{N_i}{N} \\ W = \sum N_i M_i \\ N = \sum N_i \end{cases}$$

**6 - Masse molaire moyenne en poids:  $\overline{M}_w$** 

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{Où} : \quad \begin{cases} w_i = \frac{W_i}{W} \\ W_i = N_i M_i \end{cases}$$

**7-  $\overline{M}_z$  = masse moyenne d'ordre  $z$  :**

Certaines méthodes de mesure des masses moléculaire conduisent à des formules différentes.

Ainsi on définit la masse moyenne d'ordre  $z$ , comme suit :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

Cette valeur est obtenue à partir de la centrifugation.

#### I.4-classification de polymère :

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on que adopte un point de vue chimique ou physique.

##### I.4.1-Classification selon la structure chimique:

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

**a- Les homopolymères :** Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

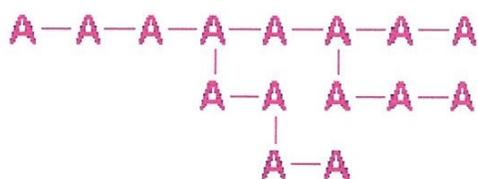
Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

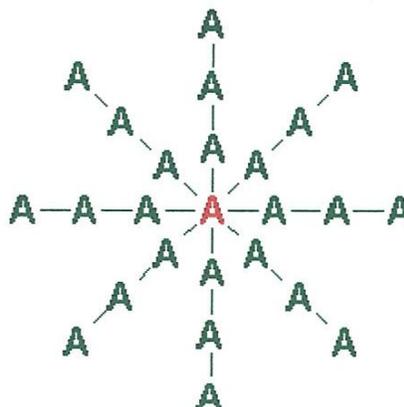
- les homopolymères linéaires.



- les homopolymères branchés.

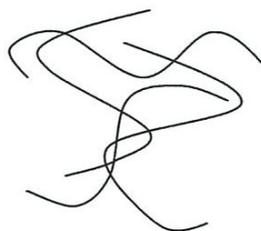


- Les homopolymères étoilés.

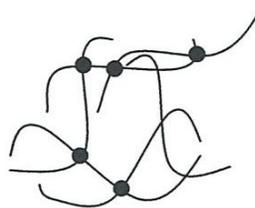




Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés.



• Polymère linéaire



Polymère réticulé

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on que adopte un point de vue chimique ou physique.

#### I.4.2-Classification selon l'origine :

On discerne trois catégories différentes :

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

**-polymères artificiels** :(ou régénérés) bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères .par exemple : les dérivés cellulosiques, dont les molécules de base est cellulose.

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

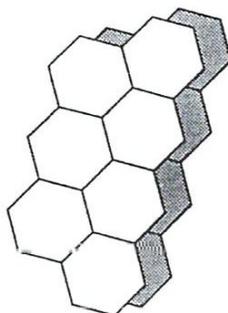
### I.4.3-Classification selon l'architecture :

Linéaires ou monodimensionnels



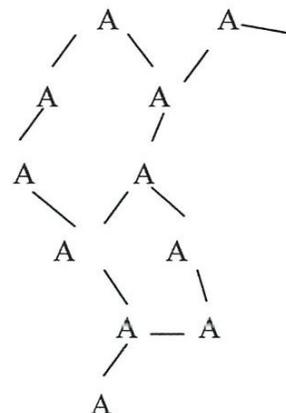
Enchaînement dans une  
Seule direction de l'espace.

Bidimensionnels



Enchaînement s'étendant  
Dans deux directions de  
l'espace (ex : le graphite).

Tridimensionnels



Il est possible de  
transformer des molécules  
linéaires en molécules 3-D  
par pontage.

**Figure I.2 : Classification des Polymères selon l'architecture.**

### I.4.4-classification suivant les propriétés :

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimique d'un matériau sont en réaction directe avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle.les trois grandes familles de polymères sont :

1. Thermoplastiques.
2. Thermodurcissables
3. les élastomères

#### I.4.4.1-Thermoplastiques :

Comme le polyéthylène ils sont caractérisés par:

1. Une température de ramollissement mais le point de fusion n'est pas bien défini.
2. Ils n'ont pas de liaisons covalentes entre les chaînes (polymères linéaire);

3. Les molécules sont de masses très variables;
4. Ont une structure variée tantôt amorphe tantôt cristalline.

Thermoplastiques	Composition	Usage
Polyéthylène (PE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ Partiellement cristallisé	Tube, film minces, bouteilles, tasses, isolation électrique, emballage
Polystyrène (PS)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ Amorphe	Objets moulés bon marché, durci au butadiène pour faire du polystyrène choc escpaué au CO2 pour fabriquer les emballages courants
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C}- & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$ Amorphe	Emploi dans l'architecture châssis de fenêtres ...) disques noirs, rendu souple pour la fabrication du simili-cuir de tuyaux, de vêtements
Nylon 66	$\left[ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO} \right]_n$ Partiellement cristallisé à l'état étiré	Textiles, cordages, moulages

**Tableau I.1 : Les types de Thermoplastiques.**

#### I.4.4.2-Thermodurcissables :

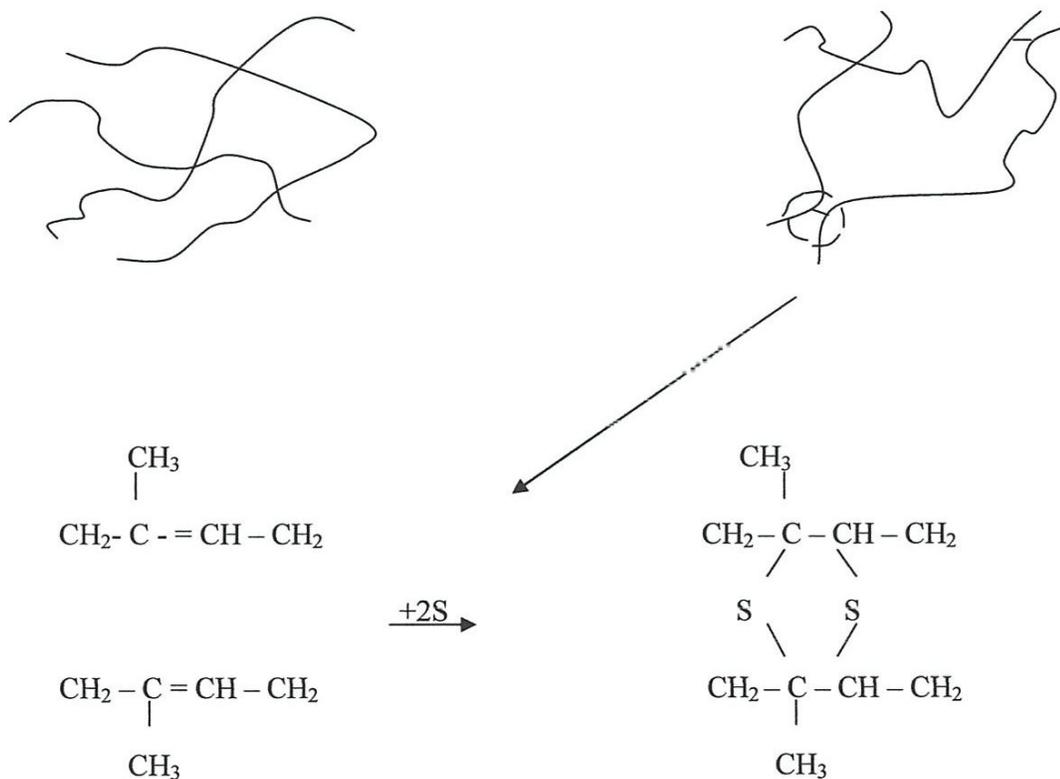
Comme les poly époxydes qui durcissent lorsque deux composants (un durcisseur et une résine) sont mélangé et chauffés ils sont caractérisés surtout de :

1. Ils possèdent des liaisons covalentes de chaîne à chaîne appelées réticulation (polymères réticulés).
2. Ils ont une structure quasiment toujours amorphe;
3. Ils se décomposent à chaud.

Résines	Composition	Usage
Poly époxyde (EP)	$\left( \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)_n$ $\left( \text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right)_n$ Amorphe	Composite à fibre de verre, adhésifs coûteux
Polyester (UP)	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} (\text{CH}_2)_m \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$ Amorphe	Composite à fibre de verre feuilletés
Phénol formaldéhyde	$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} -\text{CH}_2 \right]_n$ Amorphe	Bakélite, tufnol, formica plutôt cassant

**Tableau I.2 : Les types de résines Thermodurcissables .**

**-Remarque:** certains plastiques, comme le polyester, existent dans les deux structures, thermodurcissable et thermoplastique.



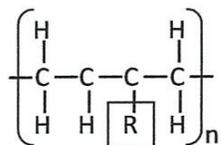
**Figure I.3 : Schéma simplifié de la vulcanisation d'un polyisoprène.**

Cette opération est obtenue par chauffage du polymère avec 6 à 8% de soufre ;(a)avant le pontage ;(b) après le pontage.

#### I.4.4.3- Elastomères :

Ils sont caractérisés surtout par :

1. Des chaînes quasiment linéaires avec des ponts occasionnels;
2. Ils fondent déjà à température ambiante.
3. Les caoutchoucs courants sont tous issus de la structure



Polymères

Où : le radical R peut être : H, CH<sub>3</sub> ou Cl

Elastomère	Composition	Usage
Poly luta diène	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\   & &   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Amorphe sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc artificiel, pneumatiques
Poly iso propène	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\   & &   \\ \text{C} & \text{C}=\text{C} & \text{C} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Amorphe sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc naturel
Poly chloroprène	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\   & &   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>Amorphe</p>	Caoutchouc résistant utilisé pour les joints d'étanchéité

**Tableau I.3 : Les types d'élastomères [6].**

### I-5- Domaines d'utilisation :

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous

n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

1. Vêtements et textiles : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, simili cuir ;

2. Maroquinerie- chaussure : skaï, simili cuir, mousses isolantes ;
3. Ameublement : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses ;
4. Articles ménagers : tupperware, poubelles, seaux, vaisselle ;
5. Sports-loisirs : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD ;
6. Emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles) ;
7. Transports et en particulier l'automobile (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence) ;
8. Industrie électrique et électronique : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs ;
9. Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements ;
10. Bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles ;
11. Agriculture : irrigation, arrosage, serres, bâches ;
12. Hygiène : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches [7].

# Chapitre II

## Chapitre II

### Les méthodes de polymérisat

## Les méthodes de polymérisation

## II.1-Introduction :

Plusieurs réactions chimiques permettent la formation de matières plastiques. Les molécules de polymères, qui sont extrêmement longues, sont formées par l'addition de centaines de milliers de molécules de base appelées monomères. Le processus qui permet de fabriquer une macromolécule à partir d'un monomère est appelé polymérisation.

Toutes les grandes méthodes de polymérisation ont pratiquement été mises en œuvre pour atteindre cet objectif ces méthodes sont:

- ✓ Les polymérisations radicalaires
- ✓ Les polymérisations ioniques (anioniques ou cationiques)
- ✓ Les polycondensations (ou polymérisation par étapes)

## II.2-Définitions :

### II.2.1-La polymérisation:

Désigne la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères ou des prépolymères linéaires. En général, en présence de réactifs (catalyseurs...) et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques ou différents, liés de façon covalente. On obtient des polymères de masses molaires éventuellement élevées [8].

### II.2.2-Degré de polymérisation :

Nombre d'unités de répétition constitutives d'une chaîne polymère.

On appelle  $\overline{DP}_n$  le degré de polymérisation. Il est égal à :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

Le degré de polymérisation correspond au nombre de motifs moyens par chaîne.

$I_p$  est l'indice de polymolécularité qui mesure la largeur de la dispersion des masses.

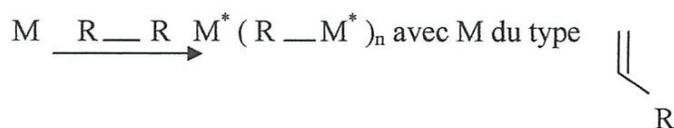
Il correspond au rapport  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ .

Généralement on trouve un  $I_p$  compris entre 2 et 20 car  $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ .

Quand  $\overline{M}_w = \overline{M}_n$  on a  $I_p=1$  ; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon isomoléculaire. Suivant les propriétés que l'on veut donner le polymère, on va fabriquer un polymère de masse voulue. On considère que l'on a de bonnes propriétés pour un échantillon ayant un  $I_{pmax}$  de 1,1.

### II-2-3-Nature des centres actifs :

On va étudier les centres actifs dans le cas des doubles liaisons.



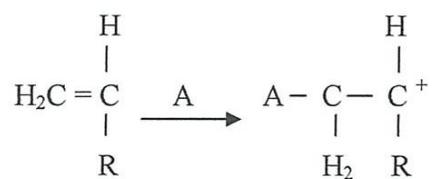
La nature du centre actif va dépendre de la nature de R.

Il existe trois espèces de centres actifs :

**a- Le centre actif est un carbocation :** Dans ce cas, on parle de polymérisation cationique.

Le groupement R a tendance à être donneur d'électrons (exemple : CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-...).

**Exemple :**

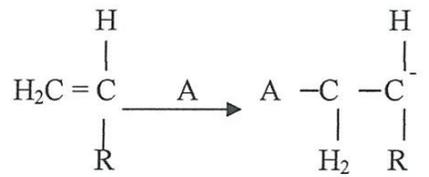


**b- Le centre actif est un carbanion :**

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique.

Le groupement R a tendance à être accepteur d'électrons (exemple : CN, COOR,...).

**Exemple :**

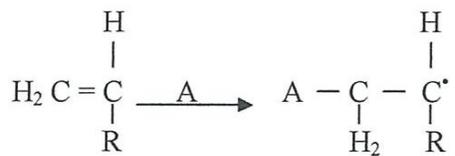


**c- Le centre actif est un radical [9]:**

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire.

Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH<sub>3</sub>...).

**Exemple :**



**II.3-Types de polymérisation :**

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation: La polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisats et polycondensats [10].

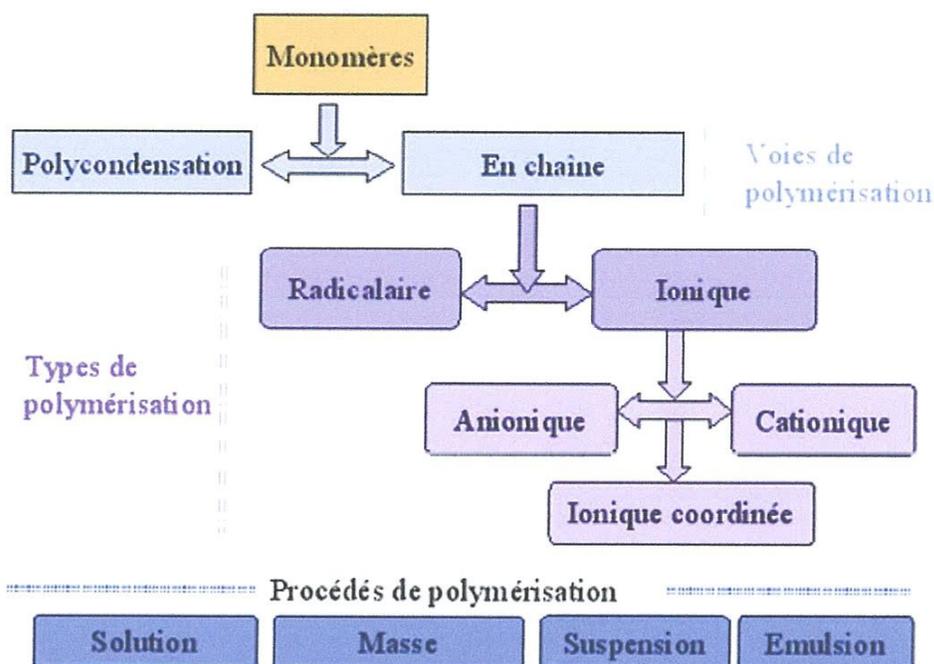


Figure. II.1 : Voies, types et procédés de polymérisation [11].

✓ Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

✓ Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif  $A^*$  qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation  $n+1$ .

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ( $C=C$ , par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

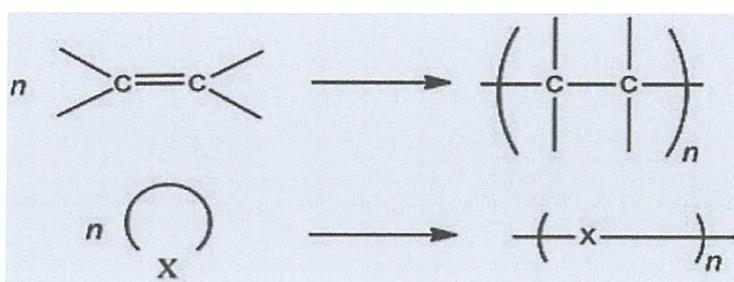
### II.3.1-Polymérisation en chaîne :

Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté \*).

On peut la schématiser par :



La polymérisation en chaîne se produit par une rupture de cette liaison C – X ou de la liaison double C = C pour propager le processus (**figure .II . 2**).

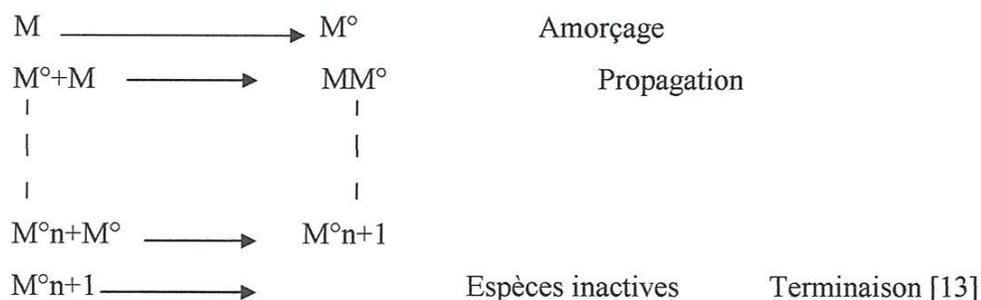


**Figure .II. 2: Exemples de polymérisation en chaîne [12].**

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite.

La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagations.

Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



### II.3.1.1- Les différents types de polymérisation en chaîne :

L'étape d'amorçage est l'étape la plus importante dans le processus de la polymérisation : c'est bien elle qui va déterminer si la polymérisation aura lieu ou pas. C'est donc sur elle que nous allons nous focaliser au cours de cette thèse. Il existe plusieurs moyens d'amorcer la polymérisation en chaîne qui dépendent non seulement de la nature du monomère mais aussi de la nature du centre actif :

- la polymérisation radicalaire. Le centre actif est un radical  $M_i^{\bullet}$ .
- la polymérisation anionique. Le centre actif est un carbanion  $M_i^{-}$ .
- la polymérisation cationique. Le centre actif est un carbocation  $M_i^{+}$ .

#### a-Polymérisation radicalaire:

C'est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe [14].

Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre, la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

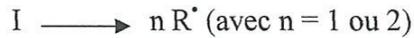
#### Les principaux monomères : sont

- l'éthylène (mais pas les autres oléfines) ;
- les composés possédant une double liaison de type vinylique ou acrylique  $CH_2=CHX$  tels que le styrène, le chlorure de vinyle, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, les esters acryliques, les acrylamides etc.
- les composés disubstitués tels que le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinylidène ou le fluorure de vinylidène.[15]

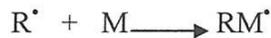
**Mécanisme de polymérisation radicalaire :****1- l'initiation :**

Cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en 2 temps :

- ✓ formation d'un radical libre R<sup>•</sup> partir d'une molécule d'initiateur I



- ✓ addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif

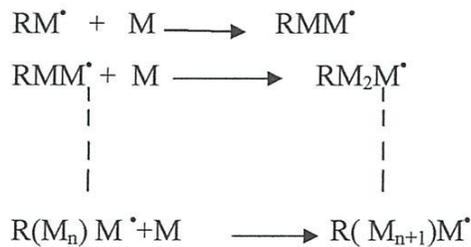


Amorceur (= initiateurs) les plus courants [16]

Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

**2- la propagation :**

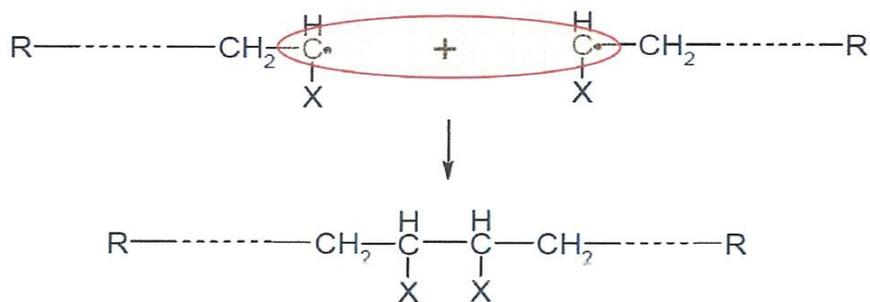
Il s'agit de l'étape où se répète un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M, sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est très bref : il est de l'ordre de la milliseconde. Par suite plusieurs milliers d'additions peuvent s'effectuer en quelques secondes.

**3- la terminaison :**

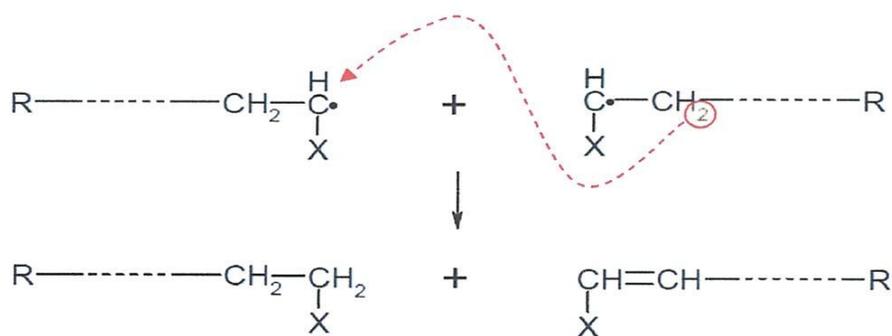
A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont bimoléculaires sur 2 molécules en croissance.

Le mécanisme est :

## ✓ Soit une combinaison : couplage

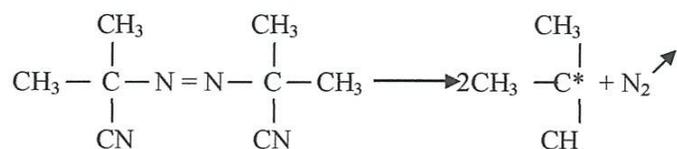


## ✓ Soit une dismutation : transfert d'un atome H

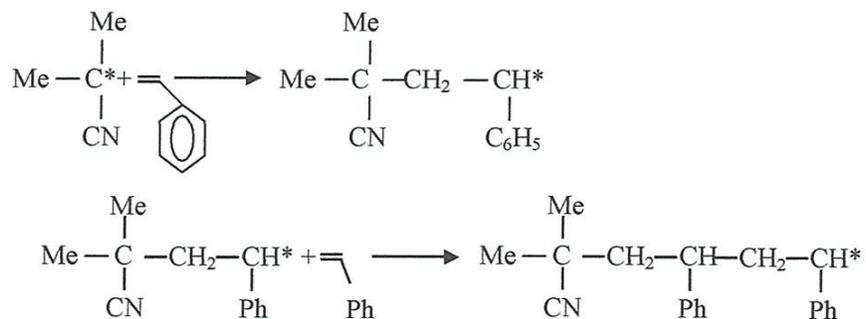


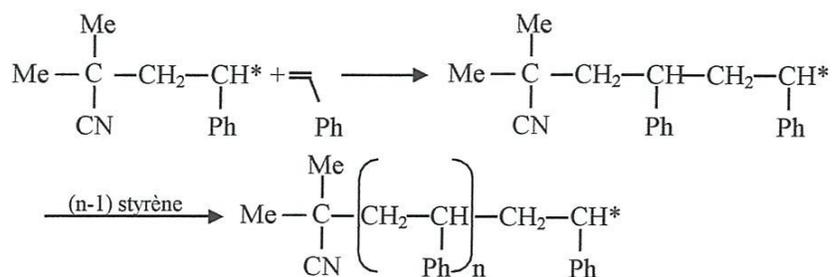
**Exemple :** (monomère = styrène, l'amorceur "l'AIBN", polymérisation radicalaire)[17]

## a) Amorçage :



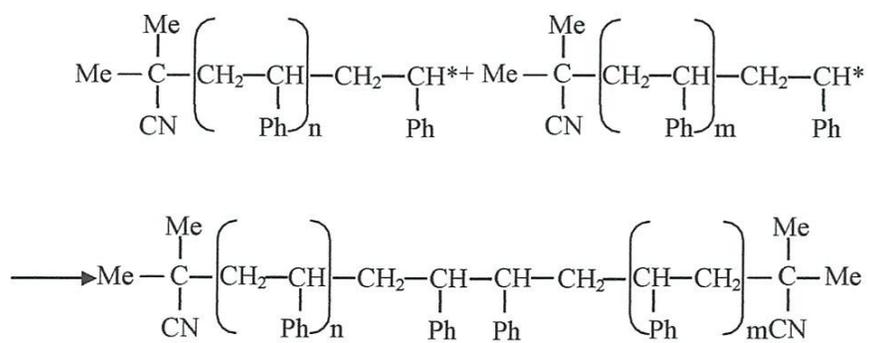
## b) Propagation:



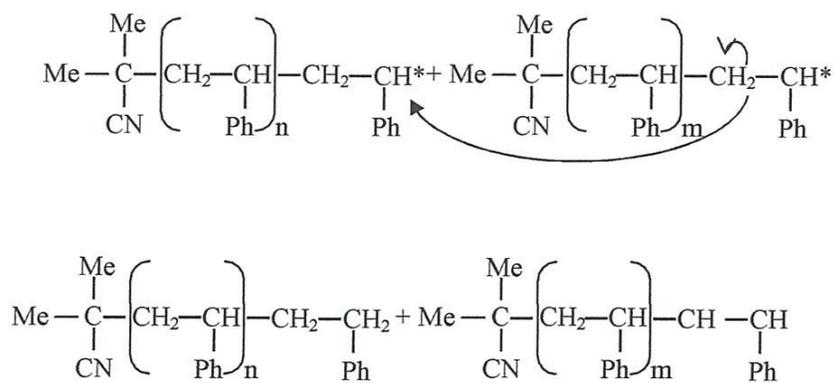


### 3-La terminaison:

#### a- Par Couplage :



#### b- Par Dismutation



**b- la polymérisation ionique :**

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe 2 types de réactions de polymérisation ionique :

- ✓ **polymérisation cationique** : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive.
- ✓ **polymérisation anionique** : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge négative.

**1-Polymérisations anioniques :**

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion  $Me^+$ , chargé positivement et souvent métallique.

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame).

Les amorceurs de polymérisation anionique sont des réactifs qui sont à la fois des bases fortes et des nucléophiles forts. On rencontre par exemple: les amidures ( $NH_2^-$ ,  $RNH^-$ ,  $R_2N^-$ ), les alcoolates  $RO^-$ , les organométalliques  $R-Li$ ,  $R-MgX$  (qui fournissent des carbanions  $R^-$ ).

**Conditions sur les monomères, les amorceurs et les solvants:****a- Les monomères:**

Les monomères qui peuvent être polymérisés par voie anionique sont des oléfines et les hétérocycles.

Ils doivent remplir les conditions suivantes:

- Ils doivent être électroattracteurs.
- Ils ne doivent pas présenter d'hydrogènes mobiles.

**b- Les amorceurs :**

**Les amorceurs peuvent être soit :**

- Une base classique telle que la potasse
- Un dérivé organométallique du type butyllithium  $C_4H_9Li$  ou cumylpotassium ( $C_6H_5C(CH_3)_2K$ ).

**c- Les solvants:**

Les solvants doivent être aprotiques

**Mécanisme de polymérisation anionique :**

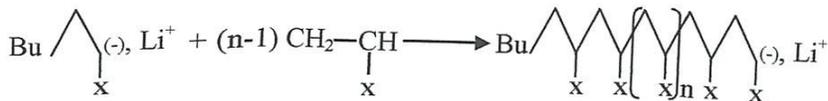
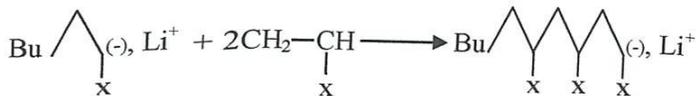
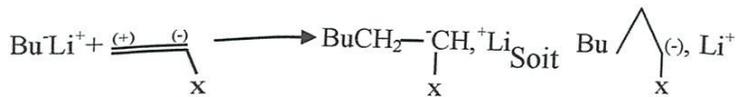
**a- amorçage :**



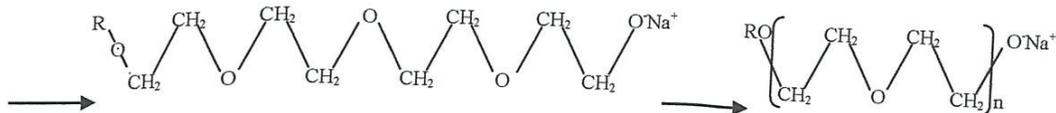
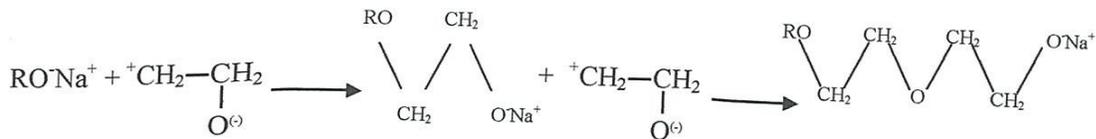
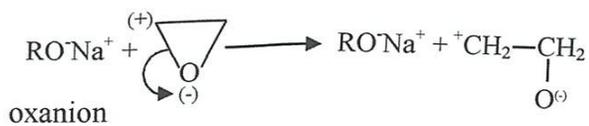
**b- Propagation :**



**1 - Cas de la polymérisation des oléfines : (Acrylonitrile  $\overset{\text{CN}}{\text{C}}\text{H}_2 = \text{CH}$ )**



**2 - Cas de la polymérisation des hétérocycles:**



**3- Terminaison :**

Elle peut être due à un composé susceptible de réagir avec un carbanion (générateur de protons), présent sous forme d'impureté ou introduit volontairement.

En l'absence d'un tel composé, la polymérisation anionique peut être vivante : aucune réaction de terminaison ne se produit et les chaînes gardent leurs extrémités actives après la consommation totale du monomère .

**2- La polymérisation cationique :**

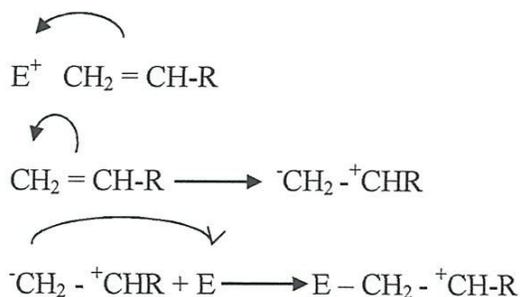
La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

**Les monomères peuvent être :**

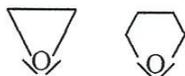
- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques  $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ .
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).
- Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

**Exemple a monomères:****a- les oléfines.**

Ils doivent avoir des substituant donneurs d'électrons pour favoriser l'attaque nucléophile de la double liaison:

**b- Les hétérocycles:**

Ils possèdent tous un ou plusieurs hétéro atomes porteurs de doublets libres (bases de Lewis) Par exemple :



**Mécanisme de polymérisation cationique :****1-Amorçage :**[18]

Il peut se réaliser de trois façons :

- acides protoniques (**Bronstedt**) :

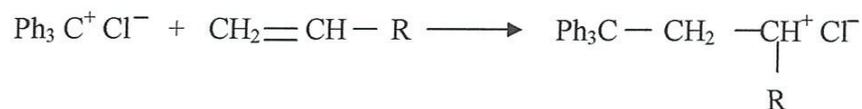
(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) , perchlorique, fluorosulfonique (FSO<sub>3</sub>H)



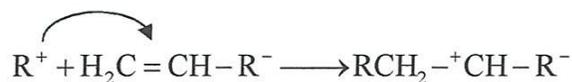
- acides de Lewis (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>...) en présence d'un cocatalyseur (alcool, eau...)



- substances libérant des carbocations

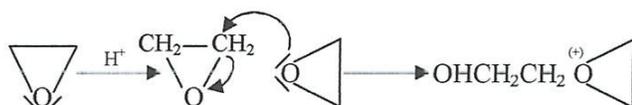
**2 – La propagation :****a- Cas des oléfines :**

La réaction de propagation s'effectue par attaque électrophile du centre actif sur le monomère. De nombreuses réactions de transposition peuvent avoir lieu pour conduire à des carbocations plus stables:



### b- Cas des hétérocycles :

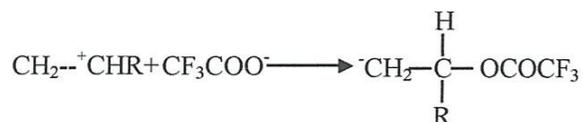
Dans le cas des hétérocycles, le mécanisme de propagation implique l'attaque nucléophile de l'hétéro atome du monomère sur un carbone situé en  $\alpha$  du centre actif, ce qui conduit à l'ouverture du cycle et la formation d'un nouveau centre actif sur le monomère.



### 3 - Réactions de terminaison et de transfert :

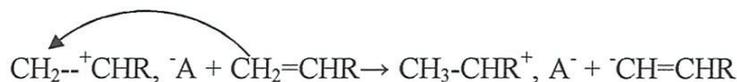
La croissance de la chaîne polymère peut s'arrêter par terminaison ou par transfert.

**a- Terminaison spontanée :** Recombinaison d'un cation et du contre ion:

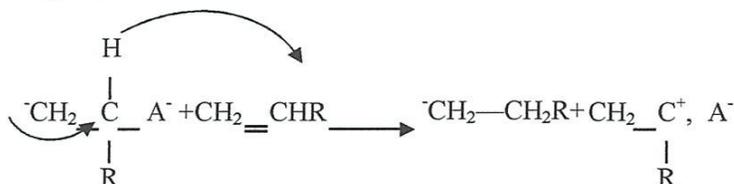


### b- Transfert :

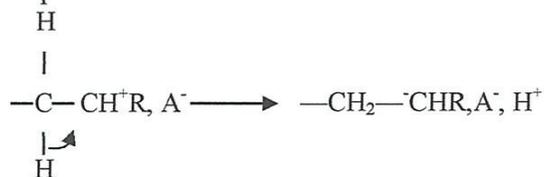
Transfert de proton suivant la réaction:

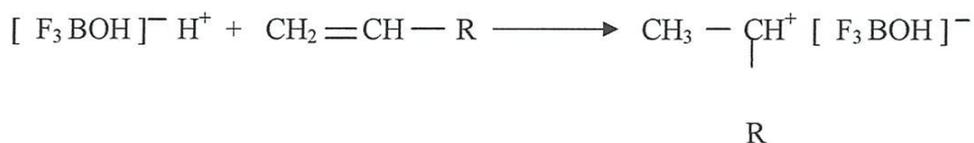


Transfert d'hydrure:

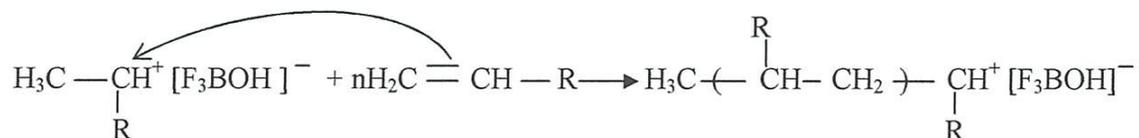


Expulsion d'un proton:



**Exemple : [18]****1-Amorsage :****2-La propagation :**

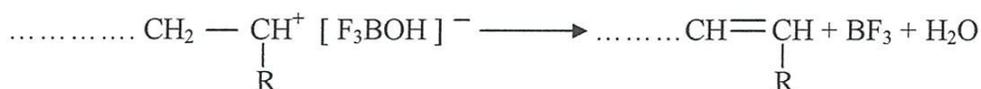
Elle se fait, comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée.



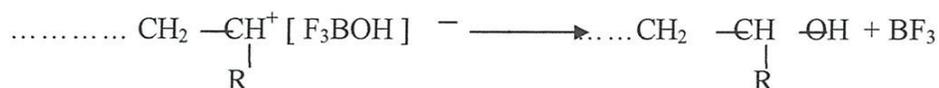
La vitesse de polymérisation de ce type dépend entre autre de la stabilité du carbocation.

**3-Terminaison :**

Elle se fait par perte d'un proton en  $\alpha$  du carbocation, ou par capture d'un anion :



Ou

**II.3. 2- Polycondensation :**

Attaque nucléophile d'un doublet libre (alcool, amine) sur un atome de carbone d'une fonction carbonyle (acide, ester, isocyanate ...) ou d'un hétérocycle.

Nous pouvons rencontrer les réactions classiques d'estérification, amidification, ou ouverture d'hétérocycle.

Quelques exemples ont décrits ci-dessous: [17]

**Les polyesters:**

- Acide + alcool  $\rightarrow$  ester + eau

- Chlorure d'acide + alcool  $\rightarrow$  ester + HCl

### Les polyamides et polyimides

- Acide + amine  $\rightarrow$  amide + eau
- Anhydride + amine  $\rightarrow$  imide

### Les polyuréthanes et polyuréthanes urées

- Isocyanate + alcool  $\rightarrow$  uréthane
- Isocyanate + amine  $\rightarrow$  uréthane -urée

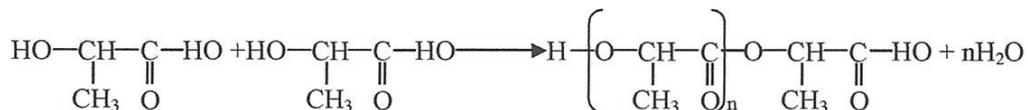
### Les polycarbonates

- Alcool + phosgène  $\rightarrow$  carbonate
- Il y a deux cas qui peuvent s'imposer :

1 – Le système initial est formé d'un monomère unique présentant deux fonctionnalités A et B différentes:

L'unité de répétition du polymère contiendra seulement une unité de monomère.

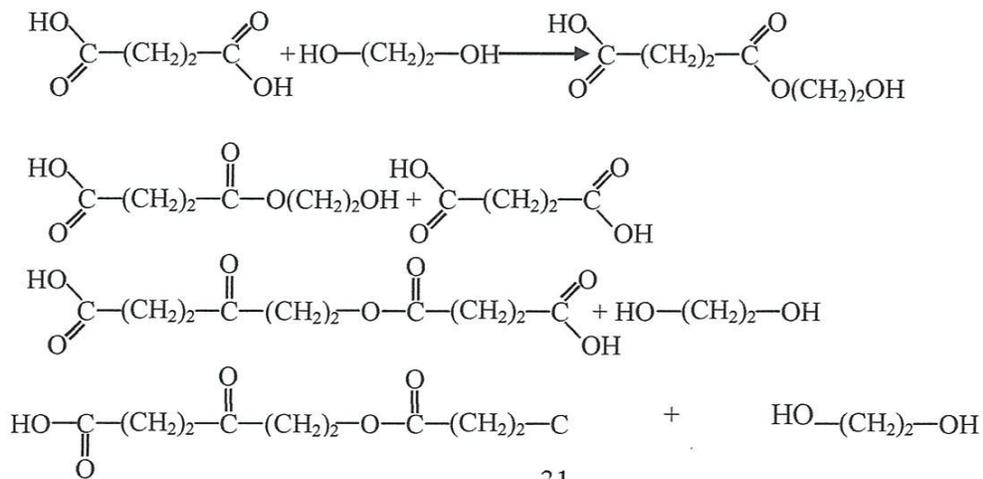
**Exemple :**



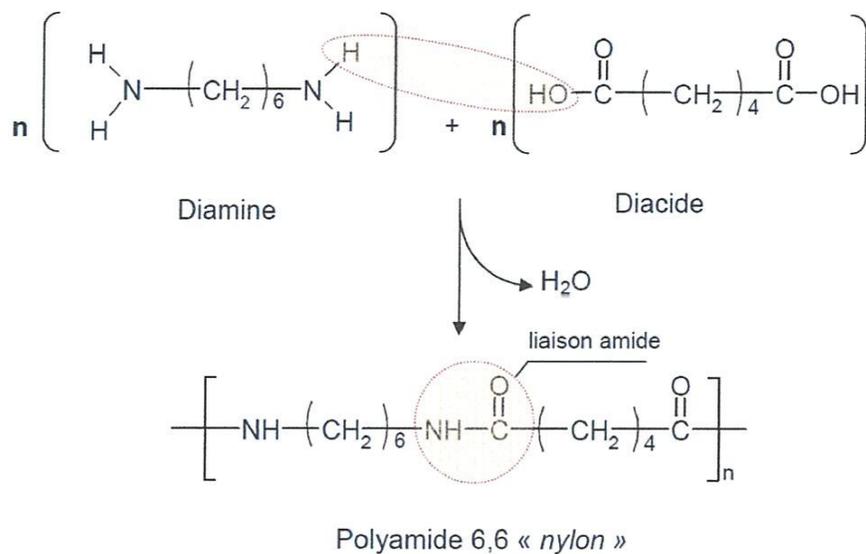
2 – Dans le cas de deuxièmes monomères différents;

Le motif de répétition contiendra les deux unités de monomères.

**Exemple :**



-Synthèse du nylon par polycondensation (élimination d'une molécule d'eau) L'un des monomères possède 2 fonctions amine (-NH<sub>2</sub>), l'autre monomère contient 2 fonctions acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H).



# Chapitre III

## Chapitre III

### Rappel de la cinétique chimique

## Rappel de la cinétique chimique

### III.1-Introduction:

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Certaines réactions sont totales et très rapides voire violentes, comme les explosions. D'autres sont tellement lentes qu'elles durent plusieurs années (comme la formation de la rouille), voire plusieurs siècles (comme la formation du charbon ou du pétrole). Certaines sont même tellement lentes que les réactifs de départ sont considérés comme stables, par exemple l'oxydation de l'aluminium ou encore la transformation du diamant en carbone graphite. On parle alors d'états « métastables ».

### III.2-Importance et intérêt de la cinétique chimique:

#### III.2.1-Importance pratique:

Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est de toute première importance dans toutes les applications de la Chimie, nous pouvons citer quelques exemples :

- La vitesse de combustion des mélanges utilisés dans les moteurs à explosion, les réacteurs d'avions, les moteurs fusés.
- La vitesse de prise des colles, des ciments, de polymérisation, de durcissement.
- La vitesse de dégradation des matériaux, des substances actives dans un médicament.
- La vitesse des réactions chimiques mises en œuvre dans les usines de production de produits chimiques.
- Les vitesses d'absorption, d'action et d'élimination des médicaments (pharmaco-cinétique)
- Dans l'environnement, la vitesse de formation et d'élimination de polluants atmosphérique

La mauvaise maîtrise de la vitesse de réactions peut entraîner des catastrophes : réactions qui "s'emballent", explosions.

#### III.2.2-Intérêt théorique :

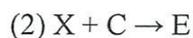
La cinétique chimique permet d'établir des lois de vitesse qui servent à valider ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes des réactions chimiques [19].

### III.3-Cinétique et mécanisme:

La plupart des réactions chimiques se déroulent en plusieurs étapes, c'est-à-dire qu'elles évoluent par des réactions chimiques élémentaires successives. Par exemple, la réaction globale :



Pourrait se passer en deux étapes :



Les deux étapes sont des réactions élémentaires. Chaque étape aura sa propre vitesse et la vitesse de la réaction globale sera une fonction de ces deux vitesses. La série d'étapes par laquelle la réaction a lieu s'appelle le mécanisme de la réaction. Dans certains cas, une des étapes sera beaucoup plus lente que les autres, la vitesse de la réaction globale sera alors essentiellement égale à la vitesse de la réaction la plus lente. Dans ce qui suit nous parlerons essentiellement des réactions élémentaires.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres :

- concentration des réactifs,
- température,
- solvant utilisé,
- présence éventuelle d'un catalyseur [20].

### III.4-facteurs cinétiques :

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs sont : la concentration des réactifs, la température du milieu réactionnel, la présence d'autres substances telles que catalyseur, initiateurs ... [21]

#### Les facteurs déterminants de la vitesse d'une réaction :

- ✓ **La température** : une élévation de température accélère habituellement les réactions.
- ✓ **La concentration, ou la pression partielle, des réactifs**: une réaction est généralement d'autant plus rapide qu'elles sont importantes.
- ✓ **La nature du solvant** : dont nous avons déjà parlé précédemment.
- ✓ **La catalyse** : la présence de certains corps accélère parfois les réactions, sans qu'ils interviennent dans leur bilan. Ainsi, vous vous souviendrez certainement qu'en chimie

organique, l'éthène ne réagit avec le dihydrogène pour former l'éthane, qu'en présence d'un catalyseur.

✓ La **lumière** : certaines réactions ne se produisent avec une vitesse appréciable qu'en présence de lumière comme, par exemple, nombre de réactions radicalaires en chimie organique.

✓ Il est évident que des facteurs, tel que la surface de contact entre les réactifs, ont un rôle extrêmement difficile à analyser de manière quantitative. Les effets de la concentration des réactifs, de la température, de la catalyse et de la lumière. Mais essayons dans un premier temps de définir précisément ce qu'est la vitesse de réaction [22].

### III.5- Définitions :

#### III.5.1- le système :

Lorsque le milieu réactionnel ne comporte qu'une phase, on parle de **cinétique homogène**. Dans le cas contraire, on parle de **cinétique hétérogène** : c'est le cas dans la catalyse hétérogène où la réaction se déroule en surface du catalyseur.

Le système - ou réacteur - est le siège d'une réaction chimique : cette dernière est caractérisée par l'équation bilan suivante :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1)$$

Où les  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques, algébriques positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Cette équation chimique traduit un bilan mais pas un mécanisme. Il arrive que l'équation bilan corresponde au mécanisme réactionnel : on parle alors de **réaction simple ou élémentaire**. Ce sera l'entité la plus simple à étudier en cinétique chimique : elle ne fera en général pas intervenir plus de deux molécules et les modifications de structure qu'elle induira seront faibles.

#### III.5.2- vitesse d'une réaction en réacteur fermé :

On appelle **avancement** de la réaction caractérisée par l'équation bilan (1) la quantité

$$\xi \text{ définie par : } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

On appelle **vitesse spécifique** ou **vitesse volumique** de la réaction d'équation bilan (1) en réacteur fermé de volume  $V$  la quantité :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ . Elle s'exprime en (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

Par définition de l'avancement,  $v$  est toujours positive.

On a :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{si } A_i \text{ est un réactif.}$$

Et

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[A_j]}{dt} \quad \text{si } A_j \text{ est un produit.}$$

La vitesse de disparition est pour un réactif :

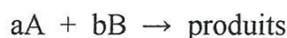
$$v_{A_i} = \frac{d[A_i]}{dt}. \text{ Elle est positive.}$$

La vitesse d'apparition est pour un produit : j

$$v_{A_j} = \frac{d[A_j]}{dt}. \text{ Elle est positive. [23]}$$

### III.6-La loi de vitesse d'une réaction chimique :

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



Les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au

$$v = k[A]^m[B]^n$$

Produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

1. La **somme** de m et n est l'**ordre global** de la réaction.
2. Les **ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques.**
3. La constante de proportionnalité k est appelée **constante de vitesse.**
4. Les exposants m et n sont les **ordres partiels de réaction.**
5. L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire.
6. On dit que la réaction est d'ordre m par rapport à A, et d'ordre n par rapport à B.

**L'équation chimique.** Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

### III.7- Avancement volumique d'une réaction :

Soit la réaction d'équation-bilan  $\sum_i \nu_i \mathbf{B}_i = \mathbf{0}$ .

$n_i$  étant la quantité de matière du corps  $\mathbf{B}_i$  et  $\Delta n_i$  étant la variation de cette quantité entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , on démontre que le rapport  $\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$  ne dépend pas de  $\mathbf{B}_i$ .

On l'appelle variation d'avancement de la réaction entre  $t$  et  $\Delta t$  et on le note  $\Delta \xi$ .

$\xi(t)$  est alors l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ . En général, on prend  $\xi(0) = 0$ .

**L'avancement  $\xi$**  : est le facteur de proportionnalité permettant de calculer toutes les quantités de matière dans un bilan de matière par :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi$$

• En pratique, on mesure une quantité de matière et on calcule l'avancement par :

$$\xi = \frac{(n_i - n_{i,0})}{\nu_i}$$

• L'avancement s'exprime en moles

Dans le cas d'un système fermé, on a :

$$\Delta n_i = n_i(t) - n_i(0) = \nu_i \Delta \xi = \nu_i \xi, \text{ d'où } n_i(t) = \nu_i \xi + n_i(0)$$

Le volume  $V$  de la réaction étant constant, on a :

$$[\mathbf{B}_i]_t = \frac{n_i(t)}{V} = \frac{1}{V} (\nu_i \xi + n_i(0)) = \frac{\nu_i \xi}{V} + [\mathbf{B}_i]_0$$

On en déduit une autre expression de la vitesse volumique :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\mathbf{B}_i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \dot{\xi} = \frac{\dot{\xi}}{V}$$

en notant  $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$  la dérivée temporelle de l'avancement.

Le quotient  $\frac{\dot{\xi}}{V}$  est appelé **avancement volumique** de la réaction ; il est noté  $\xi_V$ .

On peut donc exprimer la concentration de tout corps  $\mathbf{B}_i$  sous la forme :

$$[\mathbf{B}_i]_t = [\mathbf{B}_i]_0 + \nu_i \xi_V$$

La vitesse volumique est alors  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[\mathbf{B}_i]}{dt} = \dot{\xi}_V$  [24]

**III-8- Ordre d'une réaction :**

Une réaction admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations des réactifs :

$v = k[A]^p \cdot [B]^q$  pour une réaction d'équation bilan :



p et q sont les **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B. La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction. k est une grandeur dimensionnée appelée **constante de vitesse** de la réaction.

Si la vitesse d'une réaction ne peut pas être mise sous la forme ci-dessus, on dira qu'elle est sans ordre.

Si la concentration d'un réactif reste quasiment constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : il y a **dégénérescence** de l'ordre par rapport au réactif en excès.

Si  $[A](t) \approx [A](0)$

alors

$$v = k' \cdot [B]^q \text{ avec } k' = k \cdot [A]^p(0).$$

**Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :**

Ordre zéro : vitesse = k (constante indépendante de la concentration)

premier ordre global : vitesse = k[A] ou k[B]

Deuxième ordre global : vitesse = k[A] · [B] ou  $k[A]^2$  ou  $k[B]^2$

Troisième ordre global : vitesse = k[A]·[B]·[C] ou  $k[A]^2 [B]$  etc.

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse.

**Ordre zéro :**

$$v = -d[A]/dt = k \quad ; \quad d[A] = -kdt$$

L'intégration entre 0 et t donne :  $[A]_t = [A]_0 - kt$  (t = temps)

où  $[A]_0$  est la concentration de A au temps t = 0

$[A]_t$  est la concentration de A au temps t.

-Une réaction d'ordre **zéro** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de la concentration :

[A] en fonction du **temps**. La constante **k** est mesurée en  $[\text{M.s}^{-1}]$ .

**Premier ordre :**

$$V = -d[A]/dt = k[A] ; d[A]/[A] = -kdt$$

L'intégration donne :

$$\int_{A_0}^{A_t} d[A]/[A] = - \int_0^t kdt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

Ainsi une réaction de **premier ordre** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de **ln[A]**

en fonction du **temps**. La constante **k** est mesurée en  $[\text{s}^{-1}]$ .

**Deuxième ordre :**

$$V = -d[A]/dt = k[A]^2 \quad d[A]/[A]^2 = -kdt$$

Après intégration on trouve :  $1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt$

Une réaction de **deuxième ordre** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de  $1/[A]$  en

fonction du **temps**. La constante est mesurée en  $[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ .

### III.9- Temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction, noté  $t_{1/2}$ , est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de sa valeur finale.

**Remarques :**

- Si la transformation chimique est totale ( $x_f = x_{\text{max}}$ ), alors la moitié du réactif limitant a été consommé.
- Plus  $t_{1/2}$  est court, plus la vitesse de réaction est importante.
- Pour déterminer  $t_{1/2}$ , on cherche  $x_{\text{max}}$  ce qui permet d'en déduire  $x_{\text{max}/2}$  dont l'abscisse a pour valeur  $t_{1/2}$ .
- $t_{1/2}$  permet de déterminer entre autres la méthode utilisée pour le suivi : le temps de réponse de la technique doit être 10 fois moins long que  $t_{1/2}$  sinon les mesures ne peuvent être réalisées. Si  $t_{1/2}$  trop court pas de dosage et si vraiment très court : il faut comparer les temps de réponse des appareils dans les méthodes physiques : la conductimétrie donne une valeur instantanée, pas la spectrophotométrie.

On peut calculer la valeur de  $t_{1/2}$  à partir des lois de vitesse intégrées :

**Pour une réaction d'ordre zéro :**

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

**Pour une réaction d'ordre 1 :**

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, la demi-vie est indépendante de la concentration du réactif.

**Pour une réaction d'ordre 2 :**

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

### III.10- Les théories de la cinétique chimique:

Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. L'effet de la température en est un. Dans cette section, nous verrons que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

#### III.10.1-La théorie des collisions :

Cette théorie repose une hypothèse :

- ❖ Les molécules doivent entrer en collision pour réagir.
- ❖ La fréquence de collisions,  $Z$ , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires.
- ❖ La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Si on considère encore la réaction du monoxyde d'azote et de l'ozone :



- Si  $[\text{O}_3]$  double, la fréquence de collisions entre  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}$  double aussi.
- Donc, la fréquence des collisions  $\propto [\text{NO}][\text{O}_3]$ .
- On peut aussi l'exprimer par  $Z = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]$ , où  $Z$  est la fréquence de collisions (par seconde), et  $Z_0$  une constante de proportionnalité qui dépend de la taille des molécules de réactifs impliqués.
- Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement.
- Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

Toutefois, les mesures expérimentales montrent que la théorie cinétique des gaz prévoit des fréquences de collisions beaucoup plus élevées que celles indiquées par les vitesses de réactions mesurées au laboratoire. Ceci montre que la théorie des collisions ne suffit pas à expliquer complètement l'effet de la température sur la vitesse de réaction.

### III.10.2-L'énergie d'activation :

Un chimiste suédois, Svante Arrhenius, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits.

Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.

Introduction de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), qui est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision.

Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

### III.9.3-Influence de la température (loi d'Arrhénius) :

L'influence de la température a été établie par Arrhénius. La relation qui porte son nom relie la température à la constante de vitesse :

$$K = A_{\text{Arrhénius}} e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

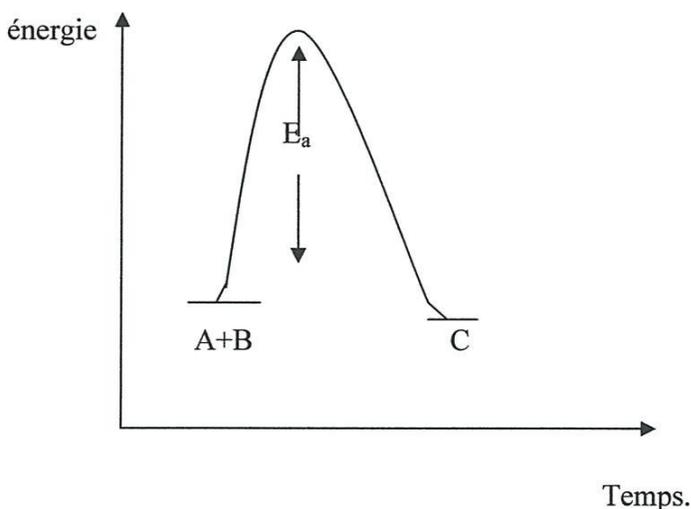
où

$A_{\text{Arrhénius}}$  : constante indépendante de la température

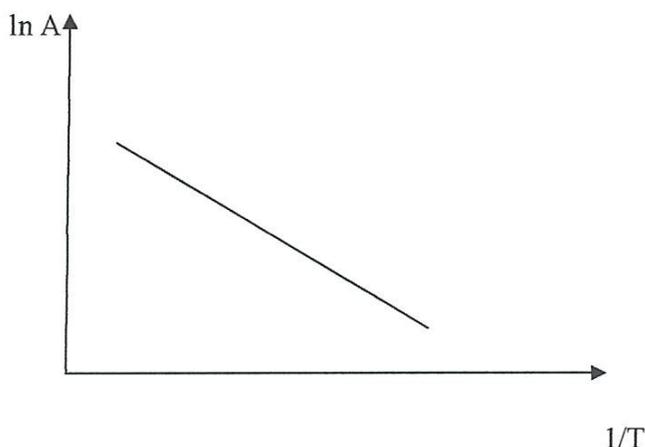
$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température exprimée en kelvin

$E_a$  : énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), notée parfois  $E^\ddagger$ . L'énergie d'activation représente l'énergie qu'il faut fournir aux réactifs (chaleur, radiation UV, ...) afin qu'ils puissent réagir pour former les produits [ 25].



Dans la plupart des cas, la vitesse double approximativement pour une augmentation de la température de 10 K.



La courbe  $\ln k = f(1/T)$  a une pente égale à  $-E_a/R$ .

Connaissant  $k$  à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation  $E_a$  d'une réaction:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R \ln k_1/k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

### III.11- Classification des mécanismes :

#### III.11.1- mécanisme par stades :

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, réversibles ou non, se déroulant toujours dans le même ordre. Un centre actif créé dans une des étapes est consommé dans une étape ultérieure sans jamais être régénéré. L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante est utilisable pour ce type de mécanisme si les constantes de vitesse ont des ordres de grandeurs très différents.

#### III.11.2- mécanisme en chaîne :

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus. L'A.E.Q.S. peut en général être utilisée pour ce type de mécanisme.

Ce type de mécanisme comporte trois phases :

1. **Phase d'initiation** : elle comporte l'acte d'amorçage et conduit aux centres actifs porteurs de chaîne.
2. **Phase de propagation** : elle comporte au moins deux actes élémentaires faisant intervenir deux centres actifs qui sont alternativement consommés et régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut être répétée un grand nombre de fois. C'est le maillon de la chaîne réactionnelle et les centres actifs qui participent au maillon sont appelés centres actifs porteurs de chaîne.
3. **Phase de rupture** : c'est la phase au cours de laquelle les centres actifs disparaissent ce qui bloque la propagation de la réaction.

### IV.3-Préparation de monomère :

Un schéma réactionnel d'une fabrication de méthacrylate de méthyle est le suivant :

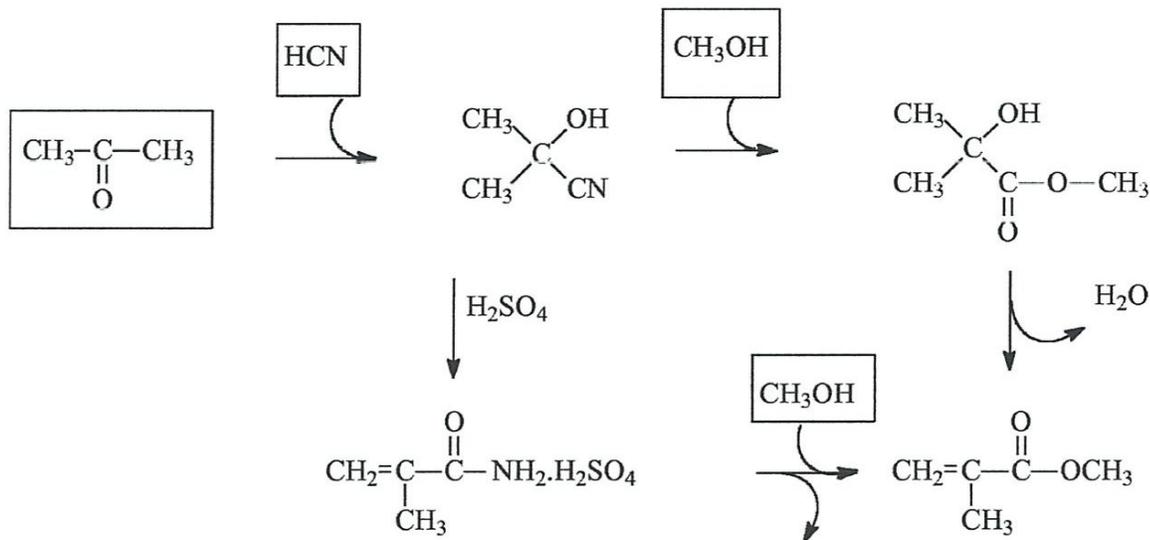


Figure IV.1 : Schéma réactionnel de la fabrication de méthacrylate de méthyle.

### IV.4-Définition :

Le **plexiglas** nom chimique: polyméthacrylate de méthyle (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais Poly MethylMeth Acrylate) : de, est une matière plastique du groupe des résines acryliques, inventée par Bradel à la fin du 18ème siècle. Ce polymère est un **thermoplastique transparent** issu du monomère: méthacrylate de méthyle (MMA).

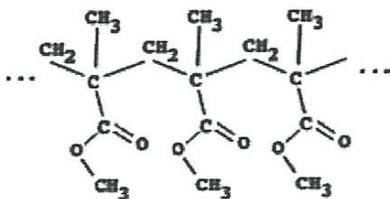


Figure IV.2 : Structure du PMMA :  $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$

### IV.5-Propriétés chimique et physique :

Formule brute :  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$

Masse molaire :  $100,1158 \pm 0,0052$  g/mol

T° fusion : 130 à 140 °C (265–285°F)

T° ébullition : 200 °C

Masse volumique : 1,188 g·cm<sup>-3</sup>

T° de Moulage : 200°à 270° C

T° du moule : 40°à 70° C

Temps d'étuvage : 4 h

T° d'étuvage 80°C

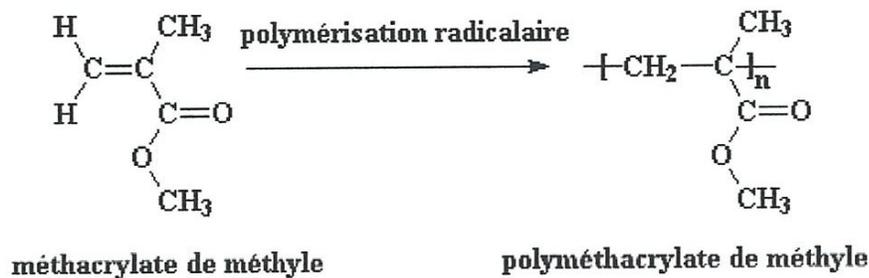
#### IV.6- Autres Propriétés : Parmi les propriétés, nous citerons :

1. Le PMMA est 7 fois plus résistant que le verre à épaisseur égale.
2. Le PMMA n'est pas soluble dans l'eau.
3. Transparence de l'ordre de 93%. Le PMMA c'est le plus transparent des plastiques.
4. Résistance aux chocs. Le PMMA est 20 fois plus résistant aux chocs que le verre.
5. Résistant aux rayons ultraviolets et aux intempéries.
6. Excellente isolation thermique et acoustique.
7. Poids léger par rapport au verre (environ la moitié), avec une densité d'environ 1190 kg/m<sup>3</sup>.
8. Une dureté similaire à celle de l'aluminium.
9. De facile combustion, ne s'éteint pas lorsqu'on le retire du feu.
10. Usinage et moulage facile.
11. Facile à recycler.
12. Le PMMA n'absorbe pas l'eau.
13. Il avait une bonne stabilité thermique.
14. Non toxique.



**IV.7- Synthèse :**

Le PMMA est obtenu par une polymérisation radicalaire suivant le mécanisme:



Il se polymérise à l'aide de radicaux qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne.

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre, le solvant et l'amorceur utilisés définiront la tacticité du polymère et donc ses propriétés physiques.

Le PMMA peut être moulé par compression, injection, coulée, soufflage et extrusion. On peut facilement le métalliser. Le PMMA peut également être soudé par ultrasons [27].

**IV.8-Domains d'utilisations :**

Les domaines d'utilisations de PMMA sont diverses, on peut citer :

1. Bandeaux lumineux,
2. Panneaux signalétiques et publicitaires,
3. Ameublement,
4. Agencement de magasin,
5. Pièces industrielles,
6. Accessoires de sécurité,
7. Prothèse dentaire,
8. Implant en ophtalmologie,
9. Fibres optiques,
10. Art (objets design, sculpture),
11. Lentilles d'appareils photo économiques (jetables),
12. Support d'impression directe avec encres UV pour les tableaux photos,

13. Radio, T.V., téléphone (cadrans),
14. Equipement sanitaire.

#### IV.9- La cinétique des réactions de polymérisation :

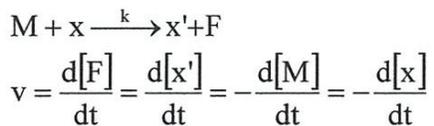
La branche de chimie qui traite des vitesses de réaction s'appelle la cinétique chimique. Elle a deux objectifs:

- ❖ Etablir la relation entre la vitesse de réaction et les différentes variables mesurables ( $T^\circ$ , Concentration, P... etc.)
- ❖ La compréhension des mécanismes réactionnels à partir de l'observation de leur vitesse.

La cinétique chimique est également primordiale pour la conception des usines, des procédés et des équipements concevoir.

#### IV .9.1- Définitions :

##### 1 - Vitesse de réaction:



##### 2 - Constante de vitesse :

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

$E_a$  : énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ).

##### 3 – Facteur de vitesse

$$v = k_a [M]^a [x]$$

$$V = V_{\text{formation}} - V_{\text{disparition}}$$

**4 – Ordre de réaction:**

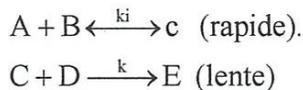
$$\begin{cases} v_1 = k_1 [A]^1 \dots\dots\dots \text{Ordre 1} \dots\dots (1) \\ v_2 = k_2 [A][B]^2 \dots\dots\dots \text{Ordre 1,2} \dots (2) \\ v_3 = k_3 [A]^0 \dots\dots\dots \text{Ordre 0} \dots\dots (3) \\ v_4 = k_4 [A]^{-1} \dots\dots\dots \text{Ordre -1} \dots (4) \end{cases}$$

**IV.9.2 – Méthodes de calcul de la vitesse des réactions de polymérisation:**

**1 - Méthode de probabilité.**

**2 - Méthode des équations différentielles**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{approximation de l'étape déterminante} \\ \text{approximation de l'étape de BODENSTEIN} \end{array} \right.$

**a – Méthode de l'étape déterminante :**



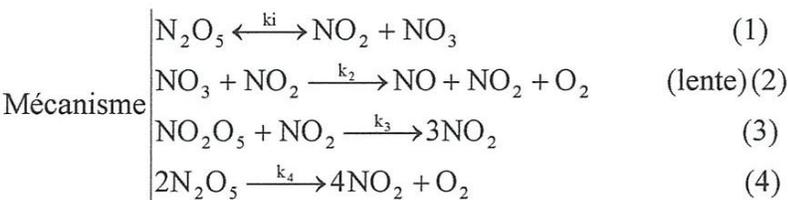
$$v = k[C][D] \dots\dots\dots (1)$$

**b – Méthode de BODENSTEIN (approximation des états quasi-stationnaires)**



$$\frac{d[x]}{dt} = 0 \dots\dots\dots (2)$$

**Exemple :**  $2N_2O_5 \xrightarrow{k} 4NO_2 + O_2$



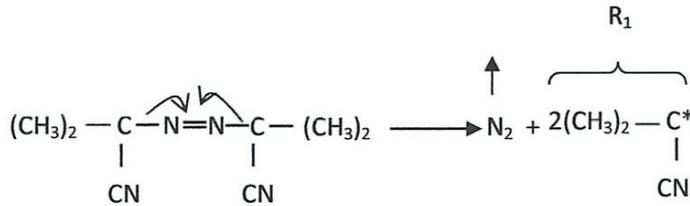
La vitesse globale de la réaction:

**IV.10-Calcul de la vitesse de réaction de la polymérisation du méthacrylate de méthyle :**

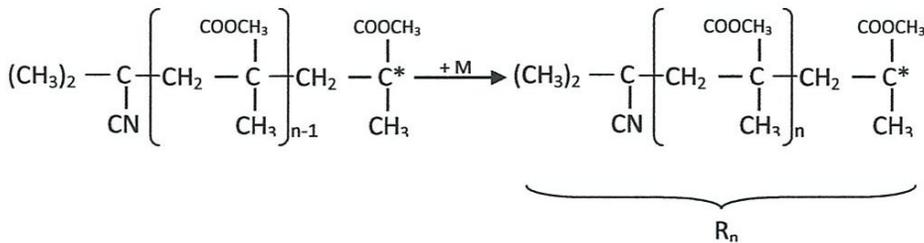
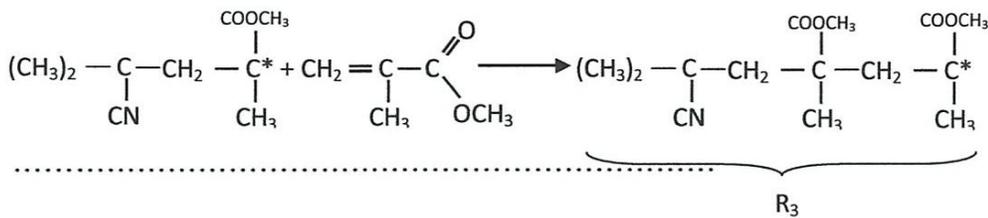
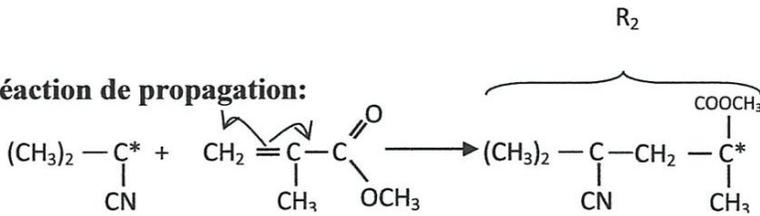
L'azo-bis-isobutyronitrile est utilisé pour initier la polymérisation du méthacrylate de méthyle

**Mécanisme de la réaction de polymérisation:**

**a- Réaction d'initiation:**



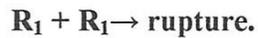
**b- Réaction de propagation:**



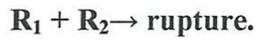
**c- Réaction de rupture :**

La rupture de la chaîne peut se produire dans n'importe quelle étape de la propagation, en mettant en jeu deux radicaux libres.

La rupture peut se faire dès la première étape.



La rupture peut se faire

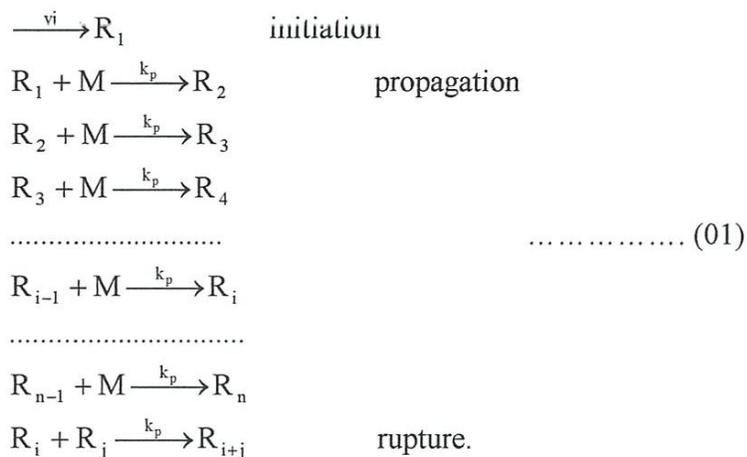


La rupture peut se faire à un stade quelconque entre deux radicaux quelconques en donnant un produit stable.



Pour faciliter l'étude de la cinétique de ces produits au cours de cette réaction de polymérisation, les différentes étapes décrites ci-dessus peuvent être représentées par un mécanisme schématisé.

#### Mécanisme schématisé:



La cinétique d'un tel processus, qui s'identifie à un processus de réaction en chaîne linéaire, est décrite par un système d'équations différentielles.

Chaque équation décrit la variation de la concentration d'un radical à une étape donnée. Cette variation est égale à la vitesse de formation du radical considéré. La vitesse de disparition.

$$\frac{d(R_i)}{dt} = V_{\text{formation}} - V_{\text{disparition}}$$

Le système en question peut être représenté, en utilisant le mécanisme réactionnel (1) par:

$$\begin{aligned} \frac{d(R_1)}{dt} &= V_i - k_p(R_1)(M) - k_r(R_1) \sum_{j=1}^n R_j = 0 \\ \frac{d(R_2)}{dt} &= k_p(R_1)(M) - k_p(R_2)(M) - k_r(R_2) \sum_{j=1}^n R_j = 0 \\ \frac{d(R_3)}{dt} &= k_p(R_2)(M) - k_p(R_3)(M) - k_r(R_3) \sum_{j=1}^n R_j = 0 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{d(R_n)}{dt} &= k_p(R_{n-1})(M) - k_p(R_n)(M) - k_r(R_n) \sum_{j=1}^n R_j = 0 \end{aligned}$$

Pour résoudre le système il faut appliquer le principe de BODENSTIEN le système d'équation différentielles devient donc un système d'équation algébriques qui sont toutes égales à zéro. Si nous faisons la somme de toutes les équations algébriques nous aurons.

$$\begin{aligned} \frac{d(R_1)}{dt} + \frac{d(R_2)}{dt} + \frac{d(R_3)}{dt} + \dots\dots\dots + \frac{d(R_n)}{dt} &= 0 \\ 0 &= v_i - k_r \sum_{j=1}^n R_j [(R_1) + (R_2) + (R_3) + \dots\dots\dots + (R_n)] \\ 0 &= v_i - k_r \left[ \sum_{j=1}^n R_j \right]^2 \end{aligned}$$

On a donc 
$$\sum_{j=1}^n R_j = \sqrt{\frac{v_i}{k_r}} \dots\dots\dots (4).$$

D'après le mécanisme (1), on peut déterminer la vitesse de disparition de monomère M selon les réactions de propagation.

$$\begin{aligned} \frac{d(M)}{dt} &= k_p(R_1)(M) + k_p(R_2)(M) + k_p(R_3)(M) + \dots\dots\dots + k_p(R_n)(M) + \dots\dots \\ \frac{d(M)}{dt} &= k_p(M)[(R_1) + (R_2) + (R_3) + \dots\dots\dots + (R_n) + \dots\dots] \\ \frac{d(M)}{dt} &= k_p(M) \sum_{j=1}^n R_j \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

Tenant compte de (4), la vitesse de disparition de M devient

$$\frac{d(M)}{dt} = k_p (M) \sqrt{\frac{v_i}{k_r}} \dots \dots \dots (6).$$

Cette vitesse est égale à la vitesse de propagation  $v_p$ : (6) devient.

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{v_i}{k_r}} (M) \dots \dots \dots (6').$$

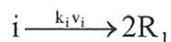
$k_p$  : Constante de vitesse de propagation.

$k_r$  : Constante de vitesse de rupture.

$v_i$  : Vitesse d'initiation.

$(M)$  : Concentration de monomère.

Toujours d'après le mécanisme (1), on peut déterminer  $v_i$



$$v_i = \frac{d(R_1)}{dt} = 2k_i (i) \dots \dots \dots (7).$$

$k_i$  : Constante de vitesse d'initiation.

$(i)$  : Concentration de l'initiation.

En remplaçant (7) dans (6') on obtient:

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{2k_i (i)}{k_r}} (M) = k_p \sqrt{\frac{2k_i}{k_r}} (i)^{1/2} (M)$$

$k_p \sqrt{\frac{2k_i}{k_r}}$  on peut le considéré comme une constante  $k$ .

$$v_p = k (i)^{1/2} (M)$$

Par analogie à l'expression générale de la vitesse d'une réaction chimique

$$v = k(A)^{n_1}(B)^{n_2} = k(x)^{n_1}(A)^{n_2}$$

On peut déterminer les ordres partiels  $n_1$  et  $n_2$  qui sont égales dans ce cas :  $n_1 = \frac{1}{2}$ ,  $n_2 = 1$

$n_1 = \frac{1}{2}$ , : Ordre partiel par rapport à l'initiateur i.

$n_2 = 1$  : Ordre partiel par rapport au monomère M.

l'ordre global de la réaction est :  $n = n_1 + n_2 = \frac{3}{2}$ .

Remarque ; les résultats théoriques obtenus coïncident avec ceux obtenus expérimentalement [29].

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de faire une initiation à l'étude théorique de la cinétique de polymérisation de méthacrylate de méthyle (PMMA) dont le nom commercial est le Plexiglas.

Cette étude nous a permis de se familiariser en premier lieu avec le fameux monde de polymères que ce soit sur le point origine et types des polymères, méthodes et mécanismes de polymérisation, ainsi que la cinétique chimique des réactions en chaînes :

En deuxième lieu l'étude théorique de la cinétique du méthacrylate de méthyle, PMMA nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

1. La polymérisation du PMMA se fait selon trois étapes qui sont:

L'amorçage ; la propagation et la terminaison.

2. L'azo-bis-isobutyronitrile est utilisé comme initiateur.

3. La cinétique s'identifie à un processus de réactions en chaînes linéaires, est décrite par un système d'équations différentielles.

4. Chaque équation décrit la variation de la concentration d'un radical à une étape donnée. Cette variation est égale à la vitesse de formation du radical considéré.

5. Pour résoudre le système il faut appliquer le principe de BODENSTIEN le système d'équation différentielles devient donc un système d'équations algébriques qui sont toutes égales à zéro.

6. Par analogie à l'expression générale de la vitesse d'une réaction chimique

$$v = k(A)^{n_1}(B)^{n_2} = k(x)^{n_1}(A)^{n_2}$$

On peut déterminer les ordres partiels  $n_1$  et  $n_2$  qui sont égales dans ce cas :  $n_1 = \frac{1}{2}$ ,  $n_2 = 1$

$n_1 = \frac{1}{2}$ , : Ordre partiel par rapport à l'initiateur i.

$n_2 = 1$  : Ordre partiel par rapport au monomère M.

l'ordre global n de la réaction est:  $n = n_1 + n_2 = \frac{3}{2}$ .

# Références

## Références

## Références

- [1] <http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr>
- [2] [www.lycee-pothier.com](http://www.lycee-pothier.com)
- [3] Christian Oudet, polymère structure et propriétés introduction, Masson Paris, 1994.
- [4] [www.atomer.fr/introduction\\_polymères](http://www.atomer.fr/introduction_polymères).
- [5] Claude Aubineau, Matériaux polymère enjeu et perspectives, Masson Paris 1998.
- [6] Michal F. Ashby et David R. Jones, Matériaux 2 microstructure et mise en œuvre, Dunod.
- [7] R. Perrin et J. Pscharff, Chimie industrielle, masson Paris 1995.
- [8] [/www.cegepth.qc.ca/public/chimie\\_des\\_plastiques.com](http://www.cegepth.qc.ca/public/chimie_des_plastiques.com).
- [9] [www.polymères.com](http://www.polymères.com)
- [10] [http://mms2.ensmp.fr/mat\\_paris/elaboration/polymères](http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polymères).
- [11] [www.futura-sciences.com/vulgarisation-les-polymères-synthétiques](http://www.futura-sciences.com/vulgarisation-les-polymères-synthétiques)
- [12] Nicolas. Susperregui, étude théorique de la polymérisation d'esters par voie organométallique et organique, Toulouse, le 05 novembre 2010.
- [13] K. Boudraa , Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle, Tlemcen, 03 juillet 2006.
- [14] <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz>
- [15] <http://uved.univ-nantes.fr>
- [16] <http://perso.univ-rennes1.fr>
- [17] H. Thicry, M. Barlholin, Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire, Tec et Toc Londres, Paris, New York. 1999.
- [18] [:www.orgapolym.com/synthese\\_des\\_macromolecules](http://www.orgapolym.com/synthese_des_macromolecules).
- [19] [www.espace-etudiant.net](http://www.espace-etudiant.net) .
- [20] [www.Cinétique.com](http://www.Cinétique.com).
- [21] [www.ressources.univ-lemans.fr](http://www.ressources.univ-lemans.fr)
- [22] [www.sciences-physiques.net](http://www.sciences-physiques.net)

[23] [www.chireux.fr](http://www.chireux.fr)

[24] <http://sciences-physiques-vesinet.e-monsite.com>

[25] [www.cegep-ste-foy.qc.ca/freesite/Chap2.doc](http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/freesite/Chap2.doc).

[26] [www.larousse.fr](http://www.larousse.fr)

[27] [www.apextrusion.com/index](http://www.apextrusion.com/index).

[28] A. Shukla, A. K. Srivastava, *Polymer science*, 92, 2004, p: 1134-1143.

[29] J-W You, H-J Chu, W-J, Shu and T. Don, *J-Applied Polymer science*, 10, 2003, p: 47-54.