

Chapitre 1 : Les transformations pétrochimiques

La valorisation du pétrole conduit aux produits finis suivants :

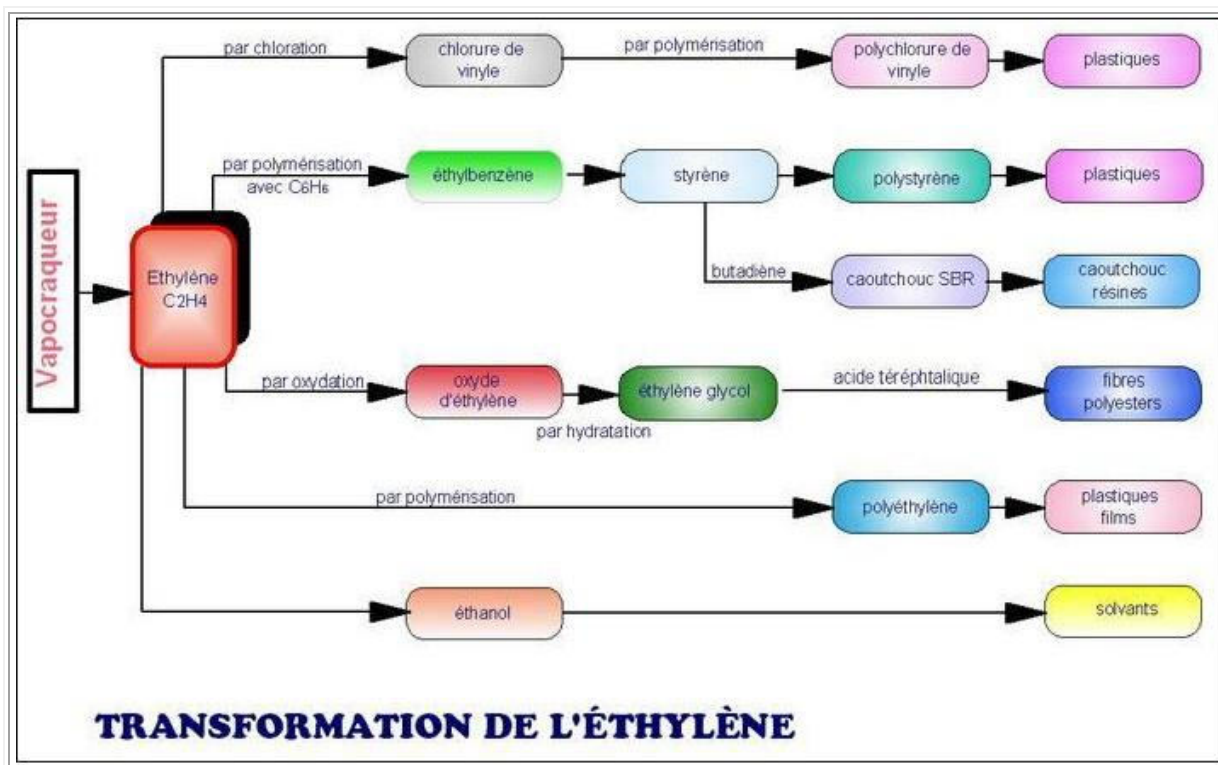
- des matières plastiques (polyester, nylon, etc.) ;
- des solvants ;
- des résines ;
- des fibres synthétiques ;
- des détergents ;
- des plastifiants ;
- des élastomères ;
- des adhésifs ;
- des médicaments ;
- des cosmétiques ;
- des engrais.

La pétrochimie est fondée principalement sur deux types de procédés :

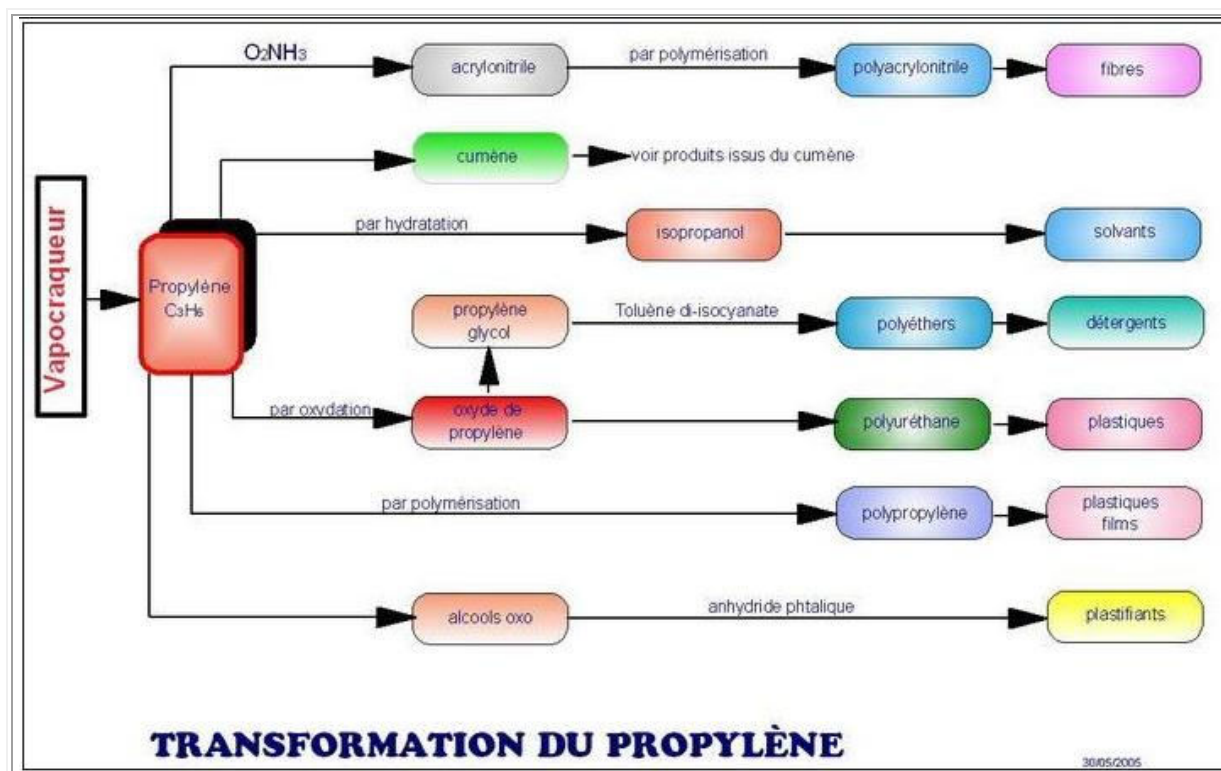
- vapocraquage (craquage à la vapeur)
- procédés d'extraction.

Avec le premier type de procédés, on obtient des oléfines tandis qu'avec le deuxième type, on extrait des composés aromatiques. Les oléfines et les composés aromatiques sont des matières premières, appelées « **grands intermédiaires** », servant dans les industries plasturgique, pharmaceutique, cosmétique, électronique, aéronautique et textile.

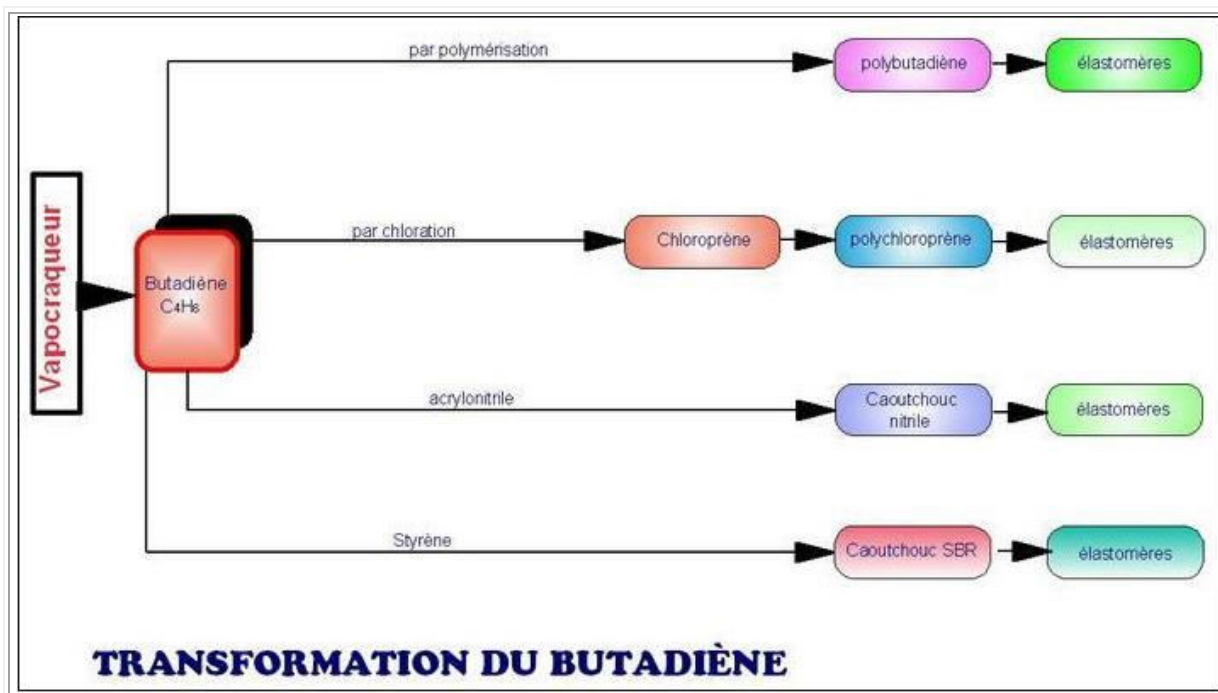
- **Les transformations de l'éthylène**



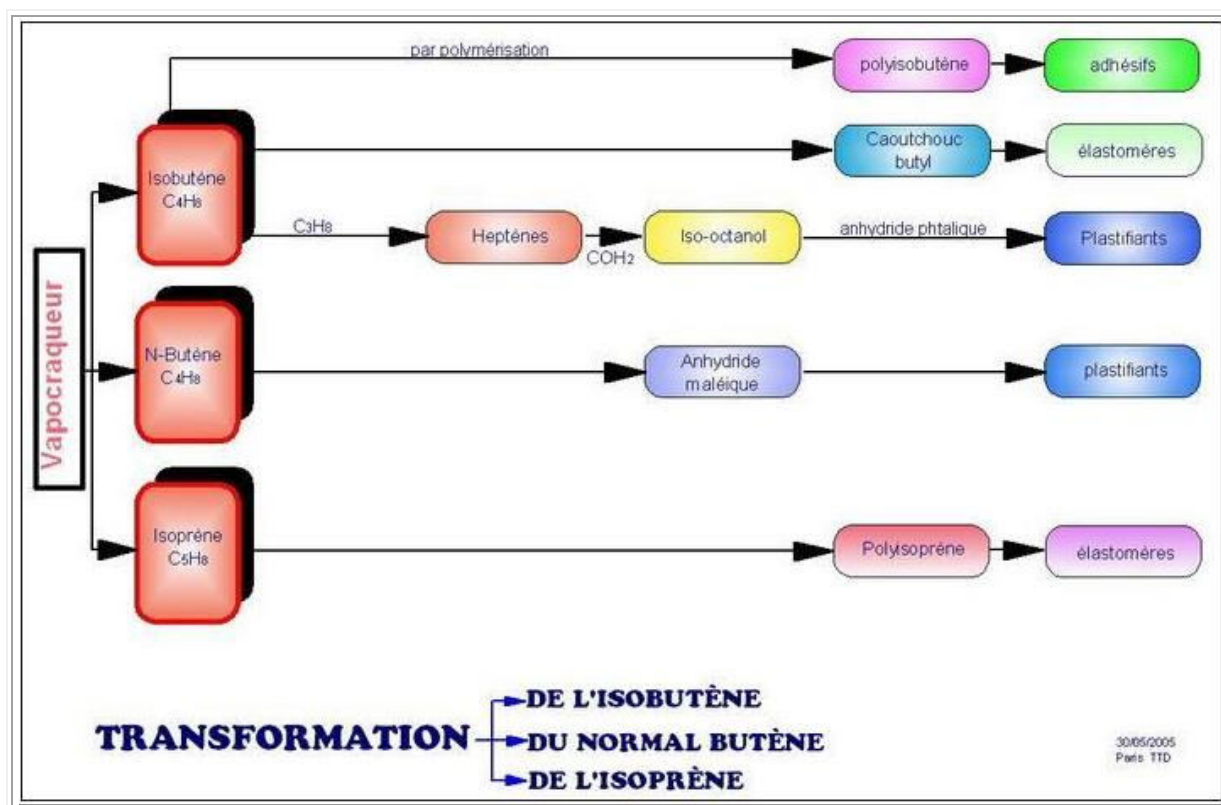
- Le schéma suivant donne les transformations du propylène :



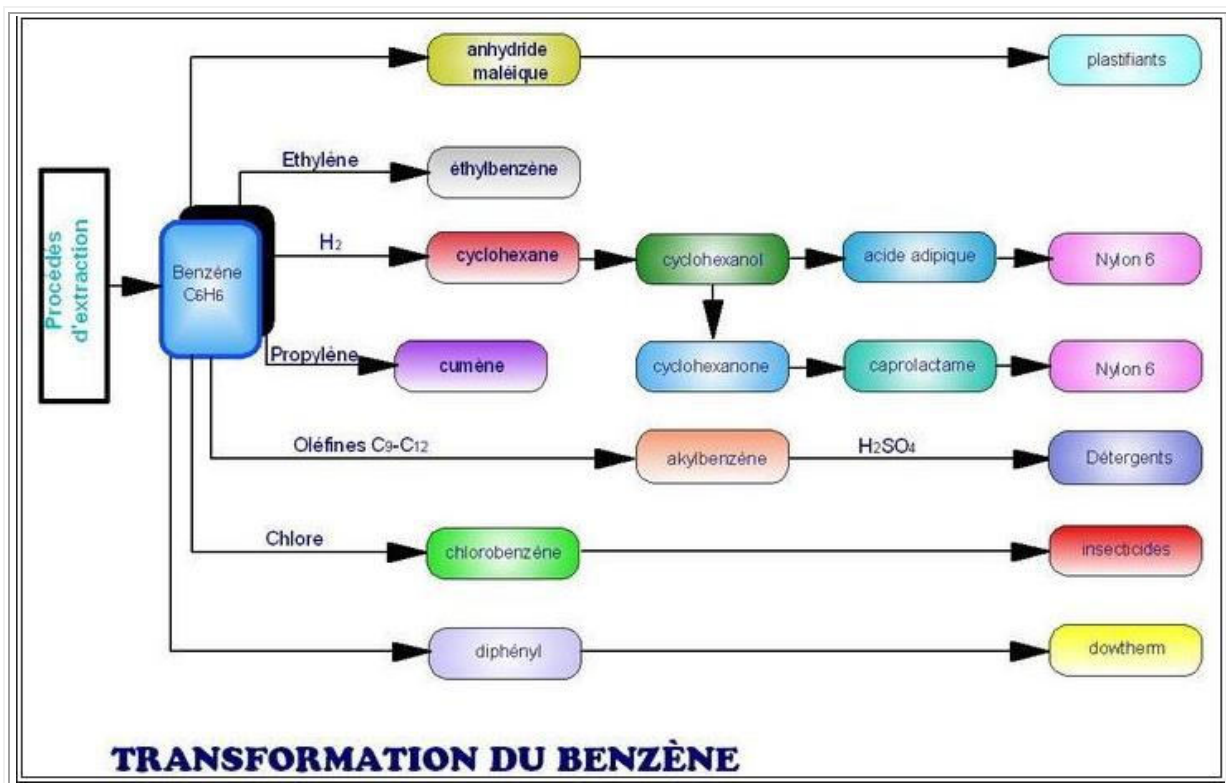
- Le schéma ci-après montre les transformations du butadiène :



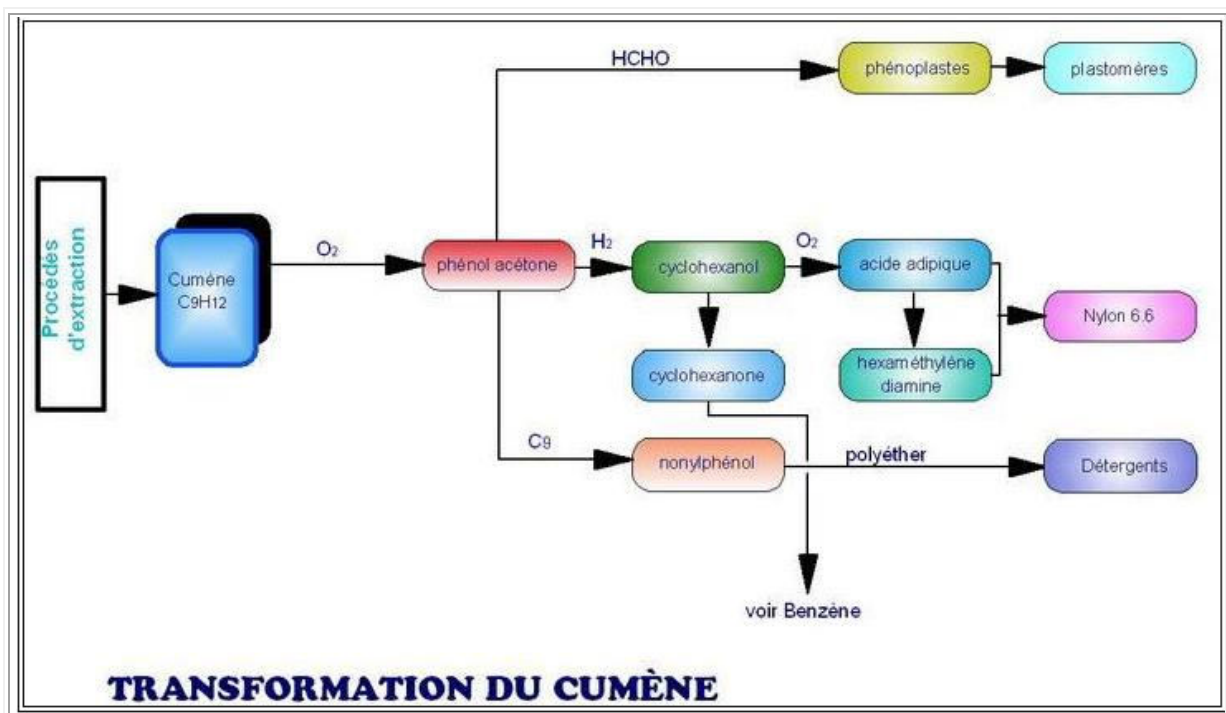
- Les transformations de l'isobutène, du *n*-butène et de l'isoprène sont indiquées dans le schéma ci-après :



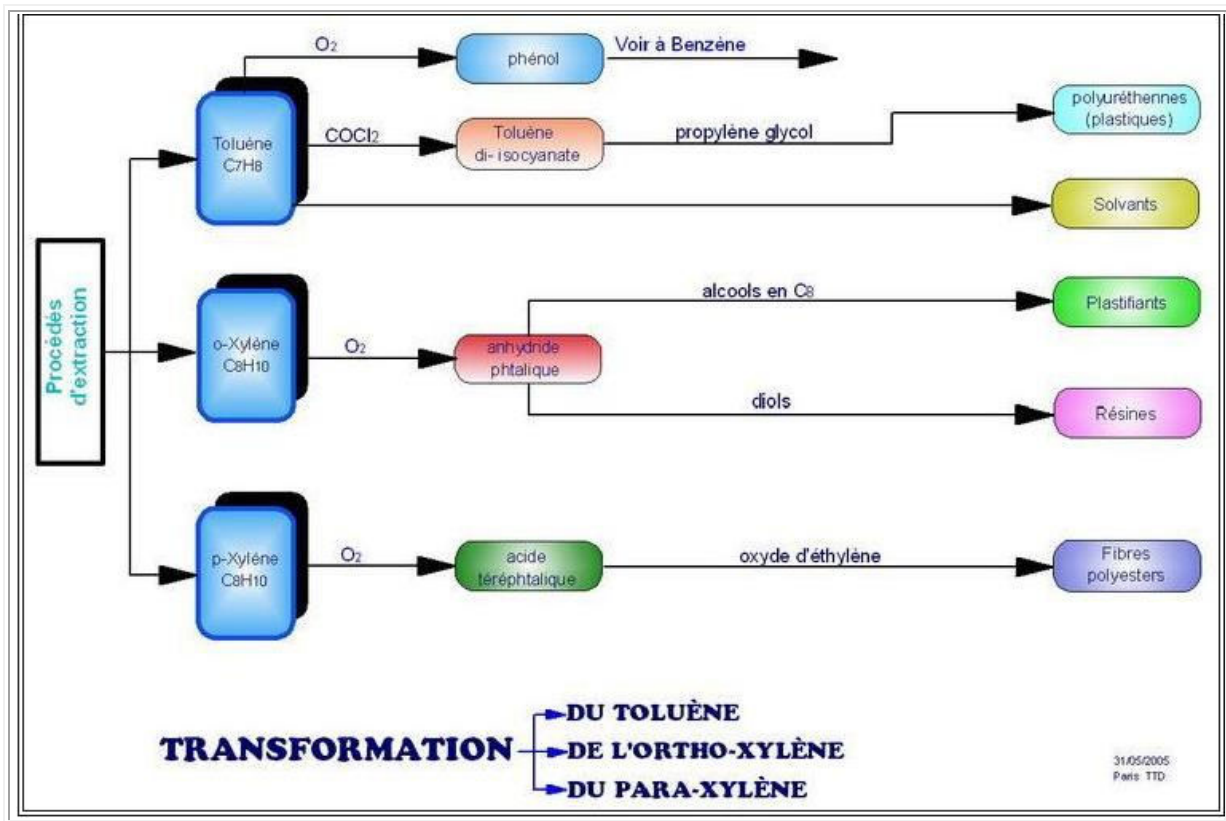
- Les transformations du benzène peuvent conduire à des produits selon le schéma ci-dessous :



Quant au cumène, celui-ci peut conduire aux produits suivants :



- Les transformations du toluène, l'*o*-xylène et le *p*-xylène peuvent générer les produits ci-après :



Chapitre 2 : CRAQUAGE ET VAPOCRAQUAGE

Le cracking, ou craquage des hydrocarbures est un procédé de conversion par lequel, sous l'influence de la chaleur, associé ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange d'hydrocarbures en un mélange plus faible masse molaire.

Ces réactions s'accompagnent le plus souvent de la condensation qui conduit à des produits plus lourds que la charge.

On distingue le craquage thermique effectuée sous la seule influence de la chaleur du craquage catalytique dans lequel un catalyseur rend plus aisée et plus sélective la pyrolyse des hydrocarbures.

En raffinerie, le craquage thermique a cédé sa place au craquage catalytique, mais on le met en œuvre dans le stream-cracking ou vapocraquage ou en présence de l'eau, on pyrolyse des charges plus ou moins lourdes pour fabriquer les oléfines. On utilise aussi le craquage thermique pour faire la viscoréduction, en craquant un résidu atmosphérique ou sous vide en fuel commercial. Il y a la cokéfaction qui est un craquage plus sévère qui conduit au coke utilisé en industrie de l'aluminium. Enfin, l'hydrocraquage qui est un craquage catalytique utilisé en présence d'hydrogène pour transformer des coupes ou résidus pétroliers en essences, kérosène, fuels, etc.

I- Craquage thermique

C'est la pyrolyse de fractions pétrolières sous l'influence de la chaleur. C'est une réaction endothermique conduisant à une forte augmentation du nombre des molécules qui sera donc favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

I.1- Mécanisme

I.1.1- Réactions primaires

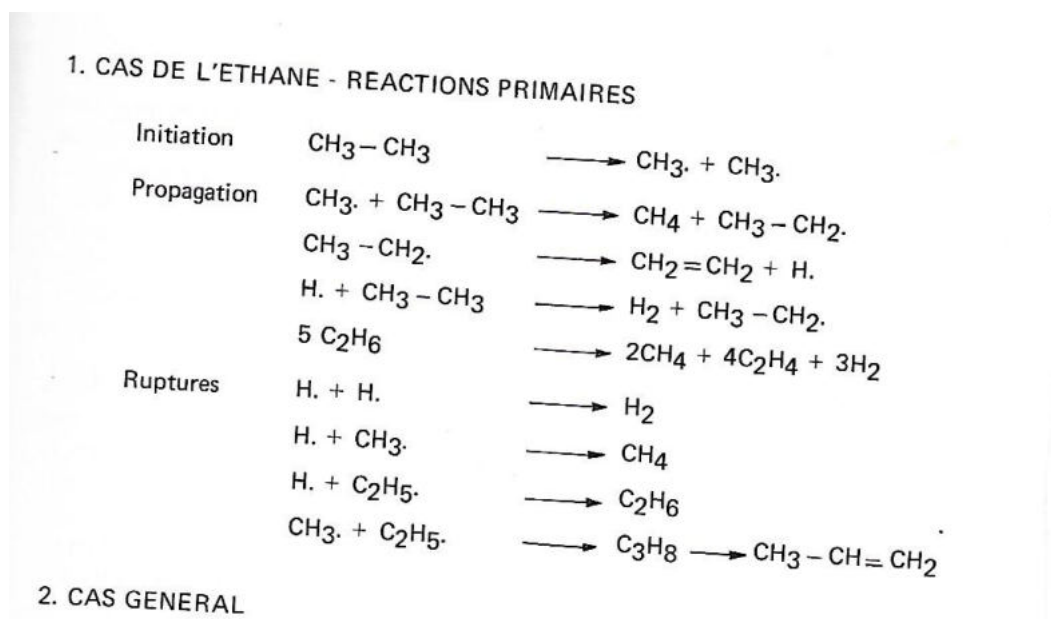
C'est une réaction radicalaire mise en évidence par Rice et Herzfeld.

Dans le cas du méthane :

- Rupture homolytique de la liaison C-C, formation des radicaux méthyles qui peuvent réagir avec l'éthane pour fournir des radicaux éthyle
- Les radicaux éthyles se stabilisent en fournissant de l'éthylène et un radical hydrogène quia son tour attaque une nouvelle molécule d'éthane....
- Les radicaux disparaissent le plus souvent par dédoublement avec formation d'une molécule stable.

Dans le cas général,

Le radical forme par scission d'une liaison C- C attaque un des atomes de hydrocarbure et crée un nouveau radical. La stabilisation se fait par scission de la liaison située en β du radical, c'est la scission β .



2. CAS GENERAL

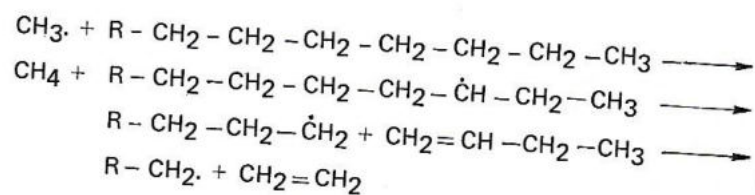
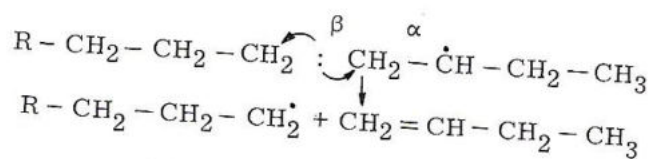


Fig. XXI. Craquage thermique.



En fait, l'extraction d'un hydrogène par des radicaux alkyles n'est pas quelconque, elle dépend du degré de substitution de l'atome de carbone. La liaison C- H est rompue plus facilement sur le carbone tertiaire, que sur le carbone secondaire.

La scission en β rend compte de la production en grandes quantités d'éthylène et d' α -oléfines dans le craquage des charges très paraffiniques.

I.1.2- Réactions secondaires

Parmi les réactions secondaires, on peut citer :

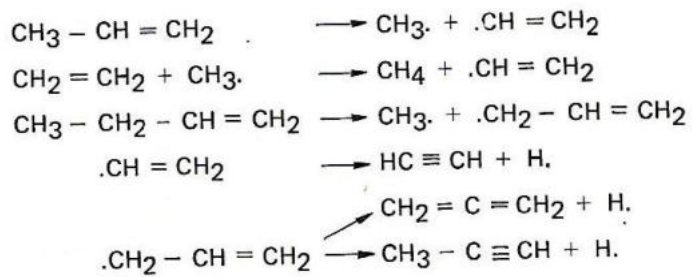
- La pyrolyse des oléfines formées au cours du processus primaire ;
- Les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des oléfines qui conduisent aux paraffines, aux dioléfines et aux acétyléniques.

Exemples

- Formation des acétyléniques à partir des radicaux vinyles et allyle
- Formation du buta-1,3-diène et l'isoprène à partir de la décomposition d'un cycle cyclohexénique par la réaction inverse de la réaction de Diels et Alder ;
- La formation des aromatiques
- La dimerisation de radicaux allyles pour formes des aromatiques

REACTIONS SECONDAIRES

Acétylène-méthylacétylène-propadiène (allène)



Butadiène, isoprène, pipérylène

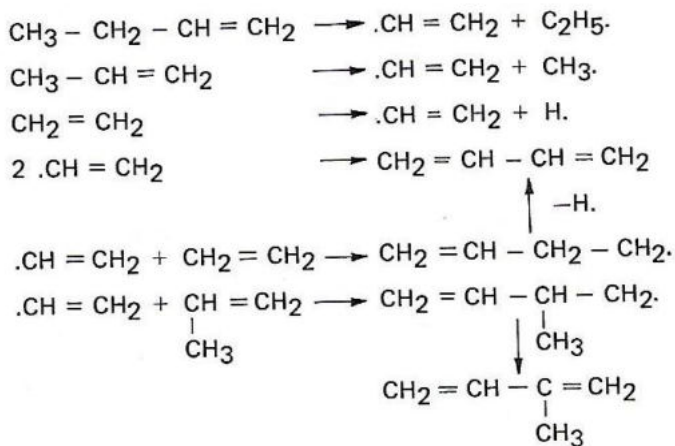


Fig. XXII. Craquage thermique.

REACTIONS SECONDAIRES

Aromatiques

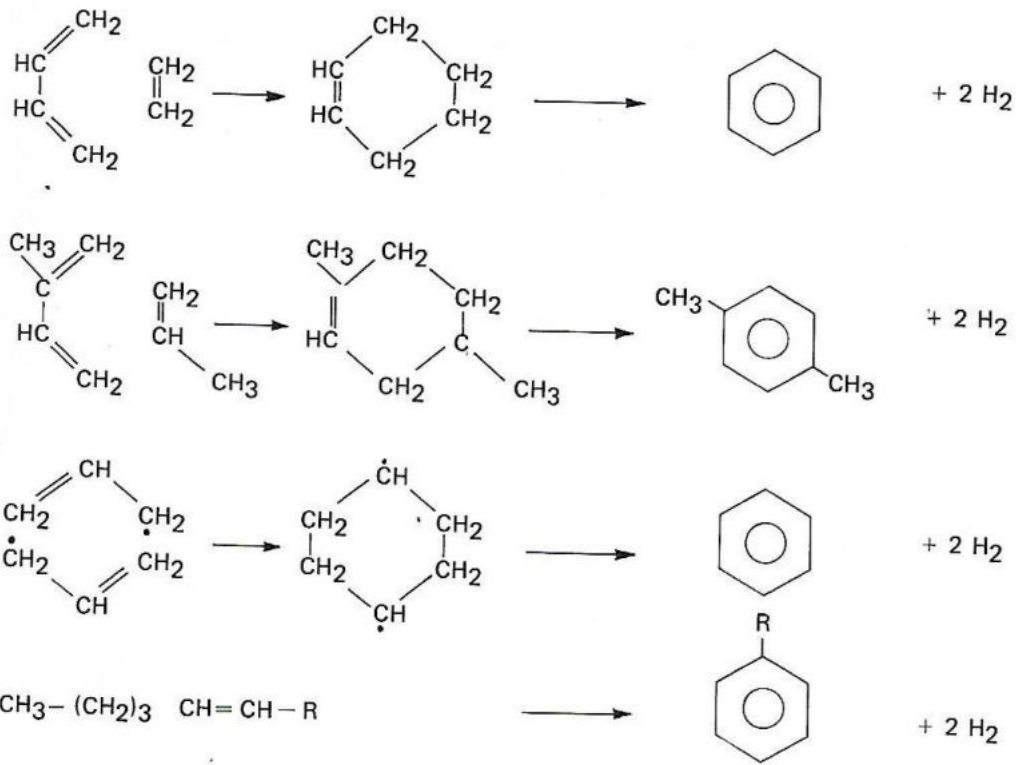


Fig. XXIII. Craquage thermique.

REACTIONS SECONDAIRES

Produits lourds

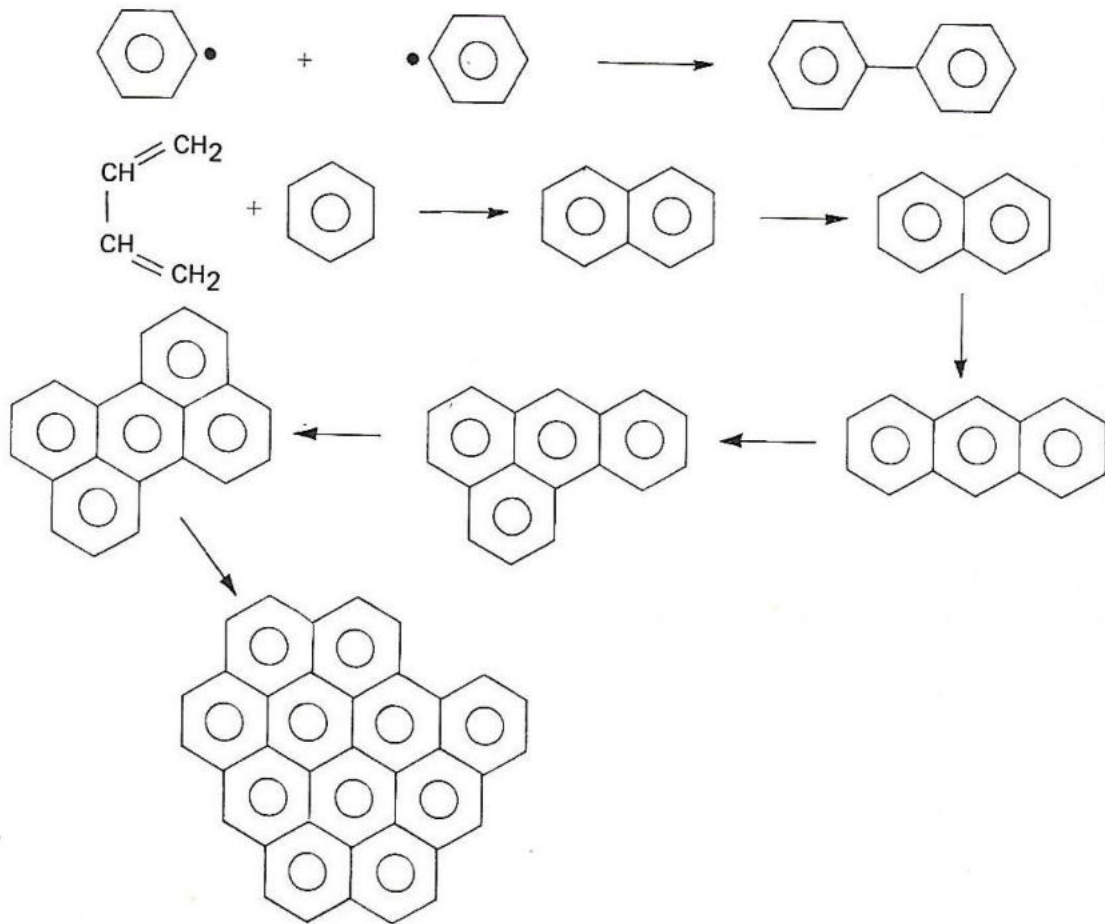


Fig. XXIV. Craquage thermique.

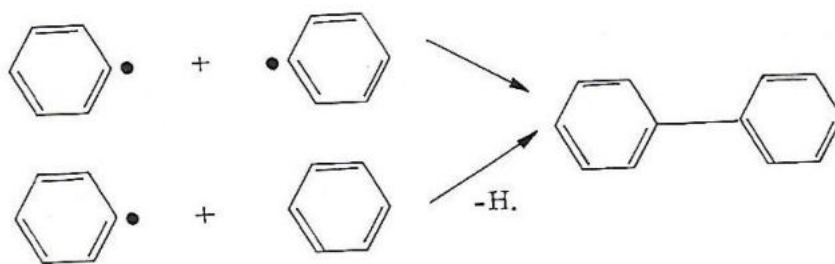
I.2- Influence de la nature des charges

La stabilité thermique décroît lorsque la longueur de la chaîne augmente. Les charges de plus haut point d'ébullition réagissent plus facilement. C'est ainsi, un gasoil réagit cinq fois plus vite qu'un naphtha, 300 fois plus vite que l'éthane et 400 000 fois plus vite que le méthane.

Les différents types d'hydrocarbures se classent dans l'ordre suivant de stabilité thermique croissante :

Paraffines < oléfines < dioléfinés conjugués < naphtés < hydrocarbures benzéniques < hydrocarbures aromatiques condensés.

Dans la pratique, le craquage thermique est effectuée sur des mélanges complexes d'hydrocarbures (naphtas, gasoils, etc.) et dans des conditions opératoires telles que les produits primaires disparaissent complètement, les seules réactions qui apparaissent à la sortie du réacteur sont les réactions secondaires.



I.3- Influence des variables opératoires

La température (et le temps durant lequel on l'applique) est le paramètre essentiel du craquage thermique. Elle varie, selon la nature de la charge et la nature des produits recherchés entre 450 et plus de 1000 C, les plus hautes températures étant nécessaires pour les charges les plus légères.

Les pressions élevées favorisent la production d'aromatiques condensés et de goudrons alors que les faibles pressions sont favorables à l'obtention de gaz.

Pour la durée d'application de la température, plus le temps de séjour est élevé, plus les réactions ont le temps de se poursuivre et plus la réaction est poussée. L'évolution de cette transformation est plus grande pour les coupes lourdes que pour les coupes légères. En modifiant le débit d'alimentation on peut jouer sur le temps de contact, mais plus le temps de contact est élevé, plus il se forme de coke. Pour diminuer l'importance de la formation de coke, on diminue la sévérité (diminution de la température, du temps de séjour, de la pression partielle). Mais dans ce cas la transformation devient incomplète.

II- Viscoréduction et cokéfaction

II.1- Viscoréduction

Elle consiste en un craquage thermique de résidus atmosphériques sous vide. On opère en phase liquide dans les conditions assez douces (450 c a 500 c, 5 a 25 bars) pour éviter la formation de coke et ne provoquer qu'une baisse de viscosité du milieu. Cette opération a pour but de diminuer la viscosité et d'améliorer le point d'écoulement d'un résidu afin d'obtenir un fuel commercial répondant aux spécifications.

II.2- Cokéfaction

On opère dans les conditions sévères, afin de transformer des résidus lourds excédentaires en distillats plus légers et en coke de pétrole. On distingue

- Cokéfaction différée qui opère en semi-continu
- Cokéfaction en lit fluidisé qui opère en continue

Les températures de craquage sont voisines de 500C.

| Produits | Cokéfaction différée | Cokéfaction en lit fluidisé |
|---------------|----------------------|-----------------------------|
| C5 % poids | 6 | 5 |
| Coke % poids | 22 | 11 |
| C4 % poids | 2 | 1 |
| Essence % vol | 22 | 13 |
| Gasoil % vol | 57 | 75 |

Tableau 1 : Rendement de la cokéfaction

II.3- Craquage des cires de paraffines

Il produit des oléfines linéaires à haute teneur en oléfines α et qui trouvent des débouchés dans le domaine des plastifiants et des détergents.

III- Vapocraquage

Le vapocraquage ou craquage à la vapeur est, un craquage thermique en présence de l'eau. Son but est la production d'oléfines (éthylène, propylène, butènes) et de dioléfines (butadiène) ainsi que d'essences d'où on extrait des aromatiques (benzène, toluène, xylène). Il s'agit de porter la charge à une température élevée (700 à 850C), pendant un temps court de l'ordre du dixième de seconde, sous pression réduite.

III.1- Rôle de la vapeur d'eau

La pression défavorise les réactions de craquage. Elle exerce un effet sur les réactions secondaires productrices d'aromatiques et de coke. Pour défavoriser ces réactions, il y a lieu de diluer l'ensemble en diminuant la pression partielle des hydrocarbures dans la charge : C'est le rôle de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau a d'autres effets bénéfiques :

- Grace à sa haute conductivité :
- Sa stabilité thermique elle baisse, dans la section de réaction la quantité de chaleur à fournir à chaque mètre linéaire de tube.
- Elle apporte des calories lors de son introduction dans la charge ;
- Elle a un effet oxydant sur le métal des tubes, suffisant pour diminuer l'effet catalytique du fer et du nickel, qui sans cela favoriseraient la formation de coke.

Par contre, elle présente, certains inconvénients qui imposent une limite à sa teneur dans la charge :

- Elle augmente le volume des tubes, donc l'investissement ;
- Il faut la chauffer ;
- Sa séparation des produits hydrocarbures implique des surfaces de condensation et nécessite de l'eau de refroidissement.

La quantité de vapeur d'eau varie avec la masse molaire de la charge.

III.2- Notion de sévérité ou "intensité" de craquage

Aucune de trois variables : température, temps de séjour, pression ne peut à elle seule donner une idée du niveau auquel se situe le vapocraquage dans son aptitude à pyrolyser les molécules de charge. Pour tenir compte de tous ces trois paramètres on a défini la notion de **sévérité**.

On a recours à différentes notions pour caractériser la sévérité d'une opération :

- On la caractérise par la température à la sortie des tubes, ce qui ignore le temps de séjour ;
- Par le rendement d'éthylène, ce qui néglige certains facteurs comme la nature de la charge ;
- La définition la plus généralement admise est la gazéification de la charge, c'est-à-dire le rendement en C3-.

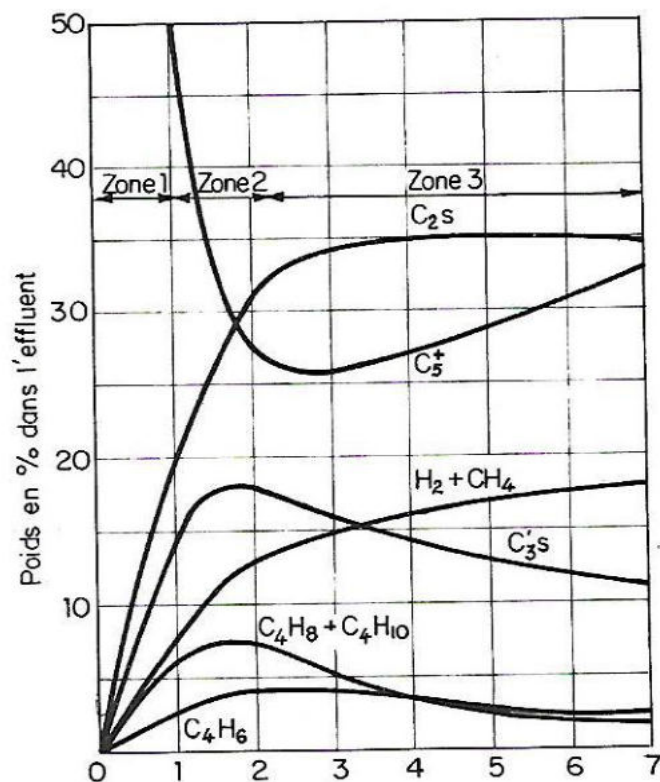


Figure1 Indice K.S.F. de sévérité

On peut diviser ce diagramme en trois zones :

- De 0 à 1 de K.S.F, les réactions primaires : formation des essences, les rendements de C2 et C3 sont faibles
- Zone 2, de 1 à 2,5 de K.S.F, réactions primaires se poursuivent, C5 décroissent, maximum pour le propylène et des butènes
- Zone 3, plus de 2,5 de K. S. F les réactions les plus importantes sont les réactions secondaires

Le tableau suivant donne l'influence de la sévérité :

Evolution de la composition des essences de vapocraquage avec la sévérité

| % Ethylène | Sévérité | | | | | |
|-----------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| | Basse 24,4 | | Haute 28,5 | | Très haute 33,4 | |
| | Essence | | Essence | | Essence | |
| | % charge | Composition % poids | % charge | Composition % poids | % charge | Composition % poids |
| C ₅ | | 20,9 | | 13,8 | | 4,0 |
| Benzène | 6,1 | 24,5 | 7,2 | 31,8 | 7,5 | 46,0 |
| C ₆ | | 10,4 | | 7,5 | | 2,0 |
| Toluène | 4,7 | 18,9 | 4,4 | 19,4 | 3,2 | 19,6 |
| C ₇ | | 7,0 | | 4,5 | | 1,0 |
| Xylènes | 0,75 | 3,0 | 1,4 | 6,2 | 1,5 | 9,2 |
| Ethylbenzène } Styrène } | 0,7 | 2,8 | 1,2 | 5,3 | 1,2 | 7,4 |
| C ₈ | | 3,6 | | 2,0 | | 1,0 |
| C ₉ ⁺ | | 8,9 | | 9,5 | | 9,8 |
| TOTAL | 24,90 | 100,0 | 22,6 | 100,0 | 16,3 | 100,0 |
| % Aromatiques dans essence | | 49,2 | | 62,7 | | 82,2 |

Tableau 2 : Evolution de la composition des essences de vapocraquage avec la sévérité

III. 3- Nature de la charge

Les charges vont de l'éthane aux gasoils lourds. Plus la charge n'est légère, avec un rapport H/C élevé, plus le rendement en éthylène est élevé. Les charges lourds ont un rendement en éthylène plus faible et favorisent la production de coproduits comme le propylène, le butadiène, l'essence C₅⁺ et le fuel-oil.

Rendements après recyclage d'éthane en % poids de la charge*

| Produits | Charges | | | | | | |
|------------------------------|---------|---------|--------|--------------|---|-----------|-------------|
| | Ethane | Propane | Butane | Naphta moyen | Raffinat C ₆ -C ₈ | G.O. atm. | G.O. s/vide |
| Hydrogène 95 % vol. | 8,8 | 2,3 | 1,6 | 1,5 | 1,3 | 0,9 | 0,8 |
| Méthane | 6,3 | 27,5 | 22,0 | 17,2 | 15,0 | 11,2 | 8,8 |
| Ethylène | 77,8 | 42,0 | 40,0 | 33,6 | 29,6 | 26,0 | 20,5 |
| Propylène | 2,8 | 16,8 | 17,3 | 15,6 | 19,7 | 16,1 | 14,0 |
| Butadiène | 1,9 | 3,0 | 3,5 | 4,5 | 5,0 | 4,5 | 5,3 |
| Autres C ₄ | 0,7 | 1,3 | 6,8 | 4,2 | 8,2 | 4,8 | 6,3 |
| Essences C ₅ -200 | 1,7 | 6,6 | 7,1 | 18,7 | 17,7 | 18,4 | 19,3 |
| – benzène | 0,9 | 2,5 | 3,0 | 6,7 | 4,7 | 6,0 | 3,7 |
| – toluène | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 3,4 | 2,7 | 2,9 | 2,9 |
| – C ₈ aromatiques | – | – | 0,4 | 1,8 | 1,2 | 2,2 | 1,9 |
| – non aromatiques | 0,7 | 3,6 | 2,9 | 6,8 | 9,1 | 7,3 | 10,8 |
| Fuel | – | 0,5 | 1,7 | 4,7 | 3,5 | 18,1 | 25,0 |
| TOTAL | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

* Très haute sévérité.

Tableau 3 : Rendements après recyclage d'éthane en % poids de la charge

Vapocraquage de naphta - rendements % poids

| Sévérité | moyenne | | haute | | très haute | |
|---|---------|------|-------|------|------------|------|
| | sans | avec | sans | avec | sans | avec |
| Recyclage C ₂ H ₆ | | | | | | |
| H ₂ | } 14,9 | 15,5 | 0,8 | 0,9 | 17,8 | 18,1 |
| CH ₄ | | | | 14,1 | 15,2 | |
| C ₂ H ₄ | 18,3 | 24,4 | 23,5 | 28,5 | 30,0 | 33,4 |
| C ₂ H ₆ | 7,5 | — | 6,2 | — | 4,2 | — |
| C ₃ H ₆ | } 19,2 | 19,5 | 17,5 | 17,5 | } 17,5 | 17,8 |
| C ₃ H ₈ | | | | 0,8 | | |
| C ₄ H ₆ | 3,1 | 3,1 | 3,2 | 3,2 | 4,0 | 4,0 |
| autres C ₄ | 9,1 | 9,6 | 7,2 | 7,2 | 5,7 | 5,7 |
| Essence | 24,9 | 24,9 | 22,6 | 22,6 | 16,1 | 16,3 |
| Fuel | 3,0 | 3,0 | 4,1 | 4,1 | 4,7 | 4,7 |

Tableau 4 vapocraquage de naphta-rendement % poids

III.4- Les produits du vapocraquage

Vapocraquage de naphta - Spécification des produits

| | Ethylène | Propylène brut | Propylène pur |
|-----------------|----------------------------|---|-----------------|
| Ethylène | 99,9 % | < 300 ppm | < 50 ppm |
| Propylène | < 50 ppm | 91 % | 99,5 % |
| Saturés | < 1 000 ppm | { Ethane < 1 500 ppm H.C. sup. < 500 ppm | < 5 000 ppm |
| Acétyléniques | < 2 ppm | < 10 ppm | < 5 ppm |
| Propadiène | — | < 20 ppm | < 10 ppm |
| Butadiène | — | — | < 20 ppm |
| Oxygène | < 1 ppm | < 2 ppm | < 2 ppm |
| Soufre | (H ₂ S) < 1 ppm | (total) < 5 ppm | (total) < 1 ppm |
| CO | < 5 ppm | — | < 5 ppm |
| CO ₂ | < 5 ppm | — | < 5 ppm |
| Eau | Pt. de rosée ≤ - 60° C | < 20 ppm | < 10 ppm |
| Hydrogène | < 1 ppm | — | < 1 ppm |
| Oxydes d'azote | < 5 ppm | — | < 5 ppm |

Tableau 5 Vapocraquage de naphta-spécification des produits

Vapocraquage de naphta, composition de la coupe C₄

| Hydrocarbure | % poids | Ebullition ° C |
|----------------|---------|----------------|
| Isobutane | < 5 | - 11,4 |
| n-butane | < 5 | - 0,5 |
| Isobutène | 20 - 35 | - 6,9 |
| Butène-1 | 10 - 15 | - 6,3 |
| Butène-2 trans | 4 - 6 | + 0,9 |
| Butène-2 cis | 3 - 5 | + 3,7 |
| Butadiène-1,3 | 35 - 50 | - 4,4 |
| Butadiène-1,2 | 0,01 | + 10,9 |
| Vinylacétylène | 0,1 | + 5,1 |
| Butyne-1 | 0,5 | + 8,1 |
| Diacétylène | traces | + 10,3 |
| Butyne-2 | traces | + 26,9 |

Tableau 6 Vapocraquage de naphta, composition de la coupe C₄

Vapocraquage de naphta - Spécifications du butadiène

| | |
|------------------------------------|-------------------|
| Butadiène-1,3 | ≥ 99,6 % en poids |
| Butènes | < 4 000 ppm |
| Méthylacétylène | < 25 ppm |
| Vinylacétylène | < 200 ppm |
| C ₅ et dimères | < 2 000 ppm |
| Composés carbonylés (aldéhydes) | < 50 ppm |
| Inhibiteur (p-tertiobutylcatéchol) | 100 à 200 ppm |
| Résidu non volatil | < 2 000 ppm |

Tableau 7 : vapocraquage de naphta- spécification du butadiène

Composition de la coupe C₅

| Hydrocarbure | % en poids | Température d'ébullition ° C |
|---------------------------------|------------|------------------------------|
| Hydrocarbures en C ₄ | 0,9 | - |
| n-pentane | 26,1 | 36 |
| Isopentane | 24,1 | 28 |
| n-pentènes | 4,2 | 30 et 36 |
| Méthylbutènes | 11,8 | 31 et 38 |
| Isoprène | 13,7 | 34 |
| Cyclopentène | 1,6 | 44 |
| Butyne-2 | 0,1 | 28 |
| Pentadiène (pipérylène) | 8,8 | - |
| Cyclopentadiène | 7,5 | 42 |
| Hydrocarbures en C ₆ | 1,2 | - |

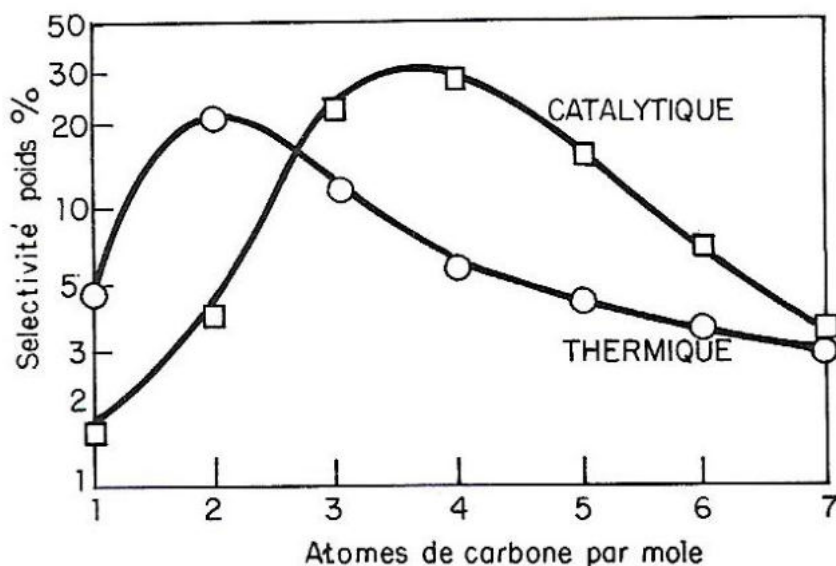
Tableau 8 : Vapocraquage composition de la coupe C₅

IV- Craquage catalytique

C'est grâce aux travaux de l'ingénieur français Houdry, entreprise en 1923, que fut développé le craquage catalytique qui se substitua au craquage thermique à partir de 1937. Il est devenu le procédé de prédilection pour la production d'essences à haute indice d'octane à partir des coupes ou de résidus lourds.

Ces avantages sont nombreux :

- Augmentation de la vitesse avec diminution de la sévérité ;
- Grande sévérité conduisant :
 - A une production maximum d'hydrocarbures légers dans la zone des C4 plutôt que de l'éthylène ;
 - A un rendement élevé en fraction légère des essences (C5 et C6)
 - A des essences contenant des hydrocarbures paraffiniques plus ramifiées, plus de cyclanes, plus d'aromatiques, tous ces facteurs augmentant la qualité de l'essence.



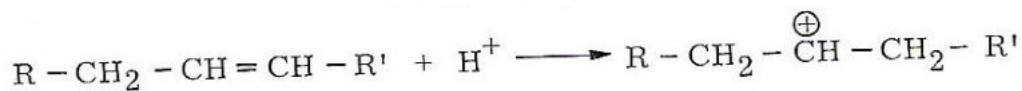
IV.1- Mécanisme

Le craquage catalytique met en jeu des carbocations :

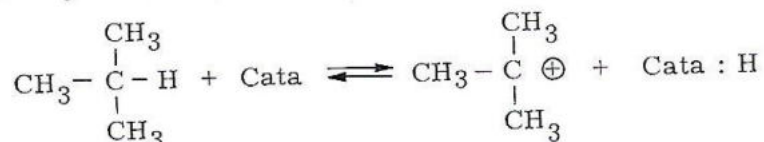
pas d'une réaction...



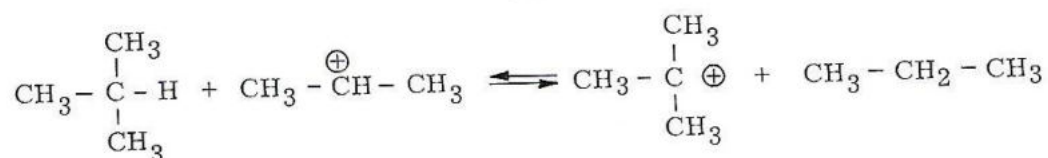
1 Par addition d'un proton



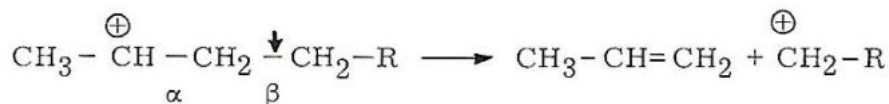
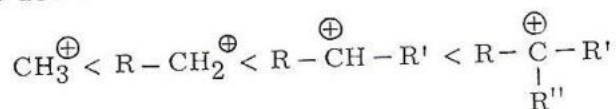
2. par arrachement d'un ion H- d'un hydrocarbure saturé, par le catalyseur, ou par un ion carbonium.

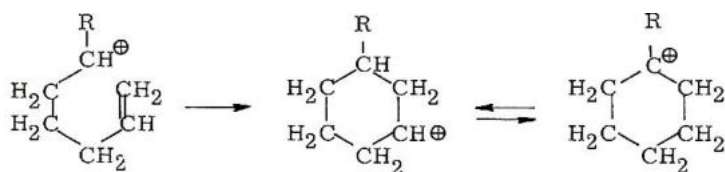


ou :

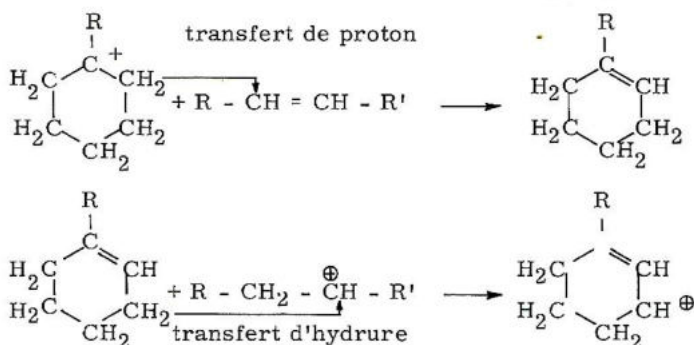


La stabilité des carbocations croît dans le sens :





Celui-ci forme une oléfine cyclique par un transfert d'hydrogène en deux étapes :



IV.2- Catalyseurs

Les premiers catalyseurs utilisés étaient des silice-alumines naturelles ou synthétiques à basse teneur en alumine (13% Al_2O_3 + 87% SiO_2) ou à forte teneur en alumine (25% Al_2O_3 + 75% SiO_2) ou silice-magnésie.

Depuis 1962, on utilise de nouveaux catalyseurs constitués par 3 à 20% en poids d'une zéolithe dispersée dans une matrice de silico-alumine.

Les argiles ont été utilisées comme catalyseurs de craquage industriel. Les argiles de type montmorillonite, traitées à l'acide ont perdu leur rôle comme catalyseurs vers 1964 avec l'introduction d'aluminosilicates naturels et synthétiques (comme le sont les zéolites) pour ce procédé. Différents mélanges bentonite/kieselguhr obtenus par simple mélange mécanique et avec différents rapports ont été préparés et caractérisés afin d'étudier leurs propriétés physiques et chimiques. L'évaluation de leurs propriétés catalytiques est conduite dans un premier temps sur des molécules modèles, puis sur une fraction pétrolière réelle. Un mélange bentonite/kieselguhr 30/70 montre que la compétition entre des catalyseurs de craquage à base de platine est encore d'actualité pour des raisons d'efficacité à l'heure des attentions environnementales.

IV.3- Influence de la nature de la charge

Paraffines

La vitesse de craquage des paraffines augmente avec le nombre d'atome de carbone. Les isoparaffines sont craquées plus vite que les paraffines normales.

Naphtènes

Ils sont craqués plus facilement que les paraffines normales.

Les oléfines

Leur vitesse de craquage est très supérieure à celle des paraffines, de plus elles subissent des isomérisations de structure et de position de leur double liaison.

Les aromatiques

Le noyau aromatique est très stable ne s'ouvre pas, les chaînes latérales sont coupées au niveau du noyau avec formation des oléfines, principalement en C3 et C4. Les aromatiques lourds se condensent et conduisent au coke.

Dans tous les cas les vitesses de craquage catalytique sont supérieures à celles du craquage thermique.

Les charges de craquage catalytique sont soit des gasoils lourds issus de la distillation sous vide, soit des coupes analogues provenant d'unités de viscoréduction ou de cokéfaction.

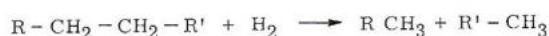
V- Hydrocraquage

C'est le craquage sous pression d'hydrogène permettant de transformer des fractions hydrocarbonées lourdes en coupes plus légères hautement valorisables (essences, kérosène, carburants diesel, etc.).

Les caractéristiques fondamentales de ce craquage est de travailler sous forte pression d'hydrogène (50 à 150 bars), à des températures relativement basses (250 à 400 C).

La présence de l'hydrogène :

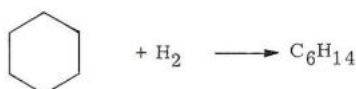
- Augmente l'activité catalytique, permettant de travailler à plus basse température et de manière plus sélective ;
- Diminuer la formation de coke responsable de la désactivation du catalyseur ;
- Conduit à des produits saturés qui sont très ramifiés en raison du mécanisme de la transformation.



. Hydrodésalkylation :



. Ouvertures de cycles :



Catalyseurs

L'hydrocraquage peut être thermique son mécanisme est alors radicalaire, mais on utilise souvent des catalyseurs. Les plus utilisés sont les catalyseurs bifonctionnels constitués pour la partie hydrogénante par des oxydes ou sulfure de molybdène ou de tungstène et de nickel ou de cobalt et pour le support acide par une alumine ou une silico-alumine d'acidité convenable.

Hydrocraquage - Procédé Isomax

| Charge Nature | Naphta | Recyclage craquage catalytique | Gasoil sous vide | Résidu |
|-----------------------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------|
| Densité | 0,735 | 0,906 | 0,879 | 1,012 |
| Intervalle de distillation | | | | |
| 10 % volume | 109° C | 248° C | 368° C | |
| 50 % volume | 122° C | 268° C | 430° C | 525° C |
| Point final | 177° C | 333° C | 505° C | |
| Soufre (% poids) | 0,02 | 0,60 | 0,18 | 3,0 |
| Etages catalytiques | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Rendements en produits (% volume) | | | | |
| Propane | 30,0 | 3,4 | | |
| Isobutane | 46,1 | 9,1 | 2,0 | } 4,5 |
| butane | 15,3 | 4,5 | 3,7 | |

CHAPITRE 3 : POLYMERISATION EN CHAÎNE

Ce type de polymérisation concerne les doubles liaisons. On a alors deux sites réactifs possibles par monomère.

$C^1H_2=C^2H_2$ possède 2 centres actifs C^1 et C^2 .

I. Caractéristiques générales des polymérisations en chaîne.

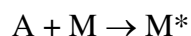
1) Généralités.

Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation.

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

La première phase est la phase d'amorçage.

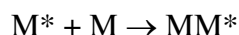
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



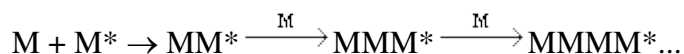
M^* est le monomère activé ou centre actif.

La deuxième phase est la phase de propagation.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

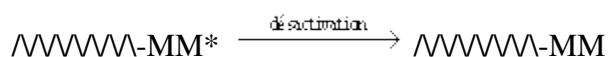


Pour symboliser M_nM^* , on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* (M_nM^*).

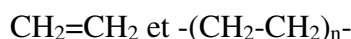
On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



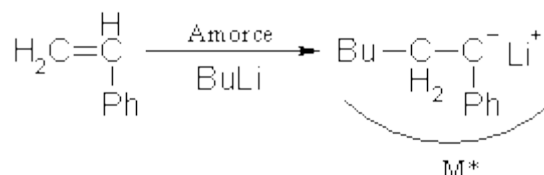
Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.



Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

En vérité, la proportion de M^* dans le milieu de la réaction est très faible.

Si on met autant de A que de M, tous les monomères sont actifs dès le départ et il ne se passe plus rien car deux centres actifs ne réagissent pas entre eux. En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé.



Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de 10^{-5} M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5 M.

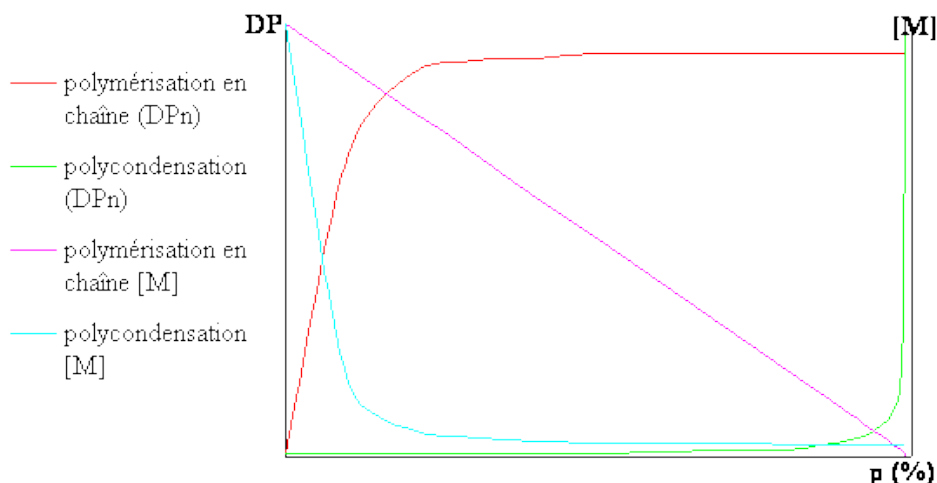
2) Différence entre polycondensation et polymérisation en chaîne.

La polymérisation en chaîne se déroule donc de manière différente que la polycondensation.

Dans notre cas, la disparition du monomère est progressive et assez régulière car la proportion de molécules activées est très faible. De plus, le polymère dans ce cas a la même structure que le monomère car il n'y a pas de pertes de petites molécules.

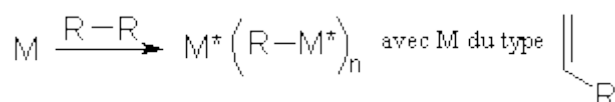
En polycondensation, à l'inverse, pratiquement tous les monomères ont disparu dès le départ. De plus, le polymère a une structure différente de monomère du fait de pertes de petites molécules (H₂O, CO₂...).

Ainsi on va voir, suivant le type de polymérisation, une évolution différente du \overline{DP}_n et de [M] :



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.

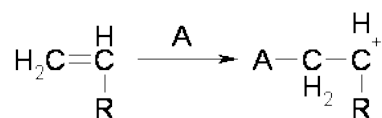
Il existe trois espèces de centres actifs.

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 : CH₂-CH₂-O-...).

Exemple :

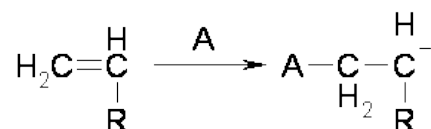


b) Le centre actif est un carbanion :

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique.

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

Exemple :

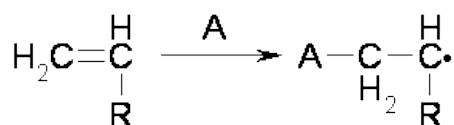


c) Le centre actif est un radical :

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire.

Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH₃...).

Exemple :



Voici différents exemples de monomères qui influencent sur le type de polymérisation en chaîne.

| Monomère | Radicalaire | Cationique | Anionique |
|---|-------------|------------|-----------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | ⊕ | ⊕ | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ | ⊕ | — | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH-OOCR}$ | ⊕ | — | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH-O-R}$ | — | ⊕ | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$ | ⊕ | — | ⊕ |
| $\text{CH}_2=\text{CH-Ph}$ | ⊕ | ⊕ | ⊕ |
| $\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$ | ⊕ | ⊕ | ⊕ |
| $\text{CH}_2=\text{CH-COOCH}_3$ | ⊕ | — | ⊕ |

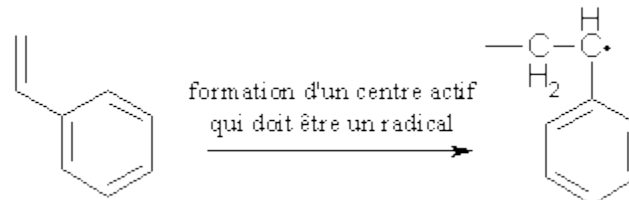
Avec un groupement phényl, la mésomérisation de la charge ⊕ et - dans le cycle explique pourquoi, avec ce R, on peut effectuer les trois types de polymérisations en chaîne.

De manière générale, un groupement accepteur entraîne une anionique et un donneur une cationique.

II. Polymérisation radicalaire.

1) Formation du centre actif.

Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.

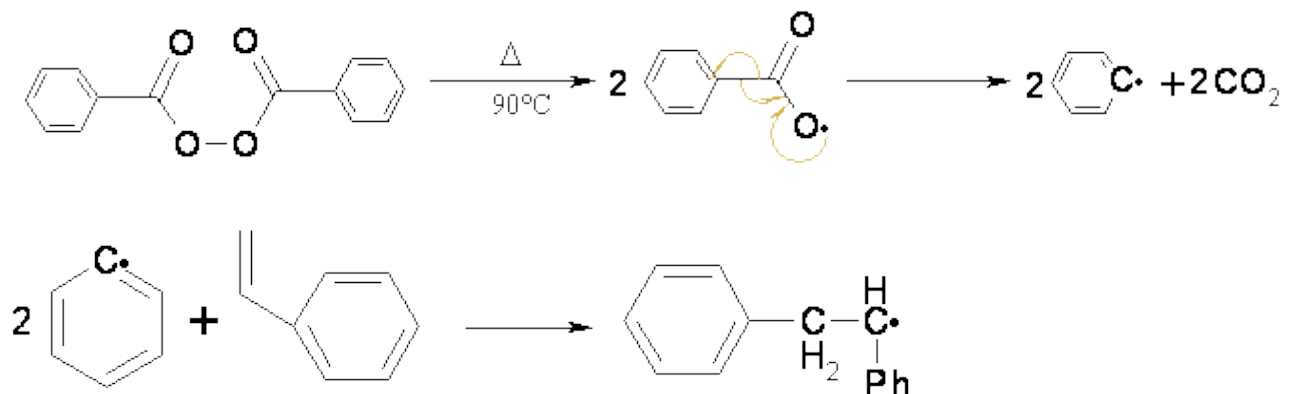


Il existe plusieurs types d'amorceur.

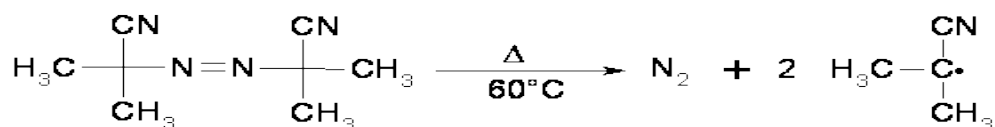
a) Amorceur thermique.

C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec le peroxyde de benzoyle :



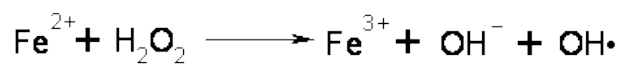
Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile AIBN :



b) Amorceur redox.

Ces catalyseurs sont utilisés dans le cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.

Les amorceurs couramment utilisés sont $\text{OH}\cdot$ Et $\text{RC}\cdot\text{HOH}$.

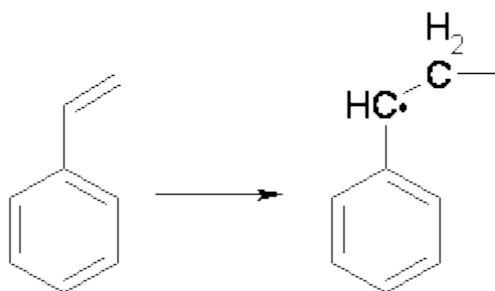


Cette catégorie d'amorceur est très importante.

c) Amorceurs de type radiations ionisantes.

Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X, γ et α .

Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage.



L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

d) Conditions d'utilisation de l'amorceur.

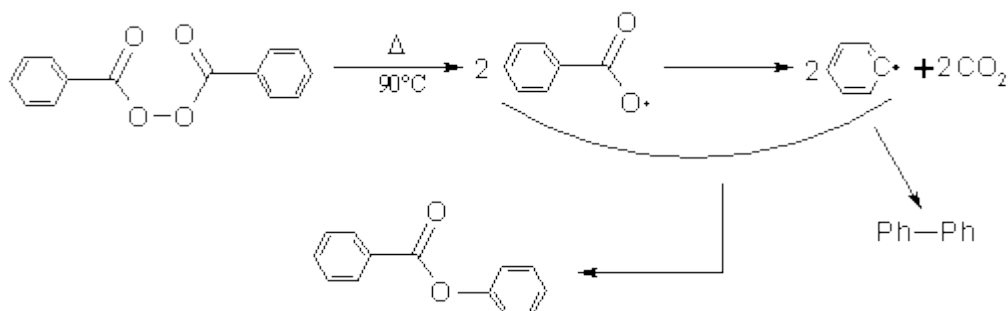
Dans une réaction, la concentration en amorceur est de 10^{-6} à 10^{-8} mol L⁻¹ de radical pour 0,5 à 10 mol L⁻¹ de monomère.

Quand on polymérise en masse, on utilise une convention propre au calcul de polymérisation. On parle alors de concentration d'un monomère même si celui-ci est en masse. Ainsi, si on part de 0,5 L de styrène, on va pouvoir calculer sa masse grâce à sa densité ($m = d \times V$). De

cette masse, on va pouvoir en tirer le nombre de moles grâce à la masse molaire ($n = \frac{m}{M}$). On

obtient alors la concentration du styrène ($C = \frac{n}{V}$).

Un amorceur n'est jamais efficace à 100%. En effet, la recombinaison des radicaux diminue l'efficacité réelle de l'amorceur.



Ainsi, seule une fraction de l'amorceur est efficace. Appelons cette fraction f .

Si la réaction est efficace à 100%, $f=1$. Dans la réalité, 30 à 80% de l'amorceur est efficace donc f appartient à $[0,3 ; 0,8]$. Ce facteur tient compte des pertes par désactivation.

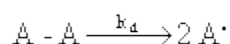
Dans le cas, d'un rayonnement γ , il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

Pour compenser les pertes, on rajoute donc en cours de manipulation de l'amorceur.

2) Cinétique d'une polymérisation radicalaire.

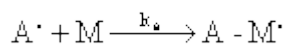
a) Amorçage.

Le peroxyde de benzoyle et l'AIBN se décomposent en deux radicaux R \cdot :



k_d est la constante de dissociation de $[A]$.

$$v_d = 2k_d[A] \times f$$



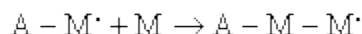
k_a est la constante d'amorçage du polymère.

$$v_a = k_a[M][A \cdot]$$

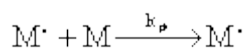
v_d est la vitesse limitante car c'est la plus lente. Globalement, on a donc :

$$v_a = 2 f k_d[A]$$

b) Propagation.



Il y a équiréactivité des centres actifs quelle que soit la longueur de la chaîne portée par le monomère ($A M \cdot \equiv A M M M \cdot \equiv A (M)_n M \cdot$).

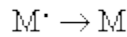


k_p est la constante de propagation du polymère.

$$v_p = k_p[M][M \cdot]$$

La détermination de $[M \cdot]$ est difficile car toute chaîne porteuse de $M \cdot$ s'écrit $M \cdot$.

c) Terminaison.



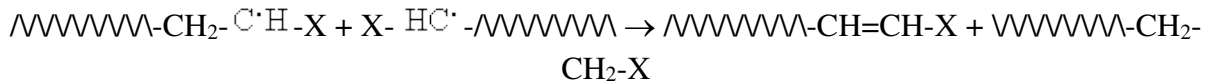
Il va y avoir désactivation du monomère radical. Dans ce cas, on observe deux cas :

La première est une réaction de recombinaison.

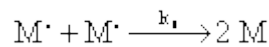


Dans ce cas, on a statistiquement un doublement de la masse.

La deuxième est une réaction de dismutation.



Dans ce cas, on a deux espèces inactives. Cette réaction n'a pas beaucoup d'influence sur les masses.



On a alors la vitesse de terminaison v_t .

$$v_t = 2 k_t [M^{\cdot}]^2$$

Le 2 n'a pas de réelle signification mais est plutôt là par convention.

Remarque :

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (EQS) est l'état où, à tout instant, il y a autant de

centres actifs détruits que formés. On a donc $\frac{dM^{\cdot}}{dt} = 0$ et par conséquent $v_a = v_t$ et donc

$$f k_d [A] = k_t [M^{\cdot}]^2$$

De cela, on peut en déduire $[M^{\cdot}]$ car k_d est stable, f est connu, $[A]$ choisi et k_t est mesuré.

On a donc $[M^{\cdot}]$:

$$[M^{\cdot}] = \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}$$

On remplace alors ceci dans $v_p = k_p [M] [M^{\cdot}]$ et on obtient :

$$v_p = k_p [M] \times \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}$$

Ainsi, de manière générale, on assimile v_p la vitesse de propagation à la vitesse de polymérisation.

d) Longueur de chaîne cinétique.

La longueur moyenne des chaînes $\sim M_n$ (macroradicaux) à **un instant donné** est donnée par le paramètre λ .

λ est reliée au degré de polymérisation car à t final, λ sera directement égal à \overline{DP}_n s'il y a une

dismutation et à $\frac{\overline{DP}_n}{2}$ s'il s'agit d'une recombinaison.

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{\text{nombre de molécules de monomères consommées à un instant } t}{\text{nombre de molécules amorcées à cet instant } t}$$

et par conséquent :

$$\lambda = \frac{k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}}{2 f k_d [A]} = \frac{k_p [M]}{2 \sqrt{f k_d [A] k_t}}$$

On peut déduire du concept de longueur de chaîne cinétique une masse du polymère. On peut avoir une estimation de la masse :

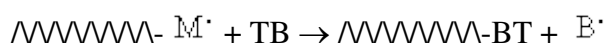
$$\overline{M}_n = M_0 \times \lambda$$

Ainsi, si j'augmente la concentration de l'amorceur, la vitesse de polymérisation va augmenter mais la longueur cinétique de la chaîne va diminuer.

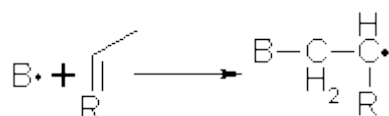
De manière générale, on a $\overline{DP}_0 = \lambda$ pour une **réaction de dismutation** et $\overline{DP}_0 = 2\lambda$ pour une **réaction de recombinaison**.

e) Réaction de transfert.

C'est la réaction qui va entraîner l'arrêt de la chaîne cinétique sans pour autant arrêter la polymérisation.



TB est l'agent de transfert et $B \cdot$ va être capable de réamorcer une chaîne.

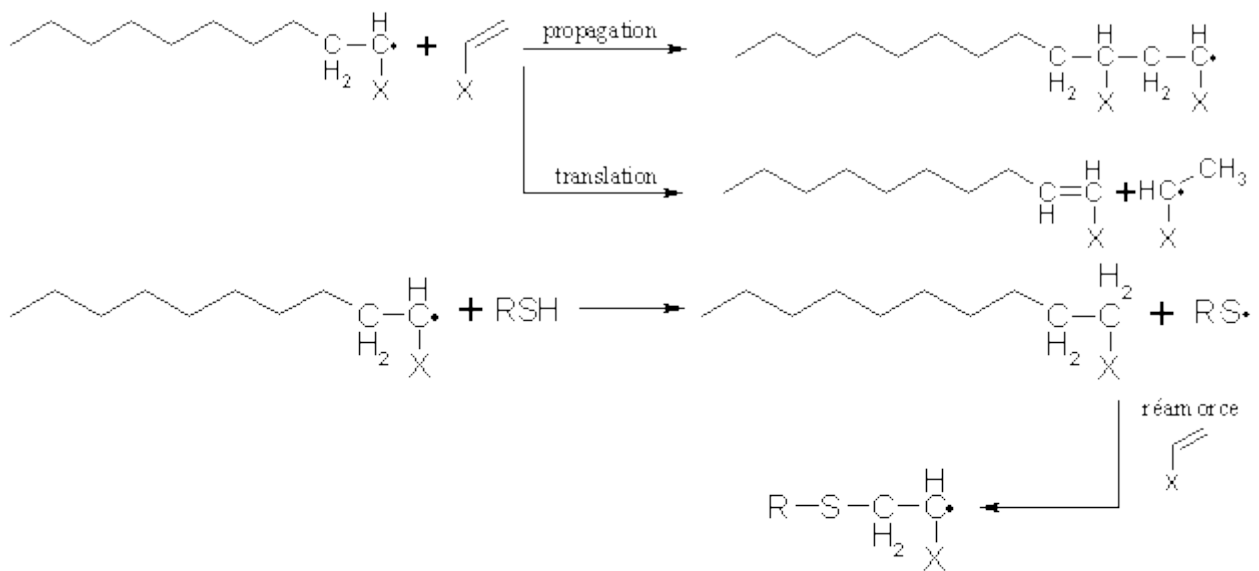


Cet agent va raccourcir les chaînes et limiter les masses molaires. Ainsi, quand on veut des oligomères, on charge le milieu réactionnel en agent de transfert (télomérisation).

Il existe beaucoup d'agents de transfert. Parmi toutes les différentes espèces, on peut en citer plusieurs.

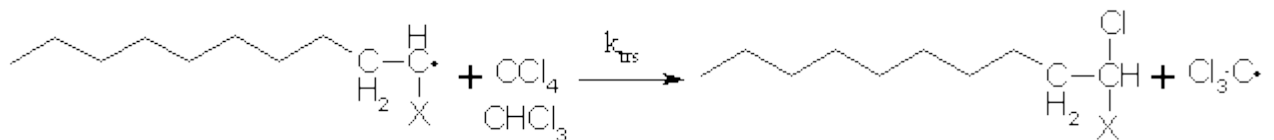
Les thiols.

Ce sont les agents de transfert les plus couramment utilisés.

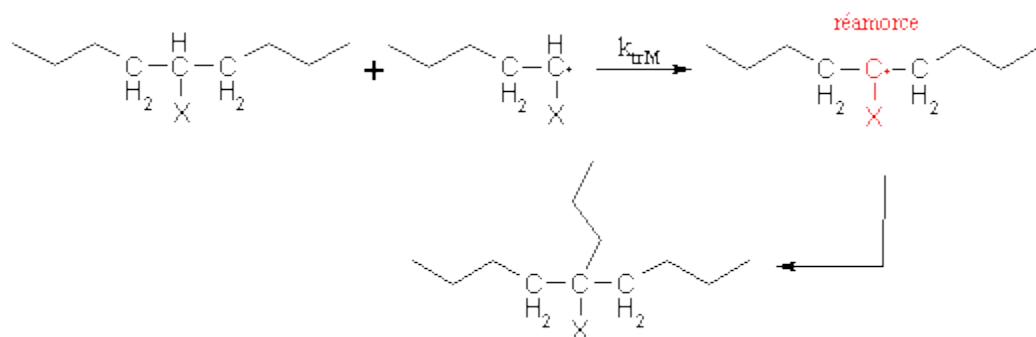


Les constituants du milieu.

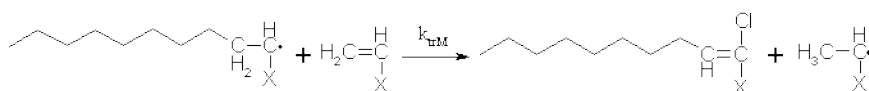
Ce sont généralement des solvants chlorés.



On utilise aussi le monomère comme agent de transfert.



Dans ce cas, on greffe en fait des chaînes sur des chaînes. Il y a alors réticulation du polymère.



L'effet de transfert va avoir une influence sur $\overline{\text{DP}}_n$ mais pas sur la longueur de chaîne

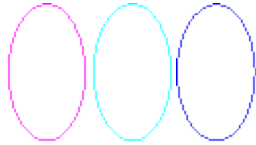
cinétique du polymère car $\lambda = \overline{\text{DP}}_0 = \frac{v_p}{v_a}$.

$$\lambda = \overline{DP}_n = \frac{v_p}{v_a}$$

On avait vu que v_a mais avec le transfert de masse, on va avoir :

$$\overline{DP}_n = \frac{v_p}{\sum v(\text{phénomène conduisant à l'apparition de nouvelles chaînes})}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{v_p}{v_a + v_{tr(M)} + v_{tr(S)} + v_{tr(\text{agent transfert})} + v_{tr(P)}}$$



Or $v_{tr(S)} = k_{tr(S)}[M^*][S]$ et $v_{tr(M)} = k_{tr(M)}[M^*][M]$ d'où

C_M

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{v_t}{v_p} + \frac{v_{tr(M)}}{v_p} + \frac{v_{tr(S)}}{v_p} + \dots$$

et donc

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{2 k_t [M^*]^2}{k_p [M][M^*]} + \frac{k_{tr(M)} [M][M^*]}{k_p [M][M^*]} + \frac{k_{tr(S)} [S][M^*]}{k_p [M][M^*]} + \frac{k_{tr(A)} [A][M^*]}{k_p [M][M^*]}$$

C_S

C_A

Ce terme est $(\overline{DP}_0)^{-1}$ quand il n'y a pas de transfert. C'est $(\overline{DP}_0)^{-1}$

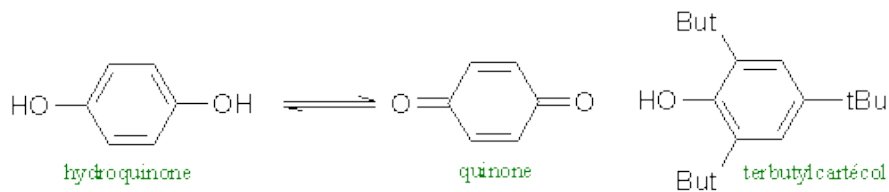
$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_A \frac{[A]}{[M]}$$

$\frac{1}{\overline{DP}_n}$ dépend donc a priori de l'ensemble $[M]$, $[S]$ et $[A]$. car $\frac{[P]}{[M]}$ ne contribue que très faiblement à ce \overline{DP}_n .

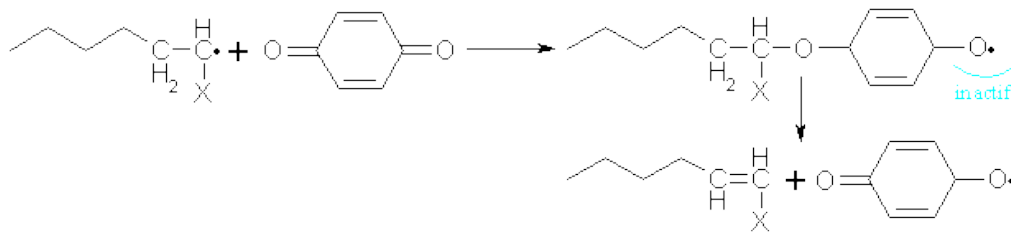
f) Inhibition.

Ce type de procédé interrompt définitivement la chaîne cinétique.

Cette réaction fait apparaître une espèce qui ne réamorce plus. Deux des espèces les plus utilisées pour l'inhibition sont la quinone et le terbutylcatécol.



Cette espèce piège les radicaux.

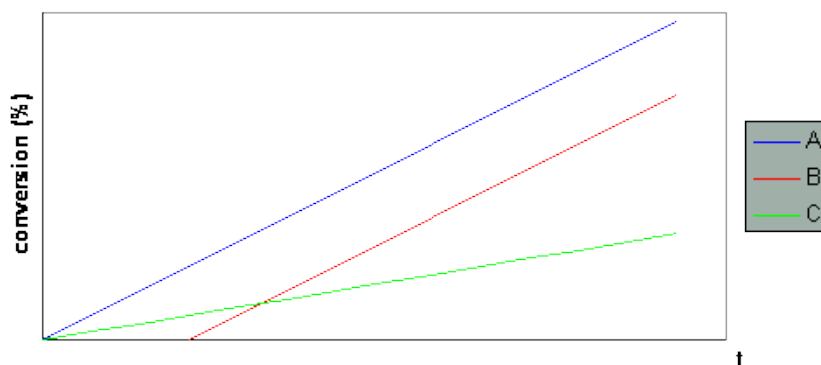


Un autre produit inhibiteur est le dioxygène.



C'est pour cela qu'il faut faire la polymérisation radicalaire en absence de O₂.

Aujourd'hui, les inhibiteurs sont utilisés pour stabiliser les monomères.



A correspond à une polymérisation radicalaire sans inhibition.

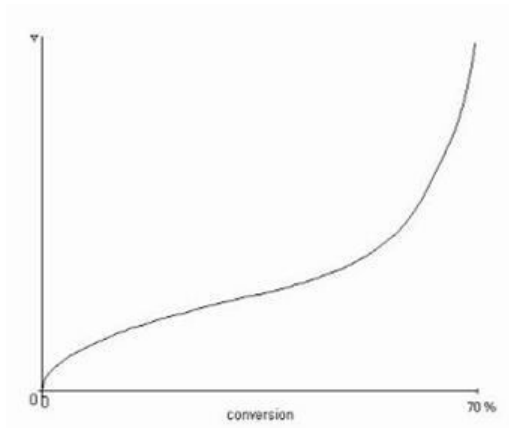
B correspond à une polymérisation radicalaire avec inhibition. L'inhibiteur retarde le démarrage de la réaction mais une fois qu'elle est commencée, elle suit la même vitesse que la polymérisation sans inhibiteur.

C correspond à une réaction de polymérisation radicalaire avec inhibition lente. Malgré l'inhibiteur, la polymérisation va s'effectuer mais elle va être ralentie.

g) Effet Tromsdorff ou effet de gel.

On retrouve cet effet en fin de polymérisation.

Cet effet correspond à une polymérisation en masse avec une très forte autoaccélération à environ 70% de taux de conversion.



Cet effet est dangereux car la viscosité du milieu réactionnel, dans ce cas, augmente très rapidement.

Quand la viscosité augmente, la vitesse de diffusion des radicaux diminue et donc la concentration de $[R\cdot]$, v_p et la chaleur augmente car la réaction est exothermique.

Ce phénomène est aussi appelé effet de gel. Il limite fortement l'utilisation de la polymérisation en masse dans l'industrie et les applications utilisant ce procédé s'arrêtent à de faibles taux de conversion (20 à 30 %).

h) Durée de vie moyenne.

La durée de vie moyenne d'un centre actif est la durée pendant laquelle un centre actif devra attendre avant de réagir avec un monomère.

$$\tau = \frac{\text{concentration en centre actif}}{v_{\text{dep}} \text{ du centre actif}} = \frac{[M\cdot]}{v_t}$$

Or à l'état quasi-stationnaire, $v_t = v_a$ donc

$$\tau = \frac{[M\cdot]}{v_a}$$

3) Thermodynamique.

La polymérisation est la transformation d'une liaison π en une liaison σ . Ainsi, on passe de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à CH_2-CH_2 . La polymérisation est exothermique donc ΔH est inférieure à 0 (ΔH est compris entre -30 et -150 kJ mol^{-1}).

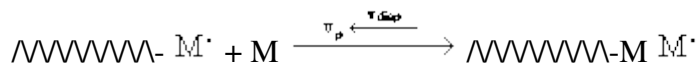
Lors d'une polymérisation, on perd un degré de liberté donc ΔS est inférieure à 0 (environ -100 J K mol^{-1}).

Or $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ donc ΔG est inférieur à 0. Par conséquent, la polymérisation est possible.

Pour toute polymérisation, il existe une température et une concentration plafond.

Prenons pour exemple la réaction suivante :

$$K_{\text{eq}}$$



Quand la température augmente, La vitesse de polymérisation augmente et donc la vitesse de disparition du monomère diminue. On a alors un équilibre.

$$\begin{cases} v_p = k_p [\text{M}] [\text{M} \cdot] \\ v_{\text{disp}} = k_{\text{disp}} [\text{M}] [\text{M} \cdot] \end{cases}$$

Or, quand on est à l'équilibre, $\Delta G = 0$ donc $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$ et $k_p [\text{M}] = k_{\text{disp}}$. On a

donc à l'équilibre $\frac{k_p}{k_{\text{disp}}} = \frac{1}{[\text{M}]_{\text{eq}}} = K_{\text{eq}}$. On a donc $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\ln \frac{1}{[\text{M}]_{\text{eq}}} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_{\text{eq}}}$$

On vient de voir que pour un monomère il existe un certain nombre de couples « Concentration Température » au delà des valeurs desquelles le monomère ne polymérise pas. Les monomères ont donc une concentration plafond $[\text{M}]_{\text{eq}}$ et une température plafond T_{eq} .

Exemple avec α Me Sty :

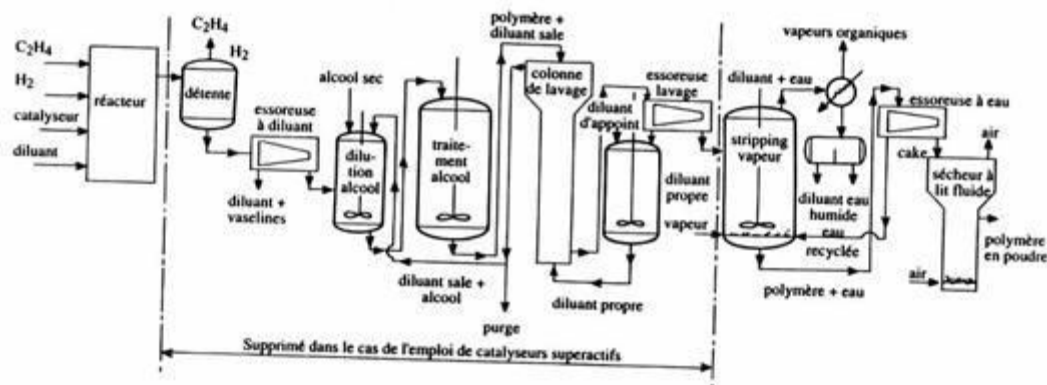
Ce polymère à une concentration plafond $[\text{M}]_{\text{eq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi si on a une solution de monomère de concentration 8 mol.L^{-1} que l'on chauffe à 61°C , il n'y aura pas de polymérisation. Par contre, si on chauffe à 25°C une solution de monomère de concentration 2.2 mol.L^{-1} , il y aura polymérisation.

4) Exemples de polymères « radicalaires » industriels.

a) Le polyéthylène (PE).

La production mondiale est de 15 à 20 millions de tonnes par an.

Les procédés utilisés sont différents de ceux utilisés en laboratoire. Le polyéthylène est synthétisé à partir du gaz éthylène. Le problème est qu'à température ambiante, le réactif est un gaz. On augmente donc la pression pour que l'éthylène soit sous forme liquide. On l'utilise à une température de 300°C et à une pression de 150 à 300 Mpa.



Le polymère obtenu n'a pas un taux de conversion très élevé car s'il l'était, il prendrait en masse dans le réacteur et l'encrasserait.

Dans ce cas, on obtient un polymère de faible qualité car il est très branché du fait d'un très grand nombre de réactions de transfert.

Comme le polymère est très branché, il va être peu cristallin. Pourquoi ?

Si ce polymère est très linéaire, il va former des couches qui vont pouvoir s'organiser et former un réseau cristallin.

Dans notre polymère, on a un taux de cristallinité de 40 % c'est à dire que seulement 40 % de la masse va former des zones cristallines et 60% des zones amorphes.

En plus, ce polymère aura tendance à avoir une basse densité car si l'échantillon était très cristallin, l'espace occupé serait moindre que celui possédant des chaînes non réticulés et donc sa densité serait grande.

Dans notre cas, **la densité du polystyrène est de 0.92.**

Le polystyrène est un thermoplastique semi-rigide c'est à dire un plastique que l'on peut mouler à chaud et qui garde sa forme.

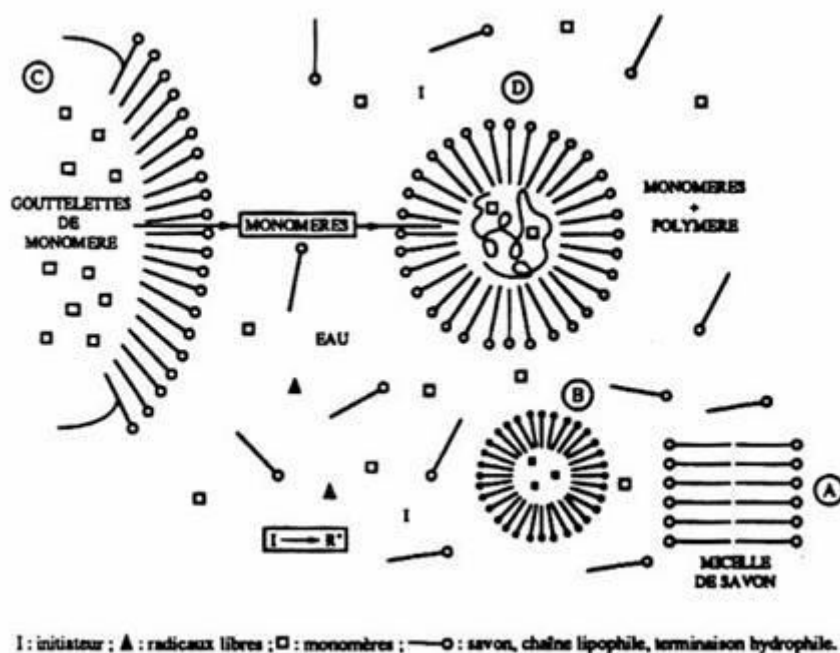
Sa transition vitreuse T_v est de 120°C et sa température de fusion de 110°C . Le polyéthylène à une température de changement d'état supérieur à 100°C , ce qui va permettre d'adapter les récipients dès qu'on les chauffe.

Le polyéthylène est un isolant exceptionnel ; 8 % de la production est consacrée aux applications d'isolations des câbles électriques.

60 % de la production sert comme emballage car il est souple, malléable et résistant à la déchirure. On utilise plutôt le polyéthylène comme matériau d'emballage technique qu'alimentaire.

b) Le polystyrène (PS).

La synthèse du polystyrène en masse provoque un effet Tromsdorff. Par conséquent, la réaction se fait en émulsion ou en solution car c'est plus économique.



Le monomère va faire des gouttelettes dans l'eau.

L'agent surfactant ajouté est de type sel d'ammonium (appelé dans le schéma micelle de savon). Ce surfactant va piéger les gouttelettes de monomères dans leur queue hydrophobes et la polymérisation va se déclencher dès que le radical sera rentré dans le micelle.

Ce procédé est de plus en plus utilisé pour les polymérisations radicalaires car dans ce cas, le solvant est non polluant (H₂O) et les échauffements sont faibles.

La production mondiale est de 6 à 8 millions de tonnes par an.

Le polystyrène se fabrique à partir du styrène. C'est un thermoplastique rigide qui se moule à chaud et garde sa forme à froid.

Sa transition vitreuse T_v est de 85°C. Par conséquent, il est impossible de l'utiliser pour des matériels nécessitant des stérilisations, des cuissons, du chauffage...

On l'utilise généralement pour les isolations thermiques, électriques et mécaniques (emballage de protection (exemple : polystyrène expansé)...). Cela représente 60 % des applications plastiques.

III] Polymérisations ioniques.

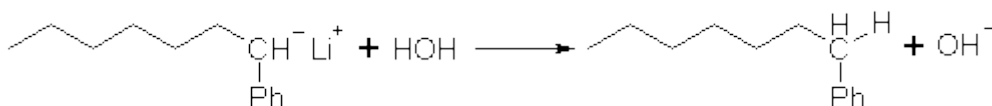
1) Généralités.



Il existe deux types de polymérisation : les polymérisations anioniques et les polymérisations cationiques. On va partir du monomère de type

Les problèmes rencontrés pour ces trois types de polymérisation en chaîne vont être différents.

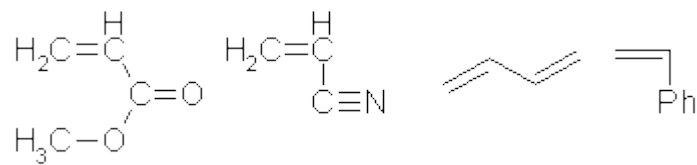
| Polymérisation radicalaire | Polymérisation ionique |
|--|--|
| Le groupement R doit avoir une importance moyenne. | Pour la polymérisation anionique, R devra stabiliser le centre réactif qui est chargé négativement : R doit être attracteur. Pour la polymérisation cationique, R devra stabiliser le centre réactif positif : R doit être donneur. |
| Pour la polymérisation radicalaire, les solvants doivent être compatibles avec le radical. | Pour les polymérisations ioniques, on va utiliser des solvants polaires mais attention à leur réactivité avec les espèces ioniques. |
| Le déroulement de la réaction est le suivant : un radical approche vers une double liaison dans un milieu peu polaire, le radical étant nu. | Le déroulement de la réaction est le suivant : une molécule neutre s'approche vers une paire d'ions (le centre actif et le contre ion). Le phénomène de propagation va dépendre essentiellement de la nature de l'extrémité active de la chaîne de croissance. Ainsi plus la paire d'ion sera séparée et plus la vitesse de propagation sera grande. Cette séparation des ions dépend du solvant (ϵ , T, additifs...). |
| Il existe deux types de terminaison : la terminaison par dismutation (terminaison unimoléculaire) ou par recombinaison (lien entre deux molécules) | Pour les polymérisations ioniques les terminaisons formelles sont rares. En effet, les recombinaisons entre molécules sont impossibles et l'attraction de H^+ est peu fréquente quant à H^- , elle est impossible. On a donc dans le bûcher des macro-ions, ce qui nous permet de faire des polymérisations vivantes. Il est à noter que les polymérisations anioniques peuvent avoir des terminaisons formelles. (voir ci-dessous) |



2) La polymérisation anionique.

a) Monomères utilisés.

Les monomères utilisés doivent posséder un substituant attracteur. La stabilisation peut se faire par résonance.



Dans les exemples précédents de monomères, leur caractère attracteur diminue de gauche à droite. Dans le cas du styrène, on peut l'utiliser pour les polymérisations radicalaires, anioniques et cationiques.

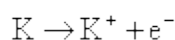
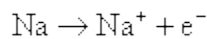
On peut également utiliser des hétérocycles pour les polymérisations anioniques.



b) Les amorceurs.

On utilise des « bases » comme amorceur pour les polymérisations anioniques.

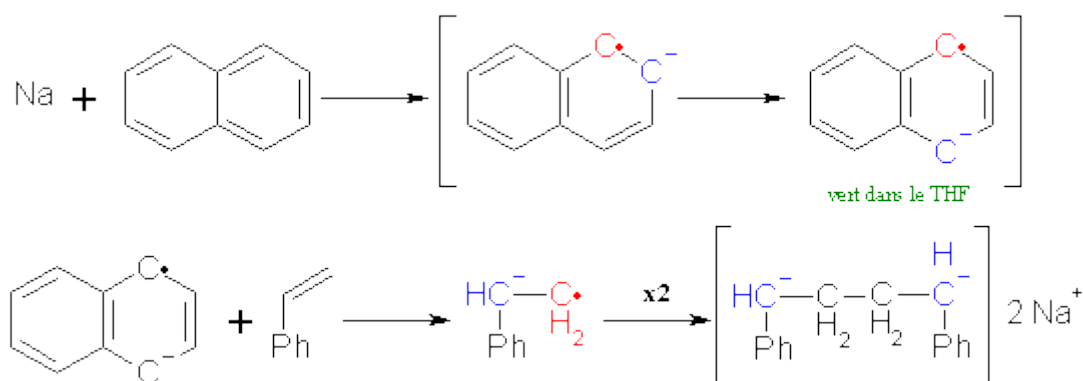
Les meilleures bases sont les métaux potassium et sodium.



Le problème est que ces deux bases sont extrêmement réactives et qu'elles vont réagir violemment avec H_2O .

On utilise donc des alkyllithiens $\text{R}^- \text{Li}^+$ comme base (généralement, ce sont des butyllithiens).

On utilise également des amorceurs par transfert électronique. Par exemple le naphthalène sodium donne un anion radical.



Cet amorceur va former un polymère à deux extrémités actives.

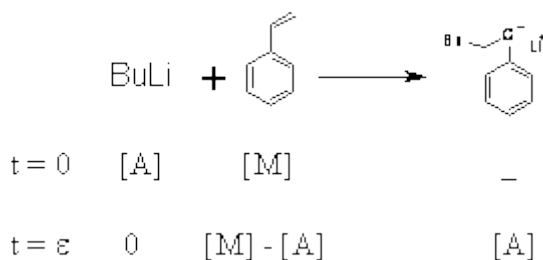
Une espèce dianion joue un rôle d'amorceur bifonctionnel.

c) Etude cinétique.

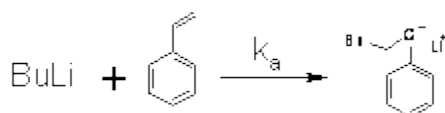
Elle est limitée au cas des polymérisations sans terminaison et ayant un amorçage (centre actif) complet avant le début de la propagation. Cet amorçage doit être complet en temps et en quantité.

Dans notre cas, tout l'amorceur se transforme en anion monomère : $[A] = [M^-] = [\text{centre actif}] \equiv [C^*]$.

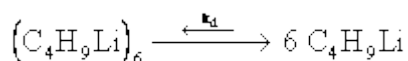
Ainsi, si on utilise du BuLi, il va réagir avec du styrène pour donner $\text{BuCH}_2\text{-CH}^-(\text{Ph}) \text{Li}^+$.



L'amorçage :



La vitesse d'amorçage est $v_a = k_a[M][A^-]$ mais tous les alkyllithiens (BuLi est le plus courant) existent en solution sous forme d'agrégats : ils sont tous agrégés. Il est impossible de les trouver dissociés naturellement.



Les 6 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ correspondent à l'espèce activée et par conséquent correspondent à $[A]$.

Il faut donc exprimer $[A]$ en fonction de k_d .

$$k_d = \frac{[\text{BuLi}]^6}{[(\text{BuLi})_6]}$$

La vraie concentration en espèce active est donc $[\text{BuLi}] = k_d^{1/6} [(\text{BuLi})_6]^{1/6}$.

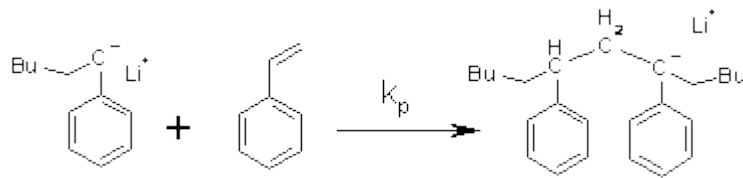
On remplace dans v_a et l'on obtient :

$$v_a = k_a[M] k_d^{1/6} [(\text{BuLi})_6]^{1/6}$$

v_a tient compte ici de l'équilibre d'agrégation de l'amorceur.

La propagation :

La réaction d'un monomère activé sur un monomère est la répétition de cette réaction.

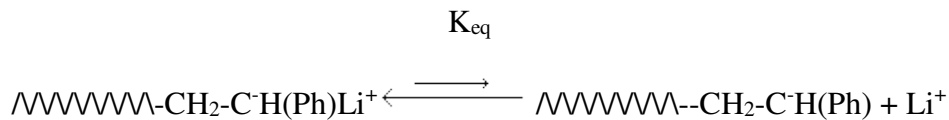


$$v_p = k_p [M] [M^*] = k_p [M] [C^*]$$

Il est à noter qu'un monomère activé possède la même réactivité qu'une chaîne longue de polymère dont la fin de chaîne est chargée.

(P⁻)

(P⁻C⁺)



La paire d'ions associés est en équilibre avec une autre espèce présente dans le milieu : **les ions libres**.

L'équilibre est fortement déplacé vers la gauche. On aura donc plus de paires d'ions que d'ions libres.

C'est l'encombrement stérique qui est responsable de la diminution de la vitesse de polymérisation des paires d'ions par rapport à la vitesse de polymérisation d'un polymère sous forme d'ions libres car, dans ce cas, il n'y a pas d'encombrement à l'approche du monomère.

Les deux types d'espèces anioniques propagent mais la v_p des ions libres est supérieure à la v_p des paires d'ions.

On a donc deux types d'espèces propageantes. Par conséquent, le k_p mesuré est global et équivaut à k_{app} qui est une composition de constantes. Trouvons la valeur de k_{app} en fonction de ces autres fonctions.

On a donc :

$$v_p = k_{app} [M] [C^*]$$

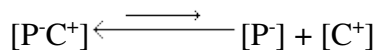
[C*] représente la somme des deux types d'espèces propageantes. On a alors

$$v_p = k_p [M] [P^-] + k_p^\ddagger [M] [P^-C^+]$$

La concentration des centres actifs est donc $[C^*] = [P^-] + [P^-C^+]$

L'équation de la dissociation en ion est :

$$K_{eq}$$



Or $[P^{\cdot}] = [C^+]$ donc $K_{eq} = \frac{[P^{\cdot}]^2}{[P^{\cdot}C^+]}$ donc $[P^{\cdot}] = K_{eq}^{1/2} [P^{\cdot}C^+]^{1/2}$.

On sait que l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche car on utilise des solvants peu polaires qui ne favorisent pas la formation d'ions libres. Cependant, il faut n'utiliser que des solvants qui ne réagissent pas avec l'anion.

On a donc $[P^{\cdot}C^+]$ qui est très grand devant $[P^{\cdot}]$ et $[C^+]$ donc $[C^*] \approx [P^{\cdot}C^+]$ et donc

$$[P^{\cdot}] = \sqrt{K_{eq}[C^*]}$$

$[P^{\cdot}C^+] = [C^*] - [P^{\cdot}] = [C^*] - \sqrt{K_{eq}[C^*]}$. On remplace dans v_p et l'on trouve :

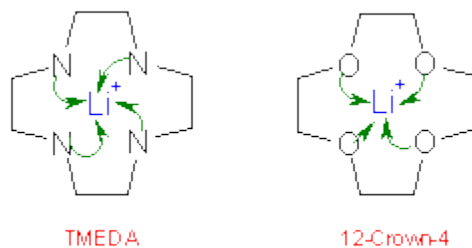
$$v_p = \left(k_p^- \sqrt{K_{eq}[C^*]} + k_p^{\pm} \left[C^* - \sqrt{K_{eq}[C^*]} \right] \right) [M]$$

Par identification, on peut relier k_{app} aux constantes k_p^- et k_p^{\pm} :

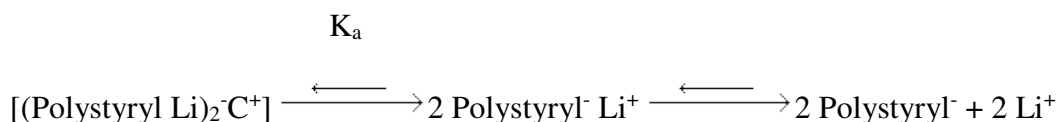
$$k_{app} = k_p^{\pm} + \frac{(k_p^- - k_p^{\pm}) \sqrt{K_{eq}}}{\sqrt{[C^*]}}$$

K_{eq} est mesurable car les espèces sont extrêmement stables. IL suffit de chercher k_p^- et k_p^{\pm} .

Pour mesurer k_p^- , il faudrait un milieu réactionnel dans lequel on ne trouve que des ions libres. On effectue la polymérisation et on complexe le cation pour pouvoir séparer la paire d'ion et obtenir 100 % d'ions libres P^{\cdot} . Pour cela, on utilise plusieurs types de molécules dont :



Cependant, il peut y avoir agrégation pendant l'étape de propagation :



d) Application : laboratoires et industrie.

Particularité de la masse :

Quand on effectue une polymérisation anionique, l'amorçage est complet et très rapide $[A] = [C^*]$.

Exemple :

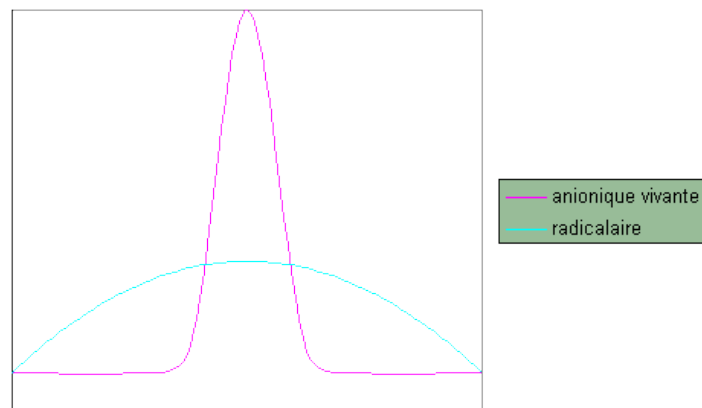
On a 1000 molécules de monomère et 10 molécules d'amorceur.

On a donc 10 C* donc 10 chaînes de polymère contenant 100 motif du monomère.

Tout l'amorceur se transforme donc en centre actif et l'on peut alors connaître le nombre de chaîne.

On a 100 % de conversion donc $\overline{DP}_n = \frac{[M]}{[A]} = \frac{\text{quantité de monomère}}{\text{quantité de chaînes}}$.

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

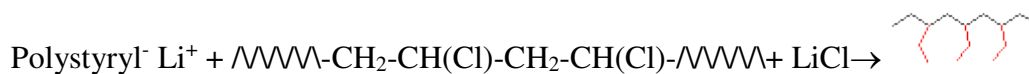


On peut ainsi obtenir des polymères isomoléculaires de longueur voulue.

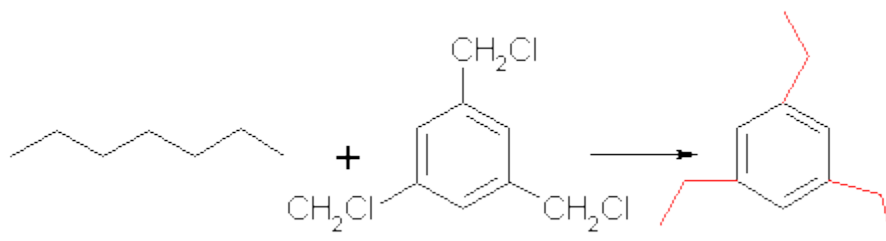
Conception d'architecture particulière :

On utilise ce type de polymérisation quand on veut construire des polymères avec des ramifications particulières.

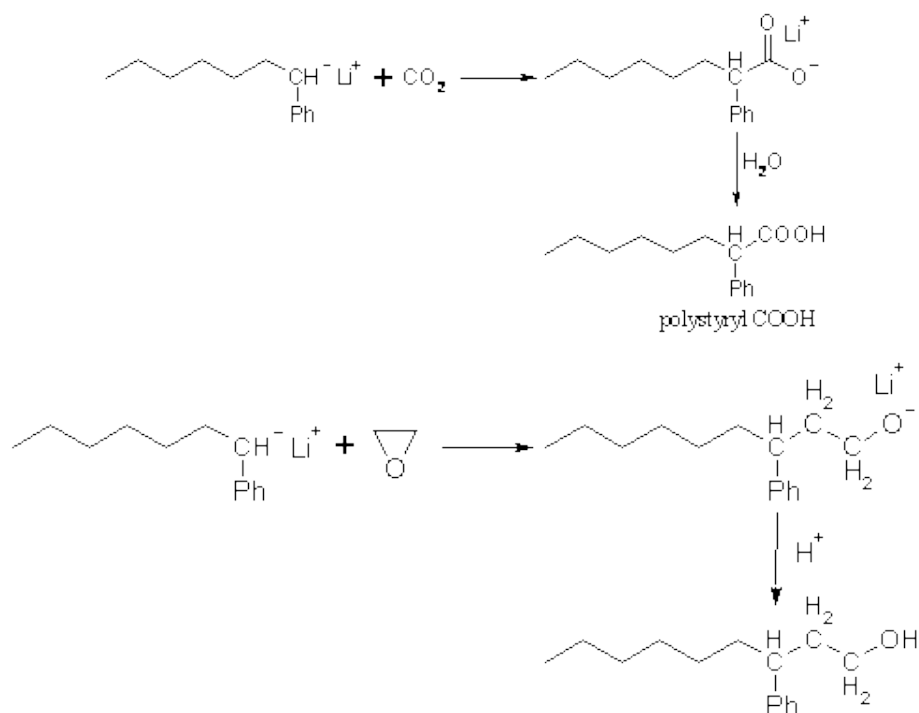
Parmi ces polymères, on peut citer les polymères greffés tel le PVC auquel on ajoute du polystyrène



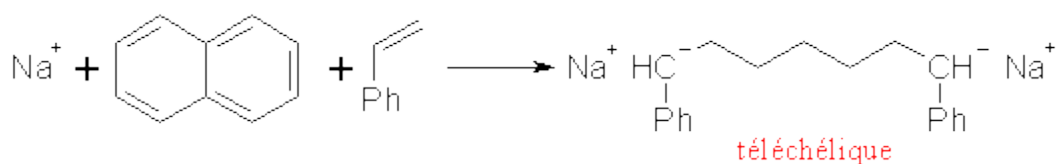
et les polymères étoilés



Contrôle des extrémités de chaîne :



Il faut se méfier des produits que l'on utilise pour terminer les polymères anioniques car si on a HOOC----COOH et 2HN----NH₂ en présence, on effectue alors une polycondensation.



Rôle d'amorceur :

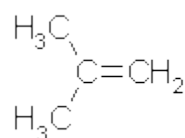
Un polymère anionique peut jouer le rôle d'amorceur.

Ainsi, si on a un polymère MMA, on va pouvoir intercaler Pst⁻. On a alors une séquence de blocs de polymères.

3) La polymérisation cationique.

Le centre actif est un cation. Seul l'étude du monomère est intéressante en polymérisation cationique car la polymérisation cationique est identique à l'anionique sauf que le centre actif a changé de signe.

Le monomère de référence pour la polymérisation cationique est l'isobutylène.



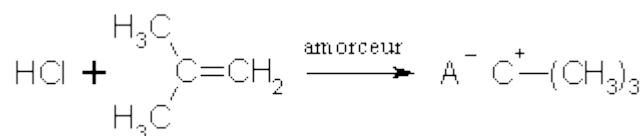
Il est utilisé pour la fabrication de matériau élastomère tel chambre à air, joint de cocotte-minute, intérieur de pneus. L'imperméabilité au gaz est 100 fois supérieure à celle des caoutchoucs naturels. En plus, ces polymères à base d'isobutylène sont résistants thermiquement et peuvent être utilisés comme joints d'étanchéité dans les circuits vapeurs.

a) Amorçage.

On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique.

Acide de Brönsted :

Les acides de Brönsted conduisent très souvent à des oligomères.



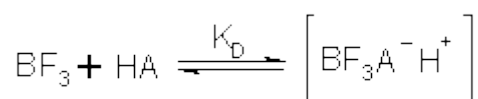
Ce type d'amorçage de polymère est peu utilisé.

Acide de Lewis :

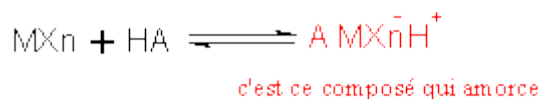
□ On utilise généralement TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 , ..., en clair tous les halogénures des métaux de transition.

Mais l'acide de Lewis seul ne suffit pas pour la réaction. On rajoute donc un acide fort HA.

On a donc pour l'étape prépondérante :

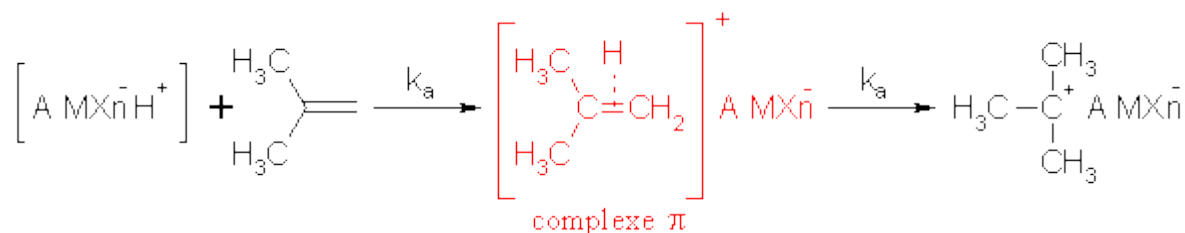


L'écriture générale de cette réaction est :



On a donc

≠



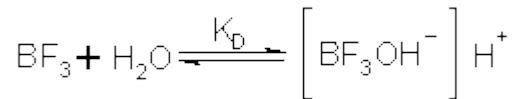
Le complexe π est un état de transition qui n'intervient pas en cinétique.

$$v_a = k_a [\text{M}][\text{A}] = k_a [\text{M}][\text{HA}][\text{MX}_n] K_D$$

Cas particulier :

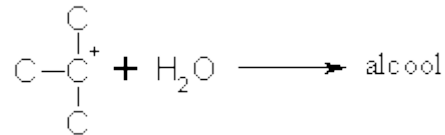
On se retrouve dans un cas particulier quand le composé protonique HA ajouté à BH_3 est H_2O .

On a alors l'équation :



H₂O est le cocatalyseur le plus utilisé.

Il faut cependant faire attention car le danger de ce catalyseur est qu'il peut réagir avec le carbocation pour former un alcool.



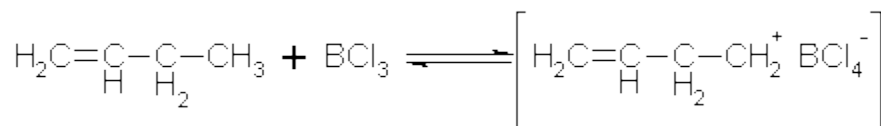
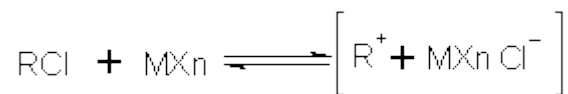
On s'est aperçu de ce rôle de cocatalyseur car quand on séchait les réactifs, on constatait que la réaction s'arrêtait et qu'au contraire, la réaction s'accélérait quand les réactifs contenaient des traces d'eau.

Cependant, il faut faire attention car la concentration en H₂O doit rester de l'ordre de 10⁻⁶ M.

H₂O qui est le tueur de polymérisation cationique est aussi le meilleur cocatalyseur.

Sels de cations stables :

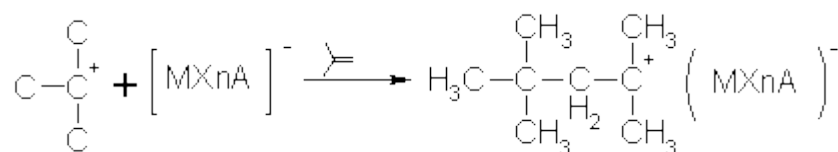
On peut utiliser des sels de cations stables ou des dérivés halogénés RX (RCl) que l'on fait réagir sur un acide de Lewis (MX_n (généralement BCl₃)). Cela donne alors un carbocation.



Les réactifs les plus utilisés pour la polymérisation cationique sont RCl + MX_n.

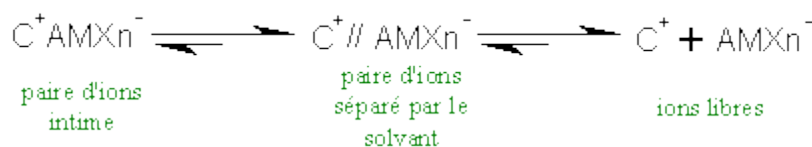
b) Propagation.

La propagation en polymérisation cationique, comme en polymérisation anionique, peut donner des phénomènes complexes et difficiles à définir. Pour étudier cette propagation, on va reprendre le monomère d'isobutylène.



avec $v_p = k_p [\text{M}] [\text{M}^*]$.

Comme en anionique, [M*] va dépendre de plusieurs choses.



k_p augmente d'autant plus que les ions sont séparés

Cette séparation des ions dépend de la constante diélectrique ϵ du solvant, de la température et de la taille du contre ion.

Elle dépend de la température car les constantes k en dépendent et que la solvation des extrémités ioniques est fonction de la température. Ainsi, plus une extrémité est solvatée et plus elle va réagir différemment avec la température. Cependant, la solvation diminue quand la température augmente à cause de l'agitation thermique.

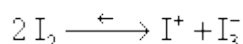
La séparation dépend également de la taille du contre ion. Si le contre ion est petit (par exemple BF_3), il va pouvoir rester très proche du petit carbocation. Par contre, si le contre ion est gros, on aura tendance à avoir des ions libres.

Exemple 1 :

On va observer la variation de k_p en fonction de plusieurs amorceurs avec le monomère de styrène et CH_2Cl_2 comme solvant.

| Type amorçage | Brönsted | Lewis | sels de cations |
|---------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| Amorceur | HClO_4 | $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ | I_2 |
| k_p | 17 | 6 | 0,003 |

Quand I_2 est utilisé comme amorceur cationique, on le considère comme I_3^- .



I_2 est le plus gros contre ion de la série et donc k_p est la plus petite.

Exemple 2 :

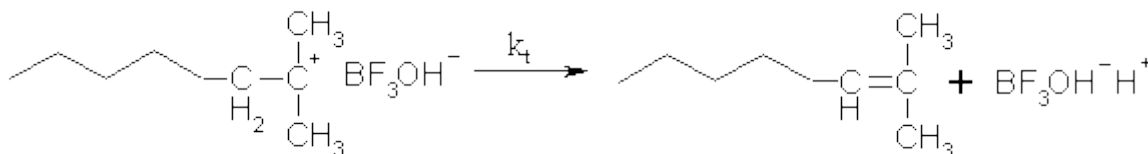
On va observer la variation de k_p en fonction de la constante diélectrique de plusieurs solvants avec le monomère de styrène et HClO_4 comme amorceur.

| Solvant | CCl_4 | CCl_4 CH_2Cl_2 | CCl_4 CH_2Cl_2 | CH_2Cl_2 |
|-------------|-----------------|---|---|--------------------------|
| Pourcentage | 100 | 40 60 | 20 80 | 100 |
| ϵ | 2,3 | 5,16 | 7 | 9,72 |
| Amorceur | HClO_4 | HClO_4 | HClO_4 | HClO_4 |
| k_p | 0,001 | 0,4 | 3,2 | 17 |

Quand ϵ augmente, k_p augmente car la concentration en ions libres augmentent du fait de l'augmentation de la polarité du solvant.

c) Terminaison.

Le seul mode de terminaison possible est unimoléculaire comme en polymérisation anionique car deux cations ne peuvent pas se recombiner.



On observe que très rarement ce type de recombinaison covalente du cation et du contre ion.

On a donc $v_t = k_t [M^*]$.

Les chercheurs se sont demandés pourquoi on n'aurait pas, comme en anionique, des polymères vivants. La raison principale est qu'en polymérisation cationique, il existe une écriture de terminaison.

d) Polymérisation vivante.

On s'est posé la question : comment supprimer la terminaison ou comment contrôler ce qui se passe au niveau du centre actif car la réaction va toujours se faire (pour arrêter cette terminaison, il faudrait atteindre la température de -100°C en 30s) ?

On va donc essayer de vérifier ce qui se passe au niveau du centre actif et contrôler la structure de l'extrémité active.

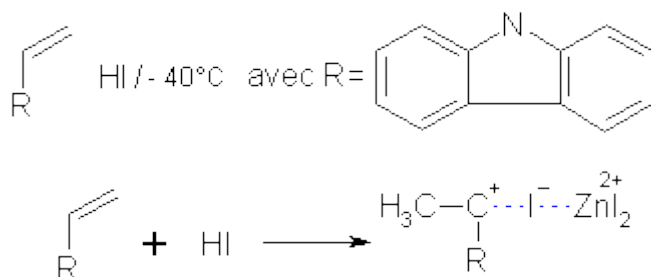
Ce contrôle va s'effectuer sur la distance entre le site carbocation C^+ et l'anion contre-ion.

Pour cela, on fait rentrer un monomère à la fois car il n'y a pas dans ce cas de capture du proton par le contre-ion.

Le maintien d'une distance contrôlée entre C^+ et le contre-ion empêche la réaction de terminaison moléculaire.

Exemple de polymérisation vivante :

2+



La liaison $\text{C}^+\text{-I}^-$ auquel on a rajouté l'additif ZnI_2 est assez lâche pour permettre une polymérisation vivante.

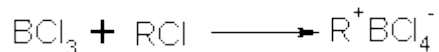
ZnI_2 va effectuer une faible attraction et va augmenter la séparation C^+I^- . Cela va permettre l'insertion d'un nouveau monomère.

On a également une polymérisation vivante avec R-O-CH=CH₂.

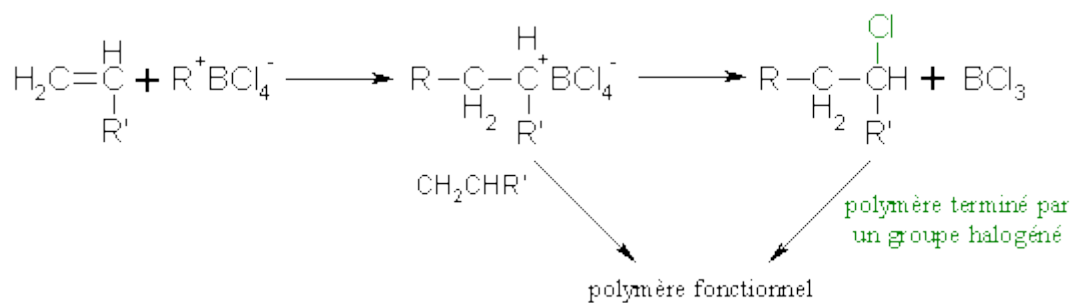
La polymérisation vivante radicalaire existe maintenant.

e) Réaction de transfert à l'amorceur.

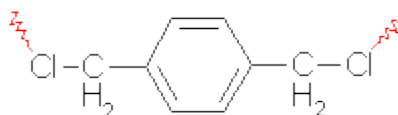
Au départ, c'est une réaction parasite entre un acide de Lewis et un chlorure d'alcane.



Exemple :



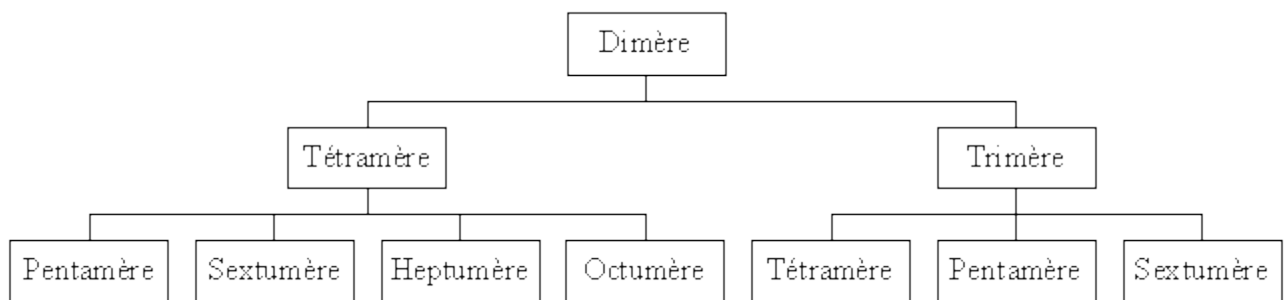
On retrouve ces réactions de transfert dans les polymères téléchéliques.



I. Introduction générale à la polymérisation par étapes.

1) Généralités.

La polymérisation par étapes est analogue à une succession de réactions chimiques organiques. L'exemple le plus souvent utilisé pour ce type de polymérisation est la polyestérification (également appelé polycondensation).

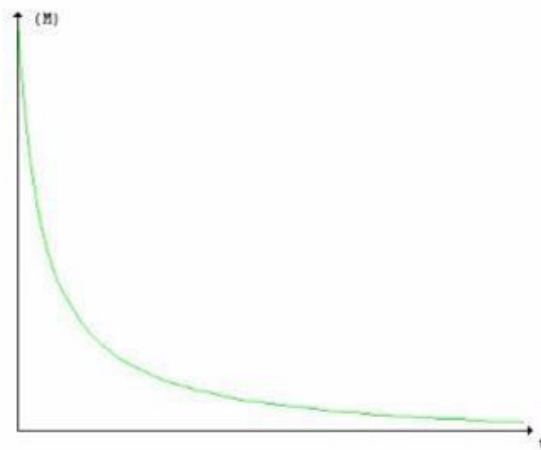


La masse des polymères qui vont se former va augmenter doucement dans le temps.

Si on met le catalyseur adéquat, toutes les molécules vont réagir du premier coup : toutes les réactions réagissent.

Dans ce type de polymérisation, il n'y a pas d'activation du monomère.

La concentration en monomère va diminuer très vite en fonction du temps.



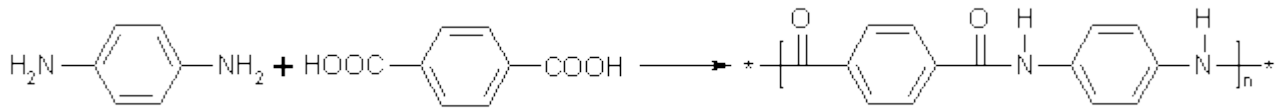
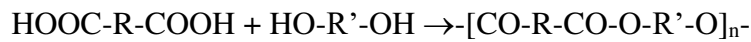
La réaction d'estérification est équilibrée. Pour qu'elle se fasse entièrement, il faut enlever l'eau.

2) Différents types de polymérisations par étapes et taux de conversion.

Il existe deux types de polymérisation par étapes :

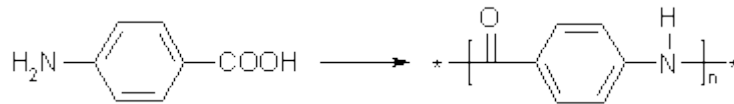
La polymérisation de type **AA + BB → AABBAABBAABBA**.

Exemple:



La polymérisation du type **AB → ABABABABABABAB**.

Exemple :



Le taux de conversion pour ce type de réaction est :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

N_0 est le nombre de molécules initiales à $t=0$ et N le nombre de molécules au temps t .

3) Comparaison entre différents types de polymérisations.

Nous allons comparer la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne.

| Polymérisation par étapes | Polymérisation en chaîne |
|---|---|
| Les monomères M réagissent tels quels. | M doivent d'abord être transformés en M^* (monomères activés). |
| On assiste à une multiplicité des espèces en présence. | $M + M^* \rightarrow MM^* \xrightarrow{M} MMM^* \xrightarrow{M} \dots$ $MMMM^* \xrightarrow{M} \dots$ Le polymère en croissance ne peut réagir qu'avec le monomère. |
| La masse du polymère évolue lentement en fonction du temps. | La masse du polymère évolue rapidement en fonction du temps. |

Exemples de différence du degré de polymérisation entre ces deux types de polymérisation.

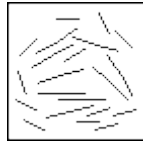
Dans les deux cas, on part d'un bêcher avec 100 ou 20 molécules de monomères.

Ainsi pour une réaction par étapes :

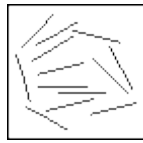
à $p=0$, on a un bêcher de 100 molécules de monomères.



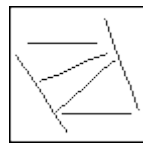
à $p=30\%$, on a formé majoritairement du dimère. Le DP_n est alors de 2.



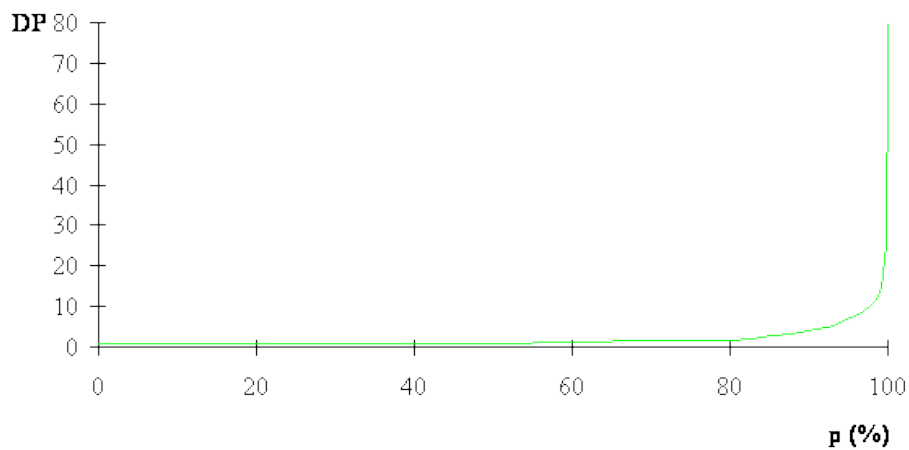
à $p=50\%$, 50% des molécules ont réagi avec 50% des molécules. On n'a plus que des dimères et le \overline{DP}_n est de 2.



à $p=75\%$, les dimères vont réagir entre eux pour former des tétramères. Le \overline{DP}_n est alors de 4.



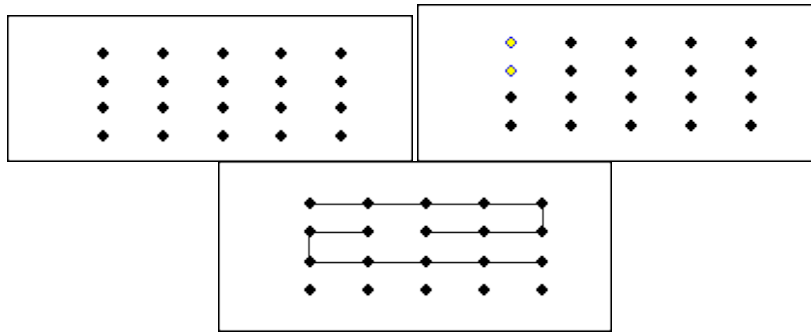
On a alors la courbe suivante :



On remarque que l'augmentation de la masse molaire du polymère est lente.

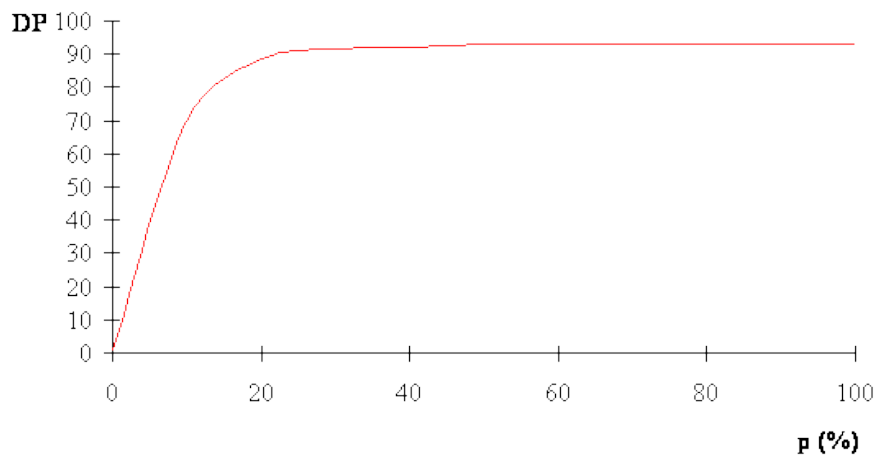
Ainsi pour une réaction en chaîne :

à $p=0$, on a un bêcher de 20 molécules de monomères.



à $p=50\%$, on a un \overline{DP}_n est de 5.

à $p=80\%$, j'ai 16 molécules de monomères qui se sont transformées soit huit par polymères.



On remarque que l'augmentation de la masse molaire du polymère est rapide au départ puis elle stagne à un certain \overline{DP}_n .

Nous allons essayer d'élucider la cinétique de cette réaction.

II. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes.

1) Equation de Carothers.

Carothers est le premier à avoir fabriquer du Nylon en essayant de synthétiser une fibre remplaçant la soie naturelle.

Son équation exprime le taux de conversion en fonction du \overline{DP}_n . Il dit que :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \text{ d'où}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

Or, on avait vu que

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Masse totale d'une chaîne}}{\text{Masse d'un motif}} = \text{Nombre de motifs moyen par chaîne}$$

Si on a 100 molécules à $t=0$ et qu'il ne nous en reste plus que 50 à t , alors il est forcé que statistiquement, chaque molécule contient deux motifs de monomère. Ainsi, dans notre réacteur, le \overline{DP}_n est de 2.

C'est en regroupant ces deux équations que Carothers a pu établir son équation :

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

On voit que dans ce cas, on peut redessiner la courbe précédente avec son équation.

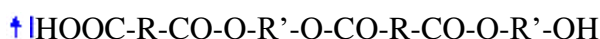
Ainsi pour un $p=0,5$ on a \overline{DP}_n de 2 ; pour $p=0,95$ on a \overline{DP}_n de 20 et pour un $p=0,99$ on a \overline{DP}_n de 100. Dans le cas du dernier \overline{DP}_n si le monomère a une masse 100, on obtient un polymère de masse \overline{M}_n de 10000.

Avec la polymérisation par étapes, on obtient des polymères qui ont des masses maximales de 30000.

Ainsi la polymérisation par étapes donne de petits polymères et il y a une augmentation de cette masse dans les derniers pourcents de la réaction.

Remarque :

Entre théorie et expérience, il y a quelques écarts. En effet, pour un temps de conversion relativement faible, on observe souvent une cyclisation.



La probabilité de la cyclisation diminue avec la longueur de la chaîne de l'oligomère.

En utilisant cette équation, on va pouvoir étudier la cinétique d'une polycondensation.

2) Cinétique d'une polycondensation diacide - dialcool.

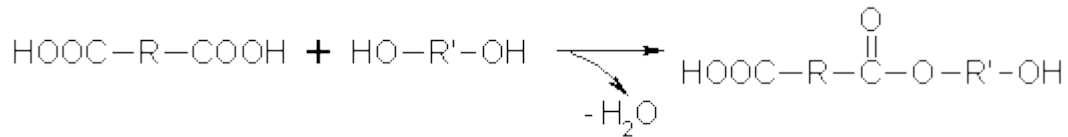
L'hypothèse que nous utiliserons pour cette étude est que $[\text{COOH}]=[\text{OH}]=C$. On va travailler dans les conditions stoechiométriques.

Pour qu'une réaction de polyesterification est lieu, il faut qu'il y ait acidification.

On a constaté que l'acide pouvait jouer le rôle de catalyseur.

On va étudier deux cas de catalyse : soit on considère la diacide en excès, soit on ajoute un catalyseur.

a) Polycondensation auto - catalysée.



Chaque étape est une estérification.

Longtemps, les chimistes ont cru que la constante de polymérisation dépendait de la longueur de la chaîne du polymère.

Mais on s'est aperçu que pour chaque étape, la constante k de vitesse est indépendante de la longueur de la chaîne.

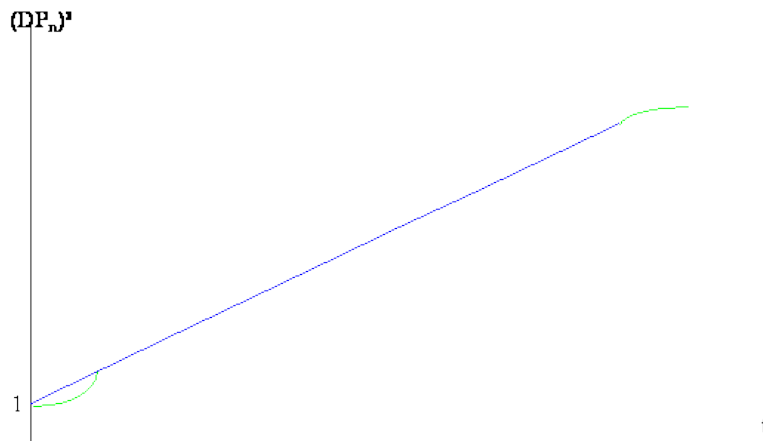
$$v_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{OH}][\text{COOH}][\text{COOH}] \quad \text{et donc} \quad v_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^3$$

On intègre entre 0 et t et entre C_0 et C. L'équation $\frac{-dC}{C^3} = k dt$ devient :

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2 k t \quad . \text{ Or } \frac{C_0 - C}{C_0} = p \quad \text{d'où} \quad \frac{C_0^2 - C^2}{C^2} = C_0^2 \times 2 k t \quad \text{et donc}$$

$$\boxed{(\overline{DP}_n)^2 = 2 C_0^2 k t + 1}$$

Si on trace la droite, on a la courbe suivante :



Dans une polycondensation non catalysée, c'est à dire autocatalysée, le \overline{DP}_n augmente très lentement.

Si on a un $\overline{DP}_n = 5$ alors $p=80\%$ et $\overline{DP}_n = 5$.

Si on a un $\overline{DP}_n = 10$ alors $p=100\%$ et $\overline{DP}_n = 10$.

Si on a un $\overline{DP_n}^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = 400$ alors $p=95\%$ et $\overline{DP_n}=20$.

Pour le dernier cas, si la masse de monomère est de 100 alors la masse du polymère est de 2000.

Sur la droite $DP_n^2 = f(t)$, on observe deux écarts en début et fin de polymérisation (-).

Conclusion :

La masse du polymère augmente très lentement.

Il y a un écart de linéarité sur la droite $(\overline{DP_n}) = 2 C_0^2 k' t + 1$. L'explication de ces écarts sont les suivants. Au début, toutes les molécules réagissent. Or [OH] et [COOH] sont des molécules polaires entraînant une diminution brutale de la polarité du milieu, ce qui explique cet écart de linéarité en début de droite. A la fin, il y a augmentation de la viscosité du milieu et des problèmes d'élimination de l'eau. En effet, même à très haute température, l'évaporation de l'eau est rendue plus difficile du fait de l'augmentation de la viscosité du milieu et du fait de l'approche de l'équilibre de la réaction. En plus, en fin de réaction, il ne reste plus beaucoup de [COOH] pour la réaction et surtout pour la catalyse. Tout cela explique l'écart de linéarité en fin de droite.

b) Polycondensation avec catalyse.

Les catalyseurs généralement utilisés sont des acides sulfoniques RSO_3H à environ 1 à 5%.

On a la même réaction mais le catalyseur acide n'intervient pas dans l'équation cinétique.

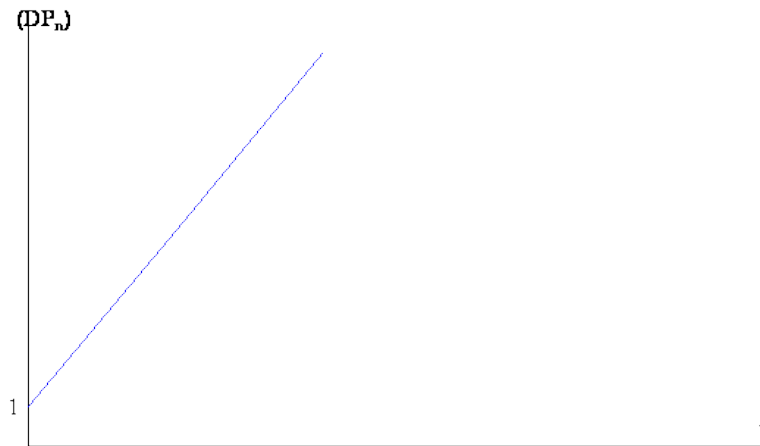
$$\text{On } v_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k'[\text{OH}][\text{COOH}] \quad \text{et donc} \quad v_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k'[\text{COOH}]^2$$

On intègre entre 0 et t et entre C_0 et C. L'équation $\frac{-dC}{C^2} = k' dt$ devient :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k' t \quad \text{Or } \frac{C_0 - C}{C_0} = p \quad \text{d'où } \frac{C_0 - C}{C} = C_0 \times k' t \quad \text{et donc}$$

$$\boxed{(\overline{DP_n}) = C_0 k' t + 1}$$

Ainsi, par rapport à la polycondensation auto - catalysée, la droite de la polycondensation catalysée possède une pente plus importante.



Le \overline{DP}_n augmente donc plus rapidement. Dans ce cas, on parle de polycondensation externe.

III. Contrôle des masses molaires.

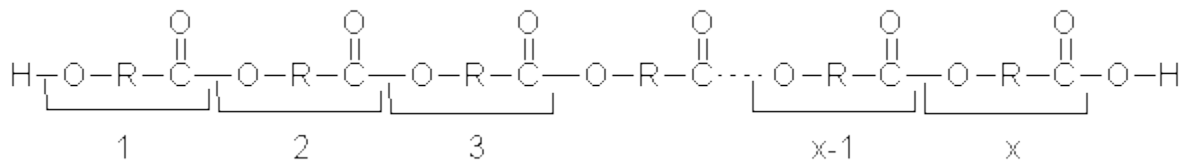
1) Distribution des masses molaires.

On part du monomère HOOC-R-COOH.

Le degré de polymolécularité I est le suivant :

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

On forme l'oligomère de $\overline{DP} = x$.



Le taux d'avancement $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$ est également ici la probabilité qu'un groupement **COOH ait réagi**.

1-p est la probabilité pour qu'un groupement **COOH soit libre**.

P_x est la probabilité qu'une oligomère de degré x soit formée. C'est la fraction molaire des oligomères de longueur x dont la formule est la suivante où 1-p est la fraction de COOH et p^{x-1} est le reste de l'oligomère :

$$P_x = (1-p) p^{x-1}$$

N_x est la fraction d'oligomères de longueur x dont la formule est :

$$N_x = N(1-p) p^{x-1} = N_0(1-p)^2 p^{x-1}$$

car $N_0 p = N_0 - N$ et donc $N = N_0(1-p)$.

W_x est la fraction massique des oligomères de longueur x et dont la formule est :

$$W_x = \frac{N_x m x}{N_0 m} = x (1-p)^2 p^{x-1}$$

Ainsi on a

$$\overline{DP_n} = \sum P_x \times x = \overline{x_n} = \sum x (1-p) p^{x-1} = (1-p) \times \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{DP_w} = \sum W_x \times x = \sum x^2 (1-p)^2 p^{x-1} = (1-p)^2 \times \frac{1+p}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p}$$

On a donc $\frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1+p$ d'où

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1+p$$

Cela veut donc dire que si $p = 100\%$, on va avoir un indice de polymolécularité qui tend vers 2. Ce résultat est très important car c'est un moyen de reconnaissance de la polycondensation.

Ainsi, au cours d'une polymérisation, on calcule $\frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}}$ et si celui-ci est **égal à 2** alors la réaction de polymérisation est **une polycondensation**.

2) Contrôle des masses.

On a vu que $\overline{DP_n} = \frac{1}{1-p}$.

Si on veut un Nylon assez souple et facile à mettre en œuvre, il nous faut un Nylon de faible masse. Il va donc falloir contrôler la polymérisation.

Ainsi, si je veux un $\overline{DP_n} = 40$, il faudra ajuster p , c'est à dire le taux de conversion, de tel

sorte que $40 = \frac{1}{1-p}$.

Une fois arrivé à p voulu, il existe trois méthodes pour arrêter la polycondensation.

La première consiste à arrêter de chauffer et revenir à la température ambiante, ce qui ne se fait pas spontanément. Cette méthode est imprécise pour obtenir un $\overline{DP_n}$ choisi.

La deuxième méthode utilisée pour arrêter la polycondensation à un $\overline{DP_n}$ voulu consiste à rajouter un composé monofonctionnel du type R-OH ou R-COOH. Pourquoi cela arrête-t-il la réaction ? Lors de l'ajout de composé monofonctionnel, celui-ci va réagir sur les chaînes HO-

$\text{H}-\text{OH}$, $\text{HOOC}-\text{OH}$ et $\text{HOOC}-\text{COOH}$ pour donner $\text{HO}-\text{CO}-\text{OR}$ ce qui va bloquer la polycondensation. C'est également une méthode imprécise car toutes les molécules ne sont pas au même degré d'avancement.

La troisième et dernière méthode est la méthode couramment utilisée. Elle permet de faire un calcul exact de la masse de polymère que l'on va obtenir. C'est une méthode qui consiste à un ajustement de la stoechiométrie des fonctions A et B.

On va partir de mélange de diols A-A et de diacide B-B. Jusqu'à présent, on était parti avec une proportion diol : diacide de 1 : 1. Dans cette méthode, on met une espèce en défaut, ce qui va nous permettre de former un polymère de longueur voulue.

N_A est le nombre de fonctions A et N_B est le nombre de fonctions B. On prend $N_A < N_B$ et $r = (N_A/N_B)$.

On a
$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de molécule à } t=0 \text{ (} n^0 \text{)}}{\text{nombre de molécule à } t \text{ (} n \text{)}} .$$

A $t=0$, $n^0 = \frac{1}{2} (N_A + N_B) = \frac{N_A}{2} \left(1 + \frac{1}{r}\right)$ et à t , n dépend du taux d'avancement p pour les fonctions N_A par défaut et rp pour les fonctions N_B .

S'il y a p moles de N_A qui ont été transformée, il reste $1-p$ moles de N_A .

S'il y a rp moles de N_B qui ont été transformée, il reste $1-rp$ moles de N_B .

$$N = \frac{1}{2} [N_A(1-p) + N_B(1-rp)]$$

$$N = \frac{N_A}{2} \left[1-p + \frac{1}{r}(1-rp)\right]$$

d'où
$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_A/2(1+1/r)}{N_A/2(1-p+1/2-rp)} = \frac{r+1}{r-rp+1-rp}$$
 et donc

$$\overline{DP}_n = \frac{r+1}{r+1-2p}$$

Ainsi quand $p = 1$, $\overline{DP}_n = \frac{r+1}{1-r}$. Dans ce cas, le \overline{DP}_n est contrôlé par le défaut stoechiométrique d'une des deux espèces.

Si on prend un écart de 1% de la stoechiométrie, le \overline{DP}_n que l'on trouvera pour un taux

$$1 + \frac{100}{101} = 201$$

d'avancement de 100%, est $1 - \frac{100}{101}$. Pour un écart de 5%, le \overline{DP}_n est alors de 40.

Ainsi, pour obtenir un petit polymère, il ne suffit que d'un très faible écart stoechiométrique. Mais le désavantage de ceci est qu'une erreur de 1% de la pesée ne me permettra pas d'obtenir un polymère à longue chaîne.

Il existe une deuxième formule quand on a rajouté un composé monofonctionnel RB avec

comme variables $r' = \frac{N_A^0}{N_B^0 + 2 n_{RB}^0}$ et $q = \frac{n_{RB}^0}{N_B^0}$:

$$\overline{DP}_n = \frac{1 + \frac{N_A^0}{N_B^0 + 2 n_{RB}^0}}{1 + \frac{N_A^0}{N_B^0 + 2 n_{RB}^0} - \frac{2 N_A^0}{N_B^0 + 2 n_{RB}^0}} = \frac{1+r+2q}{1+r+2q-2rp}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{r+1}{r+1+2q-2rp}$$

Conclusion :

- Importance des imprécisions expérimentales.
- Facilité de contrôle des masses.
- Contrôle de la nature chimique des extrémités car on retrouvera les fonctions de l'espèce en excès à chaque bout de chaîne.

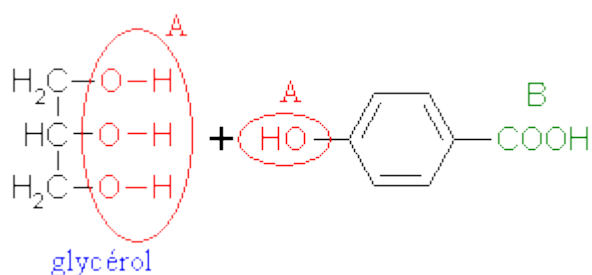
IV. Branchements / Réticulation.

Pour des polymères A-A et B-B qui sont des polymères linéaires, les molécules AB seront elles aussi linéaires.

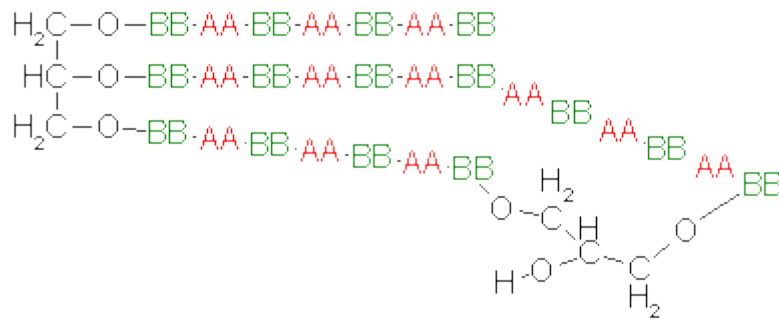
On va s'intéresser aux molécules ayant plus de deux fonctions réactives.

On a la molécule AB et RA_f où f est la fonctionnalité.

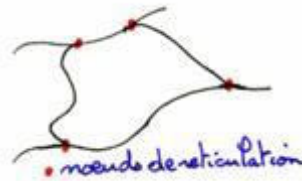
Exemple :



L'alcool (glycérol a une fonctionnalité de 3. Plusieurs cas sont possibles parmi lesquels :



Le polymère va comporter des noeuds de réticulation. Plus un polymère va être réticulé et plus la viscosité sera importante. Le polymère forme alors un gel et il devient insoluble. La viscosité est donc proportionnelle à la fonctionnalité.



On définit la fonctionnalité moyenne d'une molécule \bar{f}_{moy} :

$$\bar{f}_{\text{moy}} = \frac{\sum \text{nombre de molécule} \times \text{fonctionnalité de la molécule}}{\sum \text{nombre de molécules}} = \frac{\sum n_i \times f_i}{\sum n_i}$$

Exemple :

On prend 1,4 moles de diol ($f=2$) AA, 2 moles de diacide ($f=2$) BB et 0,4 moles de glycérol ($f=3$) RA_f. La fonctionnalité moyenne du polymère est :

$$\bar{f}_{\text{moy}} = \frac{1,4 \times 2 + 2 \times 2 + 0,4 \times 3}{1,4 + 0,4 + 2} = 2,1$$

Ainsi, on va avoir des gels et des nœuds de réticulation si $\bar{f}_{\text{moy}} > 2$.

Calcul de \overline{DP}_n :

A $t=0$, le nombre totale de fonctions est égale au produit de $\bar{f}_{\text{moy}} \times \Sigma$ du nombre de molécules.

Au temps t , le nombre de fonctions qui a réagi est $2 \times (N_0 - N)$. Ainsi p est :

$$p = \frac{2 \times (N_0 - N)}{\bar{f}_{\text{moy}} \times N_0} \quad \text{et donc } p \bar{f}_{\text{moy}} N_0 = 2 N_0 - 2 N \quad \text{et donc}$$

$$2N = 2 N_0 - N_0 p \bar{f}_{\text{moy}} = N_0 (2 - p \bar{f}_{\text{moy}}) \quad \text{et } \overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} \quad \text{et donc}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{2}{2 - p \bar{f}_{\text{moy}}} \quad \text{et} \quad p = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right)$$

Ainsi, si $\overline{f_{moy}} = 2$, on retombe dans le cas de la polymérisation linéaire et

$$\overline{DP_n} = \frac{2}{2-2p} = \frac{1}{1-p}$$

Si $\overline{f_{moy}} = 2$, $\overline{DP_n}$ tend vers l'infini et il y a alors gélification du système. On définit alors le taux d'avancement critique p_{crit} :

$$p_{crit} = \frac{2}{\overline{f_{moy}}}$$

Ainsi pour $\overline{f_{moy}} = 2,1$, on trouve un p_{crit} de 0,952381.

| | | | | |
|-------------------|------|--------|---------|----------|
| P_{crit} | 0,95 | 0,9523 | 0,95238 | 0,952382 |
| $\overline{DP_n}$ | 200 | 12000 | 10^6 | < 0 |

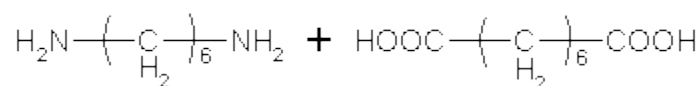
Ainsi, si pour un taux d'avancement de p_{crit} , le $\overline{DP_n}$ est ∞ .

V. Applications.

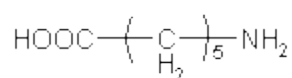
La production de polymères de polycondensation est de 25×10^6 T / an.

1) Les polyamides aliphatiques.

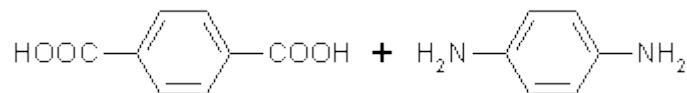
Le plus connu est le Nylon 6,6 qui est utilisé comme textile et pour les petits objets (robinets).



Un autre type de Nylon est le Nylon 6.



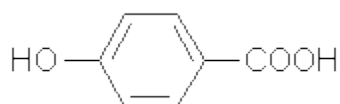
Les polyamides aromatiques sont les fibres aramides dont la plus connue est le Kevlar®.



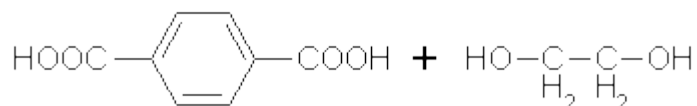
Pour les extraire, on utilise de H_2SO_4 .

2) Les polyesters.

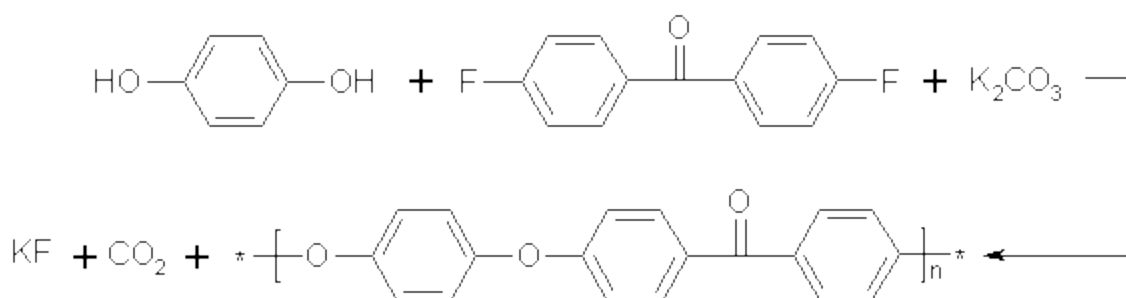
Le plus connu est le Tergal®.



Il existe également le polyéthylène téréphtalate PET.



On a réussi également la synthèse d'un polymère isolant par polycondensation. Celui-ci est le meilleur isolant qui existe, il est infusible (bp : 350°C) et résiste à toutes les attaques chimiques.



3) Les polyuréthanes.

Ils sont présents dans tous les coussinages (ameublement, transport...). Ce sont également d'excellents isolateurs thermiques.

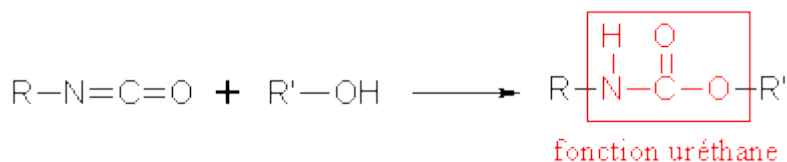
Le problème est que ces produits sont extrêmement inflammables. On les a alors traités avec des dérivés chlorés pour les rendre ignifuges mais, à hautes températures, il dégage du Cl₂ et HCl.

De plus, les matières premières sont polluantes et toxiques.

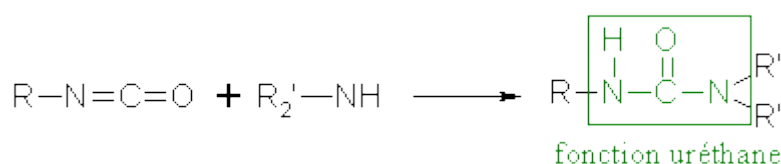
Réactions simple de base :

On fait réagir un isocyanate R-N=C=O avec un composé possédant un H mobile.

Ainsi, avec R'-OH :

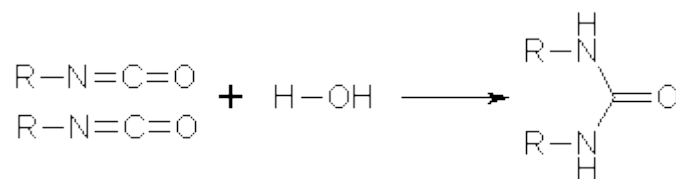


Avec un amine mono ou disubstituée R'₂-NH ou NH₃ :

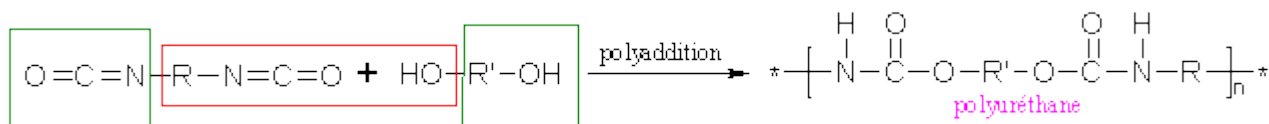


Ce sont des réactions de polycondensation qui vont se faire sans perte de petites molécules.

Avec de l'eau :



Pour faire des polymères, je vais prendre un diisocyanate et un diol.



Dans ces polymères, les groupements -CO-NH- sont plans, ce qui va apporter une certaine rigidité au polymère.

Cette rigidité va être augmentée par la formation de la liaison H (entre le O du groupement et le H de l'amide).

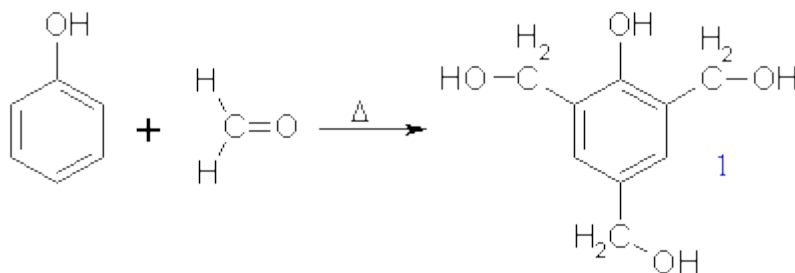
Pour augmenter la flexibilité et la souplesse de ces polymères, on prend des groupements R et R' qui sont des chaînes carbonées saturées longues et souples. Généralement, la chaîne la plus utilisée dans ce cas est une chaîne polyéther [CH₂-CH₂-O].

3) Les résines.

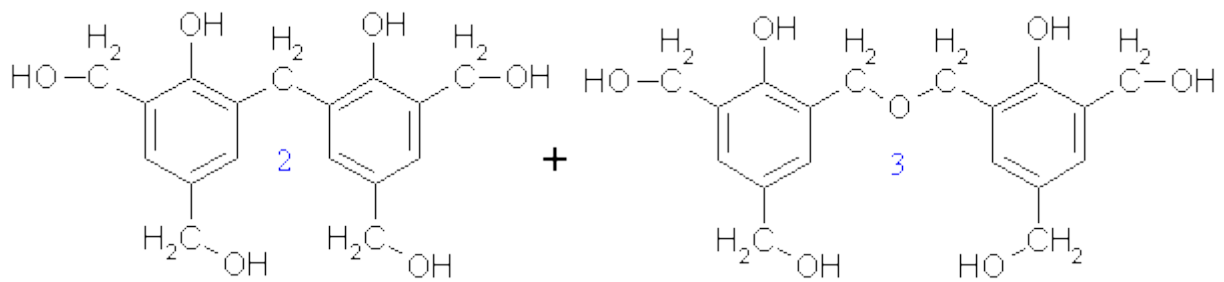
Une résine vient du mot réseau (filet tri - dimensionnel). En clair, une résine est un polymère qui occupe les trois directions de l'espace.

a) Les résines phénoliques.

Dans ce cas, on parle de résine formol / phénol.



On obtient également des composés mono et disubstitués. Ces molécules réagissent entre elles pour donner, entre autre :



En réunissant les trois avec un catalyseur acide ou basique, on obtient un réseau tridimensionnel qui est extrêmement dur, très résistant à la température et aux solvants.

Ce type de résine est utilisé pour les revêtements (stratifiés, plan de travail), placage, stratifiés. Le mot Formica vient de là.

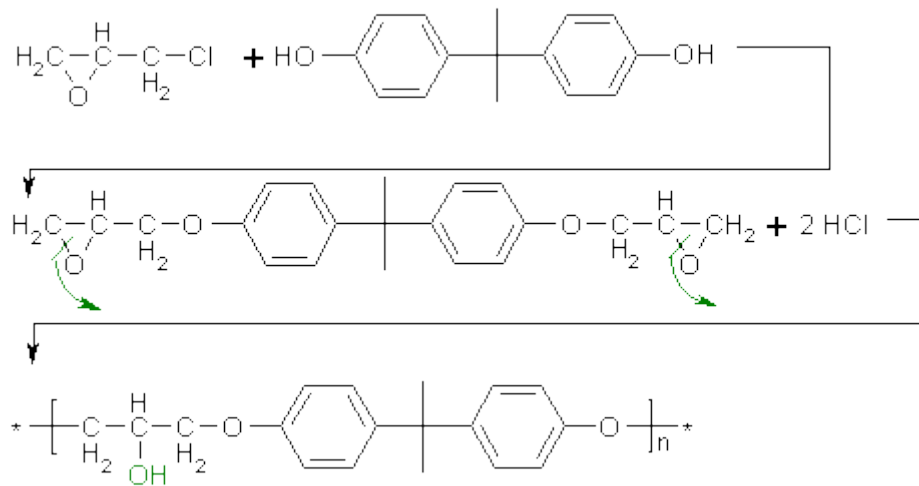
On peut également faire des résines formol / urée.

b) Les polymères époxy.

Les résines époxy sont très utilisées pour les articles de sport (exemple : bateau de course à voile...) et dans les colles.

Les colles époxy sont constituées de deux tubes :

le tube 1 qui contient de l'épichlorhydrine (prépolymère).



Il y a ouverture du cycle époxy et formation d'un groupement OH susceptible de réagir.

Le tube 2 contient de la diéthylènetriamine et de l'acide (durcisseur).

