



**HAL**  
open science

# Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne

Brahim Benyahia

► **To cite this version:**

Brahim Benyahia. Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL093N . tel-01748743

**HAL Id: tel-01748743**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748743v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 04 Décembre 2009

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

spécialité

Génie des Procédés et des Produits

par

**Brahim BENYAHIA**

### Composition du jury

*Président :* C. FONTEIX, Professeur, ENSGSI-INPL

*Rapporteurs :* N. SHEIBAT-OTHMAN, Chargée de Recherches CNRS, LAGEP, Lyon  
G. FRANCOIS, Research Associate & Lecturer, EPFL, Lausanne, Suisse

*Examineurs :* M. A LATIFI, Professeur, ENSIC-INPL  
F. PLA, Professeur Émérite, ENSIC-INPL  
N. SINTES-ZYDOWICZ, Maître de Conférences, Université Lyon 1

Mis en page avec la classe thloria.

## Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Abderrazak LATIFI mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Génie des Systèmes Polyphasiques (SYSPOL) qui est une entité propre au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), et de me permettre de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie également Monsieur Fernand PLA, mon codirecteur de thèse, de m'avoir accueilli au sein du groupe Génie des Procédés de Polymérisation (GPP) et de me permettre de profiter de l'expérience et des compétences de cette équipe. Je lui témoigne ma reconnaissance pour son aide et pour la compréhension et l'intérêt qu'il a manifestés à mon égard.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Christian FONTEIX, dont l'orientation et les précieux conseils ont contribué à la finalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Saci NACEF dont l'initiative a permis la concrétisation de ce travail.

Je remercie tous mes responsables de thèse pour l'apport scientifique et humain qu'ils m'ont apporté, et pour la confiance qu'ils ont manifesté à mon égard. Je leur adresse ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier Madame Nida SHEIBAT OTHMAN, Chargée de Recherches CNRS au LAGEP, Monsieur Grégory FRANCOIS, Chercheur Associé à EPFL, Madame Nathalie SINTES-ZYDOWICZ, Maître de Conférences, Université Claude Bernard Lyon 1, d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également Monsieur Christian FONTEIX d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma sympathie et mes remerciements à Monsieur François LESAGE pour qui j'ai beaucoup d'amitié et dont la présence au sein du groupe apporte énormément, notamment sur le plan humain.

Je remercie Monsieur Cornélius SCHRAUWEN pour son aide à la mise en œuvre opératoire de mon procédé.

J'exprime enfin mon amitié à mes collègues N. DEJARDIN, D. SALHI, S. MICHAL, A GHARDASHI, R. PAULEN, S. AYOUB, T. BENALI, O. BARROU, M. BENHANI, D. THIBAUT, J. F. PORTA, A. ASSAF, S. QUINIOU avec qui j'ai passé les années de ma thèse dans une ambiance unique.



*A ma femme  
et mes enfants,  
Amine et Karim*





# Introduction générale



# Objectifs

Les procédés de polymérisation en émulsion sont aujourd'hui très largement utilisés dans l'industrie afin de produire des dispersions stables de particules de polymère appelées latex. Cette forme particulière ainsi que les masses molaires, généralement élevées obtenues par ce procédé, confèrent aux produits des propriétés uniques adaptées à des applications variées dans le domaine des peintures, vernis, revêtements, adhésifs... La nécessité de perfectionner ces produits et de répondre à une concurrence accrue, impose la définition de nouvelles stratégies opératoires et la maîtrise des procédés de façon à adapter les caractéristiques de latex présentant des propriétés d'usage ciblées. Cependant la complexité des phénomènes mis en jeu au cours de leur synthèse rend l'optimisation et/ou le contrôle de ces procédés une tâche difficile.

Cette thèse est consacrée à l'étude de la copolymérisation en émulsion batch et fed-batch du styrène et l'acrylate de butyle en présence d'un agent de transfert de chaîne : le n-C12 mercaptan.

Elle a pour objectif principal le développement d'une méthodologie permettant de définir et de mettre en œuvre les conditions opératoires optimales aptes à maximiser la production de particules de latex ayant une morphologie de type " cœur-écorce " avec un profil de température de transition vitreuse prédéfini correspondant à un cœur mou et une écorce dure. Ces caractéristiques particulières devront conférer aux latex résultants des propriétés d'usage adaptées à la formation de peintures résistantes à l'état humide. L'étude visera, par ailleurs, à élucider avec précision, tant sur le plan expérimental que sur celui de la modélisation, l'influence de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique des réactions de polymérisation et sur la taille des particules.

Dans un premier temps le travail consistera à élaborer un modèle mathématique capable de prédire l'évolution de la conversion globale des deux monomères et des caractéristiques des produits (latex et macromolécules), notamment, les masses molaires moyennes en poids et en nombre, les diamètres moyens des particules et les fractions massiques des monomères résiduels.

Une seconde étape visera ensuite à développer des outils d'optimisation adaptés, d'une part à l'identification des paramètres cinétiques et thermodynamiques du modèle et, d'autre part, à la résolution de l'optimisation multicritère qui constituera in fine le cœur de ce travail. Une approche d'aide à la décision devra alors être mise en œuvre afin de sélectionner la meilleure alternative parmi les solutions potentielles obtenues. Enfin la solution obtenue sera implémentée et validée expérimentalement.

## Contexte scientifique

Cette étude entre dans le cadre d'une série de travaux réalisés au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy, sous la direction du Professeur F. Pla.

Le caractère pluridisciplinaire du sujet traité requiert des compétences scientifiques variées et complémentaires que l'équipe de recherche de Génie des procédés de Polymérisation a développé à travers plusieurs études précédentes sur la polymérisation en émulsion et l'optimisation multicritère de ces procédés.

Dans ce cadre, un modèle mathématique de tendance a d'abord été développé dans le cadre de la thèse de A. Sgard (2000), portant, d'une part sur l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle et, d'autre part, sur la terpolymérisation du système styrène /  $\alpha$ -méthyle styrène / méthacrylate de méthyle.

L'étude avait été précédée par les travaux de thèse de R. Castellanos (1996) et de S. Masseboeuf (2000) sur l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation du styrène et de l' $\alpha$ -méthyle styrène. Elle avait ensuite été poursuivie par les travaux de thèse de E. Ginsburger (2001) et Y. Sabin (2004) sur la copolymérisation du styrène et de l'acrylate de butyle.

La présente étude vise donc à contribuer au développement et à l'enrichissement de ces travaux, en particulier :

- par l'approfondissement des connaissances relatives à l'influence, encore mal élucidée, des agents de transfert de chaîne sur ces synthèses conduites en milieux typiquement hétérogènes,
- par le développement de nouveaux outils de modélisation et d'optimisation multicritère de ces procédés.

## Plan du manuscrit

Ce mémoire est constitué de six chapitres.

Dans le premier chapitre sera présentée une synthèse bibliographique sur le sujet traité. Les notions de bases nécessaires à la compréhension du procédé et à l'élaboration du modèle mathématique y seront développées et mettront l'accent sur l'effet de l'agent de transfert de chaîne et les bilans de population ainsi que sur les méthodes d'optimisation multicritères et d'aide à la décision.

Le second chapitre sera ensuite consacré à la description des réactifs, du mode opératoire et des techniques expérimentales qui permettront de suivre l'évolution des réactions de polymérisation et des caractéristiques des produits obtenus (latex et macromolécules).

Le chapitre 3 exposera l'étude de l'influence de plusieurs facteurs tels que la concentration des différentes espèces et la température, sur les caractéristique du procédé et des produits obtenus (conversion globale, masses molaires moyennes en nombre et en poids,

diamètre moyen des particules). Cette étude est nécessaire pour mieux comprendre et approfondir les principes de base exposés dans le premier chapitre, et pour établir des hypothèses réalistes pour l'élaboration du modèle mathématique du procédé. Ce modèle sera développé dans le chapitre 4, dans lequel une nouvelle approche sera adoptée pour réaliser le bilan de population ainsi que pour la détermination des concentrations de l'agent de transfert de chaîne sujet à des limitations au transfert de matière, particulièrement au niveau de l'interface gouttelettes-phase aqueuse.

Le chapitre 5 portera ensuite sur l'identification des paramètres cinétiques et thermodynamiques du modèle mathématique ainsi que sur sa validation. Une approche basée sur l'analyse de l'estimabilité de ces paramètres permettra de sélectionner un sous-ensemble de paramètres identifiables à partir de l'ensemble des mesures expérimentales réalisées. Ces paramètres seront identifiés grâce à un algorithme génétique qui sera élaboré à cet effet. Cette approche sera complétée par l'estimation des intervalles de confiance des paramètres identifiés. Le modèle sera enfin validé en modes batch et fed-batch.

Le dernier chapitre permettra enfin de définir et de résoudre un problème d'optimisation multicritère dont le but est de déterminer les profils optimaux d'alimentation (débit et intervalles de temps) nécessaires pour produire des particules présentant une morphologie et un profil de température de transition vitreuse requis, tout en maximisant la production. L'ensemble des solutions représentant les compromis possibles entre les deux objectifs du problème (ou front de Pareto) sera obtenu grâce à un algorithme évolutionnaire. La nécessité de sélectionner une solution à mettre en œuvre impose une approche d'aide à la décision qui permettra, sur la base des préférences d'un décideur, d'établir un classement de toutes les solutions du problème. La mise en œuvre expérimentale de la meilleure alternative permettra alors d'évaluer les performances de l'approche adoptée.

Une conclusion générale rappellera enfin les principaux résultats de ce travail et exposera quelques perspectives de recherche susceptibles d'être considérées pour donner une suite à ce travail.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>v</b>
<b>Chapitre 1 Synthèse bibliographique</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Principes généraux . . . . .	4
1.2.1 Etape 1 : Nucléation . . . . .	5
1.2.2 Etape 2 : Croissance des particules . . . . .	6
1.2.3 Etape 3 : Particules en manque de monomère . . . . .	6
1.3 Modélisation de la polymérisation en émulsion . . . . .	6
1.3.1 Théorie de Smith et Ewart . . . . .	7
1.3.2 Autres modèles pour le nombre moyen de radicaux par particule	8
1.4 Facteurs influençant la polymérisation en émulsion . . . . .	9
1.4.1 Effet de l'emulsifiant . . . . .	9
1.4.2 Effet de l'agent de transfert de chaîne . . . . .	10
1.4.3 Effets de la viscosité . . . . .	11
1.4.4 Effet de l'agitation . . . . .	12
1.5 Procédé de polymérisation en émulsion . . . . .	12
1.5.1 Procédé batch . . . . .	13
1.5.2 Procédé fed-batch . . . . .	13
1.6 Morphologie des latex . . . . .	14
1.6.1 Les facteurs thermodynamiques . . . . .	15
1.6.2 Les facteurs cinétiques . . . . .	16
1.6.3 Autres facteurs . . . . .	17
1.7 Optimisation multicritère . . . . .	19
1.7.1 Les méthodes agrégées . . . . .	21
1.7.2 Les méthodes non agrégées non Pareto . . . . .	23

1.7.3	Les méthodes Pareto . . . . .	25
1.8	Méthodes d'aide à la décision multicritère . . . . .	30
1.8.1	Les méthode d'agrégation totale . . . . .	30
1.8.2	Les méthodes d'agrégation partielle . . . . .	32
1.9	Conclusions . . . . .	33
<b>Chapitre 2 Techniques Expérimentales</b>		<b>35</b>
2.1	Introduction . . . . .	37
2.2	Produits de base utilisés . . . . .	37
2.2.1	Amorceur . . . . .	37
2.2.2	Monomères . . . . .	37
2.2.3	Agent de transfert de chaîne . . . . .	38
2.2.4	Inhibiteur . . . . .	38
2.2.5	Emulsifiant . . . . .	39
2.2.6	Autres produits . . . . .	39
2.3	Dispositif expérimental de copolymérisation . . . . .	40
2.3.1	Protocole expérimental utilisé . . . . .	40
2.4	Suivi de la polymérisation en émulsion . . . . .	42
2.4.1	Thermogravimétrie . . . . .	42
2.4.2	Chromatographie en Phase Gaseuse . . . . .	44
2.4.3	Chromatographie d'exclusion stérique . . . . .	45
2.4.4	Diffusion quasi-élastique de la lumière . . . . .	47
2.4.5	Analyse Thermique Différentielle . . . . .	49
2.4.6	Détermination du nombre de particules . . . . .	50
2.5	Conclusions . . . . .	51
<b>Chapitre 3 Etude Expérimentale du Procédé</b>		<b>53</b>
3.1	Introduction . . . . .	55
3.2	Expériences réalisées sans CTA . . . . .	55
3.2.1	Influence de la concentration en émulsifiant . . . . .	55
3.2.2	Influence de la composition initiale en monomères . . . . .	60
3.3	Expériences réalisées en présence du CTA . . . . .	65
3.3.1	Influence de la concentration du CTA . . . . .	65
3.3.2	Influence de la température . . . . .	70
3.4	Conclusions . . . . .	74



<b>Chapitre 4 Modèle Mathématique du Procédé</b>	<b>75</b>
4.1 Introduction	77
4.2 Hypothèses	77
4.3 Schéma cinétique	78
4.3.1 Réactions dans la phase aqueuse	78
4.3.2 Réactions dans les particules	79
4.4 Les débits des réactions	80
4.4.1 Amorçage	80
4.4.2 Inhibition	81
4.4.3 Agent de transfert de chaîne	81
4.4.4 Nucléation micellaire	82
4.4.5 Absorption des radicaux	82
4.4.6 Propagation	84
4.4.7 Transfert chaînes-monomères	85
4.4.8 Terminaison	85
4.4.9 Détermination de $R_{aq}$	87
4.5 Répartition des différentes espèces	88
4.5.1 L'émulsifiant	88
4.5.2 Les monomères, l'inhibiteur et le CTA	89
4.6 Effets des différents facteurs sur le procédé	97
4.6.1 Effet de la température	97
4.6.2 Effet de gel et de vitrification	97
4.6.3 Efficacité de l'amorceur	97
4.6.4 Température de transition vitreuse	98
4.6.5 Composition du polymère et conversion	98
4.7 Equations de bilan	99
4.7.1 Bilan volumique	99
4.7.2 Bilan sur les monomères	99
4.7.3 Bilan sur l'amorceur	99
4.7.4 Bilan sur l'inhibiteur	100
4.7.5 Bilan sur l'agent de transfert de chaîne	100
4.7.6 Bilan sur l'émulsifiant	100
4.7.7 Bilan sur le nombre de particules	100
4.7.8 Bilan sur les radicaux dans les particules	101

4.7.9	Bilans de populations	101
4.7.10	Moments de distribution des macromolécules	102
4.7.11	Modèle mathématique	104
4.8	Conclusions	106

**Chapitre 5 Identification Paramétrique et Validation du Modèle Mathématique** **109**

5.1	Introduction	111
5.2	Analyse de l'estimabilité des paramètres	111
5.2.1	Détermination des paramètres à identifier	112
5.3	Identification paramétrique	117
5.3.1	Intégration du modèle mathématique du système	118
5.3.2	Critère d'optimisation	118
5.3.3	Algorithme d'optimisation	120
5.3.4	Formulation du problème de l'identification paramétrique	122
5.3.5	Résultats	122
5.4	Intervalles de confiance	127
5.5	Validation du modèle mathématique	130
5.5.1	Procédé batch	130
5.5.2	Procédé fed-batch	133
5.6	Conclusions	137

**Chapitre 6 Optimisation Multicritère du Procédé** **139**

6.1	Introduction	141
6.2	Formulation du problème	141
6.2.1	Analyse du problème d'optimisation	144
6.3	Algorithme évolutionnaire	145
6.3.1	Fonction d'évaluation	145
6.3.2	Sélection et naissance	147
6.3.3	Critère d'arrêt	148
6.4	Résultats de l'optimisation multicritère	149
6.5	Aide à la décision	150
6.6	Implémentation de la meilleure alternative	155
6.7	Conclusions	161

Conclusions et perspectives	163
Bibliographie	169
<b>Annexes</b>	<b>177</b>
Annexe A Bilans de populations	179
Annexe B Equations des moments	187
Annexe C Absorption des radicaux	193
Annexe D Problèmes test	195
Annexe E Intervalles de confiance	199



# Table des figures

1.1	Schéma de principe de la polymérisation en émulsion (Harkins) . . . . .	5
1.2	Morphologies principales des particules de latex. . . . .	14
1.3	Présentation des phases dans la morphologie cœur-écorce. . . . .	16
1.4	Représentation graphique du "but à atteindre". . . . .	22
1.5	Exemple illustratif de la dominance. . . . .	26
1.6	Schéma de principe de la méthode AHP. . . . .	31
2.1	Montage expérimental. . . . .	41
2.2	Méthodes d'analyse et de caractérisation des produits de polymérisation. . . . .	43
2.3	Schéma de principe des fours dans l'analyse thermique différentielle. . . . .	49
2.4	Détermination de la $T_g$ à partir d'un thermogramme. . . . .	50
3.1	Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	56
3.2	Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	57
3.3	Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	57
3.4	Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	58
3.5	Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	59
3.6	Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant. . . . .	59
3.7	Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	60
3.8	Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	61
3.9	Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	62
3.10	Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	63
3.11	Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	63

3.12	Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères. . . . .	64
3.13	Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	66
3.14	Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	67
3.15	Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	67
3.16	Evolution de la fraction massique de styrene résiduel en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	68
3.17	Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	69
3.18	Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	69
3.19	Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	70
3.20	Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	71
3.21	Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	71
3.22	Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	72
3.23	Evolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	73
3.24	Evolution de la masse molaire moyenne en poids en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne. . . . .	73
4.1	Transfert du CTA par diffusion depuis les gouttelettes vers les particules. . . . .	95
4.2	Méthodologie de l'élaboration du modèle du système. . . . .	107
5.1	Organigramme de l'algorithme génétique. . . . .	120
5.2	Comparaison de l'évolution des conversions globales simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures. . . . .	124
5.3	Comparaison de l'évolution des diamètres moyens des particules simulés et expérimentaux pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures. . . . .	124
5.4	Comparaison de l'évolution des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures. . . . .	125

5.5	Comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures. . . . .	126
5.6	Comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures. . . . .	126
5.7	Résultats des intervalles de confiance de quelques paramètres ( $f_0, \sigma, k_{d0}, k_{t110}, K_{pz}, r_{p12}, r_{p21}, k_{tap10}, k_{p110}, \epsilon, k_{t220}$ ). . . . .	129
5.8	Résultats des conversions globales simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch. . . . .	131
5.9	Résultats des diamètres moyens des particules simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch. . . . .	131
5.10	Résultats des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch. . . . .	132
5.11	Résultats des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch. . . . .	132
5.12	Résultats des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch. . . . .	133
5.13	Profil de l'alimentation de l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	134
5.14	Résultats des conversions globales simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	134
5.15	Résultats des diamètres moyens des particules simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	135
5.16	Résultats des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	135
5.17	Résultats des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	136
5.18	Résultats des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch. . . . .	136
6.1	(a) Profil d'alimentation, (b) Profil de la température de transition vitreuse instantanée. . . . .	142
6.2	Exemple illustratif du calcul de la fonction d'évaluation. . . . .	147
6.3	Front de Pareto du problème multicritère. . . . .	149
6.4	Profil de la fonction d'utilité individuelle du critère 1. . . . .	152
6.5	Profil de la fonction d'utilité individuelle du critère 2. . . . .	152
6.6	Classes des meilleures solutions selon la méthode MAUT. . . . .	153
6.7	Profil d'alimentation de la meilleure classe des solutions. . . . .	154
6.8	Profil de l'alimentation optimale. . . . .	154
6.9	Profil optimal de la température de transition vitreuse instantanée $T_{gi}$ . . . . .	155
6.10	Profil optimal de la conversion. . . . .	156
6.11	Profil optimal de la fraction massique du styrène résiduel. . . . .	157
6.12	Profil optimal du diamètre moyen des particules. . . . .	158
6.13	Profil optimal du nombre de particules. . . . .	159
6.14	Profil optimal de la masse molaire moyenne en nombre. . . . .	160

6.15	Profil optimal de la masse molaire moyenne en poids. . . . .	160
C.1	Schéma du double film. . . . .	193
D.1	Résultats de la résolution du problème monocritère test. . . . .	195
D.2	Résultats de la résolution du problème test multicritère sans contraintes. . .	196
D.3	Résultats de la résolution du problème test multicritère sous contraintes. .	197
D.4	Résultats de la résolution du problème test monocritère sous contraintes. .	198
E.1	Représentation simplifiée des mesures expérimentales et des prédictions du modèle. . . . .	199



# Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques physico-chimiques de l’amorceur. . . . .	37
2.2	Caractéristiques physico-chimiques des monomères. . . . .	38
2.3	Caractéristiques physico-chimiques de l’agent de transfert de chaîne. . . . .	38
2.4	Caractéristiques physico-chimiques de l’inhibiteur. . . . .	39
2.5	Caractéristiques physico-chimiques de l’émulsifiant. . . . .	39
2.6	Caractéristiques physico-chimiques du tétrahydrofurane et du n-hexane. . . . .	39
3.1	Formulations utilisées pour l’étude de l’influence de la concentration de l’émulsifiant. . . . .	55
3.2	Formulations utilisées pour étudier l’influence de la teneur initiale en monomères. . . . .	60
3.3	Formulations utilisées pour étudier l’effet de l’agent de transfert de chaîne et la température ( $m_{mono}$ : masse initiale totale des monomères). . . . .	65
4.1	Effet de gel et de vitrification. . . . .	97
5.1	Algorithme utilisé pour l’analyse de l’estimabilité. . . . .	115
5.2	Classement des paramètres selon leur estimabilité. . . . .	116
5.3	Valeurs nominales utilisées dans l’analyse de l’estimabilité des paramètres (partie 1). . . . .	116
5.4	Valeurs nominales utilisées dans l’analyse de l’estimabilité des paramètres (partie 2). . . . .	117
5.5	Constantes de normalisation des états du modèle mathématique ( $(x_1)_0, (x_2)_0, \dots, (x_9)_0$ sont les valeurs initiales présentées des états présentés dans le chapitre 4) . . . . .	118
5.6	Nombres de mesures des différentes sorties. . . . .	122
5.7	Résultats de l’identification paramétrique. . . . .	123
5.8	Intervalle de confiance des paramètres identifiés. . . . .	128
5.9	Compositions utilisées dans les expériences de validation menées en batch. . . . .	130
5.10	Composition utilisée dans l’expérience de validation menée en fed-batch. . . . .	133
6.1	Classement des individus de l’exemple illustratif. . . . .	147
6.2	Composition de la charge initiale et de l’alimentation utilisée dans l’optimisation du procédé. . . . .	149
6.3	Poids et paramètres associés aux fonctions d’utilité individuelles. . . . .	151



# Nomenclature

## Symboles latins

$a$	paramètre d'ajustement de Flory,	$K \cdot kg \cdot kmol^{-1}$
$a_S$	surface couverte par 1 kmole d'émulsifiant,	$m^2 \cdot kmol^{-1}$
$a_e$	surface couverte par une molécule d'émulsifiant à 50 °C,	$nm^2$
$A_d$	surface totale des gouttelettes,	$m^2$
$A_p$	surface totale des particules,	$m^2$
$b^{ge}$	coefficient de gel pour les réactions de terminaison,	
$b^{gl}$	coefficient de vitrification pour les réactions de terminaison,	
$C_x$	rapport de réactivité de l'agent de transfert de chaîne,	
$d_d$	diamètre moyen des gouttelettes,	$m$
$d_{mic}$	diamètre moyen des micelles,	$m$
$d_p$	diamètre moyen des particules,	$m$
$D_{wi}$	coefficient de diffusion des radicaux libres issus de $i$ dans la phase aqueuse,	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{pi}$	coefficient de diffusion des radicaux libres issus de $i$ dans les particules,	$m^2 \cdot s^{-1}$
$E_e$	facteur d'expansion thermique des molécules d'émulsifiant,	$K$
$E_d$	énergie d'activation de l'amorceur,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{p11}$	énergie d'activation de propagation de l'acrylate de butyle,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{p22}$	énergie d'activation de propagation du styrène,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{t11}$	énergie d'activation de terminaison de l'acrylate de butyle,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{t22}$	énergie d'activation de terminaison du styrène,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{trm11}$	énergie d'activation de transfert de l'acrylate de butyle,	$J \cdot mol^{-1}$
$E_{trm22}$	énergie d'activation de transfert du styrène,	$J \cdot mol^{-1}$
$f_{aqi}$	fraction des radicaux $i$ dans la phase aqueuse,	
$f$	facteur d'efficacité de la décomposition de l'amorceur,	
$f_b$	fraction du styrène dans le réacteur,	
$f_{0i}$	fraction molaire initiale du monomère $i$ dans le réacteur,	
$F_i$	fraction massique du monomère résiduel $i$ ,	
$h$	nombre des radicaux libres dans une particule,	
$I$	nombre total de moles de l'amorceur dans la phase aqueuse,	$kmol$
$[I]_f$	concentration de l'amorceur dans l'alimentation,	$kmol \cdot m^{-3}$
$k_{cpi}$	coefficient de capture des radicaux $i$ par les particules,	$m^2 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_d$	coefficient de dissociation de l'amorceur,	$s^{-1}$

$k_{desi}$	coefficient de désorption des radicaux $i$ ,	$m^2 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_i$	coefficient de transfert des radicaux libres constitués d'une seule unité de monomère $i$ ,	$m \cdot s^{-1}$
$k_N$	coefficient de nucléation,	$m^2 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{pij}$	coefficient de propagation du monomère $j$ avec un radical libre terminé par $i$ ,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{TA,dw}$	coefficient de transfert de mass du CTA à l'interface gouttelettes/phase aqueuse,	$m \cdot s^{-1}$
$k_{TApi}$	coefficient de transfert CTA monomères dans les particules,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tij}$	coefficient de terminaison entre un radical $i$ et un radical $j$ ,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{trmij}$	coefficient de transfert entre un radical terminé en $i$ et un monomère $j$ ,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{Zp}$	coefficient d'inhibition dans les particules,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{Zaq}$	coefficient d'inhibition dans la phase aqueuse,	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
$K_{di}$	coefficient de partage du monomère $i$ entre les gouttelettes et la phase aqueuse,	
$K_{dT A}$	coefficient de partage de l'agent de transfert de chaîne entre les gouttelettes et la phase aqueuse,	
$K_{dZ}$	coefficient de partage de l'inhibiteur entre les gouttelettes et la phase aqueuse,	
$K_{pi}$	coefficient de partage du monomère $i$ entre la phase aqueuse et les particules,	
$K_{pTA}$	coefficient de partage de l'agent de transfert de chaîne entre la phase aqueuse et les particules,	
$K_{pZ}$	coefficient de partage de l'inhibiteur entre la phase aqueuse et les particules,	
$L_k$	moment normalisé d'ordre $k$ des macromolécules,	
$\bar{M}_n$	masse moléculaire moyenne en poids,	$kg \cdot kmol^{-1}$
$\bar{M}_p$	masse moléculaire moyenne en nombre,	$kg \cdot kmol^{-1}$
$M_{pi}$	nombre total de moles du monomère $i$ dans les particules,	$kmol$
$M_{Ti}$	nombre total de moles du monomère $i$ introduit dans le réacteur,	$kmol$
$M_i$	nombre total de moles du monomère $i$ dans le réacteur à un instant donné,	$kmol$
$M_M^i$	masse moléculaire du monomère $i$ ,	$kg \cdot kmol^{-1}$
$M_M^Z$	masse moléculaire de l'inhibiteur,	$kg \cdot kmol^{-1}$
$M_M^{TA}$	masse moléculaire de l'agent de transfert de chaîne,	$kg \cdot kmol^{-1}$
$[M_i]_f$	concentration du monomère $i$ dans l'alimentation,	$kmol \cdot m^{-3}$
$m_{di}$	constant d'équilibre des radicaux $i$ entre la phase aqueuse et les particules,	
$N_A$	nombre d'Avogadro,	$kmol^{-1}$
$N_p$	nombre de moles des particules (nombre de particules/ $N_A$ ),	$kmol$
$N_{mic}$	nombre total de moles des micelles (nombre de micelles/ $N_A$ ),	$kmol$
$N_m$	nombre de moles des macromolécules,	$kmol$
$\bar{n}$	nombre moyen de radicaux libres par particules,	

$\tilde{n}$	nombre moyen de paires de radicaux libres par particules,	
$n_S$	nombre de molécules d'émulsifiant par micelle,	
$P_i$	fraction de radicaux libres terminés par une unité monomère $i$ dans les particules,	
$Q_f$	débit total d'alimentation en pré-émulsion (monomères, inhibiteur, agent de transfert de chaîne, inhibiteur, émulsifiant et eau),	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_{If}$	débit d'alimentation en amorceur,	$m^3 \cdot s^{-1}$
$R_{aq}$	nombre de moles de radicaux libres dans la phase aqueuse,	$kmol$
$R_{pi}$	nombre de moles de radicaux libres $i$ dans les particules,	$kmol$
$\mathcal{R}_{absi}$	débit d'absorption des radicaux $i$ par les particules,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_d$	débit de décomposition thermique de l'amorceur dans la phase aqueuse,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_N$	débit total de nucléation micellaire,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_p$	débit total de propagation,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{pi}$	débit de consommation du monomère $i$ par propagation,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{pij}$	débit de propagation croisée entre un monomère $i$ et un monomère $j$ ,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{TAp}$	débit total de consommation de l'agent de transfert de chaîne dans les particules,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{TApi}$	débit de consommation de l'agent de transfert de chaîne avec les radicaux terminés par $i$ dans les particules,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_T$	débit total de terminaison,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{Tij}$	débit de terminaison entre deux macroradicaux l'un terminé par un monomère $i$ et l'autre par $j$ ,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{TC}$	débit total de terminaison par combinaison,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{TD}$	débit total de terminaison dismutation,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{trm}$	débit total de transfert au monomères,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{trmi}$	débit de consommation du monomère $i$ par réaction de transfert,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{Zaq}$	débit total de consommation de l'inhibiteur dans la phase aqueuse,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{Zp}$	débit total de consommation de l'inhibiteur dans les particules,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{R}_{Zpi}$	débit de consommation de l'inhibiteur dans les particules avec les radicaux libres terminés par $i$ ,	$kmol \cdot s^{-1}$
$\mathcal{S}_{aq}$	nombre de moles de l'émulsifiant dans la phase aqueuse,	$kmol$
$\mathcal{S}$	nombre total de moles de l'émulsifiant dans le réacteur,	$kmol$
$\mathcal{S}_d$	nombre de moles de l'émulsifiant sur les gouttelettes,	$kmol$
$\mathcal{S}_p$	nombre de moles de l'émulsifiant sur les particules,	$kmol$
$\mathcal{S}_{mic}$	nombre de moles de l'émulsifiant dans les micelles,	$kmol$
$[S]_f$	concentration de l'émulsifiant dans l'alimentation,	$kmol \cdot m^{-3}$
$TA_p$	nombre total de moles de l'agent de transfert de chaîne dans les particules,	$kmol$

$TA_p^e$	nombre total de moles de l'agent de transfert de chaîne dans les particules supposé en équilibre thermodynamique,	$kmol$
$[TA]_{aq}^e$	concentration de l'agent de transfert de chaîne à l'équilibre dans la phase aqueuse,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_{aq}^i$	concentration de l'agent de transfert de chaîne à l'interface gouttelettes/phase aqueuse côté phase aqueuse,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_d$	concentration réelle de l'agent de transfert de chaîne,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_d^e$	concentration de l'agent de transfert de chaîne à l'équilibre dans les gouttelettes,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_d^i$	concentration de l'agent de transfert de chaîne à l'interface gouttelettes/phase aqueuse côté gouttelettes,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_f$	concentration de l'agent de transfert de chaîne dans l'alimentation,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_p$	concentration réelle de l'agent de transfert de chaîne dans les particules,	$kmol \cdot m^{-3}$
$[TA]_p^e$	concentration de l'agent de transfert de chaîne à l'équilibre dans les particules,	$kmol \cdot m^{-3}$
$T$	température du mélange réactionnel,	$K$
$T_g$	température de transition vitreuse,	$K$
$T_{gi}$	température de transition vitreuse instantanée,	$K$
$V_{aq}$	volume total de la phase aqueuse,	$m^3$
$V_{aq}^i$	volume du monomère $i$ dans la phase aqueuse,	$m^3$
$V_{aq}^Z$	volume de l'inhibiteur dans la phase aqueuse,	$m^3$
$V_{aq}^{TA}$	volume de l'agent de transfert de chaîne,	$m^3$
$V_{eau}$	volume total de l'eau,	$m^3$
$V_p$	volume total des particules,	$m^3$
$V_p^i$	volume du monomère $i$ dans les particules,	$m^3$
$V_p^Z$	volume de l'inhibiteur dans les particules,	$m^3$
$V_p^{TA}$	volume de l'agent de transfert de chaîne dans les particules,	$m^3$
$V_{pol}$	volume total de polymère dans les particules,	$m^3$
$V_d$	volume total des particules,	$m^3$
$V_d^i$	volume du monomère $i$ dans les particules,	$m^3$
$V_d^{TA}$	volume de l'agent de transfert de chaîne dans les particules,	$m^3$
$V_R$	volume total du mélange réactionnel,	$m^3$
$v_h$	fraction des particules contenant $h$ radicaux libres,	
$W_p$	fraction massique du polymère dans les particules,	
$W_i$	fraction massique du monomère $i$ dans le copolymère,	
$w_j$	fraction des macromolécules de degré of polymérisation $j$ ,	
$\bar{w}_j$	fraction des macroradicaux de degré de polymérisation $j$ ,	
$X_{glo}$	conversion massique globale	
$Z_{aq}$	nombre total de moles d'inhibiteur dans la phase aqueuse,	$kmol$
$Z_p$	nombre total de moles d'inhibiteur dans les particules,	$kmol$
$[Z]_f$	concentration de l'inhibiteur dans l'alimentation,	$kmol \cdot m^{-3}$

## Symboles grecs

$\delta$	rapport entre les coefficients globaux de nucléation et de capture,	
$\delta_i$	rapport entre les coefficients de nucléation et de capture pour le monomère $i$ ,	
$\delta_{mi}$	rapport entre la résistance au transfert du radical issu du monomère $i$ sur la résistance globale,	
$\epsilon$	rapport entre le coefficient cinétique d'inhibition dans la phase aqueuse et le coefficient de capture,	$m$
$\lambda_k$	moment normalisé d'ordre $k$ des macroradicaux,	
$\rho_i$	masse volumique du monomère $i$ ,	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_{pi}$	masse volumique de l'homopolymère $i$ ,	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_{TA}$	masse volumique de l'agent de transfert de chaîne,	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_Z$	masse volumique de l'inhibiteur,	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma$	paramètre de gonflement des particules,	
$\tau$	rapport entre la terminaison par dismutation et la terminaison par combinaison,	
$\chi_i$	fraction des radicaux $i$ constitués d'une seule unité du monomère $i$ dans les particules,	
$\omega_i$	fraction de radicaux terminés par un monomère $i$ formé d'une seule unité de monomère,	

## Indices

$aq$	: aqueux
$d$	: gouttelette (droplets)
$i$	: monomère $i$
$M$	: molaire
$p$	: particule
$TA$	: agent de transfert de chaîne
$s$	: emulsifiant (surfactant)
$z$	: inhibiteur

## Exposants

$e$	: à l'équilibre
$i$	: monomère $i$
$ge$	: relatif à l'effet de gel
$gl$	: relatif à l'effet de vitrification
$TA$	: agent de transfert de chaîne
$z$	: inhibiteur

## Abbréviations

Abu	Acrylate de butyle
AHP	Processus de hiérarchie analytique (Analytical Hierarchical Process )
CMC	Concentration Micellaire Critique
COV	Composés Organiques Volatiles
CTA	agent de transfert de chaîne (Chain Transfer Agent)
DASSL	Differential Algebraic System Solver
ELECTRE	ELimination Et Choix Traduisant la REalité
GA	algorithme génétique (Genetic Algorithm)
MCDA	Multi-Criteria Decision Aid
MALLS	Multi-Angle Laser Light Scattering
MAUT	Théorie de l'utilité multiattribut (Multi - Attribute Utility Theory)
MWD	distribution de la masse moléculaire (Molecular Weight Distribution)
MOGA	Multiple Objective Genetic Algorithm
NSGA	Non-dominated Sorting Genetic Algorithm
NPGA	Niched Pareto Genetic Algorithm
PROMETHEE	Preference Ranking Organisation METHod for Enrichment and Evaluation
PSD	distribution des tailles des particules (Particles Size Distribution)
SEC	Size Exclusion Chromatography
SPEA	Strength Pareto Evolutionary Algorithm
St	Styrène
THF	tétrahydrofurane
VEGA	Vector Evaluated Genetic Algorithm



# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Principes généraux</b>	<b>4</b>
1.2.1	Etape 1 : Nucléation	5
1.2.2	Etape 2 : Croissance des particules	6
1.2.3	Etape 3 : Particules en manque de monomère	6
<b>1.3</b>	<b>Modélisation de la polymérisation en émulsion</b>	<b>6</b>
1.3.1	Théorie de Smith et Ewart	7
1.3.2	Autres modèles pour le nombre moyen de radicaux par particule	8
<b>1.4</b>	<b>Facteurs influençant la polymérisation en émulsion</b>	<b>9</b>
1.4.1	Effet de l'emulsifiant	9
1.4.2	Effet de l'agent de transfert de chaîne	10
1.4.3	Effets de la viscosité	11
1.4.4	Effet de l'agitation	12
<b>1.5</b>	<b>Procédé de polymérisation en émulsion</b>	<b>12</b>
1.5.1	Procédé batch	13
1.5.2	Procédé fed-batch	13
<b>1.6</b>	<b>Morphologie des latex</b>	<b>14</b>
1.6.1	Les facteurs thermodynamiques	15
1.6.2	Les facteurs cinétiques	16
1.6.3	Autres facteurs	17
<b>1.7</b>	<b>Optimisation multicritère</b>	<b>19</b>
1.7.1	Les méthodes agrégées	21
1.7.2	Les méthodes non agrégées non Pareto	23
1.7.3	Les méthodes Pareto	25
<b>1.8</b>	<b>Méthodes d'aide à la décision multicritère</b>	<b>30</b>
1.8.1	Les méthode d'agrégation totale	30
1.8.2	Les méthodes d'agrégation partielle	32
<b>1.9</b>	<b>Conclusions</b>	<b>33</b>

---



## 1.1 Introduction

La polymérisation en émulsion est un procédé connu depuis les travaux de Luther et Hueck (1932). Ses premiers développements industriels ont été réalisés essentiellement aux USA entre 1932 et 1950, et plus précisément pendant la seconde guerre mondiale, dans le cadre de la production de caoutchouc synthétique à base de butadiène et de styrène. Grâce aux progrès techniques apportés depuis, ce type de polymérisation s'est imposé comme une technique incontournable dans la synthèse de matériaux polymères dotés de caractéristiques particulières qui entrent dans la fabrication de nombreux produits (peintures, vernis, revêtements, adhésifs, agents de couchage de papiers etc. utilisant plus de  $20 \cdot 10^6$  tonnes de polymères/an, [Asua \(2004\)](#)).

Comparé aux autres techniques de polymérisation par voie radicalaire, notamment aux polymérisations en masse, en solution et en suspension, ce procédé présente plusieurs avantages parmi lesquels d'une part, un meilleur contrôle des transferts de matière et de chaleur et, par conséquent, de la cinétique des réactions mises en jeu, et, d'autre part, l'obtention, avec des taux de conversions élevés, des macromolécules de masses molaires importantes.

Il s'agit d'un procédé hétérogène dans lequel coexistent plusieurs phases qui sont le siège de phénomènes complexes dont la modélisation est particulièrement délicate. Par ailleurs, comme nous le verrons plus loin, les macroradicaux formés en cours de réaction sont essentiellement distribués dans des particules de polymère formées par nucléation, ce qui réduit assez fortement la probabilité de terminaisons bimoléculaires, mais favorise la croissance de ces macroradicaux et donne lieu la formation de longues chaînes macromoléculaires.

Les propriétés d'usage des macromolécules obtenues sont intimement liées à la distribution des masses molaires, à la microstructure et à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des macromolécules produites ainsi qu'à la distribution des tailles et à la morphologie des particules de polymère. On notera, par exemple, que la distribution des masses molaires affecte d'importantes propriétés telles que l'élasticité, la rigidité et la résistance aux solvants des matériaux résultants et que la distribution des tailles des particules et la morphologie conditionnent les propriétés rhéologiques, l'aptitude à l'adhésion et la formation de films.

Cependant, malgré un nombre important de travaux consacrés à la polymérisation en émulsion, plusieurs aspects en alimentent encore les investigations, notamment ceux liés à la nucléation, à l'effet de l'agent de transfert de chaîne et à l'impact de différents facteurs sur la morphologie des particules.

Ce chapitre a pour objectif de faire le point sur l'état actuel des connaissances relatives aux aspects fondamentaux de ce type de polymérisation liés à la modélisation du procédé, aux principaux phénomènes qui interviennent, aux facteurs qui affectent la morphologie des particules, à l'optimisation multicritère et à l'aide à la décision.

## 1.2 Principes généraux

La première description qualitative cohérente de ce type de polymérisation en émulsion a été donnée par Harkins (Harkins (1947)) dont les travaux ont conduit à une bonne compréhension des phénomènes complexes et des mécanismes de base mis en jeu et qui ont permis d'aboutir à des développements quantitatifs élaborés.

Il s'agit d'une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés dans une phase continue. Une recette classique est souvent composée d'un (ou plusieurs) monomère(s) préalablement dispersé(s) sous forme de gouttelettes, dans une phase continue généralement de l'eau, un amorceur hydrosoluble (ou soluble dans la phase continue), un agent tensio-actif ou émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère ainsi que les particules de polymères.

Au début du procédé, le milieu réactionnel est constitué de quatre phases (figure 1.1) :

*La phase continue (phase aqueuse)* : Elle constitue environ 50 % de la masse des produits et dans lequel se forment par homolyse thermique de l'amorceur des radicaux primaires. Cette phase continue, de faible viscosité, joue pendant la polymérisation le rôle de volant thermique.

*Les gouttelettes de monomères* : les gouttelettes dispersées dans le milieu réactionnel et stabilisées par l'émulsifiant ont un diamètre moyen compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  et une concentration de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{14}$  gouttes/ $\text{dm}^3$ . Elles contiennent la majeure partie des monomères et constituent un réservoir pour les réactions de polymérisation qui vont se dérouler principalement dans les particules de polymères, ou éventuellement dans la phase aqueuse.

*Les micelles* : les micelles se forment spontanément dans la phase continue si la concentration en émulsifiant dépasse la CMC (concentration micellaire critique). Ces micelles dont les diamètres sont de l'ordre de 5 à 10 nm et la concentration de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{21}$  micelles/ $\text{dm}^3$ , peuvent être gonflées par des molécules de monomère et être transformées en partie, en particules.

*Les particules* : les particules sont le siège principal des réactions de polymérisation. Elles présentent généralement des diamètres compris entre 50 et 1000 nm à la fin du procédé et une concentration de l'ordre de  $10^{16}$  à  $10^{18}$  particules/ $\text{dm}^3$ .

Ces différentes phases coexistent au début de la polymérisation, et évoluent au cours de son avancement, ce qui se traduit par la disparition des micelles, puis celles des gouttelettes selon trois étapes principales dites de nucléation, de croissance des particules et d'épuisement du (ou des) monomère(s).

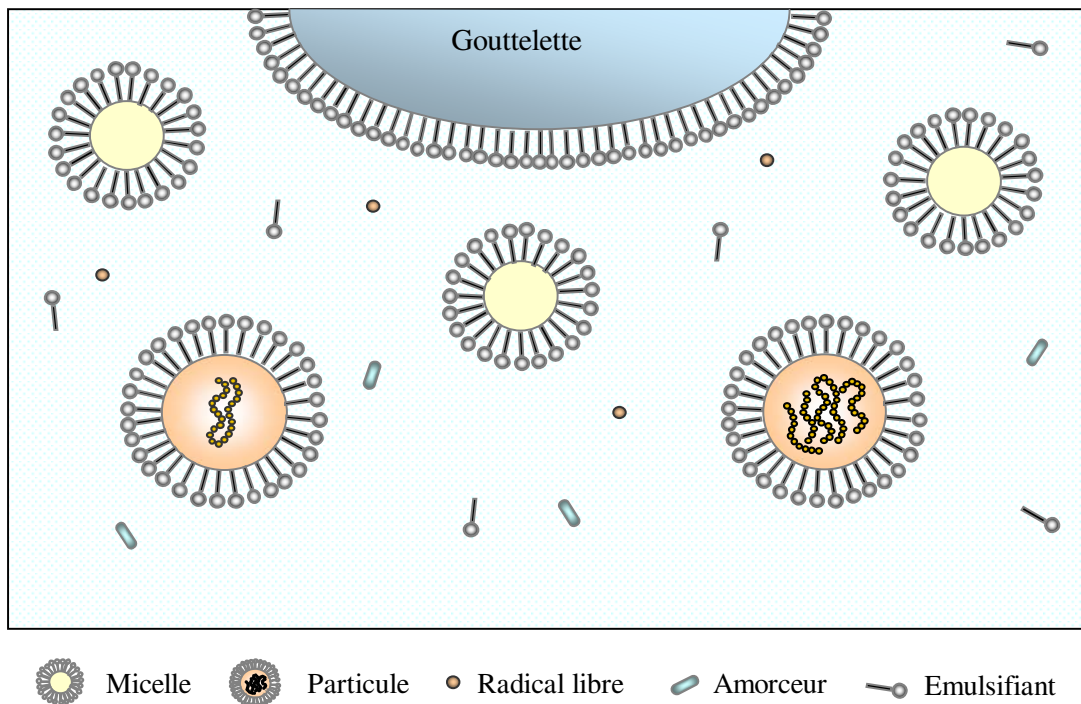


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de la polymérisation en émulsion (Harkins)

### 1.2.1 Etape 1 : Nucléation

Cette étape correspond à la création des particules par l'un des deux principaux mécanismes :

*la nucléation micellaire* dans laquelle les radicaux primaires générés dans la phase aqueuse sont capturés par les micelles gonflées de monomères. Les particules formées ainsi obtenues sont le siège des réactions de polymérisation jusqu'à la fin du processus.

Dans la polymérisation en émulsion classique (macro-émulsion) l'aire interfaciale entre les micelles (5-10 nm de diamètre) et la phase aqueuse est nettement plus faible que celle des gouttelettes (de 1 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre). La probabilité de la nucléation des gouttelettes est ainsi négligeable comparée à la nucléation des micelles. Il est cependant à noter que dans le cas des mini-émulsions et micro-émulsions les gouttelettes sont de faibles tailles (0.05 – 0.1  $\mu\text{m}$ ) et peuvent être nucléées par les radicaux pour être le siège des réactions de polymérisation.

Le nombre de particules croit durant l'étape de nucléation et se poursuit jusqu'à la disparition totale des micelles. Cependant, seule une partie des micelles est transformée en particules, généralement une micelle sur 100 ou 1000 environ (Chern (2006)). Les autres micelles se décomposent au cours de la polymérisation afin de stabiliser les particules en croissance.

*la nucléation homogène* qu'on rencontre généralement dans le cas où la concentration en émulsifiant est inférieure à la CMC. Dans ce cas, les radicaux primaires continuent à croître par propagation avec le monomère libre qui se trouve dans la phase aqueuse. Cette croissance augmente le caractère hydrophobe des oligoradicaux et quand une longueur critique qui correspond à la limite de miscibilité est atteinte, les oligoradicaux forment des particules primaires ou particules précurseurs. Ces particules sont stabilisées par l'émulsifiant présent dans le milieu (ou par les charges des radicaux issus de l'amorceur). Ces particules vont croître ou flocculer avec d'autres particules existantes suivant la capacité de stabilisation du système.

L'étape de la nucléation revêt un intérêt considérable car elle conditionne une partie des propriétés d'usage du matériau obtenu, notamment les propriétés liées à la taille des particules et à leur distribution (PSD : Particle Size Distribution) telles que la rhéologie et l'aptitude à former des films.

Enfin, l'étape de nucléation est une étape très rapide et permet d'atteindre une conversion de l'ordre de 10 à 20 %.

### 1.2.2 Etape 2 : Croissance des particules

Au cours de cette étape, les particules dont le nombre reste constant, sont saturées en monomère grâce à la présence des gouttelettes qui en assurent l'alimentation. Par conséquent, la concentration en monomère dans les particules et la vitesse de polymérisation restent constantes. Durant cette phase, la stabilité colloïdale joue un rôle déterminant. En effet, Une stabilisation insuffisante peut engendrer la coagulation des particules. L'étape de croissance se poursuit jusqu'à l'épuisement total des monomères des gouttelettes et permet d'atteindre des conversions de l'ordre de 40 %.

### 1.2.3 Etape 3 : Particules en manque de monomère

A ce stade, la dispersion ne comprend plus que la phase aqueuse et les particules. Privée des gouttelettes, les particules ne sont plus saturées en monomère. Par conséquent, la concentration du monomère dans les particules ne peut que diminuer au cours du temps entraînant une diminution probable de la vitesse de polymérisation. Cependant, la présence de l'effet de gel peut provoquer une augmentation de la vitesse de polymérisation qui finit par chuter à la fin du procédé, à cause de l'épuisement du monomère. Les aspects rhéologiques et le transfert de matière et de chaleur sont les paramètres les plus déterminants durant cette phase, particulièrement dans le cas où la fraction volumique des particules est très importante (polymérisation à haute fraction solide).

## 1.3 Modélisation de la polymérisation en émulsion

La modélisation des procédés de polymérisation en émulsion a fait l'objet de nombreuses études. Ces modèles diffèrent essentiellement par leur champ d'application et leur complexité. Les plus représentatifs ont été revues par [Dube et al. \(1997\)](#), [Gao et Penlidis](#)

(2002), Thickett et G. (2007). Dans la suite de cette section une attention particulière est portée au modèle de Smith et Ewart qui présente le noyau de développement des modèles des procédés de polymérisation en émulsion.

### 1.3.1 Théorie de Smith et Ewart

Smith et Ewart (1948) se sont basés sur la description qualitative d'Harkins pour proposer une approche quantitative de la polymérisation en émulsion. Ils proposèrent une relation empirique pour le nombre de particules  $N_p$  comme suit :

$$N_p = 0.37(R_I/R_{vol})^{0.4}(a_s S)^{0.6} \quad (1.1)$$

où  $R_I$  est le débit de création des radicaux dans la phase aqueuse,  $R_{vol}$  la vitesse d'expansion volumique des particules,  $a_s$  la surface spécifique de l'émulsifiant et  $S$  la concentration en émulsifiant.

L'équation 1.1 montre que le nombre de particules est relié par une puissance de 0.6 à la concentration en émulsifiant et de 0.4 à la concentration en amorceur. Ceci met en évidence l'importance de l'émulsifiant dans la détermination du nombre de particule et par conséquent sur leurs tailles.

A l'instar de la polymérisation en masse et en solution la vitesse de polymérisation  $R_p$  s'exprime comme suit :

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n}N_p}{N_A} \quad (1.2)$$

où  $k_p$  est la constante cinétique de propagation,  $[M]_p$  la concentration en monomère dans les particules,  $\bar{n}$  le nombre moyen de radicaux par particule et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

La relation 1.2 montre qu'au cours de la première phase la vitesse de polymérisation augmente à cause de l'augmentation du nombre de particule. Cette vitesse reste cependant constante pendant la deuxième phase car la concentration en monomère dans les particules ainsi que le nombre de particules restent constants.

Afin d'accéder au nombre moyen de radicaux par particule, il est nécessaire d'effectuer un bilan de population sur le nombre de particules contenant  $i$  radicaux ( $N_i$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= k_{cp} [N_{i-1} - N_i] - k_{des,i+1} N_{i+1} - k_{des,i} N_i \\ &+ \frac{1}{2} \frac{k_t}{N_A V_p} [(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \end{aligned} \quad (1.3)$$

où  $k_{cp}$ ,  $k_{des}$ ,  $k_t$  sont les constantes cinétiques de capture des radicaux, de désorption et de terminaison dans les particules respectivement et  $V_p$  le volume total des particules.

Le nombre moyen de radicaux par particule est alors obtenu comme suit :

$$\bar{n} = \sum_0^{\infty} \frac{i N_i}{N_p} \quad (1.4)$$

Smith et Ewart distinguent alors trois cas limites :

$\bar{n} \ll 1$  lorsque la vitesse de désorption des radicaux vers la phase aqueuse est nettement supérieure à leur capture (c'est le cas de la polymérisation de l'acétate de vinyle et du chlorure de vinyle).

$\bar{n} = 0.5$  dans le cas où la désorption des radicaux est négligeable et la terminaison d'un radical en croissance avec un radical adsorbé est instantanée. C'est le cas classique du modèle zéro-un qui stipule que si un radical est capturé par une particule qui ne contient aucun radical, celui-ci peut propager, alors que s'il est capturé par une particule contenant déjà un radical, une chaîne de polymère est immédiatement formée par terminaison bimoléculaire. Ce qui réduit le nombre de radicaux dans la particule à zéro. Ce cas de figure est rencontré dans la polymérisation du styrène, du butadiène et du méthacrylate de méthyle en absence de l'effet de gel.

$\bar{n} \gg 1$  est le cas où la vitesse de désorption des radicaux ainsi que la vitesse de terminaison sont négligeables devant la vitesse de capture. Le nombre de radicaux augmente alors au sein des particules qui sont assimilées à des microréacteurs.

Le modèle de Smith et Ewart s'applique au cas des monomères faiblement solubles dans l'eau. Dans le cas des monomères relativement solubles dans l'eau, d'autres phénomènes entrent en considération notamment la polymérisation dans la phase aqueuse.

### 1.3.2 Autres modèles pour le nombre moyen de radicaux par particule

La détermination du nombre moyen de radicaux par particule est un point crucial en polymérisation en émulsion. Les méthodes utilisées sont inspirées du modèle de Smith et Ewart et consistent à résoudre les équations différentielles issues des bilans des particules contenant  $i$  radicaux (équation 1.3). L'une des méthodes utilisées consiste à supposer un nombre maximal de radicaux par particule ( $i_{max}$ ) et de résoudre le système d'équations différentielles qui en résulte (Ginsburger et al. (2003), Storti et al. (1989)). Une autre approche existe néanmoins dans la littérature. Elle consiste à résoudre un système d'équations algébriques obtenues par simplification des équations différentielles en se basant sur l'approximation de l'état quasi-stationnaire.



$$\begin{aligned}
& k_{cp} [R_{aq}^\bullet] [N_i] + k_{des} [N_i] i + k_t \left[ \frac{i(i-1)}{\nu_p} \right] [N_i] + k_Z [Z]_p [N_i] i = \\
& k_{cp} [R_{aq}^\bullet] [N_{i-1}] + k_{des}(i+1) [N_{i+1}] + k_t \left[ \frac{(i+1)(i+2)}{\nu_p} \right] [N_{i+2}] + \\
& \quad k_Z [Z]_p (i+1) [N_{i+1}]
\end{aligned} \tag{1.5}$$

où  $[R_{aq}^\bullet]$  est la concentration des radicaux dans la phase aqueuse et  $[Z]_p$  la concentration de l'inhibiteur dans les particules.

O'Toole (1965) a résolu le système des équations algébriques récursives pour la détermination du nombre moyen de radicaux par particule, en proposant une fonction de Bessel modifiée. Ugelstad et al. (1967) ont proposé une approximation numérique de la solution comme suit,

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m+1 + \frac{2\alpha}{m+2 + \frac{2\alpha}{m+3 + \dots}}}} \tag{1.6}$$

avec

$$\alpha = \frac{k_{cp} [R_{aq}^\bullet] V_p N_A}{N_p k_t} \tag{1.7}$$

et

$$m = \frac{(k_{des} + k_Z [Z]_p) V_p N_A}{k_t N_p} \tag{1.8}$$

## 1.4 Facteurs influençant la polymérisation en émulsion

Dans cette section nous allons présenter les principaux facteurs qui conditionnent les phénomènes observés dans les procédés de polymérisation en émulsion.

### 1.4.1 Effet de l'émulsifiant

Le rôle principal de l'émulsifiant est de stabiliser d'une part, les gouttelettes avant et pendant la polymérisation et d'autre part, les particules de latex pendant et après la fin de la polymérisation, tout en évitant leur coagulation.

La concentration en émulsifiant s'avère un élément capital dans la détermination des caractéristiques des produits obtenus, particulièrement durant la phase de nucléation. En effet, le type de nucléation et la distribution des tailles de particule (PSD) sont intimement liés à la concentration en émulsifiant dans le milieu. Une plus grande quantité d'émulsifiant ( $>$  CMC) favorise la nucléation micellaire, et la production de particules de faibles tailles.

Dans la pratique industrielle, il est possible de synthétiser un émulsifiant dans le milieu réactionnel (in situ) grâce à de faibles quantités de monomères plus solubles dans la phase aqueuse, et qui possèdent une vitesse de polymérisation plus importante que le monomère principal. Ces monomères vont générer des macromolécules dès le début du processus qui vont stabiliser les particules de polymères.

### 1.4.2 Effet de l'agent de transfert de chaîne

Les agents de transfert de chaîne (CTA : Chain Transfer Agent) sont couramment utilisés dans l'industrie pour contrôler la distribution des masses molaires des polymères (MWD molecular weight distribution).

Il est cependant connu dans la polymérisation en émulsion que le CTA n'a pas un impact exclusif sur les masses molaires, mais affecte également la cinétique de polymérisation (Nomura et al. (1982), Nomura et al. (1994), Barudio et al. (1998), Salazar et al. (1998)). En effet, le CTA provoque des réactions de transfert dans lesquels les macroradicaux sont remplacés par de petits radicaux (issus de l'agent de transfert de chaîne) et qui sont susceptibles de désorber plus facilement des particules. Ainsi, l'agent de transfert de chaîne influe sur les mécanismes de désorption et de capture ce qui modifie les vitesses de nucléation, la cinétique du procédé et les tailles des particules.

De plus, le CTA possède sa propre cinétique de diffusion à travers les différentes interfaces (gouttelettes/phase aqueuse, phase aqueuse/particules). Plusieurs auteurs (Barudio et al. (1998), Salazar et al. (1998)) s'accordent sur le fait que le CTA peut subir des limitations au transfert de matière principalement au niveau de l'interface gouttelette/phase aqueuse. Ces limitations vont abaisser la quantité transférée aux particules ce qui affecte l'efficacité de l'amorceur (son impact sur les MWD).

Les principales caractéristiques d'un CTA sont sa solubilité dans la phase aqueuse, son rapport de réactivité  $C_x$  (le rapport entre la constante cinétique de transfert et la constante de propagation) et sa résistance au transfert entre les différentes phases.

Les mercaptans sont les agents de transfert de chaîne les plus utilisés en polymérisation en émulsion. Plusieurs auteurs (Frank et al. (1948); Kolthoff et Harris (1947); Smith (1946a); Smith (1946b)) indiquent que les mercaptans avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10 ( $n_C < 10$ ) sont plus efficaces grâce à leur diffusion rapide depuis les gouttelettes. Cette diffusion rapide peut entraîner cependant une surmodification des longueurs des chaînes du polymère au début de l'opération, et une modification insuffisante à la fin. Les mercaptans avec un  $n_C > 10$  sont plus affectés par les limitations à la diffusion ce qui réduit leur efficacité. En fonction des besoins, le meilleur choix d'un CTA peut être guidé par une efficacité optimale résultant d'un compromis entre les caractéristiques des deux classes de mercaptans (une diffusion pas trop rapide permettant de contrôler la quantité du CTA dans les particules).

L'impact de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique de polymérisation est principalement répercuté sur la désorption des radicaux. Différentes expressions de la constante

cinétique de désorption existent dans littérature (Dube et al. (1997)).

Gilbert et Napper (1983) ont proposé d'exprimer la constante cinétique de désorption comme suit :

$$k_{des} = \frac{12D_{wx}}{d_p^2} \frac{Z}{m_d} \frac{k_{ta}}{k_p} \quad (1.9)$$

où  $D_{wx}$  est le coefficient de diffusion de l'agent de transfert de chaîne dans la phase aqueuse,  $d_p$  le diamètre des particules,  $Z$  la taille critique des oligoradicaux,  $m_d$  le coefficient de partage des radicaux entre les particules et la phase aqueuse et  $k_{ta}$  la constante cinétique de transfert à l'agent de transfert de chaîne.

Nomura et al. (1982) et Nomura et al. (1994) ont proposé des expressions plus générales de la constante cinétique de désorption.

$$k_{des} = \frac{12D_{wx}\delta_m k_{ta} [TA]_p K_{tawp}}{d_p^2 k_p [M]_p} \quad (1.10)$$

où  $\delta_m$  est le rapport entre la résistance au transfert dans la phase aqueuse et la résistance globale au transfert,  $[TA]_p$  la concentration du CTA dans les particules et  $K_{tawp}$  le coefficient de partage du CTA entre phase aqueuse et particules.

L'effet de l'agent de transfert de chaîne sur la désorption des radicaux montre l'impact de ce dernier sur le nombre de radicaux dans les particules et par conséquent sur la cinétique de polymérisation. Par ailleurs, peu d'études ont affirmé que cet effet est suffisamment faible pour être négliger notamment dans le cas d'une polymérisation en batch (Mendoza et al. (2000)).

### 1.4.3 Effets de la viscosité

A des conversions élevées, certaines réactions, comme la propagation et la terminaison deviennent contrôlées par la diffusion. Les effets de la viscosité se font sentir à l'intérieur des particules. Chaque particule se comporte comme un micro-réacteur de polymérisation en masse.

#### Effet de gel

L'augmentation de la viscosité dans le mélange réactionnel entraîne une diminution de la mobilité des macroradicaux. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de gel (effet Trommsdorff), est associé à la diminution de la constante cinétique de terminaison. Plusieurs modèles empiriques ont été proposés pour décrire cet effet ( Hui et Hamielec (1983), Marten et Hamielec (1979), Nomura et al. (1994)).

#### Effet de vitrification

Il arrive parfois que la température de transition vitreuse du polymère formé soit plus élevée que la température du milieu. Le mélange réactionnel (particules) devient vitreux ce qui diminue considérablement la mobilité des espèces présentes particulièrement les

monomères. Ceci se traduit par une diminution significative de la constante cinétique de propagation après une augmentation due à l'effet de gel. [Nomura et al. \(1994\)](#) ont également proposé une expression empirique qui permet d'exprimer l'effet de vitrification sur la constante cinétique de propagation en fonction de la fraction en polymère dans la particule.

#### 1.4.4 Effet de l'agitation

Le rôle principal de l'agitation est d'homogénéiser le milieu réactionnel (température, viscosité, concentrations...). Dans le cas de la polymérisation en émulsion, l'agitation affecte en plus, les surfaces d'échange (gouttelettes et particules) et les coefficients de transfert de matière. Ceci lui permet de jouer différents rôles sur les performances du procédé et les caractéristiques des produits obtenus (latex et polymère).

L'influence de l'agitation dans le cas des procédés fermés a fait l'objet de nombreuses études. Les principaux phénomènes observés montrent que l'agitation joue un rôle déterminant dans le transport des réactifs (monomères, CTA...) vers les particules. Il s'avère que pour de faibles vitesses d'agitation la polymérisation est contrôlée par la diffusion des espèces. Dans le cas de présence d'impuretés (telles que l'oxygène) due à une mauvaise purification de l'azote, [Nomura et al. \(1972\)](#) ont noté qu'une augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une réduction des vitesses de polymérisation ainsi que les masses moléculaires. D'autres auteurs ([Evans et al. \(1961\)](#)) ont démontré que l'effet de l'agitation n'est pas régulier le long de la durée du procédé mais dépend de la phase de polymérisation en cours (nucléation, croissance et épuisement).

D'une façon générale, de faibles vitesses d'agitation favorisent les phénomènes diffusionnels et éventuellement la coagulation des particules. Alors que des vitesses élevées peuvent réduire les tailles des particules et augmenter les vitesses de polymérisation (si la quantité des radicaux disponibles est assez importante).

L'influence de l'agitation dans le cas des procédés semi-continu n'a fait l'objet que de peu d'études malgré l'intérêt qu'elle revêt à l'échelle industrielle. [Zubitur et Asua \(2001\)](#) ont étudié l'impact de la vitesse d'agitation sur la conversion, le nombre des particules et la distribution des masses molaires dans le cas d'un procédé semi-continu, de copolymérisation en émulsion du styrène et l'acrylate du butyle avec et sans agent de transfert de chaîne (le dodecyl mercaptan). Leur étude montre principalement qu'il est nécessaire d'adopter des vitesses d'agitation suffisamment élevées afin de vaincre les limitations diffusionnelles que subit l'agent de transfert de chaîne.

## 1.5 Procédé de polymérisation en émulsion

Les caractéristiques des produits obtenus et les quantités recherchées sont les principaux éléments qui permettent de choisir le type du procédé à mettre en œuvre. L'obtention de produits conformes aux propriétés d'usage recherchées, nécessite des procédés flexibles

qui permettent de contrôler l'évolution des différents facteurs au cours du temps ainsi qu'une reproductibilité d'une opération à une autre. Dans ce qui suit, une attention particulière est apportée aux procédés batch et fed-batch qui ont fait l'objet de notre travail.

### 1.5.1 Procédé batch

Les procédés fermés ou batch sont souvent utilisés au laboratoire pour étudier les mécanismes réactionnels, développer de nouveaux produits latex et obtenir des données cinétiques. Malgré leur grande simplicité, ces procédés offrent peu de moyens de contrôle sur le déroulement de la polymérisation et ne permettent pas de produire de grandes quantités comparés aux procédés semi-continus et continus.

Le principe est de mettre tous les réactifs (pré-émulsion) sauf l'amorceur dans un réacteur agité et de porter le mélange à la température de réaction. Une fois cette température est atteinte l'amorceur est ajouté afin de lancer la polymérisation.

### 1.5.2 Procédé fed-batch

Les procédés fed-batch sont plus utilisés dans l'industrie compte tenu de leur souplesse comparés aux procédés fermés. En effet, Les différentes possibilités d'ajout de produits pendant le déroulement de la polymérisation notamment le ou les monomères et l'émulsifiant permet de mieux contrôler d'une part, les caractéristiques des particules telles que la morphologie, la composition et la distribution des tailles des particules, et d'autre part, les vitesses de polymérisation et les masses moléculaires des polymères. Ces avantages permettent d'obtenir des produits (latex et polymères) avec des propriétés d'usage contrôlées qui répondent aux besoins en produits de haute qualité.

Selon le mode opératoire typique d'un procédé fed-batch, une faible quantité des réactifs est placée dans le réacteur avant le début de la polymérisation pour former le "pied de cuve" qui correspond principalement à l'étape de l'ensemencement. Ce pied de cuve est composé d'eau, de monomères, d'émulsifiant et parfois de petites particules appelées semences dont le rôle est de réguler la nucléation ou d'assurer une meilleure reproductibilité. La nucléation commence alors après l'introduction l'amorceur. La majeure partie des monomères est conservée dans des cuves sous forme libre ou de pré-émulsion (constituée de monomère, d'eau et d'émulsifiant). Le réacteur est ainsi alimenté par le ou les monomères et de la même manière par l'amorceur.

On distingue deux régimes de fonctionnement du réacteur selon le débit d'alimentation en monomères :

***Le régime d'excès en monomère*** obtenu pour des vitesses d'alimentation élevées. Dans ce cas, les particules sont saturées en monomère dont l'excès est présent sous forme de gouttelettes émulsionnées dans le réacteur. La vitesse de polymérisation est maximale et indépendante de la vitesse d'alimentation en monomère.

*Le régime de manque en monomère* obtenu pour des vitesses d'alimentation plus faibles. Sous ce régime, les particules ne sont pas saturées en monomère. La concentration en monomère est alors proportionnelle à la vitesse d'alimentation. De plus, la vitesse de polymérisation est égale à la vitesse d'alimentation ( $R_p = R_a$ ).

## 1.6 Morphologie des latex

Les particules à morphologie structurée préparées par polymérisation en émulsion, trouvent une large application dans l'industrie des peintures, des revêtements des élastomères et des adhésifs. Ces particules sont composées de plusieurs polymères et permettent d'obtenir des propriétés qu'on ne peut avoir avec leurs alliages. L'idée de base est l'utilisation de plusieurs monomères (deux ou plus) afin de synthétiser par polymérisation en émulsion et en plusieurs étapes, un matériau avec des propriétés qu'un polymère issu d'un seul monomère ne peut permettre. L'association de polymères ayant des propriétés différentes voire antagonistes, donne naissance à des matériaux avec des propriétés très originales et parfois uniques. En effet, la combinaison d'un polymère inapte à former un film avec un polymère qui forme des films à température ambiante peut conduire un matériau qui donne un film dur à basse température sans nécessité d'additifs constitués souvent de composés organiques volatiles (COV).

Les particules de latex les plus référencées et qui sont aptes à produire ce comportement sont les particules cœur-écorce (core-shell) (Sundberg et al. (1990)). Ces particules sont généralement constituées d'un cœur dur enveloppé d'une écorce molle. Cette morphologie particulière n'est cependant pas la seule et on trouve dans la littérature plusieurs formes possibles (Fig. 1.2).

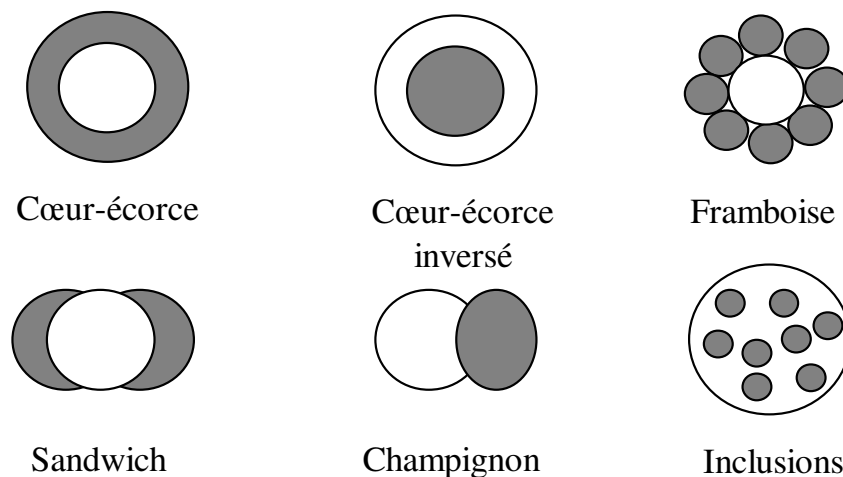


FIGURE 1.2 – Morphologies principales des particules de latex.

Le contrôle de la morphologie des particules de latex est un point crucial dans la synthèse de matériaux qui correspondent aux propriétés d'usage ciblées. Les études consa-

créées aux particules de latex à morphologies non-uniformes sont relativement limitées et présentent parfois des conclusions contradictoires compte tenu de la complexité des phénomènes inhérents à la présence des monomères et des macromolécules au sein des particules.

Les particules à morphologie structurée sont habituellement produites par une série consécutive de séquences de polymérisation en émulsion qui mettent en œuvre plusieurs monomères (deux ou plus) où le monomère de la seconde étape est polymérisé en présence de semences de particules de latex. Ces semences peuvent être préparées séparément ou formées in situ pendant la première étape. A noter que dans la majorité des cas, les particules sont produites en deux étapes (Dimonie et al. (1997)).

Les facteurs qui contrôlent la morphologie des particules sont principalement de nature thermodynamique ou cinétique (Stubbs et Sundberg (2008), Karlsson et al. (2003)).

### 1.6.1 Les facteurs thermodynamiques

Le contrôle de ces facteurs donne naissance à des particules en équilibre thermodynamique. Cet équilibre implique que les phases polymères non compatibles de la particule sont complètement séparées et que la particule se trouve sous l'énergie libre la plus basse (Sundberg et al. (1990), Chen et al. (1991), Huo et Liu (2002)).

L'énergie libre des particules à morphologie structurée s'exprime sous la forme d'une combinaison des énergies libres aux interfaces (enthalpie libre de Gibbs),

$$G = \sum \gamma_{ij} A_{ij} \quad (1.11)$$

Pour les particules cœur-écorce, l'enthalpie libre de Gibbs pour les deux cas possibles de la figure 1.3 s'exprime comme suit :

$$G_{CE} = \gamma_{12} 4\pi r_1^2 + \gamma_{2w} 4\pi r_2^2 \quad (1.12)$$

$$G_{CE\,inv} = \gamma_{12} 4\pi r_2'^2 + \gamma_{1w} 4\pi r_1'^2 \quad (1.13)$$

où  $\gamma_{12}$  est la tension interfaciale entre la phase  $i$  et la phase  $j$ ,  $\gamma_{iw}$  la tension à l'interface entre la phase  $i$  et la phase aqueuse et  $r_1$ ,  $r_2$  rayon de la phase cœur et la phase écorce respectivement.

Les tensions interfaciales sont affectées principalement par la présence de l'émulsifiant et/ou les monomères ainsi que les polarités relatives des deux polymères et leurs fractions volumiques respectives (Karlsson et al. (2003)).

Il est évident que la morphologie cœur-écorce inverse est favorisée quand elle est plus stable du point de vue thermodynamique, ce qui signifie :

$$G_{CE\,inv} < G_{CE} \quad (1.14)$$

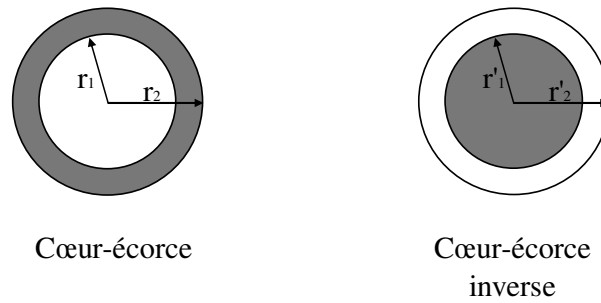


FIGURE 1.3 – Présentation des phases dans la morphologie cœur-écorce.

Afin de déduire une expression plus simple permettant de prédire la morphologie la plus probable entre les deux morphologies précédentes, on exprime les rayons en fonctions des volumes des phases de polymères. On déduit alors la condition nécessaire pour obtenir une morphologie cœur-écorce inverse (Waters (1989))

$$\frac{\gamma_{1w} - \gamma_{2w}}{\gamma_{12}} < \phi_1^{2/3} - \phi_2^{2/3} \quad (1.15)$$

où  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  sont les volumes respectifs des phases des polymères 1 et 2.

Il est à noter cependant qu'en présence de phénomènes de réticulations, un terme d'énergie élastique s'ajoute à l'équation 1.11 (Durant et Sundberg (1996), Durant et al. (1997)). Ces phénomènes ont fait l'objet de nombreuses études et le développement de ces aspects en détail dépasse l'étendue du travail présenté dans cette thèse.

Les particules à morphologie en équilibre thermodynamique sont obtenues quand la vitesse de diffusion des macromolécules est plus grande que la vitesse de polymérisation (cas des particules cœur-écorce, champignon et inversé). Ceci est généralement observé quand la diffusivité des macromolécules est très grande, comme c'est le cas dans les procédés fermés à faibles conversions ou des procédés semi-continus en régime d'excès de monomère (Karlsson et al. (2003)).

### 1.6.2 Les facteurs cinétiques

La morphologie des particules est plus couramment contrôlée par des facteurs cinétiques. Il s'agit principalement de la pénétration des oligoradicaux dans les particules, la séparation des phases de polymères produit dans les deux étapes (l'ensemencement et la synthèse du deuxième polymère) et la consolidation des phases (Stubbs et Sundberg (2008)).

La pénétration des radicaux dans les particules permet de prévoir à quel niveau de la particule les polymères sont produits notamment ceux de la deuxième phase. Les radicaux créés dans la phase aqueuse entrent dans les particules à travers la surface externe, puis diffusent à l'intérieur des particules tout en subissant une croissance due à la propagation. Leur mobilité est réduite à un point qu'on peut facilement admettre que la distance



parcourue par les radicaux immédiatement après leur pénétration dans les particules est la plus importante (tant que ces radicaux sont relativement courts). Des résultats expérimentaux ont montré que la morphologie dépend largement de l'ampleur à laquelle les radicaux pénètrent dans les particules (Maxwell et al. (1991), Stubbs et al. (1999), Karlsson et al. (2003)).

La séparation des phases polymériques est seulement considérée quand la pénétration des oligoradicaux dans les particules est possible, car dans le cas où elle est limitée, le polymère de la seconde étape se forme à la surface externe des particules et les polymères produits par les deux étapes ne se mélangent jamais. Quand la pénétration est possible, les chaînes de polymère produites lors de la deuxième étape se trouvent enchevêtrées avec les chaînes de la phase ensemencement. La séparation des phases nécessite alors la diffusion des chaînes. Une diffusion lente empêchera la séparation des deux phases et entraînera nécessairement une morphologie qui n'est pas en équilibre thermodynamique (Stubbs et al. (2003)).

La consolidation des phases après leur séparation a fait l'objet de peu d'études. Ce phénomène dépend à la fois de la température de transition vitreuse des polymères ( $T_g$ ) et la température de polymérisation (température du mélange réactionnel). Stubbs et Sundberg (2008) ont noté que pour observer un réarrangement de morphologie, il est nécessaire de ramollir les deux polymères ce qui implique de travailler à une température supérieure à leurs températures de transition vitreuse respectives. Il est clair que la consolidation des phases peut diminuer la mobilité des polymères et ralentir ou empêcher la formation de particules en équilibre thermodynamique.

### 1.6.3 Autres facteurs

#### Effet de l'amorceur

L'influence de l'amorceur sur la polarité des polymères a été mise en évidence dans plusieurs études (Cho et Lee (1985), Chern et Poehlein (1987), Stubbs et Sundberg (2004)). Cette polarité permet de faciliter la séparation des phases afin de produire des particules en équilibre thermodynamique. Ces études montrent que l'utilisation d'un amorceur non ionique lors de l'ensemencement puis un amorceur ionique pendant la deuxième étape, favorise la séparation des phases grâce à leur différence de polarité. Les chaînes produites avec l'amorceur ionique tendent à s'encrer à la surface des particules à cause de leur caractère hydrophile, enveloppant ainsi le polymère produit lors de l'ensemencement. Ce qui donne généralement des particules cœur écorce.

#### Effet du procédé

Une morphologie contrôlée est généralement favorisée par un procédé flexible, comme c'est le cas des procédés semi-continus. En effet, Lee et Rudin (1992) ont étudié l'influence du procédé lors de la deuxième étape sur la morphologie des particules du système PMMA/polystyrène. Ils ont noté que dans le cas d'un procédé fermé, le monomère de la

deuxième étape (styrène) se trouve en excès dès le début de l'opération et diffuse ainsi dans la particule entraînant le gonflement de ces dernières. Ce gonflement favorise alors la mobilité des chaînes de PMMA qui entraîne à son tour une inversion de phases au sein de la particule. Par contre, lors d'un procédé semi-continu opérant en manque de monomère, l'inversion des phases n'est plus observée car le monomère se transforme en macromolécule au fur et mesure qu'il est introduit ce qui limite la mobilité des macromolécules et maintient la morphologie cœur-écorce initialement prévue.

Un réacteur continu alimenté avec des semences de particules, constitue également une alternative intéressante pour synthétiser des morphologies contrôlées. En effet, la possibilité de varier la distribution des tailles des particules des semences (monodisperses ou polydisperses), des conditions opératoires (temps de séjour, alimentation en monomères...) permet d'obtenir une variété de particules à morphologie contrôlée (Chern (2008)).

### Effet de la fraction volumique des polymères

Quand la fraction volumique du polymère produit lors de la deuxième phase est très élevée, le polymère résultant de la phase d'ensemencement tend à précipiter dans la particule finale de latex et parfois à sortir complètement de la particule. A l'opposé, quand cette fraction est très faible alors le polymère produit lors de la deuxième étape ne peut pas encapsuler ou envelopper entièrement la particule résultant de l'ensemencement. Ce qui empêche la formation d'une particule core-shell parfaitement constituée (Chern (2008)).

### Effet de l'agent de transfert de chaîne

La masse molaire des polymères affecte principalement la viscosité du milieu (particule) et la mobilité des polymères. En effet, des masses molaires réduites favorisent la mobilité des macromolécules. L'agent de transfert de chaîne permet de réduire les masses molaires et favoriser ainsi la séparation des phases (Stubbs et Sundberg (2006a)).

Lee (1981) a étudié l'effet de la masse molaire des polymères en utilisant un agent de transfert de chaîne. Il nota qu'à des concentrations modérées en agent de transfert de chaîne, le polymère formé pendant la seconde étape forme des micro-domaines au sein du polymère produit lors de l'ensemencement. Ces micro-domaines tendent à former une phase unique quand leur quantité augmente. A des concentrations élevées en agent de transfert de chaîne il obtient des particules avec des phases hémisphériques distinctes.

### Effet de l'agent de réticulation

La réticulation augmente les masses molaires des polymères et diminue fortement la mobilité des chaînes de polymère. Ce phénomène peut être bénéfique dans certains cas. En effet, l'utilisation d'un agent de réticulation pendant les deux étapes de polymérisation permet d'empêcher le phénomène d'inversion des phases (Lee et Rudin (1992)).

Stubbs et Sundberg (2006b) ont étudié l'impact de différentes concentrations d'agent de réticulation sur la séparation des phases pendant la deuxième étape. Ils ont noté que

pour des concentrations élevées la séparation des phases n'est pas possible.

Par ailleurs, quand un polymère réticulé est obtenu lors de l'ensemencement, celui-ci sera gonflé par les monomères de la seconde étape. En absence d'agent de réticulation les monomères de la seconde étape de polymérisation se convertissent en polymère non compatible avec le premier. Le polymère réticulé se contracte alors et tend vers une configuration plus stable. Sous l'effet de cette contraction le deuxième polymère (non réticulé) est comprimé puis poussé à l'extérieur donnant naissance à des particules non sphériques (Chern (2008)).

### Effet de la température de polymérisation

La température influence la mobilité des différentes espèces présentes notamment dans les particules (radicaux en croissance, polymère, monomère). Ce qui a un impact direct sur la diffusion de ces espèces et la séparation des phases de polymères. Par ailleurs, une température de polymérisation supérieure aux températures de transition vitreuse des polymères permet de favoriser la mobilité des macromolécules.

## 1.7 Optimisation multicritère

La plupart des problèmes d'optimisation réels sont décrits à l'aide de plusieurs objectifs ou critères qu'on doit optimiser simultanément. C'est le cas par exemple d'un procédé où l'on cherche à maximiser la productivité ou la qualité des produits tout en minimisant les coûts ou l'impact environnemental. Cependant, ces critères sont souvent contradictoires et l'obtention simultanée des optima individuels de chacun des critères est quasi-impossible.

La résolution d'un problème d'optimisation multiobjectif ou multicritère consiste à déterminer l'action (valeurs des variables de décision) qui optimise un vecteur de fonctions objectif ou critères tout en respectant un ensemble de contraintes.

$$\begin{aligned}
 \text{Min } \mathbf{f} &= [f_1, f_2, \dots, f_k]^T \\
 \text{s.à} \quad \mathbf{g}(\mathbf{x}) &\leq 0 \\
 \mathbf{h}(\mathbf{x}) &= 0 \\
 \mathbf{x}^T &= [x_1, x_2, \dots, x_{n_x}] \\
 \mathbf{g}^T &= [g_1, g_2, \dots, g_n] \\
 \mathbf{h}^T &= [h_1, h_2, \dots, h_m]
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

où  $\mathbf{f}$  est le vecteur des critères (fonctions objectif),  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{h}$  les contraintes d'inégalité et d'égalité respectivement,  $\mathbf{x}$  le vecteur des variable de décision.

De nombreux travaux portant sur l'optimisation multicritère de procédés industriels ont vu le jour cette dernière décennie (Wajge et Gupta (1994), Mitra et al. (1998), Immanuel et Doyle (2003), Massebeuf et al. (2003), Mitra et al. (2004), Curteanu et al. (2006), Benali et al. (2007)). Ces travaux montrent l'intérêt croissant que connaît l'approche multicritère dans l'optimisation des procédés.

Contrairement aux problèmes monocritères caractérisés par une solution unique, la résolution d'un problème multiobjectif consiste à rechercher un ensemble de solutions réalisables (satisfaisant les contraintes) qu'on ne peut classer les unes par rapport aux autres (solution non dominées). Les solutions ainsi obtenues représentent les meilleurs compromis entre les différents critères.

L'obtention d'une solution unique parmi les meilleures alternatives possibles, nécessite alors une approche d'aide à la décision basée sur la modélisation des préférences et l'expérience d'un décideur.

L'étape la plus importante dans le traitement d'un problème multiobjectif est la détermination de l'ensemble des solutions. Deux principales stratégies peuvent être mises en œuvre, la première consiste à ramener le problème à un problème monocritère au risque de lui enlever toute signification. La seconde est de tenter de trouver les solutions du problème en considérant l'ensemble des critères. Cette dernière approche a connu un développement considérable durant les deux dernières décennies et s'est imposée comme une approche incontournable dans la résolution des problèmes multicritères.

Les méthodes développées dans le domaine de l'optimisation multicritère peuvent être classées de différentes manières. Le premier classement utilisé notamment dans la recherche opérationnelle, adopte un point de vue décideur (utilisateur). Dans ce cas les méthodes peuvent être classées en 3 catégories :

- Les méthodes à priori (décision  $\Rightarrow$  recherche).
- Les méthodes à posteriori (recherche  $\Rightarrow$  décision).
- Les méthodes progressives ou interactives (décision  $\Leftrightarrow$  recherche).

La différence fondamentale entre les trois approches réside dans le moment de l'intervention du décideur. En effet, dans la première approche le décideur intervient dès le début en exprimant ces préférences afin de transformer le problème multicritère en un problème monocritère. Dans le deuxième cas, le décideur effectue son choix dans l'ensemble des solutions proposées par le solveur multiobjectif. La solution est alors obtenue moyennant l'approche aide à la décision développée dans la section suivante. Dans la troisième classe, les processus de décision et d'optimisation sont alternés. Le décideur modifie ainsi de façon interactive les compromis entre ses préférences et les résultats.

Le deuxième classement adopte un point de vue concepteur ou opérateur. Les méthodes sont triées en fonction de l'approche adoptée pour traiter les fonctions objectif :

- Les méthodes agrégées.
- Les méthodes Pareto.
- Les méthodes non agrégées non Pareto.

### 1.7.1 Les méthodes agrégées

Ces méthodes consistent à transformer le problème d'optimisation multicritère en un problème monocritère. Ceci est réalisé en agrégeant les critères en une seule fonction par des modèles additifs ou multiplicatifs. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles nécessitent que les critères soient de même unité (critères commensurables).

#### Les méthodes d'agrégation des objectifs

L'approche la plus évidente consiste à transformer un problème multiobjectif en un problème à un objectif en agrégeant les différents critères sous la forme d'une somme pondérée.

$$\text{Min } F = \sum_{j=1}^k w_j f_j(x) \quad (1.17)$$

où  $w_j$  est le poids associé au critère  $f_i$ , tel que

$$w_i \geq 0 \text{ et } \sum_{i=1}^k w_i = 1.$$

Les poids (coefficients de pondération) représentent alors l'importance relative que le décideur attribue au critère.

Il est clair cependant, que la résolution d'un problème pour un vecteur de poids  $w$  fixé ne permet de calculer qu'une solution Pareto optimale. Pour obtenir un ensemble contenant un grand nombre de solutions Pareto optimales, il faut résoudre plusieurs fois le problème en changeant à chaque fois les valeurs de  $w$ . L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'utiliser tous les algorithmes classiques dédiés aux problèmes d'optimisation monocritère. Elle présente cependant deux inconvénients majeurs. Le premier est dû au fait que pour avoir un ensemble de points bien répartis sur le front Pareto, les différents vecteurs  $w$  doivent être choisis judicieusement. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance du problème. Le deuxième inconvénient provient du fait que cette méthode ne permet pas de calculer intégralement la surface de compromis lorsque celle-ci n'est pas convexe.

#### L'approche Min-Max

Cette approche consiste à transformer le problème multiobjectif en un problème à un seul objectif où l'on cherche à minimiser l'écart relatif par rapport à un point de référence appelé but  $\mathbf{F}^*$ , fixé par la méthode ou le décideur. La distance entre une solution et le

point de référence est exprimée par la norme  $L_p$ . Le problème d'optimisation est formulé comme suit :

$$\text{Min } L_p = \left[ \sum_{j=1}^k \left| \frac{f_j(x) - f_j^*}{f_j^*} \right|^p \right]^{\frac{1}{p}} \quad (1.18)$$

Les valeurs les plus fréquemment utilisées pour  $p$  sont 1 pour une formulation simplifiée, 2 pour la norme Euclidienne et  $\infty$  pour la norme de Tchebychev.

Le point de référence utilisé dans cette méthode est le plus souvent le point idéal ou le point utopique (le point dont les coordonnées sont les optima des différents critères pris séparément).

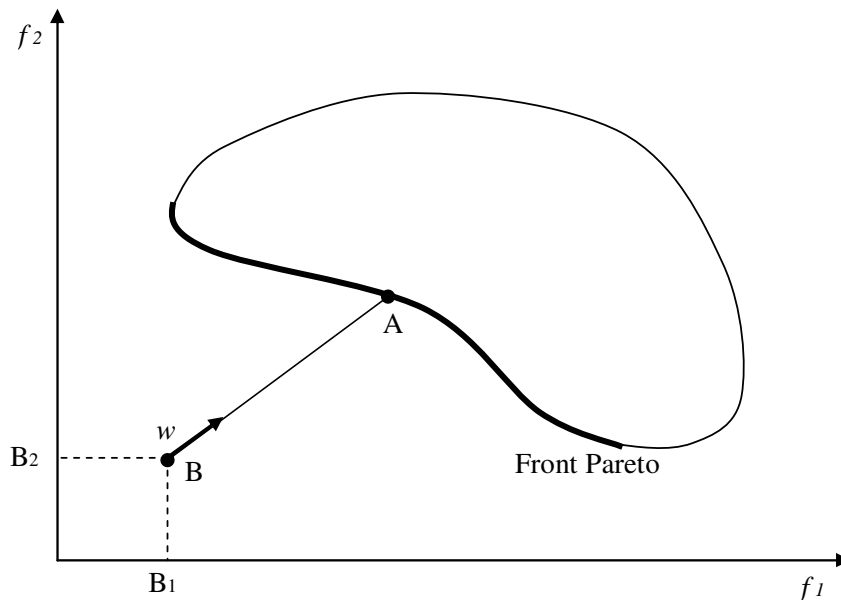


FIGURE 1.4 – Représentation graphique du "but à atteindre".

### Le but à atteindre (Goal Attainment)

A l'instar de l'approche min-max, cette méthode utilise un point de référence pour guider la recherche. Elle introduit cependant une direction de recherche que doit suivre le processus de résolution imposée par le vecteur des coefficients de pondération (poids). L'approche du but à atteindre consiste alors à minimiser un coefficient scalaire  $\lambda$  qui représente l'écart par rapport à l'objectif initial, désigné par le point B et dont les coordonnées sont les valeurs ciblées pour les critères du problème (Fig. 1.4).

$$\begin{aligned}
\text{Min} \quad & \lambda \\
\text{s.à} \quad & f_1(\mathbf{x}) - \omega_1 \cdot \lambda \leq B_1 \\
& \vdots \\
& f_k(\mathbf{x}) - \omega_k \cdot \lambda \leq B_k \\
& \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\
& \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Ainsi en minimisant  $\lambda$  et en vérifiant toutes les contraintes, la recherche va s'orienter vers le point B pour s'arrêter au point A qui fait partie de l'ensemble des compromis. Cependant, l'obtention d'un ensemble de points Pareto optimaux nécessite d'itérer la méthode plusieurs fois avec différents vecteurs de coefficients de pondération.

### La programmation par objectif

La programmation par objectif (Goal programming ou Target vector approach) est une méthode similaire à la méthode du but à atteindre. Le principe est de fixer un but pour chaque critère, désigné par  $f_i^*$ . On obtient ainsi une fonction objectif unique qui minimise l'écart entre les critères et leurs valeurs ciblées (Coello et Romero (2003)).

$$\text{Min } F = \sum_{i=1}^k |f_i(\mathbf{x}) - f_i^*| \tag{1.20}$$

En utilisant des paramètres de déviation dans la formulation du problème ( $d_i^+$  et  $d_i^-$ ), la fonction objectif est transformée en une forme linéaire (Coello et al. (2007)). Par ailleurs, la méthode introduit des contraintes d'égalité associées à chaque critère. Ce qui transforme le problème multicritère en un problème monocritère linéaire.

$$\begin{aligned}
\text{Min } F &= \sum_{i=1}^k (d_i^+ + d_i^-) \\
\text{s.à} \quad & f_1(\mathbf{x}) - d_1^+ + d_1^- = f_1^* \\
& \vdots \\
& f_k(\mathbf{x}) - d_k^+ + d_k^- = f_k^* \\
& \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\
& \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0
\end{aligned} \tag{1.21}$$

### 1.7.2 Les méthodes non agrégées non Pareto

Ces méthodes consistent à rechercher les solutions pour chaque critère séparément.

## Vector Evaluated Genetic Algorithm (VEGA)

C'est la première méthode basée sur les techniques évolutionnaires qui a été employée pour résoudre un problème multicritère. VEGA étend l'utilisation des algorithmes génétiques traditionnels (GA : Genetic Algorithm) avec un mécanisme de sélection modifié (Schaffer (1985)). Le principe est de sélectionner les meilleurs individus pour chaque critère pris séparément. Ces individus constituent alors des sous-populations propres à chaque critère. La population globale suivante est générée par les opérations croisement et mutation de l'ensemble des individus retenus pour toutes les populations.

La méthode VEGA a tendance à créer des sous populations dont les meilleurs individus sont spécialisés pour un objectif particulier. En effet, comme la méthode de sélection ne tient compte que d'un seul objectif, elle ne privilégie que les individus performants pour cet objectif. Les individus que Schaffer appelle les individus "intermédiaires", ayant une performance générale acceptable mais qui ne possèdent aucun critère fort, vont être éliminés car il ne seront sélectionnés dans aucune population. Cette disparition entraîne la spécialisation des individus pour chaque objectif. Cette limitation ne permet pas de trouver un compromis entre les différents critères. Schaffer a apporté deux principales améliorations afin d'éviter la disparition des individus intermédiaires. La première consiste à imposer des croisements restreints avec une préférence pour la sélection des individus non dominés. La seconde est d'encourager le croisement entre les individus spécialisés sur des objectifs différents.

## Ordennancement lexicographique

Dans cette méthode les fonctions objectif sont tout d'abord classées par ordre d'importance. La solution optimale est ensuite obtenue par minimisation/maximisation des fonctions objectif en commençant par la plus importante et en complétant au fur et à mesure l'ensemble des contraintes (Fourman (1985)).

Considérons que les fonctions objectif ont été classées par ordre d'importance et que les indices correspondant désignent leurs ordres de priorité, le premier problème est alors formulé comme suit,

$$\begin{aligned} \text{Min} \quad & f_1(\mathbf{x}) \\ \text{s.à} \quad & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\ & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \end{aligned} \tag{1.22}$$

On note  $f_1^*$  la solution de ce problème. On transforme ensuite la fonction objectif en contrainte d'égalité puis on prends la deuxième fonction objectif pour définir le nouveau problème d'optimisation,

$$\begin{aligned} \text{Min} \quad & f_2(\mathbf{x}) \\ \text{s.à} \quad & f_1(\mathbf{x}) = f_1^* \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\ & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \end{aligned} \tag{1.23}$$



On répète cette démarche jusqu'à la dernière fonction objectif et on résout le problème final.

$$\begin{aligned}
 \text{Min} \quad & f_k(\mathbf{x}) \\
 \text{s.à} \quad & f_1(\mathbf{x}) = f_1^*, \dots, f_{k-1}(\mathbf{x}) = f_{k-1}^* \\
 & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\
 & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

La solution obtenue à la fin représente la solution globale du problème d'optimisation multicritère.

L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle dépend de l'importance attribuée à chaque fonction objectif. Deux ordonnancements différents des fonctions objectif n'aboutissent généralement pas à la même solution.

### L'approche par $\epsilon$ -contrainte

Cette méthode permet également de transformer le problème d'optimisation multicritère en un problème monocritère en transformant ( $k - 1$ ) des  $k$  fonctions objectif du problème en contraintes afin d'optimiser séparément la fonction objectif restante. Le problème peut être reformulé de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{Min} \quad & f_i(\mathbf{x}) \\
 \text{s.à} \quad & f_1(\mathbf{x}) \leq \epsilon_1 \\
 & \vdots \\
 & f_{i-1}(\mathbf{x}) \leq \epsilon_{i-1} \\
 & f_{i+1}(\mathbf{x}) \leq \epsilon_{i+1} \\
 & \vdots \\
 & f_k(\mathbf{x}) \leq \epsilon_k \\
 & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0 \\
 & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

L'approche par  $\epsilon$  contrainte doit être appliquée plusieurs fois en faisant varier le vecteur  $\epsilon$  pour trouver un ensemble de points Pareto optimaux.

### 1.7.3 Les méthodes Pareto

Ces méthodes s'appuient sur la notion de dominance au sens de Pareto (Goldberg (1989)). Elles consistent à rechercher un ensemble de solutions non dominées en prenant en considération tous les critères du problème en même temps.

Avant de donner les détails de ces méthodes, certaines notions théoriques méritent bien d'être approfondies.

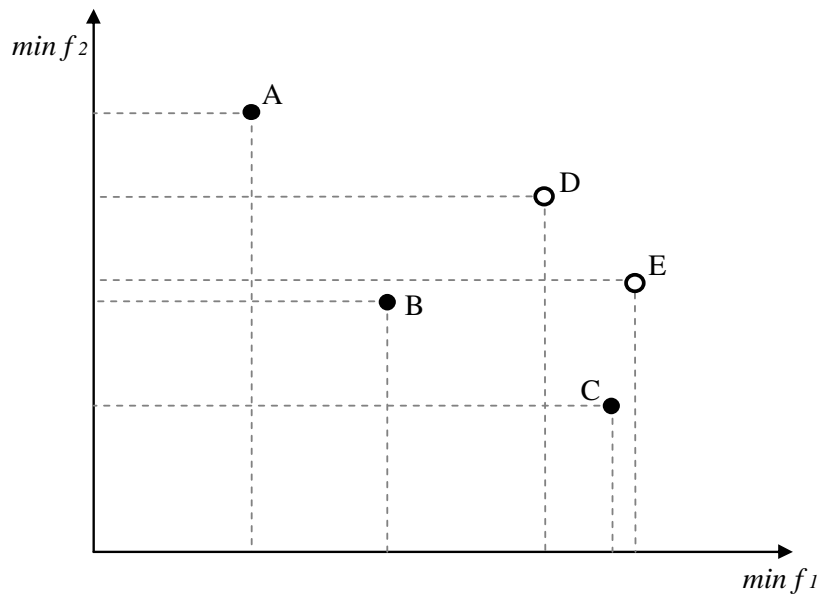


FIGURE 1.5 – Exemple illustratif de la dominance.

### Notion de dominance

Un point  $x$  est dit Pareto optimal ou optimal au sens de Pareto s'il n'est dominé par aucun point de l'espace des solutions réalisables ( $E$ ). On dit alors que :

$$x \text{ domine } x' \text{ si } \forall i, f_i(x) \leq f_i(x') \text{ et } \exists j \text{ tel que } f_j(x) < f_j(x')$$

Dans l'exemple illustré dans la figure 1.5, les points A, B et C ne sont dominés par aucun des autres points. Alors que le point D est dominé par B et le point E par B et C.

### Notion de domination-contrainte

La notion de domination-contrainte a été introduite pour enrichir la notion de dominance dans les problèmes multicritère contraints (Jimenez et Verdegay (1998)). L'approche qui consiste à attribuer une pénalité en fonction des contraintes violées est déjà utilisée pour les problèmes monocritères. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne fait pas de différence entre deux individus ayant la même note, l'un viole des contraintes et l'autre pas.

Jimenez et Verdegay (1998) ont utilisé un tournoi à deux individus  $i$  et  $j$  comme suit :

- Si  $i$  donne une solution réalisable et  $j$  donne une solution non réalisable alors  $i$  est choisi.
- Si les deux individus donnent des solutions réalisables alors ils sont comparés avec un sous ensemble d'individus choisis aléatoirement.
- Si les deux individus donnent des solutions non réalisables alors ils sont comparés avec un ensemble d'individus du même type.

Par ailleurs, une autre définition de la domination-contrainte a été proposée par [Deb et al. \(2000\)](#). Une solution  $i$  domine avec contrainte une solution  $j$  si un des cas suivants est rencontré :

- Le solution  $i$  est réalisable et la solution  $j$  ne l'est pas.
- Les deux solutions ne sont pas réalisables mais  $j$  possède le plus grand total de violation des contraintes.
- Les deux solutions sont réalisables mais  $i$  domine  $j$ .

### Multiple Objective Genetic Algorithm (MOGA)

En 1993 Fonseca et Fleming ont proposé une méthode dans laquelle chaque individu de la population est rangé en fonction du nombre d'individus qui le dominent. Dans cette méthode on utilise une fonction de notation permettant de prendre en compte le rang de l'individu et le nombre d'individus ayant un même rang.

Soit un individu  $x_i$  à la génération  $n$ , dominé par  $p_i^n$  individus. Le rang de cet individu est :

$$\text{rang}(x_i, n) = 1 + p_i^n \quad (1.26)$$

Dans ce cas tous les individus non-dominés sont de rang 1.

[Fonseca et Fleming \(1993\)](#) ont calculé la force (fitness) de chaque individu de la façon suivante :

1. Classer la population selon le rang.
2. Affecter une force à chaque individu par interpolation du meilleurs (rang 1) au plus mauvais selon une fonction généralement linéaire ([Goldberg \(1989\)](#)).
3. Trouver la moyenne de la force des individus de même rang.

L'utilisation de la sélection par rang a tendance à répartir la population autour d'un même optimum. Afin d'éviter l'obtention d'une solution unique [Fonseca et Fleming \(1993\)](#) utilisent une fonction de partage (sharing) afin de répartir les solutions sur le front de Pareto et d'agir ainsi sur l'espace des objectifs. Cela suppose que deux actions qui ont le même résultat dans l'espace des objectifs ne pourront pas être présentées dans la population.

L'avantage principal de la méthode (MOGA) est la facilité d'implémentation et la bonne qualité des solutions obtenues, bien que ses performances dépendent étroitement des paramètres utilisés dans la fonction de partage.

### Non-dominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA)

En couplant un mode de sélection par classement avec une méthode de nichage, la méthode NSGA permet d'obtenir de très bons points et de maintenir une certaine diversité

à l'intérieur de la zone optimale (Srinivas et Deb (1994)). La méthode s'articule sur les points suivant :

1. Dans l'ensemble de la population, on cherche les individus non dominés. Ces derniers constituent le premier front Pareto.
2. On attribue une même valeurs de force (fitness) aux éléments du premier front de Pareto (une valeur factice). Cette valeur est supposée donner une chance égale de reproduction à tous ces individus. Mais pour maintenir la diversité dans la population, il est nécessaire d'appliquer une fonction de partage sur cette valeur.
3. Un premier groupe d'individus dominés est supprimé de la population.
4. On recommence la procédure pour déterminer le second front de Pareto. la valeur de force attribuée à ce second groupe est inférieure à la plus petite valeur de force après application de la fonction de partage sur le premier groupe. Ce mécanisme est répété jusqu'à ce que l'on ait traité tous les individus de la population.

L'algorithme se déroule ensuite comme un algorithme génétique classique.

La fonction de partage est calculée comme suit,

$$Sh(d_{ij}) = \begin{cases} 1 - \left(\frac{d_{ij}}{\sigma_{share}}\right)^2 & \text{si } d_{ij} < \sigma_{share} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.27)$$

où  $d_{ij}$  est la distance entre les individus  $i$  et  $j$ , et  $\sigma_{share}$  est le rayon de la niche, c'est-à-dire la distance maximale permise entre deux points appartenant à la même niche.

Une nouvelle valeur de la force  $F_i$  est déterminée si l'individu n'est pas isolé, en divisant l'ancienne valeur  $f_i$  par la valeur de la fonction de partage,

$$F_i = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^n Sh(d_{ij})} \quad (1.28)$$

Cette méthode parait moins efficace en temps de calcul que la méthode MOGA car le temps nécessaire pour la détermination des forces est important. Mais l'utilisation du partage sur l'espace d'état et le tri des solutions en différentes frontières semblent plus appropriés pour maintenir une grande diversité de la population et répartir plus efficacement les solutions sur le front de Pareto. De plus, cette méthode est applicable dans des problèmes avec un nombre quelconque d'objectif (Coello et Romero (2003)).

### Niched Pareto Genetic Algorithm (NPGA)

Cette méthode a été proposée par Horn et al. (1994). Elle consiste à comparer deux individus pris au hasard avec une sous-population de taille  $n_{dom}$ . Si l'un de ces individus domine la sous-population, il est alors positionné dans la population suivante. Dans les

autres cas une fonction de partage est appliquée pour sélectionner les meilleurs individus. La taille des sous-populations  $n_{dom}$  est un paramètre déterminant dans la convergence de l'algorithme. [Horn et al. \(1994\)](#) ont montré qu'une valeur  $n_{dom}$  de l'ordre de 10 % assure une bonne distribution des individus et une bonne convergence.

### Strength Pareto Evolutionary Algorithm (SPEA)

Cette méthode a été proposée par [Zitzler et Thiele \(1999\)](#). Elle permet d'obtenir le front de Pareto en se basant sur la force des individus et en conservant la diversité d'une génération à une autre. Les principales caractéristiques de cette méthode sont les suivantes :

1. Les solutions sont comparées selon le concept de Pareto.
2. L'ensemble des solutions optimales est maintenu dans une population externe appelée "archive".
3. La force de chaque individu est calculée par rapport aux solutions conservées dans l'archive.
4. Toutes les solutions de l'archive participent à la sélection.
5. Une méthode de clustering est utilisée pour réduire l'ensemble de Pareto sans supprimer ses caractéristiques.
6. Une nouvelle méthode de niche, est utilisée afin de préserver la diversité sans avoir recours à un paramètre de partage.

Le passage d'une génération à une autre commence par la mise à jour de l'archive. Tous les individus non dominés sont stockés dans l'archive en supprimant les individus dominés déjà présents. Si le nombre d'individus excède un nombre donné, on applique une technique de clustering pour réduire l'archive. La force de chaque individu est alors mise à jour avant d'effectuer la sélection. Pour terminer, on applique les opérateurs génétiques de modification.

La force d'un individu est calculée comme suit,

$$F(i) = \frac{S_i}{N + 1} \quad (1.29)$$

où  $S_i$  est le nombre d'individus dominés par  $i$  et  $N$  le nombre d'individu dans une population.

On peut alors déduire la force globale d'un individu comme suit,

$$f(i) = 1 + \sum_{j \in E_i} F(j) \quad (1.30)$$

où  $E_i$  est l'ensemble des points qui dominent  $i$ .

## 1.8 Méthodes d'aide à la décision multicritère

La zone de Pareto obtenue par les méthodes de résolution du problème multicritère ne donne pas d'indication préalable quant à la préférence d'une solution par rapport à une autre, mais fournit à l'utilisateur une information globale sur la zone d'intérêt du problème. Cependant, parmi les nombreuses solutions possibles, il est intéressant de formuler un choix final permettant d'isoler une meilleure solution. Pour y parvenir, un modèle de décision humaine doit être alors choisi.

Pour effectuer ce choix, il faut introduire une notion subjective : la définition de préférences par un être humain, appelé décideur. Celle-ci doit permettre d'élaborer un système d'aide à la décision multicritère (MCDA multi-criteria decision aid). La solution dépendra donc des paramètres de décision (e.g. coefficient de pondération) dont les valeurs peuvent être estimées par une méthode cognitive (évaluation par le décideur lui-même) ou par identification paramétrique. Dans ce dernier cas, l'approche consiste à choisir un petit ensemble d'alternatives destinées à être classées ou notées par le décideur.

Les méthodes utilisées dans l'aide à la décision multicritère peuvent être classées en deux catégories principales, les méthodes d'agrégation totale dans lesquelles la note attribuée à une alternative est indépendante des autres alternatives, et les méthodes d'agrégation partielle où la note dépend des autres alternatives.

### 1.8.1 Les méthode d'agrégation totale

#### Théorie de l'utilité multiattribut (MAUT)

La méthode MAUT (Multi - Attribute Utility Theory) est l'extension de la théorie de l'utilité au cas multicritère (Keeny et Raiffa (1976), Keeny et Raiffa (1993)). Le principe de cette méthode est de modéliser les préférences du décideur en une fonction d'utilité multiattribut  $U$ . Elle se résume par les étapes suivantes :

- Déterminer les valeur limites de chaque critère.
- Définir les fonctions d'utilité individuelles.
- Evaluer le poids de chaque critère.
- Dédire la fonction d'utilité multiattribut.

Les fonctions d'utilité individuelles sont établies sur la base de l'exigence intrinsèque associée à chaque critères. Les fonctions utilisées peuvent être de type exponentielle ou parfois même linéaire (Henriksen (1997), Kim et Song (2008)) :

$$u(x) = a + b e^{cx} \quad (1.31)$$

$$u(x) = a + \frac{b}{1 + e^{cx+d}} \quad (1.32)$$

$$u(x) = a + b x \quad (1.33)$$

où  $a, b, c, d$  sont des paramètres identifiés en fonction des préférences du décideur.

La détermination des poids respectifs de chaque critère est une étape très importante dans le déroulement de la méthode MAUT. Ces poids peuvent être déduit ou identifié à travers l'expérience et les choix du décideur. Certains auteurs proposent une approche systématique pour la détermination des poids en se basant sur des méthodes telles que l'AHP (Kim et Song (2008)).

L'étape finale de la méthode MAUT est la détermination de la fonction d'utilité multiattribut. L'expression la plus utilisée est la forme additive :

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n w_j u_j(\mathbf{x}) \quad (1.34)$$

Les valeurs de la fonction d'utilité multiattribut obtenues pour chaque alternative sont classées afin d'identifier le ou les meilleurs solutions.

### Processus de hiérarchie analytique (AHP)

La méthode AHP (Analytical Hierarchical Process) a été développée par Saaty (1980). Le principe est de décomposer un problème complexe en hiérarchie dont le sommet constitue l'objectif global. Les niveaux suivant représentent les critères et sous critères. Le niveau de base représente alors les alternatives possibles. Une fois le schéma hiérarchique élaboré (Fig. 1.6), les critères ou sous-critères sont comparés deux à deux afin d'estimer leur niveau de préférence par rapport à chacun des éléments du niveau supérieur. Ces comparaisons permettent d'établir un ordre de préférence exprimé numériquement par le poids relatif de chaque critère ou sous-critère. L'étape finale consiste alors à calculer les priorités (numérique) de chaque alternative par rapport à l'objectif global.

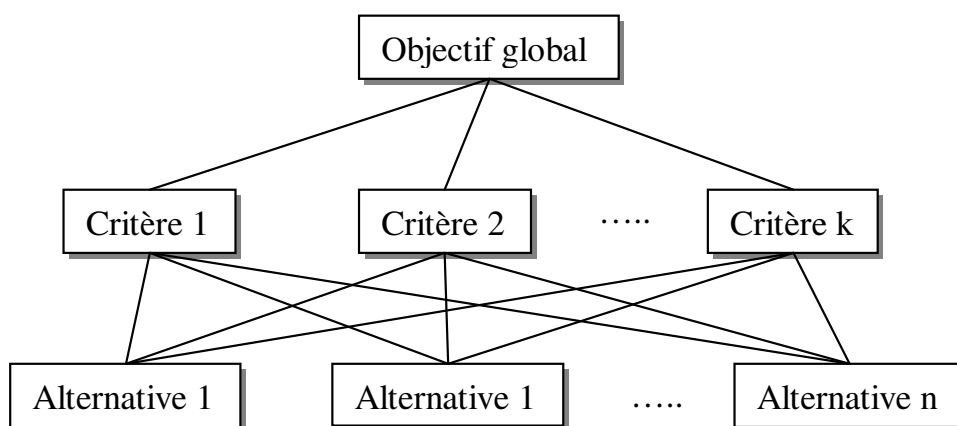


FIGURE 1.6 – Schéma de principe de la méthode AHP.

## 1.8.2 Les méthodes d'agrégation partielle

### ELECTRE

L'idée de la méthode ELECTRE (ELimination Et Choix Traduisant la REalité) est de choisir les alternatives performantes par rapport à la majorité des critères et qui ne dépassent en aucune manière un seuil limite de mécontentement ou de contre-performance de l'un des critères. Après avoir défini les seuils de concordance et de discordance ainsi que le poids associé à chaque critère, la méthode consiste à calculer les indices de concordance et de discordance de chaque alternative. La performance d'une alternative est alors évaluée à travers les indices globaux de concordance et de discordance comme suit (Roy (1985)),

$$C(a, b) = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_j}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \quad (1.35)$$

$$D(a, b) = \begin{cases} 0 & \text{si } f_j(a) \geq f_j(b) \\ \frac{\max_j(f_j(b) \geq f_j(a))}{\max_{k,c,d}(f_j(d) \geq f_j(c))} & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.36)$$

En fixant les valeurs des seuils de concordance et de discordance (respectivement  $\hat{c}$  et  $\hat{d}$ ), on peut alors établir une relation de surclassement entre les individus. On dit ainsi que "a *surclasse* b" :

$$aSb \text{ si et seulement si } C(a, b) \geq \hat{c} \text{ et } D(a, b) \leq \hat{d}$$

Plusieurs extensions de la méthode ont été proposées : ELECTRE II, III, IV, IS et TRI (Roy (1991), Roy (1996)). Ces méthodes ont des principes de base similaires mais abordent le problème de l'aide à la décision de plusieurs façon ; le choix de la meilleurs alternative pour ELECTRE I et IS, le classement pour ELECTRE II, III, IV et la classification pour ELECTRE TRI (Zopounidis et Doumpos (2002)).

### PROMETHEE

La méthode PROMETHEE (Preference Ranking Organisation METHod for Enrichment and Evaluation) utilise un principe de surclassement pour classer les différentes alternatives (Brans et Vincke (1986)). Ces dernières sont comparées deux à deux afin de les classer par rapport à leur performance vis-à-vis des différents critères. La méthode utilise alors, une fonction de préférence  $P_j(a, b)$  dépendant de la différence entre deux alternatives pour un critère donné ( $d_j$ ).

$$d_j = f_j(a) - f_j(b) \quad (1.37)$$



Le degré de surclassement est alors exprimé comme suit,

$$\pi(a, b) = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_j P_j(a, b)}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \quad (1.38)$$

où  $\omega_j$  est le poids du critère  $j$ .

La fonction de préférence possède des valeurs comprises entre 0 et 1. Par ailleurs, Brans et Vincke (1986) définissent un seuil de d'indifférence et un autre de préférence dépendant du type de fonction de préférence utilisée.

En se basant sur les valeurs calculées du degré de surclassement on déduit les flux entrant et sortant d'une alternative  $a$  au sein de l'ensemble des alternatives  $A$ .

$$\phi^+(a) = \sum_A \pi(a, b), \quad \phi^-(a) = \sum_A \pi(b, a) \quad (1.39)$$

Le bilan des flux nous donne alors l'importance relative de l'alternative  $a$ ,

$$\phi(a) = \phi^+(a) - \phi^-(a) \quad (1.40)$$

Les valeurs de  $\phi$  permettent ainsi de choisir la meilleure alternative (PROMETHEE I), de classer toutes les alternatives (PROMETHEE II) ou de réaliser une classification (PROMETHEE TRI).

## 1.9 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases physico-chimiques essentielles pour la compréhension et le développement rationnel de ce travail. La description qualitative et quantitative des processus inhérents à la polymérisation en émulsion a permis tout d'abord, de dresser les principes nécessaires au développement expérimentale et théorique du procédé de copolymérisation étudié. Une attention particulière a été dédiée au bilan de population et à l'effet de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique de polymérisation. Par ailleurs, les facteurs qui influent sur la morphologie des particules ont été amplement présentés afin de montrer leur rôle et les limitations qui peuvent leur être associées. La maîtrise de ces facteurs permet de contrôler la morphologie des particules qui joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés d'usage des produits obtenus.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les méthodes de résolution des problèmes multicritères ont été classées et présentées. Il en sort que les méthodes les mieux adaptées sont celles qui permettent d'obtenir l'ensemble des solutions non dominées sans transformer le problème en un problème monocritère. Les méthodes d'aide à la décision permettent alors de sélectionner une solution parmi l'ensemble des compromis (front de Pareto). La

solution choisie dépend du choix du décideur quant aux paramètres de la méthode et des coefficients de pondération.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les techniques expérimentales qui permettent de suivre la polymérisation en émulsion et l'appareillage et produits utilisés lors de la mise en œuvre.

# Chapitre 2

## Techniques Expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>37</b>
<b>2.2</b>	<b>Produits de base utilisés</b>	<b>37</b>
2.2.1	Amorceur	37
2.2.2	Monomères	37
2.2.3	Agent de transfert de chaîne	38
2.2.4	Inhibiteur	38
2.2.5	Emulsifiant	39
2.2.6	Autres produits	39
<b>2.3</b>	<b>Dispositif expérimental de copolymérisation</b>	<b>40</b>
2.3.1	Protocole expérimental utilisé	40
<b>2.4</b>	<b>Suivi de la polymérisation en émulsion</b>	<b>42</b>
2.4.1	Thermogravimétrie	42
2.4.2	Chromatographie en Phase Gaseuse	44
2.4.3	Chromatographie d'exclusion stérique	45
2.4.4	Diffusion quasi-élastique de la lumière	47
2.4.5	Analyse Thermique Différentielle	49
2.4.6	Détermination du nombre de particules	50
<b>2.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>51</b>

---



## 2.1 Introduction

L'élaboration d'un modèle mathématique permettant de simuler et d'optimiser correctement un procédé de polymérisation nécessite la mise en œuvre expérimentale préalable du procédé, combinée à des analyses susceptibles de suivre l'évolution de la polymérisation et des principales propriétés des produits résultants. Ces analyses reposent essentiellement sur la détermination de la conversion des monomères, des caractéristiques physico-chimiques des macromolécules synthétisées (microstructure, masses molaires moyennes en nombre et en poids, température de transition vitreuse...) et, dans le cas d'une polymérisation en émulsion, des latex résultants (diamètres moyens et nombre de particules par unité de volume).

Dans ce cadre, ce chapitre a pour objectif de décrire successivement :

- les produits de base utilisés pour réaliser les copolymérisations ainsi que leurs principales caractéristiques,
- les équipements (réacteur et son environnement) et le protocole utilisé pour réaliser la copolymérisation,
- les différentes méthodes de caractérisation des produits obtenus.

## 2.2 Produits de base utilisés

### 2.2.1 Amorceur

Il s'agit du persulfate d'ammonium qui est hydrosoluble et dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1.

Propriété	Persulfate d'ammonium
Formule brute	$(NH_4)_2S_2O_8$
Masse molaire	$(g/mol)$ 228.2
Masse volumique	$(Kg/m^3)$ 1982
Solubilité dans l'eau à 20 °C	$(Kg/m^3)$ 560
Fournisseur	ROTH

TABLE 2.1 – Caractéristiques physico-chimiques de l'amorceur.

### 2.2.2 Monomères

Les monomères utilisés dans ce travail sont le styrène (St) et l'acrylate de butyle (Abu). Ces derniers sont stabilisés par une faible quantité d'inhibiteur et stockés au réfrigérateur pour être utilisés sans purification préalable. Les caractéristiques principales de ces monomères sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Propriété		Styrène	Acrylate de Butyle
Formule brute		$C_8H_8$	$C_7H_{12}O_2$
Masse molaire	( $g/mol$ )	104.15	128.18
Température d'ébullition	( $^{\circ}C$ )	145.2	148
Solubilité dans l'eau à 25 $^{\circ}C$	( $Kg/m^3$ )	0.15	0.3
Masse volumique à 20 $^{\circ}C$	( $Kg/m^3$ )	906	898
Masse volumique du polymère correspondant à 20 $^{\circ}C$	( $Kg/m^3$ )	1070	1100
Température de transition vitreuse du polymère	( $^{\circ}C$ )	100	-54
Enthalpie de polymérisation $\Delta H_{pol}$	( $KJ/mol$ )	-73	-78
Pureté	(%)	99	99
Fournisseur		ACROS ORGANICS	ACROS ORGANICS

TABLE 2.2 – Caractéristiques physico-chimiques des monomères.

### 2.2.3 Agent de transfert de chaîne

Ce composé appartient à la famille des mercaptans les plus utilisés en polymérisation en émulsion. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.3.

Propriété		$n - C_{12}$ mercaptan
Formule brute		$C_{14}H_{26}S$
Nom complet		1- Dodecanethiol
Masse molaire	( $g/mol$ )	202
Masse volumique	( $Kg/m^3$ )	830
Solubilité dans l'eau à 20 $^{\circ}C$	( $Kg/m^3$ )	$6 \cdot 10^{-3}$
Pureté	(%)	98
Fournisseur		ACROS ORGANICS

TABLE 2.3 – Caractéristiques physico-chimiques de l'agent de transfert de chaîne.

### 2.2.4 Inhibiteur

Les monomères utilisés sont stabilisés par environ 15 ppm de 4-ter-butylcatéchol dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.4.

Propriété	4-ter-butylcatéchol	
Formule brute	$C_{10}H_{14}O_2$	
Masse molaire	(g/mol)	198
Masse volumique	(Kg/m <sup>3</sup> )	1330
Solubilité dans l'eau à 20 °C	(Kg/m <sup>3</sup> )	>80

TABLE 2.4 – Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur.

### 2.2.5 Emulsifiant

L'émulsifiant est un tensioactif anionique dont les caractéristiques principales sont données dans le tableau 2.5.

Propriété	REWOPOL SBFA 50	
Description	Disodium d'alcool gras et polyetherglycol de sulfosuccinate	
Masse molaire	(g/mol)	580
Masse volumique	(Kg/m <sup>3</sup> )	1400
Teneur en tensioactif	32%	
Fournisseur	Goldschmidt	

TABLE 2.5 – Caractéristiques physico-chimiques de l'émulsifiant.

### 2.2.6 Autres produits

La mise en œuvre et le suivi de la polymérisation nécessite l'utilisation des produits suivants :

- le tétrahydrofurane (THF) : solvant et phase mobile pour le chromatographie d'exclusion stérique et solvant pour les analyses par chromatographie en phase gazeuse.
- le n-hexane : étalon interne pour la chromatographie en phase gazeuse.
- l'hydroquinone : inhibiteur utilisé pour stopper la polymérisation dans les échantillons prélevés en cours de synthèse.

Les principales propriétés du THF et du n-hexane sont résumées dans le tableau 2.6.

Propriété	tétrahydrofurane	n-hexane
Formule brute	$(CH_2)_4O$	$CH_3(CH_2)CH_3$
Masse molaire	(g/mol) 72.10	86.18
Température d'ébullition	(°C) 66	68
Masse volumique à 20 °C	(Kg/m <sup>3</sup> ) 887	660

TABLE 2.6 – Caractéristiques physico-chimiques du tétrahydrofurane et du n-hexane.

## 2.3 Dispositif expérimental de copolymérisation

Les copolymérisations seront conduites en réacteur fermé agité (batch) et en réacteur semi-fermé (semi-batch). Dans les deux cas, elles utiliseront un réacteur en verre d'un litre (voir le schéma donné de la figure 2.1), muni d'une double enveloppe permettant de contrôler la température par circulation d'un fluide caloporteur (eau). Ce contrôle est assuré par un cryothermostat muni d'une sonde de température.

Le réacteur est équipé :

- d'une vanne de fond permettant de prélever des échantillons de latex,
- d'une ouverture supérieure dans laquelle est placé un réfrigérant à reflux qui permet de condenser les vapeurs des différents constituants.

le réacteur fonctionne sous atmosphère inerte d'azote afin d'éviter l'inhibition des réactions par l'oxygène de l'air. L'agitation est assurée par trois mobiles multi-étagés constitués de trois hélices double-flux type MIG équipées à chaque extrémité de pales à pas inversés. Sur l'arbre du système d'agitation, à 9 mm environ du fond de la cuve, est fixée une turbine Rushton dont le rôle est d'assurer un cisaillement efficace à ce niveau de la cuve. Les trois hélices double flux sont situées respectivement à 38, 62 et 89 mm du fond de la cuve.

En mode semi-continu, le réacteur est connecté à :

- un pousse-seringue qui permet d'alimenter le réacteur en amorceur,
- une pompe péristaltique, reliée à une cuve agitée contenant une préémulsion inertée par de l'azote, qui permet d'alimenter le réacteur en préémulsion.

### 2.3.1 Protocole expérimental utilisé

#### Fonctionnement en batch

Pour le fonctionnement en batch, les éléments d'alimentation en amorceur et en pré-émulsion ne sont pas utilisés. Un mélange homogène contenant les quantités désirées de monomères et d'agent de transfert de chaîne est préparé sous atmosphère inerte (azote) et sous agitation magnétique. L'eau déionisée et une solution d'émulsifiant sont préparées séparément, puis introduits et mélangés dans une cuve en verre. La préémulsion est ensuite élaborée en ajoutant lentement à ce mélange, le mélange de monomères et d'agent de transfert de chaîne. Au fur et à mesure de l'introduction des monomères la préémulsion devient blanchâtre ce qui indique la formation de gouttelettes de monomères.

L'agitation est choisie de façon à assurer un cisaillement suffisamment élevé. Elle est maintenue suffisamment longtemps pour former une émulsion stable. La préémulsion ainsi préparée est alors introduite dans le réacteur de polymérisation dont la température est alors augmentée jusqu'à la consigne par un cryothermostat Lauda RK8KS muni d'une



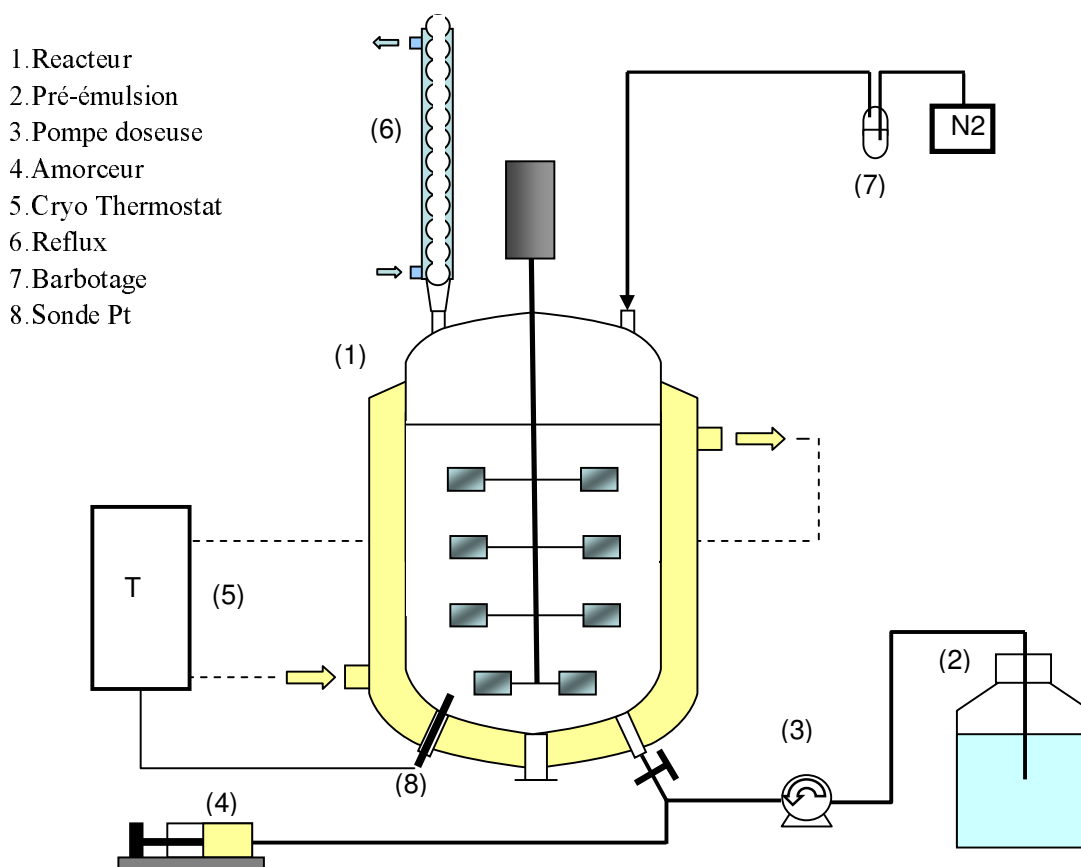


FIGURE 2.1 – Montage expérimental.

sonde Pt100. Lorsque cette température est atteinte, l'amorceur préalablement dissout dans de l'eau déionisée est introduit en une seule fois et la polymérisation démarre. Pendant toute la durée du procédé, le réacteur est balayé par un lent courant continu d'azote permettant de chasser l'oxygène et d'éviter l'inhibition des réactions de polymérisation. Par ailleurs, les vapeurs susceptibles d'être dégagées sont récupérées par le condenseur à reflux refroidi par un circuit d'eau froide.

Différents échantillons de latex sont récupérés à différents intervalles de temps grâce à la vanne située à la base du réacteur. Ils sont recueillis dans des piluliers contenant de l'hydroquinone (inhibiteur) et sont refroidis immédiatement dans un bain de glace afin de stopper la polymérisation.

### Fonctionnement en mode fed-batch

Dans ce cas, deux préémulsions sont préparées. La première est destinée au pied de cuve et l'autre à l'alimentation. Elles sont préparées séparément de la même manière que pour le fonctionnement en mode batch. Dans un premier temps, la polymérisation est conduite en mode batch en utilisant le pied de cuve. Cela permet de synthétiser des semences (germes de polymères ou particules de base). A la fin de cette étape, l'alimen-

tation en préémulsion est mise en route selon le profil établi avec des débits constants pendant différents intervalles de temps. Une fois l'alimentation terminée, une phase dite "de cuisson" est menée en mode batch afin de consommer les monomères résiduels. Le suivi de la polymérisation se fait sur des prélèvements effectués comme dans le cas du fonctionnement en mode batch.

## 2.4 Suivi de la polymérisation en émulsion

L'analyse des échantillons prélevés permet de suivre l'évolution de la polymérisation. A cette fin, les échantillons peuvent être utilisés sous forme de latex ou après séchage (polymère sec).

Selon le schéma de la figure 2.2, les techniques utilisées permettent d'accéder :

- à partir des latex : à la conversion globale (thermogravimétrie), et aux conversions partielles de chaque monomère ( chromatographie en phase gazeuse), aux diamètres moyens des particules (diffusion élastique de la lumière),
- à partir des polymères secs : aux masses molaires moyennes en nombre et en poids (chromatographie d'exclusion stérique) et à la température de transition vitreuse (analyse thermique différentielle).

### 2.4.1 Thermogravimétrie

La thermogravimétrie est basée sur la mesure de la masse de l'extrait sec après évaporation des espèces volatiles d'un échantillon de latex. Environ 1 gramme d'échantillon est placé dans une coupelle en aluminium. L'évaporation se fait à une température constante réglée préalablement en fonction des espèces volatiles présentes dans l'échantillon (une température supérieure au maximum de la température d'ébullition des espèces présentes). La pesée de l'échantillon se fait alors en continu pendant une dizaine de minutes jusqu'à ce que l'évolution de la masse en fonction du temps devienne négligeable. La masse finale correspond à l'extrait sec et permet alors de déterminer la conversion globale.

$$X_{glo} = \frac{M_{pol}}{M_{Tmono}} = \frac{M_{ES} - M_{nvol}}{M_{Tmono}} \quad (2.1)$$

où  $M_{pol}$  est la masse totale du polymère,  $M_{Tmono}$  la masse totale des monomères introduits dans le réacteur,  $M_{ES}$  la masse totale de l'extrait sec et  $M_{nvol}$  la masse totale des produits non volatiles (inhibiteur, tensioactif, ...).

Or, la masse totale de l'extrait sec et celles des produits non volatiles sont déterminées comme suit :

$$M_{ES} = \left(1 + \frac{m_{inh}}{m_{ech}}\right) \frac{m_{ES}}{m_{TG}} M_T \quad (2.2)$$

$$M_{nvol} = M_I + M_S + \frac{m_{inh}}{m_{ech}} M_T \quad (2.3)$$

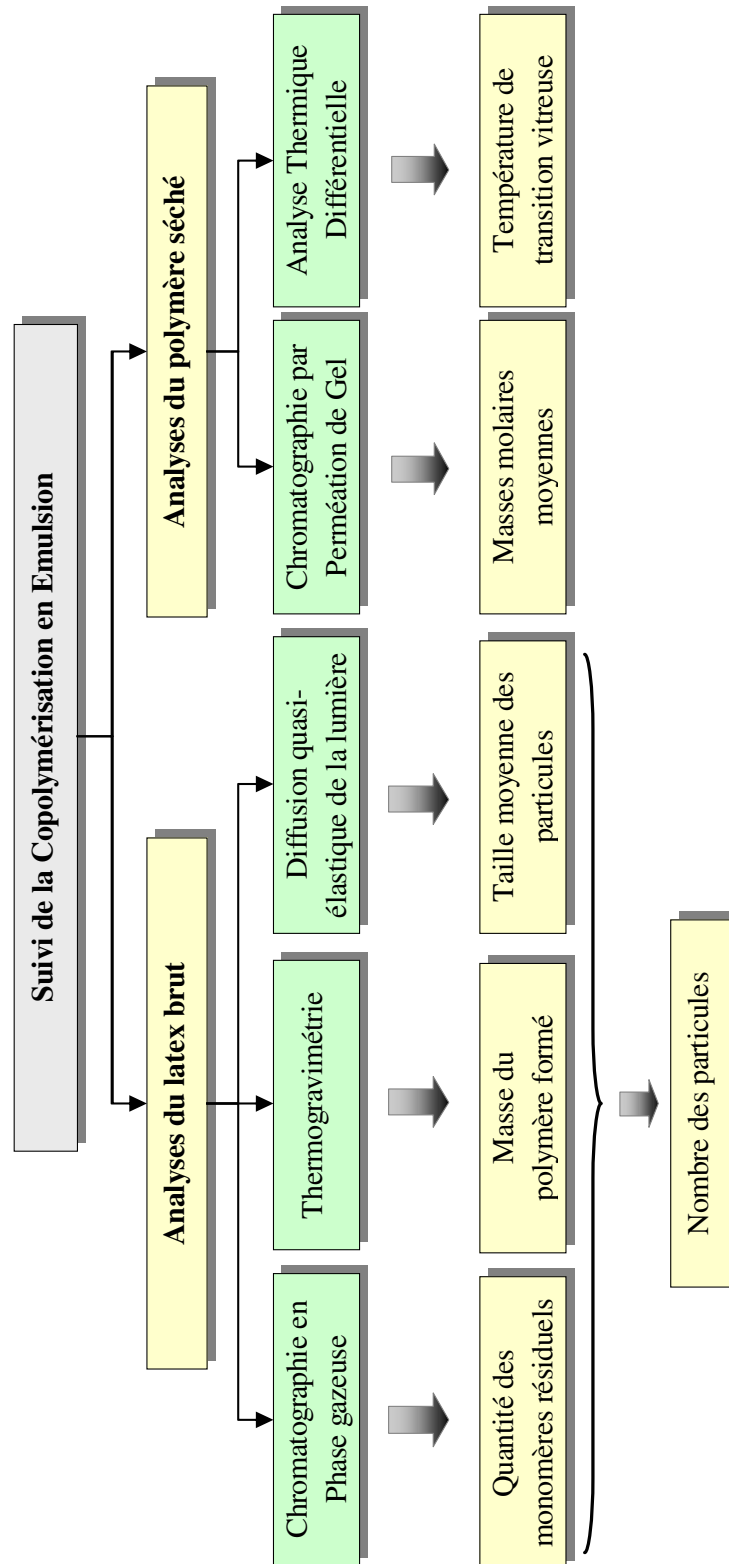


FIGURE 2.2 – Méthodes d'analyse et de caractérisation des produits de polymérisation.

où  $m_{inh}$  est la masse de l'inhibiteur introduite dans l'échantillon de latex prélevé,  $m_{ech}$  la masse de l'échantillon de latex prélevé,  $m_{TG}$  la masse analysée dans le thermogravimètre,  $m_{ES}$  la masse de l'extrait sec de l'échantillon analysé et  $M_T$  la masse totale introduite dans le réacteur.

Si de plus on considère que l'échantillon analysé pèse exactement 1 gramme, et en négligeant la masse de l'inhibiteur par rapport à la masse de l'échantillon de latex prélevé, on obtient :

$$X = \frac{M_T \cdot m_{ES} - M_{nvol}}{M_{Tmono}} \quad (2.4)$$

La thermogravimétrie est une méthode très pratique par la facilité et la rapidité de sa mise en œuvre. Elle permet entre autres, une précision assez importante (de l'ordre de 0,5 pour cent).

Notons enfin que l'appareil utilisé est un thermogravimètre infra-rouge de Mettler Toledo HG 53 réglé à une température de 170 °C.

## 2.4.2 Chromatographie en Phase Gaseuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique basée sur la séparation d'un mélange gazeux, entraîné par un gaz vecteur le long d'une colonne contenant une phase stationnaire. Cette séparation se fait en fonction l'affinité des constituants du mélange vis-à-vis d'une phase stationnaire préalablement choisie. L'échantillon est introduit dans la chambre d'injection et vaporisé puis entraîné le long de la colonne chromatographique par le gaz vecteur (hélium). La colonne est équipée à sa sortie d'un ou plusieurs détecteurs tels que le détecteur à ionisation de flamme (FID). Ce dernier délivre un signal électrique au passage de chaque composé carboné, proportionnel à sa concentration. La mesure du rapport des surfaces des pics obtenus permet alors d'accéder aux concentrations des monomères.

$$\frac{[M_i]}{[Etalon]} = a_i \frac{S_i}{S_{Etalon}} \quad (2.5)$$

où  $[M_i]$  est la concentration du monomère  $i$ ,  $[Etalon]$  la concentration (connue) de l'étalon interne,  $a_i$  constante d'étalonnage de  $i$ ,  $S_i$  surface du pic du monomère  $i$ ,  $S_{Etalon}$  surface du pic de l'étalon.

On peut alors déduire la conversion partielle de chaque monomère ainsi que la fraction résiduelle du monomère ou la fraction du monomère  $i$  incorporé dans le copolymère.

### Appareillage et Conditions opératoires

L'échantillon à analyser est dilué à 10 fois dans du tétrahydrofurane (THF). L'étalon (n-hexane) est ajouté à chaque échantillon à une concentration d'environ 3000 ppm. L'étalonnage est réalisé sur une gamme de concentrations allant de 500 ppm à 18000 ppm, pour chaque monomère. Les constantes d'étalonnage du styrène et de l'acrylate de butyle ont

été évaluées respectivement à 0,92 et 1,46. L'appareillage utilisé est un chromatographe Varian GC 3900 réglé en mode split avec un rapport de split de 1/10. Pour séparer les différents monomères, une colonne capillaire apolaire HP FFAP d'une longueur de 15 m et d'un diamètre de 0.53  $\mu\text{m}$  est utilisée. Pour éviter la pollution de la colonne par les macromolécules on utilise un insert en verre dans lequel on introduit de la laine de verre. La température à l'injection est de 175 °C. La température de la colonne est maintenue à 40 °C pendant une minute, puis montée à 120 °C en 10 min. Le détecteur (FID) est maintenu à une température de 175 °C et le gaz vecteur (hélium) circule avec un débit de 3 ml/min.

### 2.4.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography) permet d'accéder à la distribution des masses molaires et aux masses molaires moyennes. Elle utilise généralement deux détecteurs en sortie des colonnes : un photodiffusiomètre laser multi-angle (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering) et un réfractomètre différentiel dont les signaux permettent d'accéder respectivement à la masse molaire et à la concentration des macromolécules éluées.

Dans les colonnes chromatographiques, la séparation s'effectue selon le volume hydrodynamique des macromolécules solvatées. Une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire est injectée et éluee dans des colonnes contenant, comme phase stationnaire, des grains de gel réticulé présentant une structure poreuse. Ces grains sont plus ou moins gonflés par le solvant du polymère qui sert d'éluant. Le polymère est dissout dans du tétrahydrofurane (THF) à une concentration d'environ 1g/l. La séparation est basée sur la différence de pénétration des macromolécules à l'intérieur des pores du gel. Celles dont les masses molaires sont élevées sont éluées les premières. Si leur taille est supérieure à celle des pores, les macromolécules s'écoulent avec le solvant dans les interstices entre les grains de gel qu'elles contournent. Celles dont la taille est inférieure à celle des pores cheminent à l'intérieur des grains et présentent des temps de rétention plus ou moins élevés. La séparation des macromolécules s'effectue donc selon leur volume hydrodynamique décroissant.

#### Principe de la diffusion de la lumière

Les diagrammes d'élution obtenus permettent de calculer la distribution des masses molaires de l'échantillon analysé. Les macromolécules qui traversent le photodiffusiomètre diffusent dans toutes les directions de l'espace une partie de la lumière incidente qu'elles reçoivent. L'intensité de cette lumière, diminuée de l'intensité de celle diffusée par le solvant pur, permet de calculer le rapport de Rayleigh  $R_\theta$

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0} \quad (2.6)$$

où  $I_\theta$  est l'intensité diffusée à l'angle  $\theta$ ,  $I_0$  l'intensité incidente et  $r$  la distance entre le milieu diffusant et le détecteur.

Le rapport de Rayleigh est lui-même relié à la masse molaire en masse des macromolécules par la relation :

$$\frac{K \cdot C \cdot (1 + \cos^2\theta)}{2R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_{2v}C + \dots \quad (2.7)$$

où  $K$  est une constante optique,  $C$  la concentration des macromolécules,  $\bar{M}_w$  la masse molaire moyenne en poids,  $A_{2v}$  le second coefficient du viriel et  $P(\theta)$  le facteur de forme.

$K$  et  $P(\theta)$  sont exprimés par les relations suivantes :

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dC}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (2.8)$$

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle r^2 \rangle \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction du solvant à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ,  $\left(\frac{dn}{dC}\right)$  l'incrément d'indice de réfraction des macromolécules à la concentration et à la longueur d'onde considérées et  $\langle r^2 \rangle$  le carré moyen du rayon de giration des macromolécules.

L'incrément différentiel d'indice de réfraction dans le cas d'un copolymère est exprimé par une fonction pondérale de la composition massique du copolymère :

$$\frac{dn}{dC} = \sum_{i=1,2} \left(\frac{dn}{dC}\right)_i w_i \quad (2.10)$$

L'appareil permet d'effectuer des mesures pour de faibles angles, dans ce cas :

$$(1 + \cos^2\theta) \approx 2 \text{ et } P(\theta) \approx 1$$

Par ailleurs, pour des solutions diluées on peut négliger les termes  $C^2, C^3, \dots$  et l'équation 2.7 devient :

$$\frac{K \cdot C}{2R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_{2v}C \quad (2.11)$$

L'inverse de l'ordonnée à l'origine, permet alors de déduire la masse molaire moyenne en poids.

### Appareillage et conditions opératoires

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique comprend un dégazeur, une pompe (Waters 510, Millipore), un injecteur (U6K, Millipore), une précolonne, un four permettant de réguler la température des colonnes et deux colonnes en série garnies de

polystyrène-divinylbenzène (Ultra Styragel linéaire).

Le photodiffusiomètre multi-angles (Dawn DSP-F) est constitué d'une source laser Hélium-Néon polarisée et d'un détecteur muni de 18 photodiodes orientées entre 19° et 146°. Le réfractomètre différentiel (Waters 410, Millipore) est composé d'une source lumineuse, d'une cellule de référence contenant du solvant et d'une cellule de mesure. Les analyses sont enregistrées et traitées avec le logiciel Astra 4.70 de Wyatt technology.

Les conditions de mesure sont :

- Solvant : tétrahydrofurane (THF) filtré sur membrane (porosité 0.2  $\mu m$ ),
- Débit de solvant : 1 ml/min,
- Température des colonnes : 35 °C,
- Volume d'échantillon injecté : 25  $\mu l$ ,
- Concentration de l'échantillon : 1 g de polymère sec/l.

Avant de préparer les échantillons, le solvant est filtré sur membrane (porosité : 0.2  $\mu m$ ). Les solutions de polymère sont agitées pendant au moins 12 heures et filtrées sur filtre Nylon (porosité : 0.45  $\mu m$ ) avant injection.

#### 2.4.4 Diffusion quasi-élastique de la lumière

La diffusion quasi-élastique de la lumière est une technique permettant la mesure des tailles des particules comprises entre 5 nm et 5  $\mu m$ . Le principe de la mesure est basé sur le mouvement brownien des particules. Lorsque la dispersion des particules est éclairée par un faisceau lumineux, les fluctuations de fréquence et d'amplitude de la lumière diffusée dépendent de la taille des particules et de la viscosité du solvant. Le mouvement est alors défini par le coefficient de diffusion d'une particule,  $D$ , qui est relié au diamètre hydraulique  $d_h$  par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi \eta d_h} \quad (2.12)$$

où  $k_B$  est le constante de Boltzman ( $1,3907 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ ),  $T$  la température absolue,  $\eta$  la viscosité de la solution et  $d_h$  le rayon hydrodynamique de la particule.

On peut noter par ailleurs que le diamètre hydrodynamique n'est pas équivalent à un diamètre en nombre ou en volume. L'équivalent le plus proche est sans doute le diamètre  $d[6, 5]$  dans la zone de mesure de nos particules. Les types de diamètre  $d[j, k]$ ,  $j$  et  $k$  étant des nombres entiers, sont définis par l'expression suivante pour  $j > k$  :

$$d[j, k] = \left( \frac{\sum n_i (d_i)^j}{\sum n_i (d_i)^k} \right)^{\frac{1}{j-k}} \quad (2.13)$$

Dans ce cas  $d[1, 0]$  est un diamètre moyen en nombre,  $d[4, 3]$  un diamètre moyen en poids et  $d[6, 5]$  un diamètre moyen en intensité.

Le montage optique comprend une source de lumière généralement laser, une cuve thermostatée, un photomultiplicateur recueillant la lumière diffusée, un autocorrélateur digital pour traiter le signal et un ordinateur pour traiter la fonction de corrélation  $G(\tau)$  et évaluer la taille des particules. Le corrélateur compare le degré de similitude entre deux signaux. La fonction de corrélation représente alors la probabilité de retrouver une particule à un instant  $(t + \tau)$  au même point de l'espace que celui où elle se trouvait à l'instant  $t$ . Les intensités de ces deux signaux, pour un temps  $\tau$  de l'ordre de la nanoseconde, sont fortement reliées. La fonction de corrélation s'exprime sous forme d'une exponentielle décroissante :

$$G(\tau) = \langle I_\theta \rangle^2 (1 + c \cdot \exp(-D^2 q^2 \tau)) \quad (2.14)$$

où  $c$  est une constante dépendant du signal optique,  $\langle I_\theta \rangle$  l'intensité moyenne mesurée sous l'angle  $\theta$  et  $q$  le vecteur d'onde défini par :

$$q = \left( \frac{4\pi m_1}{\lambda_0} \right) \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (2.15)$$

où  $m_1$  est l'indice de réfraction de la solution et  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la lumière incidente.

En traçant  $\ln(G)$  en fonction de  $\tau$ , la pente de la droite est reliée au coefficient de diffusion  $D$ , lui-même relié au diamètre hydrodynamique par la relation 2.12.

La fonction de corrélation (2.14) est valable dans le cas idéal de particules sphériques de tailles identiques avec un signal sans bruit. Si ces conditions ne sont pas remplies, les perturbations se traduisent par des formes exponentielles supplémentaires dans la fonction  $G(\tau)$ . L'appareil est donc moins performant dans le cas d'une distribution multimodale des tailles des particules. Dans les meilleurs cas, on obtient la valeur du diamètre hydrodynamique moyen qui surestime généralement la valeur du diamètre moyen en nombre. Mais, pour un échantillon contenant un grand nombre de particules, les deux diamètres seront considérés comme équivalents.

Pour de nombreux systèmes, la mesure sous un seul angle  $\theta$  est suffisante (généralement  $90^\circ$ ). Néanmoins, la mesure peut se faire sous un autre angle si l'intensité de diffusion est plus importante (pour des particules de  $500 \text{ nm}$  à  $1 \mu\text{m}$  par exemple).

### Appareillage et Conditions opératoires

Le dispositif utilisé est un Malvern 4700, il comprend notamment une source Laser Argon (modèle 2501, longueur d'onde  $488 \text{ nm}$ ), un spectromètre goniomètre PCS 100, un photomultiplicateur placé à  $90^\circ$  de l'angle d'incidence et un corrélateur K-7032-ES.

L'échantillon de latex est dilué dans de l'eau déionisée. Le taux de dilution est choisi de telle sorte que la solution n'ait plus d'aspect laiteux. Le monomère résiduel à l'intérieur des particules peut ainsi diffuser vers la phase aqueuse ce qui permet d'aboutir au diamètre



des particules de polymère non gonflées en monomère. L'échantillon est ensuite introduit dans une cuve de qualité optique, maintenue à une température constante ( $T = 30\text{ °C}$ ). La connaissance de la viscosité et de l'indice de réfraction de la solution permet alors d'accéder aux diamètres des particules. Avec toutes les précautions d'usage, l'erreur est estimée à 1 %.

### 2.4.5 Analyse Thermique Différentielle

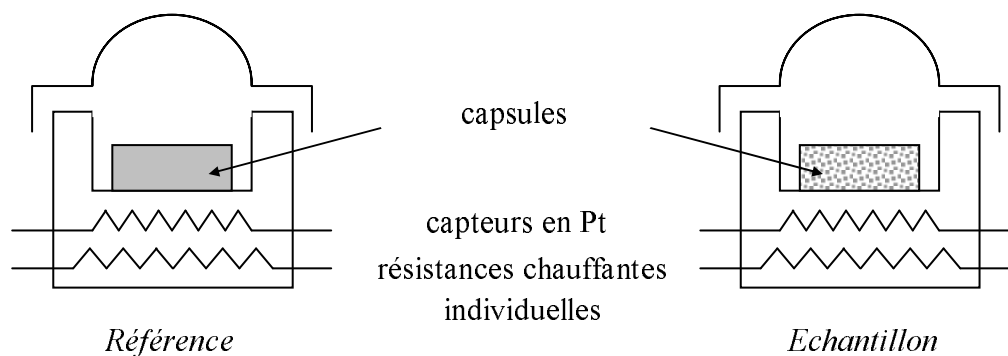


FIGURE 2.3 – Schéma de principe des fours dans l'analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle ou calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC) permet d'étudier les transitions d'état des matériaux tels que les polymères. Le cœur de l'appareil est constituée de deux fours, l'un contenant respectivement une capsule vide (référence) et une capsule scellée contenant l'échantillon (figure 2.3). Le principe de la mesure repose sur la détermination de la différence de puissance électrique à fournir pour maintenir la capsule échantillon à la même température que la capsule référence. Cette différence qui est reportée sur un thermogramme, correspond à l'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon au cours des transitions, ce qui permet de déduire les propriétés thermiques du matériau. La principale propriété qui nous intéresse ici est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère. Cette propriété caractérise la transition du polymère entre l'état vitreux (cassant) et l'état élastomère (mou). Ces états diffèrent par leurs propriétés telles que la masse volumique et la chaleur spécifique. Cela se traduit par un changement de pente et un saut de ligne sur le thermogramme.

La détermination de la  $T_g$  à partir du thermogramme peut se faire par deux méthodes (figure 2.4) :

- La méthode des tangentes ou " midpoint " qui consiste à déterminer le point exact d'inflexion du saut.
- La méthode " onset " qui consiste à définir l'intersection entre la ligne de base des basses températures et la tangente au point d'inflexion.

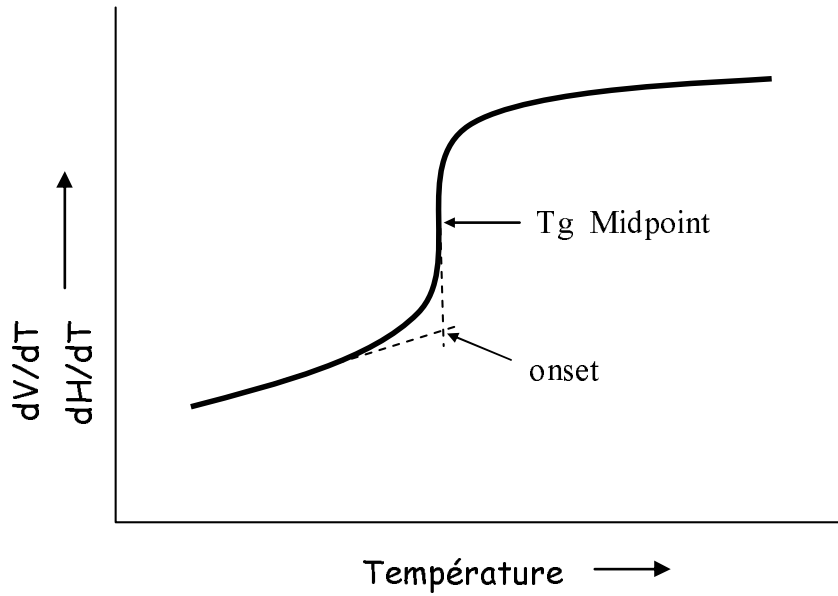


FIGURE 2.4 – Détermination de la  $T_g$  à partir d'un thermogramme.

### 2.4.6 Détermination du nombre de particules

La connaissance de l'évolution du nombre de particule ( $N_p$ ) en fonction du temps permet de déterminer la fin de la phase de nucléation et met en évidence l'absence ou éventuellement l'existence des phénomènes telles que la coagulation ou la création de nouvelles particules au cours du temps.

La détermination de ce paramètre nécessite la connaissance de la conversion globale et la taille moyenne des particules. Le nombre de particule s'exprime comme suit,

$$N_p = \frac{6 M_{Tmono} X_{glo}}{\rho_{pol} \pi d_p^3} \quad (2.16)$$

où  $\rho_{pol}$  est la masse volumique moyenne du polymère et  $d_p$  le diamètre moyen des particules non gonflées (contenant le polymère seulement).

Par ailleurs, et sachant que le diamètre moyen mesuré est celui des particules gonflées de monomères. On peut déduire le diamètre moyen des particules de polymère :

$$d_p = d_{pg} \phi_p \quad (2.17)$$

où  $d_{pg}$  est le diamètre des particules gonflées de monomères et  $\phi_p$  la fraction volumique du polymère dans les particules donnée par l'équation suivante :

$$\phi_p = 1 - [M]_p \frac{M_M}{\rho_M} \quad (2.18)$$

où  $[M]_p$  est la concentration globale des monomères dans les particules et  $M_M$ ,  $\rho_M$  la masse molaire et masse volumique moyennes des monomères (à un instant donné) respectivement.

Pendant la première et la deuxième phases de la polymérisation en émulsion (nucléation et croissance), les particules sont saturées en monomères (concentration constante). Dans ce cas, la fraction volumique du polymère dans les particules est égale à la fraction volumique de saturation ( $\phi_{psat}$ ). Gardon (1968) proposa de prendre  $\phi_{psat}$  égale à 0,4 dans le cas du styrène. Hawkett et Gilbert (1981) quant à eux, proposèrent une concentration critique (à saturation)  $[M]_{pc}$  égale à 5,5 mol  $l^{-1}$ .

A noter cependant, compte tenu des approximations et simplifications inhérentes aux calculs, les valeurs du nombre de particules obtenues sont moins précises que les grandeurs mesurées par analyse telles que le diamètre moyen des particules et les conversions.

## 2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les produits utilisés (réactifs, solvants, étalon...) ainsi que le dispositif expérimental, le mode opératoire et les techniques d'analyses ont été présentés. On constate tout d'abord que les monomères et l'agent de transfert de chaîne sont faiblement solubles dans l'eau. Cette caractéristique s'avère très importante dans l'élaboration des hypothèses qui permettront de construire le modèle mathématique du procédé.

Les techniques expérimentales exposées seront mises en œuvre dans le suivi de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle en présence du n-dodecyl mercaptan. Les grandeurs déterminées (conversion, composition en monomères résiduels, masses molaires moyennes et températures de transition vitreuse des macromolécules, tailles des particules de latex) sont indispensables à l'étude du procédé qui fera l'objet du chapitre suivant ainsi que pour l'identification paramétrique et la validation du modèle qui seront développés dans les chapitres dédiés à cet objectif (chapitre 5).



# Chapitre 3

## Etude Expérimentale du Procédé

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>55</b>
<b>3.2</b>	<b>Expériences réalisées sans CTA</b>	<b>55</b>
3.2.1	Influence de la concentration en émulsifiant	55
3.2.2	Influence de la composition initiale en monomères	60
<b>3.3</b>	<b>Expériences réalisées en présence du CTA</b>	<b>65</b>
3.3.1	Influence de la concentration du CTA	65
3.3.2	Influence de la température	70
<b>3.4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>74</b>

---



## 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté le protocole et les techniques expérimentaux qui permettent de mettre en œuvre et de suivre l'évolution de la polymérisation en émulsion. Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'effet des principaux facteurs du procédé, (essentiellement la concentration initiale des principales espèces et la température) sur la conversion des monomères et sur les propriétés des macromolécules et des particules obtenues. Dans ce cadre, une attention particulière sera portée à l'influence de la concentration de l'agent de transfert de chaîne (CTA) sur la cinétique de polymérisation et les tailles des particules de latex. Les résultats expérimentaux obtenus seront très utiles pour la construction du modèle mathématique du procédé qui sera développé dans la suite de ce travail.

## 3.2 Expériences réalisées sans CTA

### 3.2.1 Influence de la concentration en émulsifiant

L'émulsifiant joue un rôle prépondérant dans la polymérisation en émulsion où il diminue la tension interfaciale entre l'eau et la phase organique (gouttelettes de monomères et particules de polymère). Généralement utilisé avec une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), il se présente principalement sous la forme de micelles dispersées dans la phase aqueuse et en équilibre thermodynamique dans le milieu réactionnel. Sa concentration a un impact direct sur le nombre, la taille des particules de polymère nucléées et la stabilisation des gouttelettes de monomères, impact qui se traduit, *in fine*, par des conséquences parfois importantes sur les propriétés des latex résultants et donc sur la conduite et le contrôle du procédé de polymérisation.

Espèces		Exp.1	Exp.2	Exp.3
Acrylate de butyle	(g)	60	60	60
Styrène	(g)	60	60	60
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$	(g)	1	1	1
Eau	(g)	570	570	570
REWOPOL SBFA 50	(g)	5.7	8.14	15
Température	(°C)	70	70	70

TABLE 3.1 – Formulations utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration de l'émulsifiant.

Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'influence de la concentration de l'émulsifiant utilisé (le Rewopol SBFA 50) sur la cinétique de la copolymérisation des deux monomères, le nombre et la taille des particules de latex ainsi que sur les masses molaires moyennes en nombre et en poids des macromolécules obtenues. A cette fin, trois expériences ont été conduites en mode batch, à 70 °C, sous une vitesse d'agitation de 200

tours par minute, avec la même teneur initiale en monomères, et amorceur, mais avec différentes masses initiales en émulsifiant (Tableau 3.1).

### La conversion globale

La figure 3.1 présente, pour chaque expérience, l'évolution de la conversion globale en fonction du temps de polymérisation. L'examen des courbes montre clairement que cette conversion est d'autant plus importante que la concentration de l'émulsifiant est élevée. Cette observation est logique car, dans ce cas, le nombre de micelles d'émulsifiant par unité de volume et, par conséquent, le nombre de particules nucléées est augmenté. Ceci entraîne une vitesse de polymérisation et donc une conversion globale par unité de temps, accrues.

### Le diamètre moyen et le nombre des particules

La figure 3.2, présente pour chaque expérience, l'évolution de la taille des particules en fonction de la conversion globale correspondante. Les courbes montrent que les diamètres moyens de ces particules sont d'autant plus petits que la concentration de l'émulsifiant et, par conséquent, le nombre de micelles par unité de volume, sont plus élevés. La figure 3.3 montre que le nombre correspondant de particules augmente avec la concentration de l'émulsifiant, et confirme les résultats précédents relatifs à l'évolution de la conversion globale.

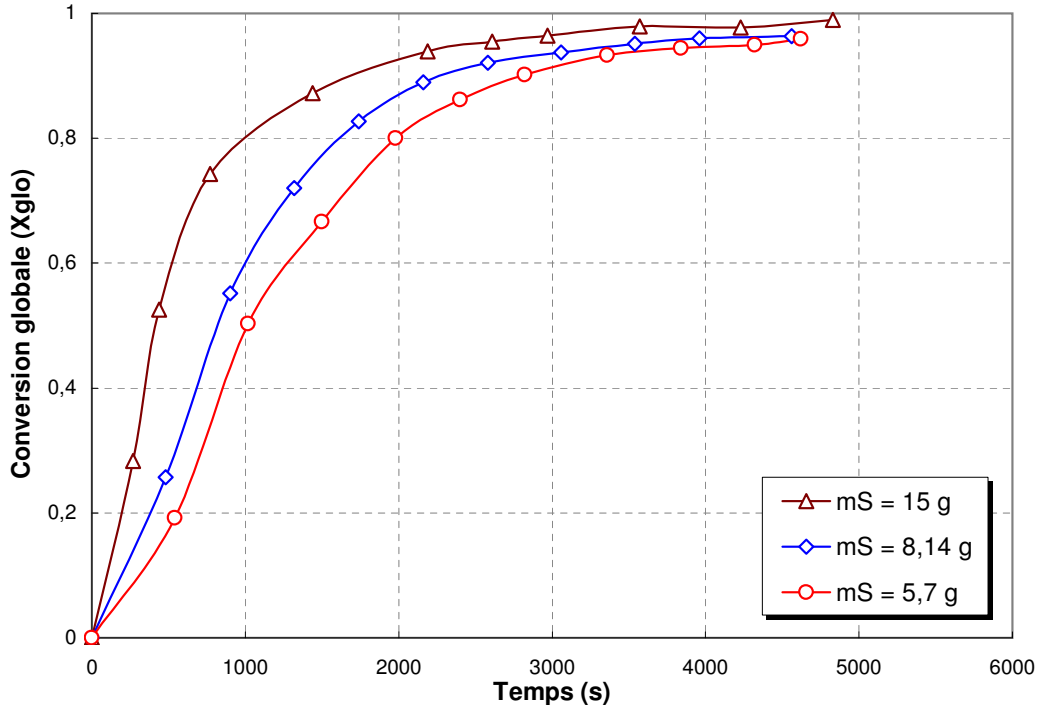


FIGURE 3.1 – Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.



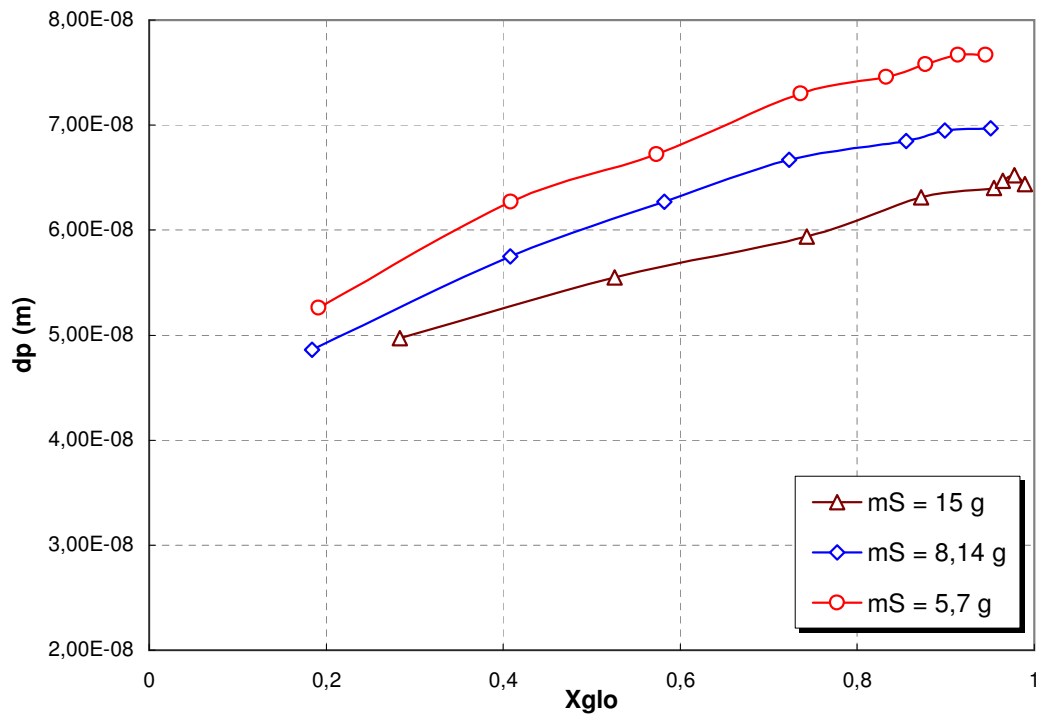


FIGURE 3.2 – Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.

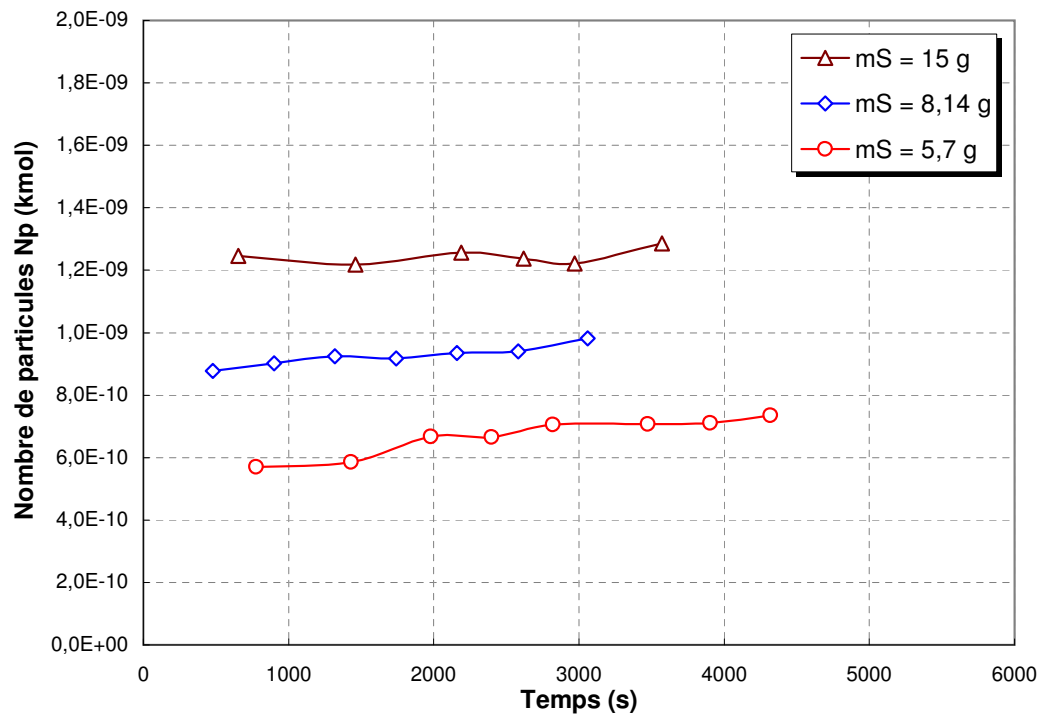


FIGURE 3.3 – Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.

### La fraction massique du styrène résiduel

Les courbes 3.4 représentatives de l'évolution de la fraction massique du styrène résiduel en fonction du temps montrent que le styrène est d'autant plus rapidement consommé que la concentration de l'émulsifiant est importante. Ces courbes montrent également que le styrène est consommé plus rapidement que l'acrylate de butyle ce qui indique une différence de réactivité entre les deux monomères. En effet, partant d'une composition massique équivalente (50 %), la fraction massique du styrène résiduel chute progressivement jusqu'à tendre vers zéro au moment où seul l'acrylate de butyle est présent dans le réacteur.

### Les masses molaires moyennes en nombre et en poids

Les figures 3.5 et 3.6 montrent qu'en l'absence d'agent de transfert de chaîne, les masses molaires moyennes en nombre et en poids augmentent avec la concentration de l'émulsifiant. Or, les trois expériences considérées ont été réalisées à la même température et avec la même concentration initiale en amorceur, ce qui implique dans les trois cas la formation d'un même nombre de radicaux primaires par unité de temps. Lorsque la concentration de l'émulsifiant est augmentée ces radicaux sont capturés par un plus grand nombre de particules et leur nombre moyen par particule se trouve ainsi diminué. Ceci entraîne une diminution de la probabilité des réactions de terminaison et favorise la croissance des chaînes par propagation avec pour conséquence l'augmentation des masses molaires correspondantes.

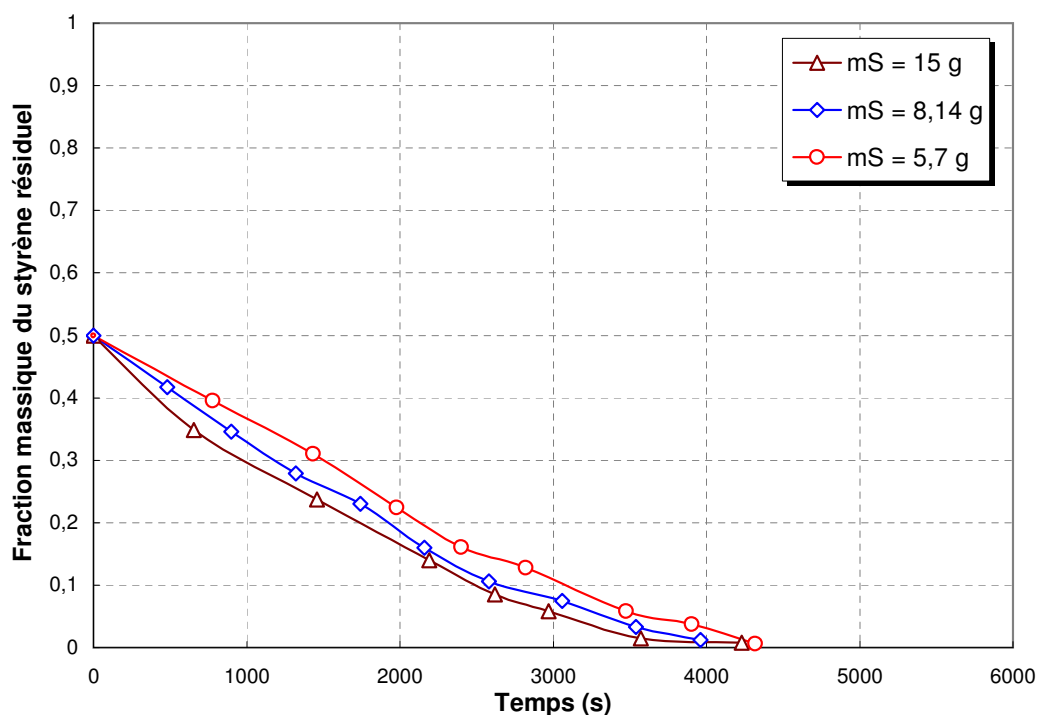


FIGURE 3.4 – Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.

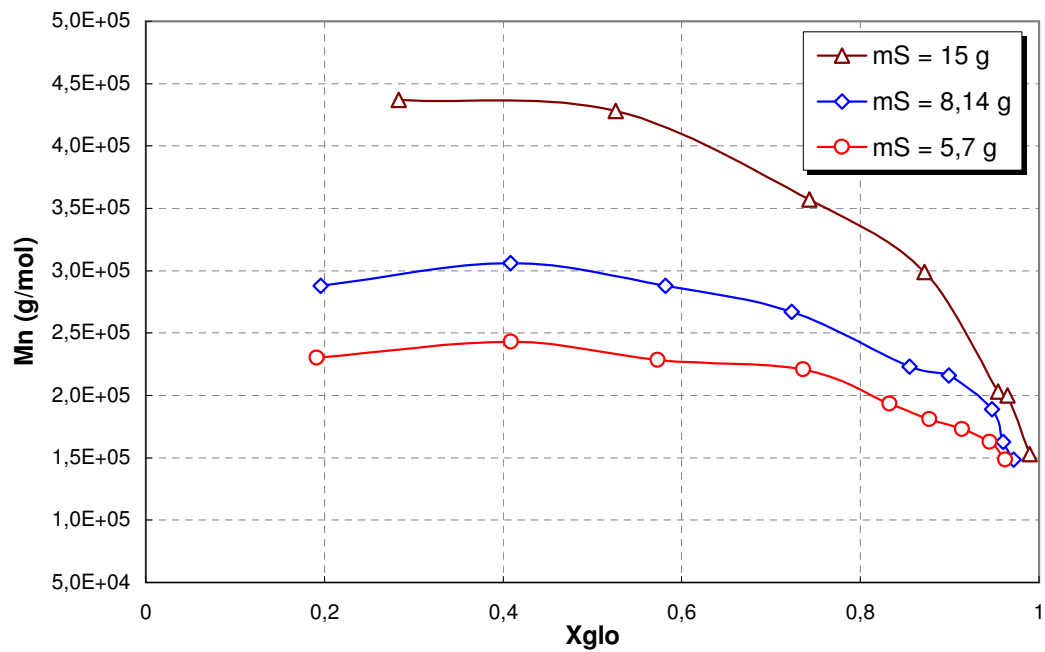


FIGURE 3.5 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.

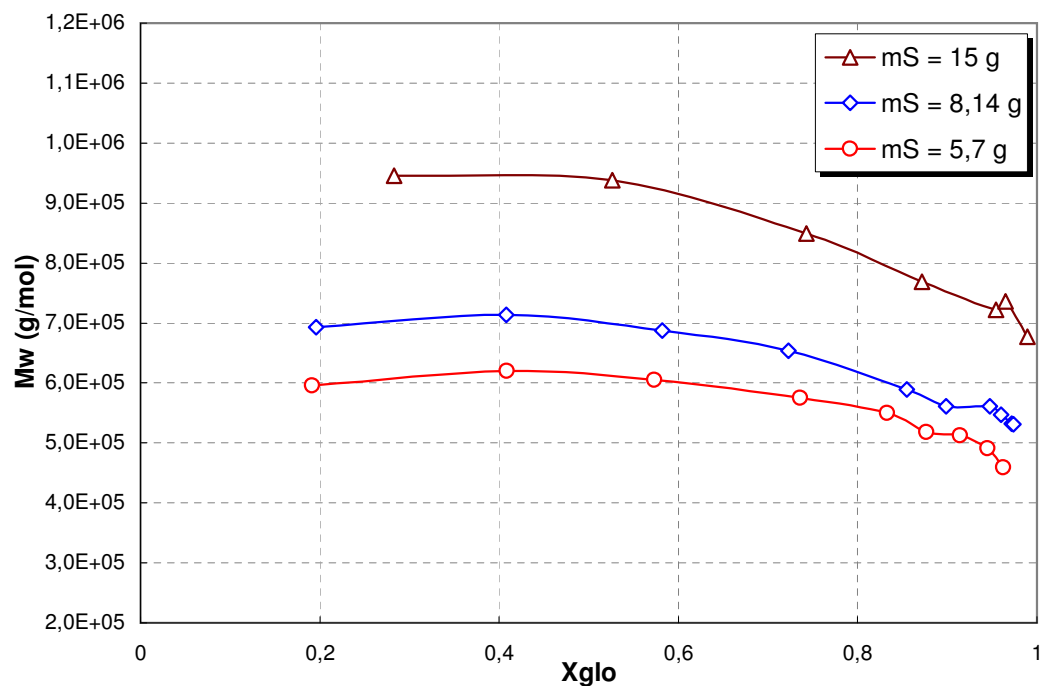


FIGURE 3.6 – Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction du taux de conversion globale pour différentes masses initiales de l'émulsifiant.

### 3.2.2 Influence de la composition initiale en monomères

Cette étude vise à mettre en évidence et à préciser la différence de réactivité entre les deux monomères. La connaissance de cette différence est importante car elle peut permettre, notamment au cours d'un procédé semi-continu, de contrôler la microstructure des macromolécules, la morphologie des particules et leurs propriétés d'usage. A cet effet, trois expériences ont été mises en œuvre en mode batch, à 60 °C, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales de l'émulsifiant et l'amorceur, mais avec des masses initiales en monomères différentes (Tableau 3.2).

Espèces	Exp.4	Exp.5	Exp.6
Acrylate de butyle, (g)	60	96	24
Styrène, (g)	60	24	96
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	1	1	1
Eau, (g)	570	570	570
REWOPOL SBFA 50, (g)	5.7	5.7	5.7
Température, (°C)	60	60	60

TABLE 3.2 – Formulations utilisées pour étudier l'influence de la teneur initiale en monomères.

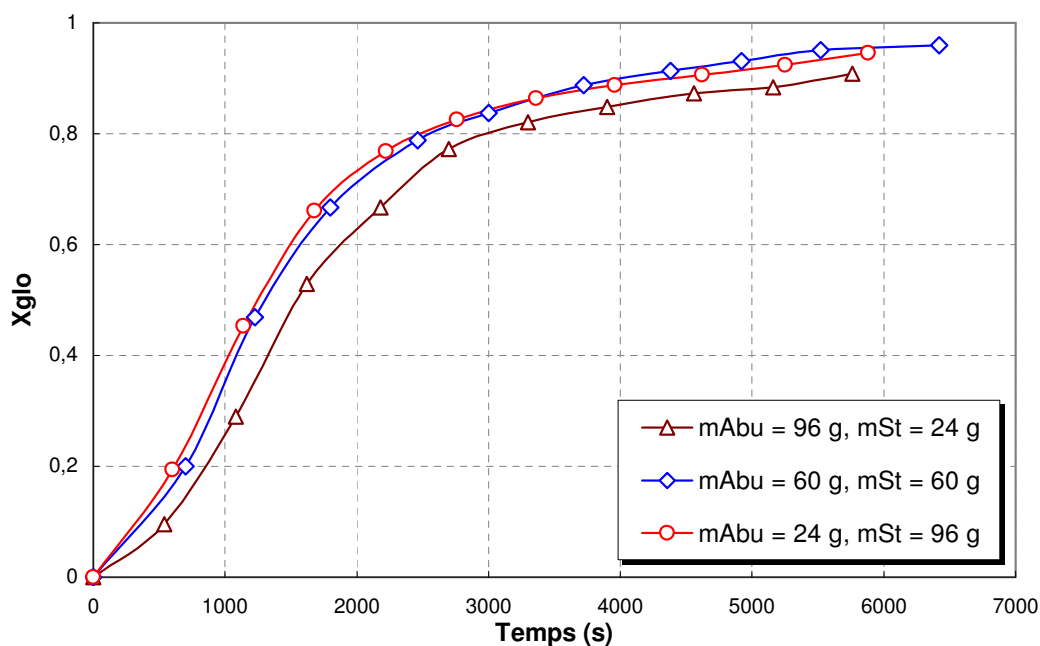


FIGURE 3.7 – Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères.

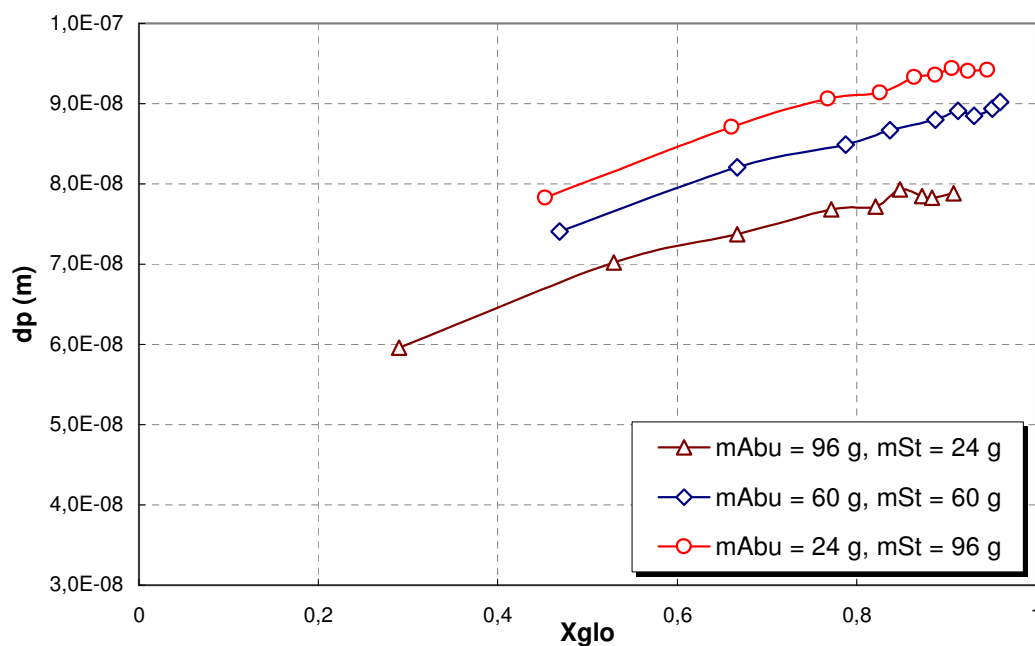


FIGURE 3.8 – Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères.

### La conversion globale

La figure 3.7 montre que la conversion globale est d'autant plus élevée que la fraction massique initiale du styrène est importante. Le styrène étant plus réactif que l'acrylate de butyle, il impose sa cinétique de polymérisation rapide et favorise des conversions globales plus importantes. On remarque ainsi que pour une composition favorable au styrène (75 % et 50 %) la conversion globale est plus importante que pour le cas où le styrène ne représente que 25 %. Par ailleurs, la comparaison des deux cas où le styrène représente 75 % et 50 % semble indiquer que lorsque le styrène se trouve en grande proportion, il polymérise presque excessivement jusqu'à l'épuisement de sa majeure partie. Suite à cette phase, l'acrylate de butyle qui est moins réactif que le styrène, prend la relève. Ceci explique l'écart entre les deux courbes au début puis l'inversion de la tendance à la fin.

### Le diamètre et le nombre des particules

La figure 3.8 montre que, pour une même conversion globale, les diamètres des particules augmentent légèrement avec la teneur initiale en styrène (écart maximum de l'ordre de 15 nm). En effet, d'une part le styrène est plus réactif que l'acrylate de butyle, il polymérise ainsi plus rapidement et le copolymère produit sera d'autant plus riche en styrène que la fraction initiale de ce dernier est importante, et d'autre part, la masse volumique du polystyrène est plus faible que celle du polymère issue de l'acrylate de butyle. Par conséquent les diamètres des particules seront d'autant plus élevés que la teneur initiale en styrène est importante. La figure 3.9 confirme une fois de plus cette tendance, et montre que le nombre de particules est d'autant plus faible que la teneur initiale en styrène est élevée.

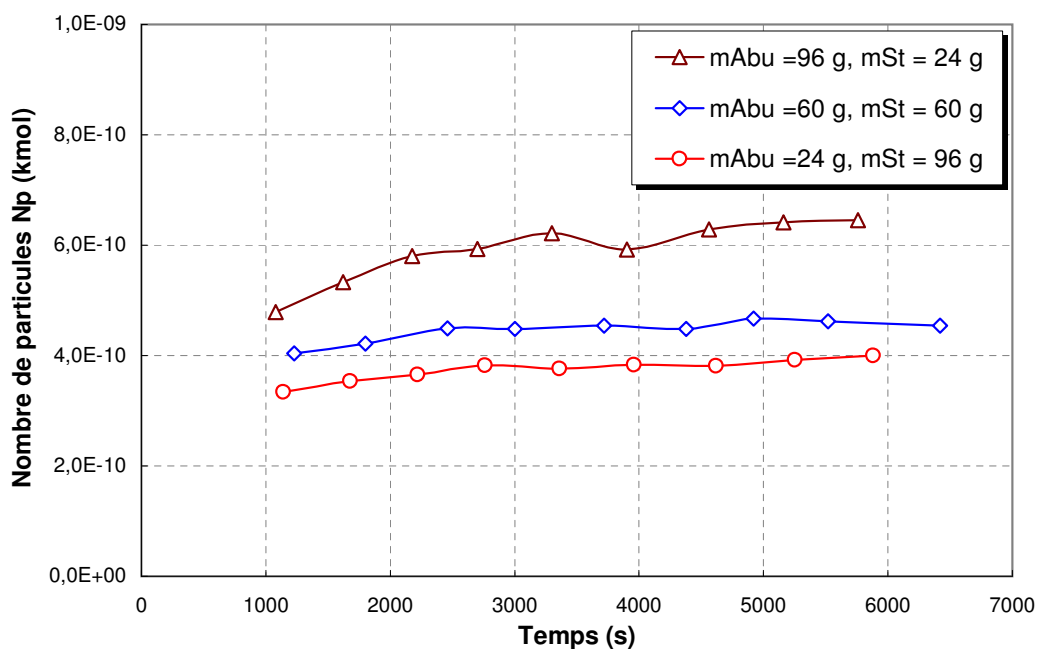


FIGURE 3.9 – Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères.

### Les masses molaires moyennes en nombre et en poids

Les figures 3.10 et 3.11 présentent l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids en fonction de la conversion globale. L'allure de ces courbes est classique mais, à nouveau, il faut noter que les masses molaires sont d'autant plus importantes que la teneur initiale en styrène est plus élevée. Ceci est dû à une consommation plus importante des monomères par propagation et, par conséquent, par la formation de chaînes macromoléculaires plus longues.

### La fraction massique du styrène résiduel

La tendance observée dans la figure 3.12 n'est pas surprenante. En effet, plus les réactions avancent, moins le mélange résiduel est riche en styrène (sauf lorsque, dès le départ, le styrène se trouve en large excès). Ceci est logiquement dû à la plus forte réactivité de ce monomère.

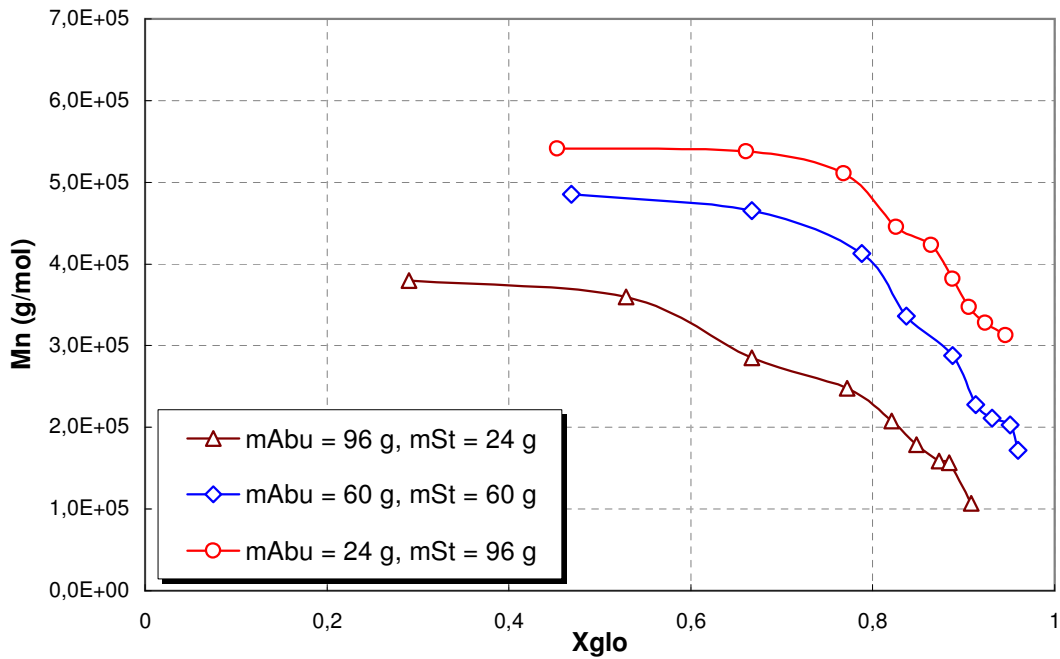


FIGURE 3.10 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères.

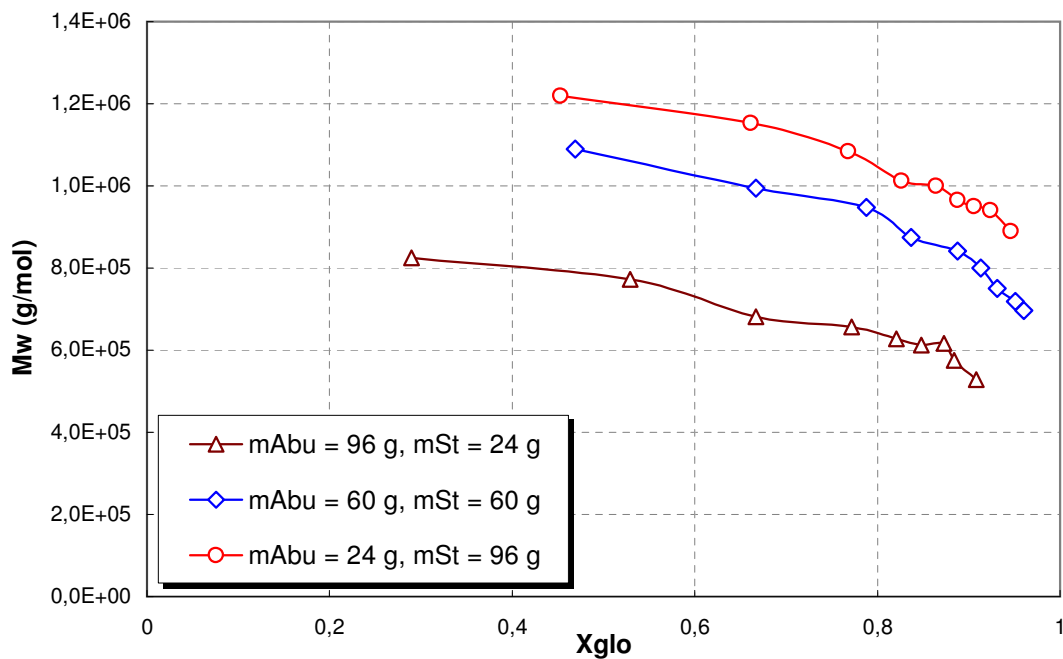


FIGURE 3.11 – Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la conversion globale pour différentes teneurs initiales en monomères.

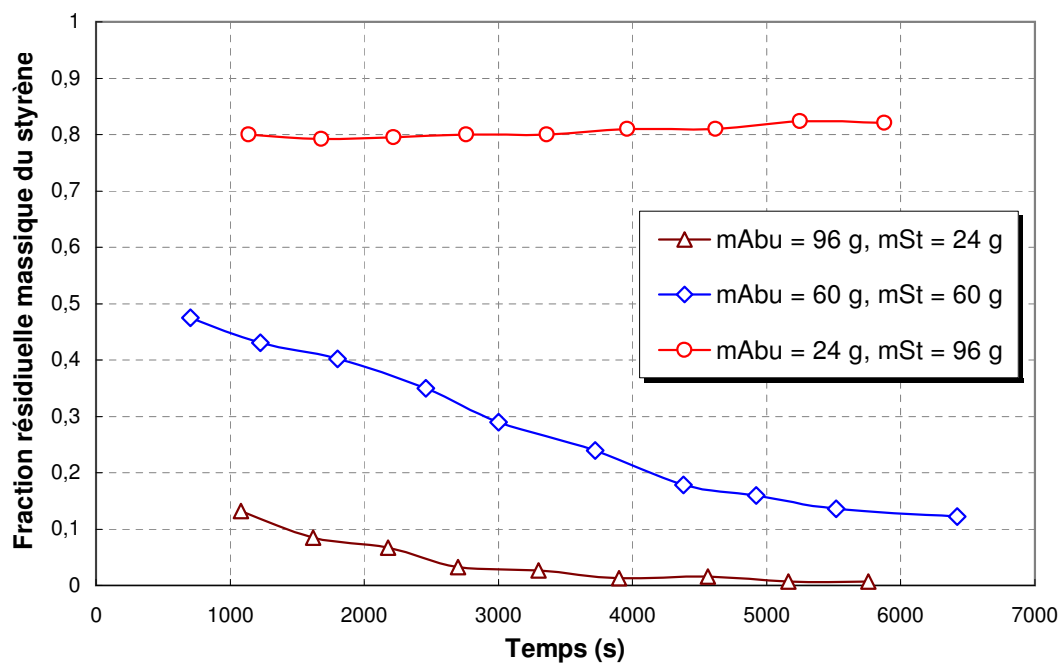


FIGURE 3.12 – Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes teneurs initiales en monomères.



### 3.3 Expériences réalisées en présence du CTA

Les agents de transfert de chaîne (CTAs) sont généralement utilisés pour contrôler les distributions des masses molaires au cours des polymérisations par voie radicalaire. En théorie, ces agents n'ont aucun effet sur la cinétique de ces polymérisations. Cependant, plusieurs études, à l'instar de celles exposées dans le chapitre 1, ont montré qu'ils peuvent, dans le cas de la polymérisation en émulsion, affecter cette cinétique ainsi que la taille des particules (Nomura et al. (1982), Nomura et al. (1994), Barudio et al. (1998), Salazar et al. (1998)). Le principal mécanisme susceptible d'expliquer ces phénomènes est la désorption des radicaux. En effet, ces réactions de transfert anticipent la terminaison des macroradicaux et les substituent par des radicaux de petites tailles susceptibles d'être désorbés des particules et être ensuite, soit capturés par d'autres particules, soit, (après une brève propagation dans la phase aqueuse), être nucléés et former de nouvelles particules. Le nombre moyen de radicaux par particule ainsi que le nombre de particules se trouvent ainsi modifiés ce qui entraîne une modification de la cinétique de polymérisation et des tailles des particules.

Cette étude vise à analyser l'influence de la concentration de l'agent de transfert de chaîne utilisé dans le cadre de cette étude (le n-C12 mercaptan). A cette fin, cinq expériences ont été conduites en mode batch, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales des monomères, l'amorceur et l'émulsifiant, mais avec différentes masses initiales en CTA et à deux températures différentes (tableau 3.3).

Espèces	Exp.7	Exp.8	Exp.9	Exp.10	Exp.11
Acrylate de butyle, (g)	60	60	60	60	60
Styrène, (g)	60	60	60	60	60
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	1	1	1	1	1
Eau, (g)	570	570	570	570	570
REWOPOL SBFA 50, (g)	15	15	15	15	15
n-C12 mercaptan (CTA), (g)	0	0.3	0.6	0.3	0.6
$m_{CTA}/m_{mono}$ , (%)	0	0.25	0.5	0.25	0.5
Température, (°C)	70	70	70	60	60

TABLE 3.3 – Formulations utilisées pour étudier l'effet de l'agent de transfert de chaîne et la température ( $m_{mono}$  : masse initiale totale des monomères).

#### 3.3.1 Influence de la concentration du CTA

Les trois premières expériences du tableau 3.3 (Exp.7, Exp.8, Exp.9) sont réalisées afin d'investiguer les phénomènes inhérents la présence du CTA notamment son impact sur les conversions et les tailles des particules.

### La conversion globale

La figure 3.13 montre l'évolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes masses initiales en CTA. Une légère diminution de cette conversion est observée quand la concentration du CTA augmente. Afin de vérifier que cette diminution est réellement due à l'agent de transfert de chaîne, qui est utilisé ici en faible concentration, et non à des erreurs expérimentales, des expériences supplémentaires ont été mises en œuvre avec des concentrations en CTA nettement plus élevées. Ces dernières seront exploitées dans la validation du modèle mathématique du procédé (chapitre 5).

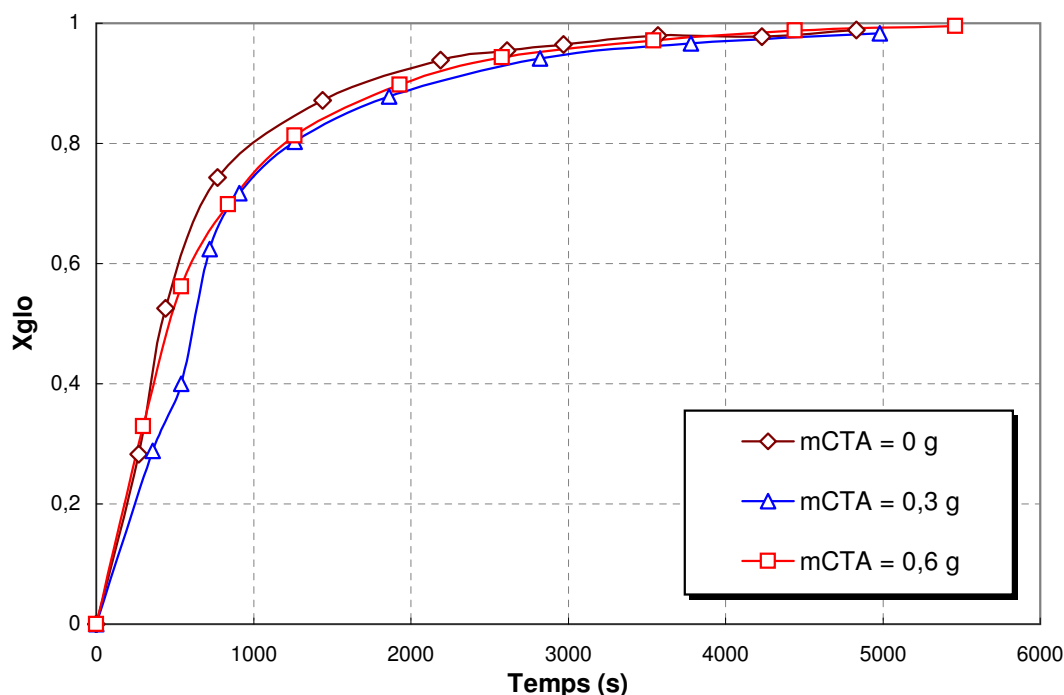


FIGURE 3.13 – Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

### Le diamètre moyen et le nombre des particules

A l'instar de la conversion globale, les diamètres moyens des particules (figure 3.14) sont légèrement plus petits en présence du CTA. Ceci est conforme à l'hypothèse selon laquelle la présence du CTA renforce le mécanisme de désorption en favorisant la création d'un plus grand nombre de petits radicaux. Les radicaux désorbés, peuvent participer à la nucléation de nouvelles particules (particulièrement pendant la phase de nucléation) favorisant ainsi la création d'un nombre plus important de particules et réduisant leur taille moyenne. La figure 3.15 montre que le nombre de particules est d'autant plus élevé que la masse initiale de l'agent de transfert de chaîne est élevée. Cette tendance est en accord avec les observations précédentes et montre encore une fois, la validité des hypothèses relatives à l'effet de l'agent de transfert sur le nombre et tailles des particules et par là même sur la cinétique de polymérisation.

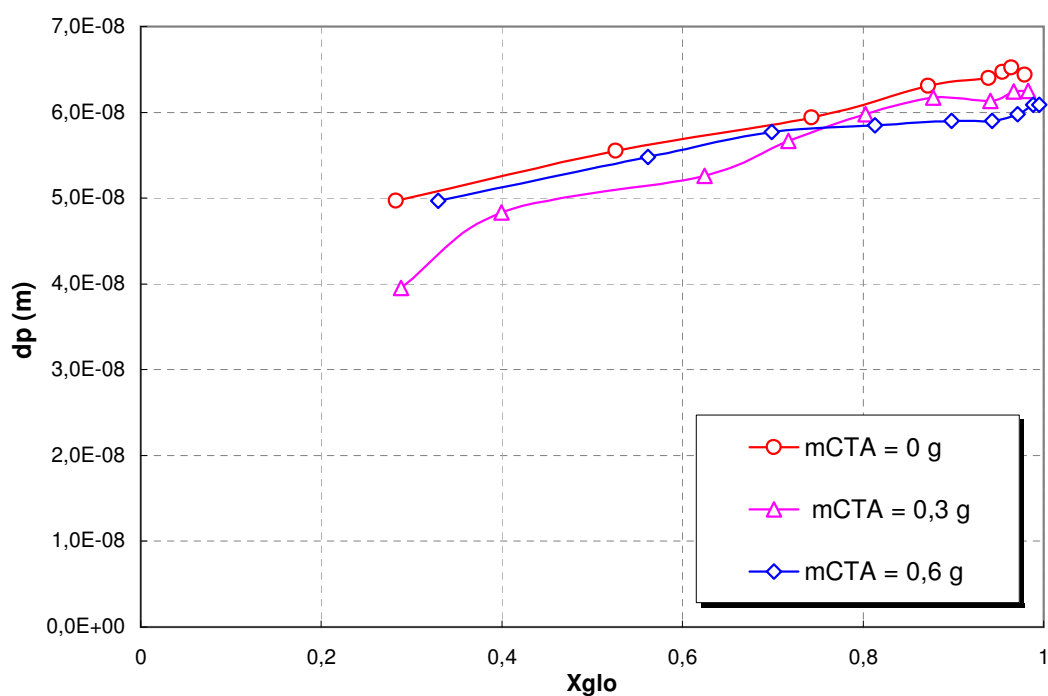


FIGURE 3.14 – Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

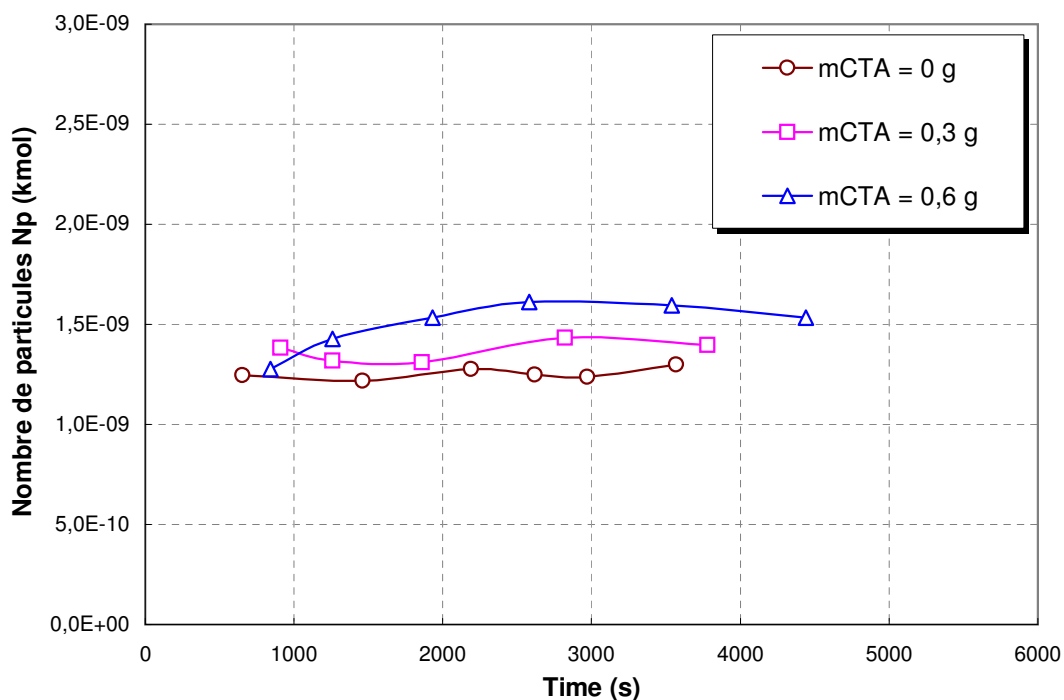


FIGURE 3.15 – Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

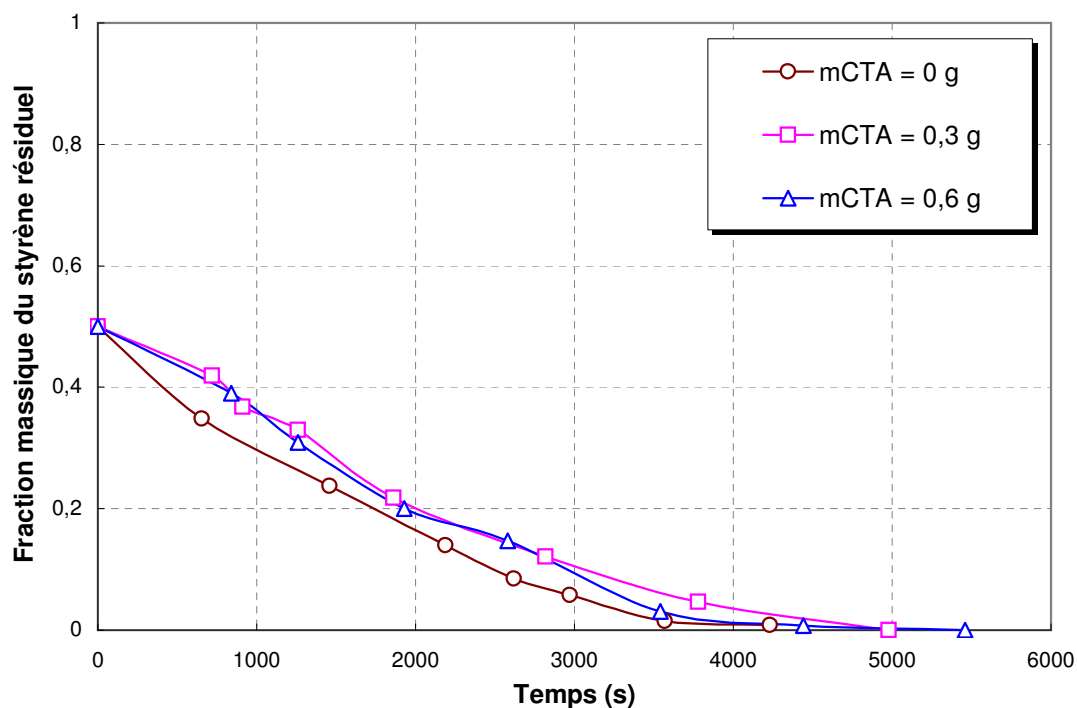


FIGURE 3.16 – Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

### La fraction massique du styrène résiduel

La figure 3.16 montre que l'évolution de la fraction massique du styrène résiduel est en parfait accord avec celle de la conversion globale. En effet, une conversion plus élevée implique une consommation plus importante du monomère le plus réactif (le styrène dans notre cas).

### Les masses molaires moyennes en nombre et en poids

La tendance observée dans les figures 3.17 et 3.18 montre que les masses molaires sont d'autant plus faibles que la concentration du CTA est forte. Cette tendance n'est pas surprenante et montre parfaitement l'effet classique du CTA sur les masses molaires des polymères.

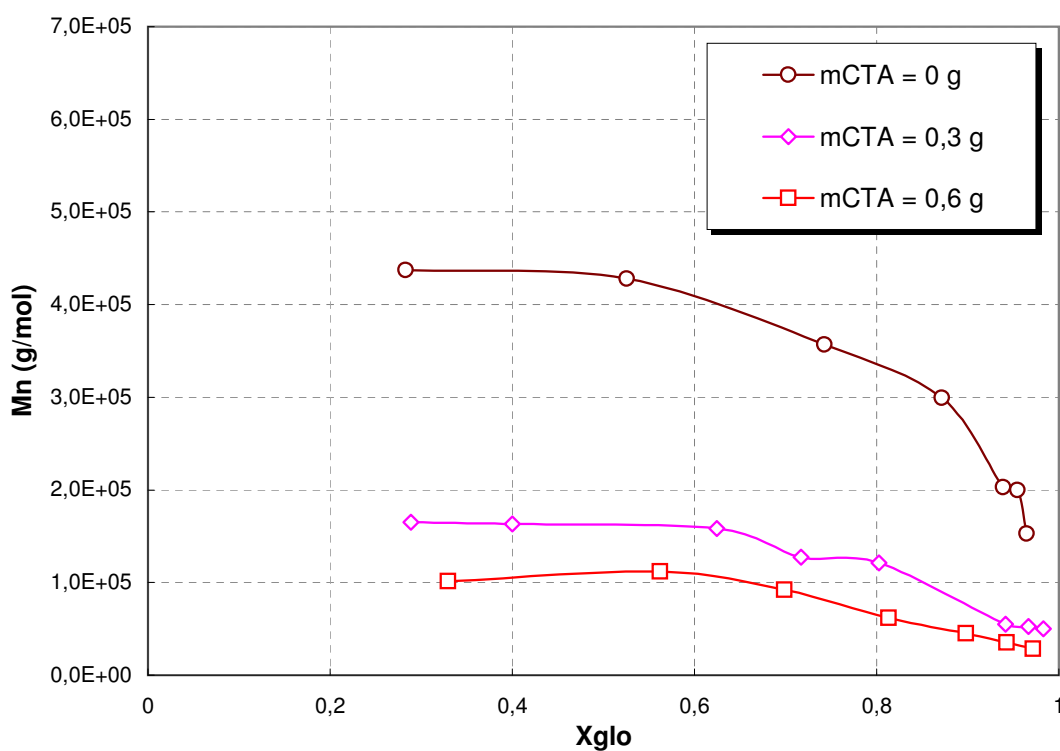


FIGURE 3.17 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

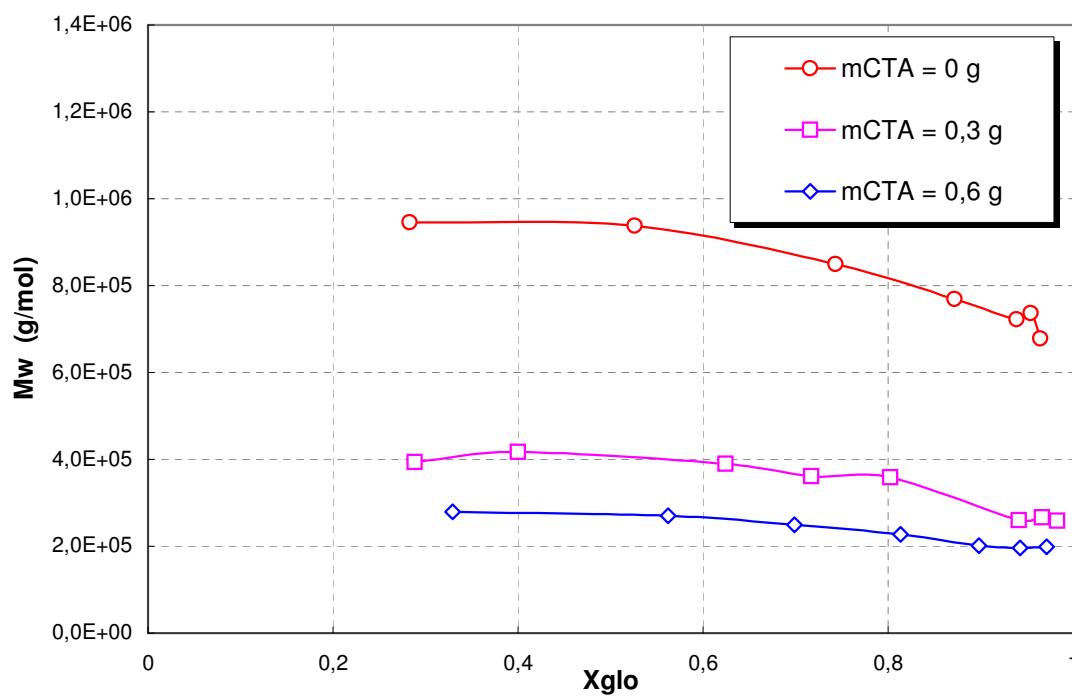


FIGURE 3.18 – Evolution des masses molaires moyennes en poids en fonction de la conversion globale pour différentes masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

### 3.3.2 Influence de la température

La température influe sur la cinétique des différentes réactions impliquées dans le procédé de polymérisation. Son augmentation provoque la formation d'un nombre accru de radicaux primaires issus de la décomposition thermique de l'amorceur. Cela doit donc se traduire par un effet sur la conversion globale ainsi que sur l'ensemble des caractéristiques des macromolécules et des particules.

L'effet de la température est étudié à l'aide des expériences 8, 9, 10 et 11 du tableau 3.3. A noter que ces expériences combinent simultanément l'effet de la température et de l'agent de transfert de chaîne ce qui permet encore une fois de visualiser l'effet de ce dernier.

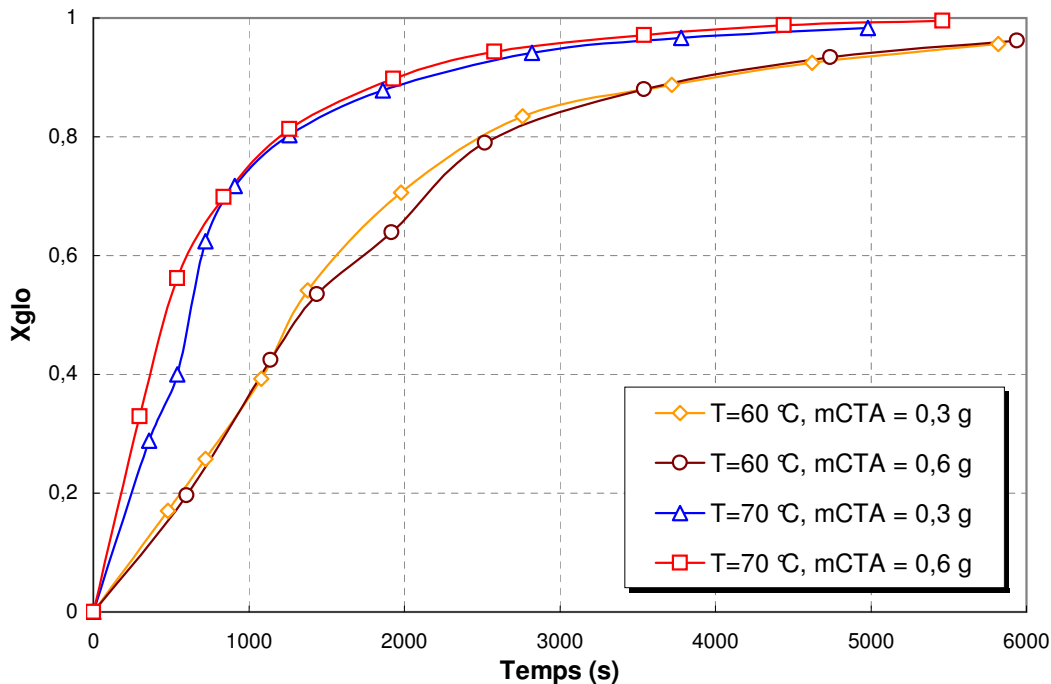


FIGURE 3.19 – Evolution de la conversion globale en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

#### La conversion globale

La figure 3.19 montre clairement que la conversion globale est plus faible quand la température diminue. Ceci est parfaitement prévisible puisque dans ce cas le nombre de radicaux primaires et de particules sont plus faibles.

#### Le diamètre moyen et le nombre des particules

L'évolution des diamètres moyens des particules présentée dans la figure 3.20 est en parfaite adéquation avec ceux de la conversion globale. La diminution de la température réduit le nombre de particules nucléées favorisant l'obtention de particules de tailles plus importantes. Cette tendance est parfaitement confirmée par les résultats présentés la figure 3.21.

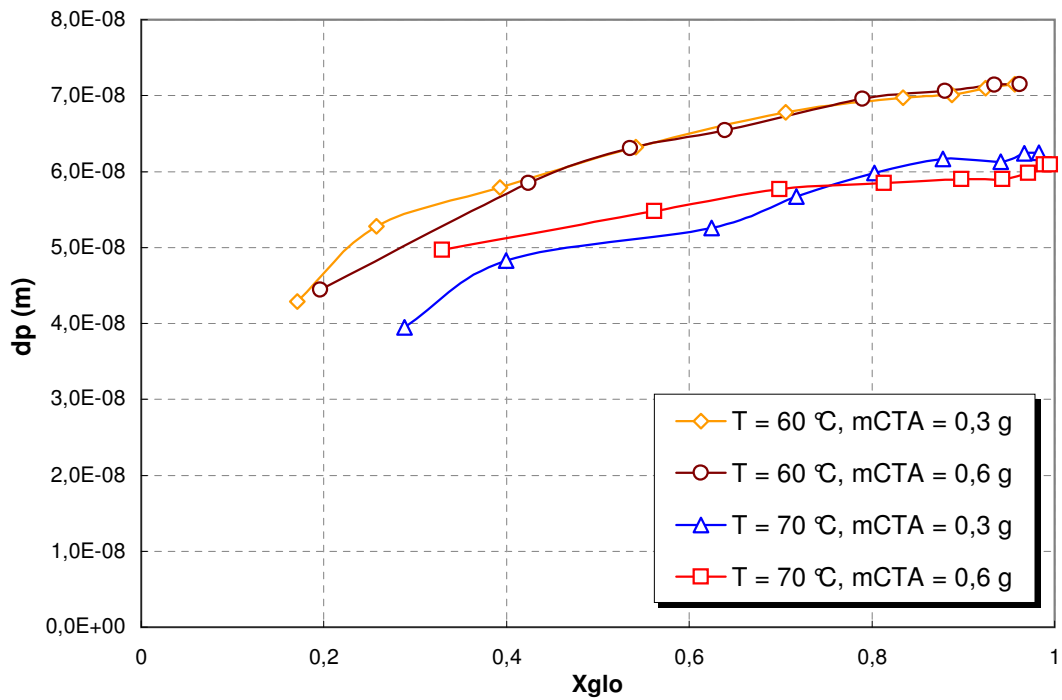


FIGURE 3.20 – Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

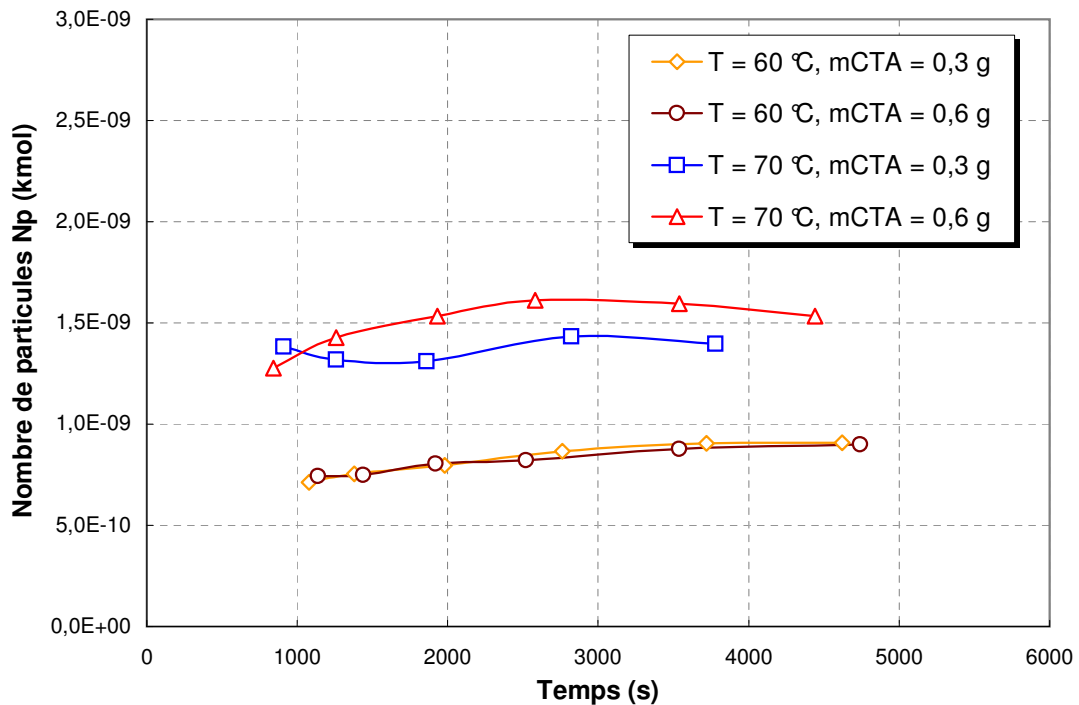


FIGURE 3.21 – Evolution du nombre de particules en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

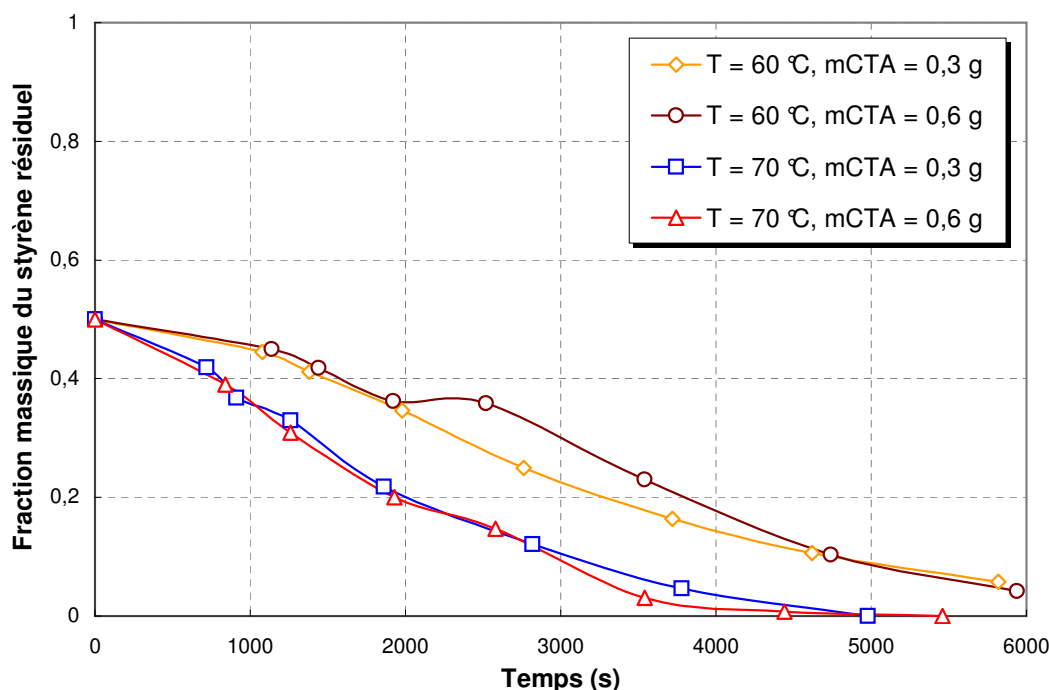


FIGURE 3.22 – Evolution de la fraction massique de styrène résiduel en fonction du temps pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

### La fraction massique du styrène résiduel

L'évolution de la fraction massique de styrène résiduel est conditionnée par l'évolution de la conversion. On observe dans la figure 3.22 une tendance à la baisse quand la température augmente ce qui est en parfait accord avec les résultats de la conversion globale.

### Les masses molaires moyennes en nombre et en poids

La création d'un nombre plus important de radicaux primaires occasionné lorsque la température est plus élevée, favorise la synthèse de macromolécules de plus faibles degrés de polymérisation et donc de plus faibles masses molaires. En effet, malgré un nombre plus important de particules, les radicaux en excès favorisent la terminaison et réduisent ainsi le degré de polymérisation des macromolécules. Ceci explique clairement la tendance observée dans les figures 3.23 et 3.24.



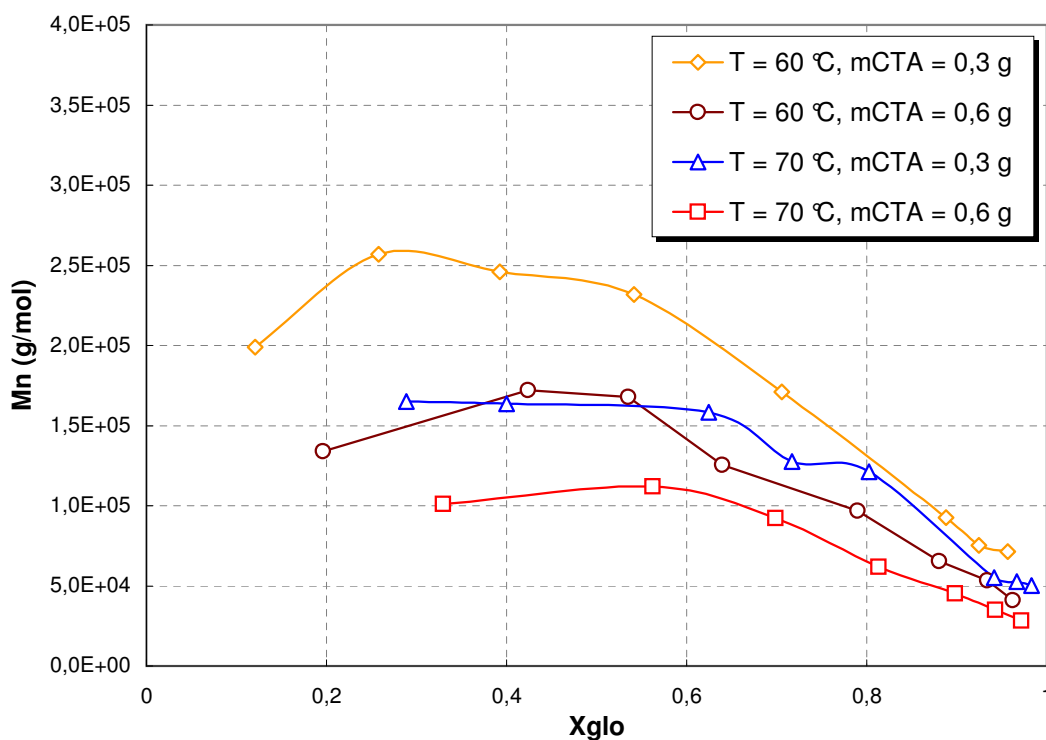


FIGURE 3.23 – Evolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

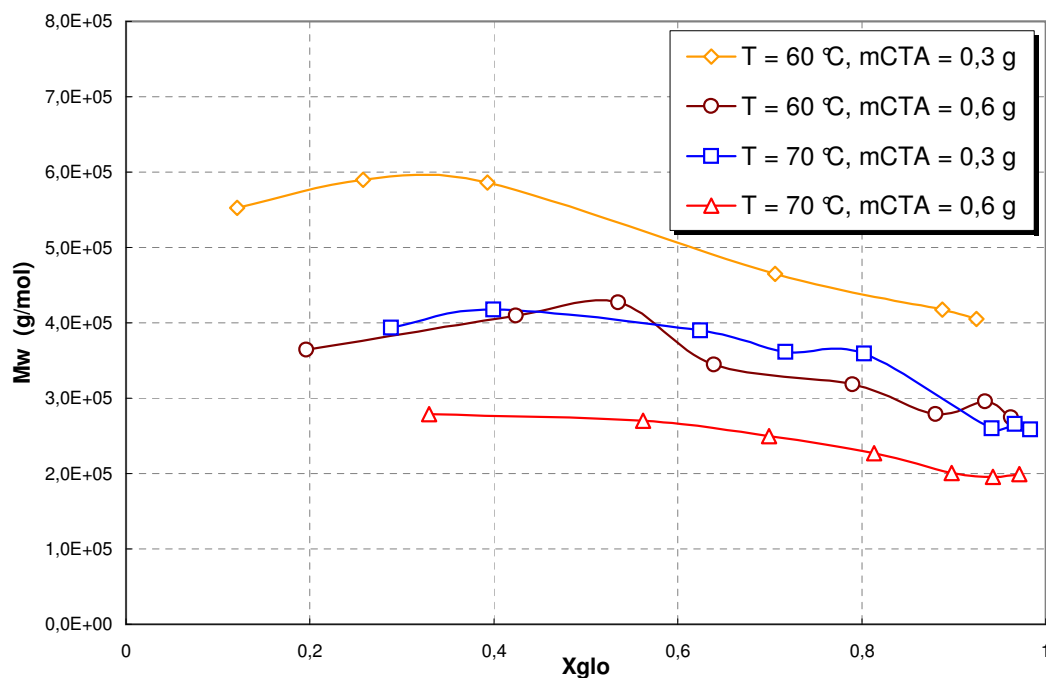


FIGURE 3.24 – Evolution de la masse molaire moyenne en poids en fonction de la conversion globale pour différentes températures et masses initiales de l'agent de transfert de chaîne.

### 3.4 Conclusions

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont permis d'étudier les effets de la concentration initiale de l'émulsifiant, des monomères, de l'agent de transfert de chaîne ainsi que la température sur la conversion globale, le diamètre moyen des particules, les masses molaires moyennes en nombre et en poids et la fraction massique du styrène résiduel. Les tendances observées sont en accord avec la théorie et mettent en évidence l'effet particulier de l'agent de transfert sur la conversion et la taille des particules qui, dans les conditions expérimentales utilisées, est peu prononcé mais qui tend à confirmer les observations et les conclusions établies dans la littérature.

Le chapitre suivant sera consacré à la modélisation du procédé sur la base des résultats et des observations établies dans ce chapitre notamment l'effet de l'agent de transfert de chaîne. L'identification paramétrique du modèle mathématique sera ensuite basée sur les expériences relatives à l'étude de l'influence du CTA et de la température (Exp.8 - Exp.11).

# Chapitre 4

## Modèle Mathématique du Procédé

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>77</b>
<b>4.2</b>	<b>Hypothèses</b>	<b>77</b>
<b>4.3</b>	<b>Schéma cinétique</b>	<b>78</b>
4.3.1	Réactions dans la phase aqueuse	78
4.3.2	Réactions dans les particules	79
<b>4.4</b>	<b>Les débits des réactions</b>	<b>80</b>
4.4.1	Amorçage	80
4.4.2	Inhibition	81
4.4.3	Agent de transfert de chaîne	81
4.4.4	Nucléation micellaire	82
4.4.5	Absorption des radicaux	82
4.4.6	Propagation	84
4.4.7	Transfert chaînes-monomères	85
4.4.8	Terminaison	85
4.4.9	Détermination de $R_{aq}$	87
<b>4.5</b>	<b>Répartition des différentes espèces</b>	<b>88</b>
4.5.1	L'émulsifiant	88
4.5.2	Les monomères, l'inhibiteur et le CTA	89
<b>4.6</b>	<b>Effets des différents facteurs sur le procédé</b>	<b>97</b>
4.6.1	Effet de la température	97
4.6.2	Effet de gel et de vitrification	97
4.6.3	Efficacité de l'amorceur	97
4.6.4	Température de transition vitreuse	98
4.6.5	Composition du polymère et conversion	98
<b>4.7</b>	<b>Equations de bilan</b>	<b>99</b>
4.7.1	Bilan volumique	99
4.7.2	Bilan sur les monomères	99
4.7.3	Bilan sur l'amorceur	99

4.7.4	Bilan sur l'inhibiteur . . . . .	100
4.7.5	Bilan sur l'agent de transfert de chaîne . . . . .	100
4.7.6	Bilan sur l'émulsifiant . . . . .	100
4.7.7	Bilan sur le nombre de particules . . . . .	100
4.7.8	Bilan sur les radicaux dans les particules . . . . .	101
4.7.9	Bilans de populations . . . . .	101
4.7.10	Moments de distribution des macromolécules . . . . .	102
4.7.11	Modèle mathématique . . . . .	104
<b>4.8</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>106</b>

---

## 4.1 Introduction

La modélisation mathématique est une étape déterminante dans la mise en œuvre et la maîtrise et des procédés de polymérisation en émulsion, à l'instar de tous les procédés industriels. En effet, le modèle mathématique est un outil indispensable à l'optimisation et au contrôle de ces procédés et vise à leur assurer une fiabilité et une efficacité accrue, particulièrement nécessaire pour produire des latex avec des caractéristiques conformes aux propriétés d'usages recherchés.

Ce chapitre est dédié à l'élaboration du modèle mathématique du procédé qui a fait l'objet de l'étude expérimentale exposée dans le chapitre 3. Il s'agit de la copolymérisation en émulsion batch et fed-batch du système styrène (St) / acrylate de butyle (ABu) amorcé par le persulfate d'ammonium et en présence du n-dodecyl mercaptan comme agent de transfert de chaîne. La construction de ce modèle est basée sur les connaissances des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu. Cependant, par soucis de simplicité ou par manque de connaissances parfaite de ces phénomènes, le modèle n'est pas une transcription parfaite de la réalité. Néanmoins, le modèle doit être capable de prédire les observations expérimentales afin de pouvoir servir comme simulateur du procédé. Cet aspect sera abordé dans le chapitre 5 dédié à l'identification paramétrique et la validation du modèle.

Ce chapitre présente tout d'abord les hypothèses qui ont servi à la modélisation du système, suivies des débits des réactions correspondant, la répartition des différentes espèces et enfin, les équations de bilans. Une attention particulière est dédiée au CTA sujet aux limitations au transfert de matière ainsi qu'aux bilans de population.

## 4.2 Hypothèses

Le modèle mathématique est établi sur la base des hypothèses suivantes :

- Les solubilités des monomères et de l'agent de transfert de chaîne dans la phase aqueuse étant très faibles, toutes les réactions de polymérisation ont lieu dans les particules et par conséquent la nucléation homogène est négligeable. De plus, la nucléation homogène est favorisée par les concentrations très élevées en émulsifiant utilisées dans ce travail ( $\gg$  CMC). Par ailleurs, la surface des gouttelettes est très faible devant celles des particules et des micelles, ce qui permet de négliger la capture des radicaux par les gouttelettes. Ainsi, seule la nucléation micellaire est prise en compte.
- Seules les réactions d'inhibition et d'amorçage sont considérées dans la phase aqueuse (l'inhibiteur étant fortement soluble dans l'eau).
- Les radicaux peuvent désorber des particules (la désorption est un phénomène spécifique aux molécules de faibles tailles souvent à cause du transfert chaîne-monomère ou transfert monomère agent de transfert de chaîne).
- Les fragments de l'amorceur peuvent se recombiner. Ce phénomène est pris en compte par le facteur d'efficacité  $f$ .

- Les réactions avec les impuretés présentes dans le mélange réactionnel telles que l'oxygène sont négligeables (l'eau utilisée est une eau Milli-Q et l'azote nécessaire pour maintenir une atmosphère inerte est purifiée par barbotage).
- Les particules en croissance ainsi que les gouttelettes sont considérées comme monodisperses.
- La coagulation des particules est négligeable.
- Le réacteur est supposé parfaitement agité et isotherme.
- Les effets de gel et de vitrification sont pris en compte.

## 4.3 Schéma cinétique

Conformément aux hypothèses précédentes, les réactions chimiques peuvent avoir lieu dans la phase aqueuse et la phase organique (particules) selon le schéma cinétique suivant :

### 4.3.1 Réactions dans la phase aqueuse

#### Amorçage

L'amorceur  $I_2$  soluble dans l'eau, se décompose par voie thermique pour donner deux radicaux  $R_{aq}^\bullet$  avec une constante de décomposition  $k_d$  :



#### Inhibition dans la phase aqueuse

Une partie des radicaux issus de l'amorceur réagit avec l'inhibiteur dissout dans la phase aqueuse  $Z_{aq}$ , avec une constante cinétique  $k_{zaq}$ . Cette réaction donne naissance à une molécule morte (considérée comme une macromolécule morte) et des radicaux dissous dans l'eau. On supposera que ces derniers ne participent pas à l'initiation ou à la propagation et se terminent sans régénération de la molécule initiale de l'inhibiteur.



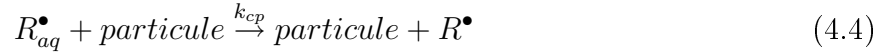
#### Nucléation

Les micelles saturées en monomères peuvent capter les radicaux libres présents dans la phase aqueuse. Ces radicaux vont jouer le rôle de chaînes actives et les micelles ainsi nucléées, deviennent des particules. Cette opération se fait avec une constante cinétique  $k_N$  selon le schéma réactionnel simplifié suivant :



### Absorption des radicaux par les particules

A l'instar des micelles, les particules peuvent capter les radicaux présents dans la phase aqueuse avec une constante cinétique  $k_{cp}$ . Ces radicaux peuvent également initier de nouvelles chaînes actives selon le schéma réactionnel suivant :



### 4.3.2 Réactions dans les particules

Les radicaux présents dans les particules (la phase organique) vont initier la copolymérisation selon le schéma classique de la polymérisation homogène.

#### Propagation

La réactivité des radicaux est supposée conforme au modèle terminal qui suppose l'équiréactivité des radicaux terminés par une unité du monomère  $i$ , indépendamment du degré de polymérisation de la chaîne en croissance. Un radical terminé par une unité du monomère  $i$  peut ainsi propager avec un radical terminé par une unité du monomère  $j$  avec une constante cinétique  $k_{pij}$  :



#### Terminaison

La terminaison dans les particules peut avoir lieu par recombinaison ou par dismutation.

##### Terminaison par recombinaison

La terminaison par recombinaison génère une macromolécule  $P$  avec une constante cinétique  $k_{tcij}$  :



##### Terminaison par dismutation

La terminaison par dismutation génère deux macromolécules  $P$  distinctes (avec des degrés de polymérisation différents), avec une constante cinétique  $k_{tdij}$  :



### Réaction avec l'inhibiteur

Les molécules d'inhibiteur présentes dans les particules peuvent agir avec les radicaux donnant naissance à des macromolécule mortes P avec une constante cinétique  $k_{zpi}$  :



A l'instar de l'inhibition dans la phase aqueuse, on suppose que les radicaux issus de cette réaction ( $Z_p^\bullet$ ) disparaissent instantanément. Ils ne participent donc pas à l'initiation et ne peuvent pas régénérer la molécule de l'inhibiteur.

### Transfert aux monomères

Les radicaux en croissance peuvent agir avec les monomères par réaction de transfert. Cette réaction donne naissance à une macromolécule morte et un radical issu du monomère. On peut ainsi constater que cette réaction n'a pas d'influence sur le nombre de radicaux, mais sur la longueur de chaînes des macromolécules.



### Transfert, agent de transfert de chaîne-monomères

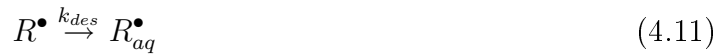
L'agent de transfert de chaîne (CTA) joue un rôle similaire à celui du transfert aux monomères, du fait qu'il permet de réduire la longueur de chaîne des macromolécules. Cette réaction a une constante cinétique  $k_{TAp}$  et a lieu selon le schéma suivant :



Le radical libre issu du CTA peut participer aux différentes réactions au même titre que les radicaux issus des monomères.

### Désorption des radicaux

Les radicaux présents dans les particules, notamment ceux avec des longueurs de chaînes cinétiques faibles, peuvent désorber des particules vers le milieu aqueux avec une constante cinétique  $k_{des}$ .



## 4.4 Les débits des réactions

### 4.4.1 Amorçage

L'amorceur se décompose thermiquement dans la phase aqueuse. Le débit de réaction correspondant  $\mathcal{R}_d$  est donné comme suit :

$$\mathcal{R}_d = k_d I \quad (4.12)$$

où  $I$  est le nombre total de moles de l'amorceur dans la phase aqueuse.



### 4.4.2 Inhibition

L'inhibiteur peut réagir avec les radicaux présents dans la phase aqueuse ou dans la phase organique. Sa réactivité est supposée indépendante de la nature des radicaux. La vitesse d'inhibition des radicaux issus du monomère  $i$  dans l'ensemble des particules est donnée comme suit :

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{Z_{pi}} &= k_{Zp} \frac{Z_p}{V_p} N_p \bar{n} P_i \\ &= k_{Zp} \frac{Z_p}{V_p} R_{pi}\end{aligned}\quad (4.13)$$

où  $Z_p$  est le nombre de moles de l'inhibiteur dans les particules,  $V_p$  le volume total des particules,  $N_p$  nombre total de particules exprimé en moles,  $\bar{n}$  le nombre moyen de radicaux par particule,  $P_i$  la fraction des radicaux libres terminés par  $i$  dans les particules, et  $R_{pi}$  le nombre de moles de radicaux libres  $i$  dans les particules.

On déduit ainsi le débit total d'inhibition des radicaux issus des deux monomères dans phase organique (particules) :

$$\mathcal{R}_{Zp} = k_{Zp} \frac{Z_p}{V_p} N_p \bar{n} \quad (4.14)$$

De la même manière que pour la phase organique, le débit total d'inhibition en phase aqueuse s'exprime par :

$$\mathcal{R}_{Z_{aq}} = k_{Z_{aq}} \frac{Z_{aq}}{V_{aq}} R_{aq} \quad (4.15)$$

avec

$$k_{Z_{aq}} = \epsilon k_{cp} \quad (4.16)$$

où  $V_{aq}$  est le volume de la phase aqueuse,  $R_{aq}$  le nombre de moles des radicaux dans la phase aqueuse,  $\epsilon$  le rapport entre le coefficient cinétique d'inhibition dans la phase aqueuse et le coefficient de capture et  $k_{cp}$  le coefficient cinétique de capture des radicaux par les particules.

### 4.4.3 Agent de transfert de chaîne

Etant donné que le CTA est faiblement soluble dans la phase aqueuse, seul le transfert CTA-monomères dans les particules est pris en considération. Le débit de transfert pour les radicaux libres terminés par  $i$  dans les particules est donné comme suit :

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{TA_{pi}} &= k_{TA_{pi}} \frac{TA_p}{V_p} N_p \bar{n} P_i \\ &= k_{TA_{pi}} \frac{TA_p}{V_p} R_{pi}\end{aligned}\quad (4.17)$$

où  $TA_p$  est le nombre de moles du CTA dans les particules.

On peut alors déduire le débit total de transfert CTA-monomères :

$$\mathcal{R}_{TA_p} = \mathcal{R}_{TA_{p1}} + \mathcal{R}_{TA_{p2}} \quad (4.18)$$

#### 4.4.4 Nucléation micellaire

Conformément aux hypothèses selon lesquelles la concentration en émulsifiant est assez élevée, et compte tenu de la faible solubilité des différentes espèces dans la phase aqueuse, seule la nucléation micellaire est considérée. Le débit correspondant s'exprime comme suit :

$$\mathcal{R}_N = k_N \frac{N_{mic}}{V_{aq}} R_{aq} d_{mic} \quad (4.19)$$

avec

$$k_N = \delta k_{cp}$$

$$\delta = \sum_{i=1,2} \delta_i f_{0i}$$

où  $N_{mic}$  est le nombre total de micelles exprimé en moles,  $d_{mic}$  le diamètre moyen des micelles,  $\delta$  le rapport entre les coefficients globaux de nucléation et de capture,  $\delta_i$  le rapport entre les coefficients de nucléation et de capture pour le monomère  $i$  et  $f_{0i}$  la fraction molaire initiale du monomère  $i$ .

#### 4.4.5 Absorption des radicaux

En ce basant sur la théorie du double film de [Lewis et Whitman \(1924\)](#), le débit d'absorption des radicaux par les particules s'exprime comme suit (Annexe 3) :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{absi} &= K_{wi} A_p (C_{wi} - C_{pi}/m_{di}) \\ &= K_{wi} \pi d_p^2 N_P N_A \left( \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} - \frac{N_p \bar{n} P_i \omega_i}{V_p m_{di}} \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

où  $K_{wi}$  est le coefficient global de transfert de matière pour l'espèce radicalaire  $i$ ,  $A_p$  la surface totale des particules,  $C_{wi}$  la concentration des radicaux  $i$  dans la phase aqueuse,  $C_{pi}$  la concentration des radicaux  $i$  dans les particules,  $d_p$  le diamètre moyen des particules,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $m_{di}$  la constante d'équilibre des radicaux  $R_i$  entre la phase aqueuse et les particules (coefficient de partition entre les deux phases) et  $\omega_i$  la fraction des radicaux issus de  $i$  formés d'une seule unité monomère.

Par ailleurs, on peut exprimer le coefficient global de transfert de matière,

$$\frac{1}{K_{wi}} = \frac{1}{m_{di} k_{si}} + \frac{1}{k_{wi}} \quad (4.21)$$

où  $k_{si}$ ,  $k_{wi}$  sont les coefficients de transfert de masse de l'espèce  $i$  côté particule et phase aqueuse respectivement.

Pour déterminer le coefficient de transfert côté particule, [Nomura et Harada \(1981\)](#) proposent l'équation suivante :

$$k_{si} = \beta \frac{D_{pi}}{d_p} \quad (4.22)$$

où  $\beta$  est une constante spécifique (1/3 jusqu'à 5/6) et  $D_{pi}$  le coefficient de diffusion des radicaux  $i$  dans les particules.

De nombreuses études portant sur le coefficient de transfert par diffusion à travers le film externe entourant des particules. Parmi ces études on cite l'équation semi empirique proposée par [Ranz et Marshall \(1952\)](#) :

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.23)$$

où Sh est le nombre de Sherwood ( $\frac{k_{wi} d_p}{D_{wi}}$ ), Re le nombre de Reynolds ( $\frac{d_p u \rho}{\mu}$ ) et Sc le nombre de Schmidt ( $\frac{\mu}{\rho D_{wi}}$ ).

compte tenu des faibles tailles des particules, celles-ci vont se déplacer avec les tourbillons du fluide, et la vitesse relative entre la surface des particules et la phase aqueuse  $u$  est quasi nulle ([Nomura \(1982\)](#)). Ainsi, et compte tenu des faibles valeurs de la vitesse et du diamètre des particules le nombre de Reynolds est négligeable, ce qui conduit à une valeur du Sherwood (Sh) égale à 2. On obtient ainsi l'expression du coefficient de transfert de masse de l'espèce  $i$  côté phase aqueuse.

$$k_{wi} = \frac{2D_{wi}}{d_p} \quad (4.24)$$

où  $D_{wi}$  est le coefficient de diffusion des radicaux issus de l'espèce  $i$  ( $R_i^\bullet$ ) dans la phase aqueuse.

En remplaçant par les expressions respectives de  $k_{si}$  et  $k_{wi}$  dans l'équation 4.21, on obtient l'expression finale du coefficient global de transfert de matière :

$$K_{wi} = \frac{2 D_{wi} \delta_{mi}}{d_p} \quad (4.25)$$

avec

$$\delta_{mi} = \left( 1 + \frac{2 D_{wi}}{\beta m_{di} D_{pi}} \right)^{-1} \quad (4.26)$$

où  $\delta_{mi}$  représente le rapport de la résistance au transfert dans la phase aqueuse et la résistance globale pour le monomère  $i$ .

En remplaçant  $K_{wi}$  par son expression dans l'équation 4.20, on obtient l'expression du débit d'absorption :

$$\mathcal{R}_{absi} = 2\pi D_{wi} \delta_{mi} N_A N_p d_p \left( \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} - \frac{N_p \bar{n} P_i \omega_i}{V_p m_{di}} \right) \quad (4.27)$$

$$= k_{cpi} \left( \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} - \frac{N_p \bar{n} P_i \omega_i}{V_p m_{di}} \right) N_p d_p \quad (4.28)$$

où  $k_{cpi}$  représente la constante cinétique de capture.

$$k_{cpi} = 2\pi N_A D_{wi} \delta_{mi}$$

On peut alors déduire les débits de capture et de désorption des radicaux  $i$  respectivement :

$$\mathcal{R}_{cpi} = k_{cpi} \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} N_p d_p \quad (4.29)$$

$$\mathcal{R}_{desi} = k_{cpi} \frac{N_p \bar{n}}{V_p} \frac{P_i \omega_i}{m_{di}} N_p d_p = k_{desi} \frac{N_p \bar{n}}{V_p} \chi_i N_p d_p \quad (4.30)$$

avec

$$k_{desi} = \frac{k_{cpi}}{m_{di}}$$

$$\chi_i = P_i \omega_i$$

On déduit finalement les débits globaux de capture et de désorptions :

$$\mathcal{R}_{cp} = \mathcal{R}_{cp1} + \mathcal{R}_{cp2} = k_{cp} \frac{R_{aq}}{V_{aq}} N_p d_p \quad (4.31)$$

$$\mathcal{R}_{des} = \mathcal{R}_{des1} + \mathcal{R}_{des2} = k_{des} \frac{N_p \bar{n}}{V_p} N_p d_p \quad (4.32)$$

#### 4.4.6 Propagation

Le débit de propagation croisée (entre un monomère  $j$  et un radical terminé par  $i$ ) dans l'ensemble des particules s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{pij} &= k_{pij} \frac{M_{pj}}{V_p} N_p \bar{n} P_i \\ &= k_{pij} \frac{M_{pj}}{V_p} R_{pi} \end{aligned} \quad (4.33)$$

On peut alors déduire le débit de consommation du monomère  $j$  par propagation :

$$\mathcal{R}_{pj} = \mathcal{R}_{pij} + \mathcal{R}_{pjj} = k_{pj} \frac{M_{pj}}{V_p} N_p \bar{n} \quad (4.34)$$

avec  $k_{pj}$  la constante cinétique globale de propagation.

$$k_{pj} = \sum_{i=1,2} k_{pij} P_i$$

On déduit finalement le débit global de consommation des deux monomères par propagation.

$$\mathcal{R}_p = \mathcal{R}_{p1} + \mathcal{R}_{p2} = N_p \bar{n} \sum_{j=1,2} \sum_{i=1,2} k_{pij} \frac{M_{pj}}{V_p} P_i \quad (4.35)$$

Les constantes cinétiques  $k_{ij}$ ,  $k_{ji}$  sont déduites des rapports de réactivité.

$$r_{pij} = \frac{k_{pii}}{k_{pij}} \quad (4.36)$$

#### 4.4.7 Transfert chaînes-monomères

De même que précédemment, on déduit le débit de transfert croisé dans l'ensemble des particules :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{trmij} &= k_{trmij} \frac{M_{pj}}{V_p} N_p \bar{n} P_i \\ &= k_{trmij} \frac{M_{pj}}{V_p} R_{pi} \end{aligned} \quad (4.37)$$

On déduit alors le débit de consommation du monomère  $j$  par transfert :

$$\mathcal{R}_{trmj} = \mathcal{R}_{trmij} + \mathcal{R}_{trmjj} = k_{trmj} \frac{M_{pj}}{V_p} N_p \bar{n} \quad (4.38)$$

où  $k_{trmj}$  est la constante cinétique globale de transfert.

$$k_{trmj} = \sum_{i=1,2} k_{trmij} P_i$$

On déduit finalement le débit global de transfert.

$$\mathcal{R}_{trm} = \mathcal{R}_{trm1} + \mathcal{R}_{trm2} = N_p \bar{n} \sum_{j=1,2} \sum_{i=1,2} k_{trmij} \frac{M_{pj}}{V_p} P_i \quad (4.39)$$

Les constantes cinétiques  $k_{trmij}$  et  $k_{trmji}$  sont déterminées comme suit :

$$k_{trmij} = k_{trmji} = \sqrt{k_{trmii} k_{trmjj}} \quad (4.40)$$

#### 4.4.8 Terminaison

Le débit de terminaison entre deux radicaux  $R_i$  et  $R_j$  dans l'ensemble des particules contenant  $h$  radicaux libres s'écrit :

$$\mathcal{R}_{Tijh} = k_{Tij} P_i P_j \frac{N_p^2}{V_p} h(h-1) v_h P_i P_j \quad (4.41)$$

où  $v_h$  est la fraction de particules contenant  $h$  radicaux.

On peut alors déduire le débit de terminaison entre deux radicaux  $R_i$  et  $R_j$  :

$$\mathcal{R}_{Tij} = k_{Tij} P_i P_j \frac{N_p^2}{V_p} \bar{n} = \frac{k_{Tij} R_i R_j \bar{n}}{V_p \bar{n}^2} \quad (4.42)$$

où  $\tilde{n}$  représente le nombre moyen de paires de radicaux dans les particules donné par l'expression :

$$\tilde{n} = \sum_{h=2}^{\infty} h(h-1)v_h \quad (4.43)$$

Rappelons que le nombre moyen de radicaux par particule  $\bar{n}$  s'exprime comme suit :

$$\bar{n} = \sum_{h=1}^{\infty} hv_h \quad (4.44)$$

Finalement, on déduit le débit global de terminaison.

$$\mathcal{R}_T = \mathcal{R}_{T11} + \mathcal{R}_{T12} + \mathcal{R}_{T21} + \mathcal{R}_{T22} = k_T \frac{N_p^2}{V_p} \tilde{n} \quad (4.45)$$

avec  $k_T$  la constante cinétique globale de terminaison.

$$k_T = \sum_{j=1,2} \sum_{i=1,2} k_{Tij} P_i P_j$$

Sachant que les constantes cinétiques  $k_{Tij}$ ,  $k_{Tji}$  peuvent être déduites à partir de la moyenne géométrique des constantes cinétiques de terminaison entre radicaux issus du même monomère.

$$k_{Tij} = k_{Tji} = \sqrt{k_{Tii} k_{Tjj}} \quad (4.46)$$

Par ailleurs, la terminaison peut avoir lieu selon deux mécanismes, par recombinaison ou par dismutation. On a ainsi :

$$\mathcal{R}_T = \mathcal{R}_{TC} + \mathcal{R}_{TD} \quad (4.47)$$

De plus, on peut relier la terminaison par recombinaison à la terminaison par dismutation comme suit :

$$\mathcal{R}_{TD} = \tau \mathcal{R}_{TC} \quad (4.48)$$

où  $\tau$  est le rapport entre les deux mécanismes de terminaison.

On déduit finalement les débits des deux types de terminaison.

$$\mathcal{R}_{TC} = \frac{\mathcal{R}_T}{1 + \tau} \quad (4.49)$$

$$\mathcal{R}_{TD} = \frac{\tau \mathcal{R}_T}{1 + \tau} \quad (4.50)$$

### 4.4.9 Détermination de $R_{aq}$

Afin de mettre en œuvre le modèle mathématique, il est indispensable de connaître la concentration des radicaux dans la phase aqueuse. Le bilan global des radicaux dans phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{dR_{aq}}{dt} = 2f\mathcal{R}_d - \mathcal{R}_N - \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{Zaq} + f\mathcal{R}_{des} \quad (4.51)$$

Si on considère l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) on obtient :

$$2f\mathcal{R}_d + f\mathcal{R}_{des} = \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{Zaq} \quad (4.52)$$

En remplaçant les expressions respectives de  $\mathcal{R}_N$ ,  $\mathcal{R}_{cp}$  et  $\mathcal{R}_{Zaq}$  on déduit l'expression qui permet de déduire la concentration des radicaux libres dans phase aqueuse :

$$\begin{aligned} k_{cp}R_{aq} &= \frac{f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta \frac{N_{mic}}{V_{aq}} d_{mic} + \frac{N_p}{V_{aq}} d_p + \frac{Z_{aq}}{V_{aq}} \epsilon} \\ &= \frac{V_{aq}f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \end{aligned} \quad (4.53)$$

On en déduit alors les expressions finales du débit de nucléation, de capture et d'inhibition en phase aqueuse :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_N &= \frac{V_{aq}f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \left( \delta \frac{N_{mic}}{V_{aq}} d_{mic} \right) \\ &= \frac{\delta N_{mic}d_{mic}f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \end{aligned} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{cp} &= \frac{V_{aq}f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \left( \frac{N_p}{V_{aq}} d_p \right) \\ &= \frac{N_p d_p f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \end{aligned} \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{Zaq} &= \frac{V_{aq}f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \left( \frac{Z_{aq}}{V_{aq}} \epsilon \right) \\ &= \frac{Z_{aq}\epsilon f(2\mathcal{R}_d + \mathcal{R}_{des})}{\delta N_{mic}d_{mic} + N_p d_p + Z_{aq}\epsilon} \end{aligned} \quad (4.56)$$

## 4.5 Répartition des différentes espèces

### 4.5.1 L'émulsifiant

A l'équilibre, l'émulsifiant se répartit entre toutes les phases en présence. Il stabilise en priorité les particules et les gouttelettes. L'excès en émulsifiant est alors solubilisé dans la phase aqueuse. Lorsque la concentration en émulsifiant dans la phase aqueuse dépasse sa concentration micellaire critique (CMC) il forme de petits agrégats de molécules appelés micelles. Ces dernières sont caractérisées par un nombre moyen de molécules d'émulsifiant par micelle ( $n_s$ ) de l'ordre d'une quarantaine de molécules. On peut alors écrire le nombre total de moles de l'émulsifiant en toute instant comme suit :

$$S = S_{aq} + S_{mic} + S_p + S_d \quad (4.57)$$

où  $S_{aq}$ ,  $S_{mic}$  représentent le nombre total de moles d'émulsifiant dans la phase aqueuse et dans les micelles respectivement et  $S_p$ ,  $S_d$  le nombre total de moles adsorbés sur les particule et les gouttelettes respectivement.

Or, le nombre de moles d'émulsifiant dans les micelles s'exprime :

$$S_{mic} = N_{mic}n_s \quad (4.58)$$

où  $N_{mic}$  est le nombre de moles de micelles et  $n_s$  le nombre de molécules d'émulsifiant par micelle.

Par ailleurs, on peut exprimer la surface et le volume totaux des particules.

$$\begin{aligned} S_p a_s &= A_p = N_p N_A \pi d_p^2 \\ V_p &= N_p N_A \pi \frac{d_p^3}{6} \end{aligned} \quad (4.59)$$

où  $A_p$ ,  $V_p$  sont la surface et le volume des particules respectivement,  $a_s$  la surface occupée par une mole d'émulsifiant.

On peut alors déduire le nombre total de moles d'émulsifiant engagé dans les particules,

$$S_p = \frac{6V_p}{d_p a_s} \quad (4.60)$$

et de même pour les gouttelettes :

$$S_d = \frac{6V_d}{d_d a_s} \quad (4.61)$$

Soit  $S_{aq}^*$  le nombre total de moles d'émulsifiant dans la phase aqueuse et dans les micelles :

$$S_{aq}^* = S_{aq} + S_{mic} \quad (4.62)$$



d'où

$$\begin{aligned} S_{aq}^* &= S - (S_d + S_p) \\ &= S - \frac{6}{a_s} \left( \frac{V_d}{d_d} + \frac{V_p}{d_p} \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

Les micelles disparaissent par deux mécanismes. Elles se transforment d'une part, en particules par nucléation micellaire et d'autre part, elles se décomposent lorsque la concentration en émulsifiant dans la phase aqueuse diminue au dessous de la CMC. Ce qui signifie que tant que les micelles sont présentes la concentration en émulsifiant dans la phase aqueuse est maintenue à la CMC. Dès que cette concentration descend au dessous de la CMC les micelles disparaissent. Cette condition est formulée comme suit :

si  $S_{aq}^* < CMC \cdot V_{aq}$

alors

$$N_{mic} = 0, \quad (4.64)$$

$$S_{aq} = S_{aq}^* \quad (4.65)$$

sinon

$$S_{aq} = CMC \cdot V_{aq} \quad (4.66)$$

$$N_{mic} = \frac{S - (S_d + S_p + CMC \cdot V_{aq})}{n_s} \quad (4.67)$$

### 4.5.2 Les monomères, l'inhibiteur et le CTA

La mise en œuvre du modèle mathématique nécessite la connaissance de la concentration des différentes espèces dans les différentes phases notamment dans les particules. Afin de déterminer les expressions de ces concentrations, nous allons utiliser une approche basée sur les volumes. Nous définissons ainsi :

– le volume total de la phase aqueuse :

$$V_{aq} = V_{eau} + V_{aq}^1 + V_{aq}^2 + V_{aq}^Z + V_{aq}^{TA} \quad (4.68)$$

– le volume total des particules :

$$V_p = V_{pol} + V_p^1 + V_p^2 + V_p^Z + V_p^{TA} \quad (4.69)$$

– le volume total des gouttelettes :

$$V_d = V_d^1 + V_d^2 + V_d^Z + V_d^{TA} \quad (4.70)$$

– le volume total du mélange réactionnel :

$$V_R = V_{aq} + V_p + V_d \quad (4.71)$$

où  $V_R$  est le volume total du mélange réactionnel,  $V_{pol}$  le volume total du polymère formé,  $V_{aq}^i$ ,  $V_p^i$  et  $V_d^i$  les volumes de l'espèce  $i$  dans la phase aqueuse, les particule et les gouttelettes respectivement ( $i = 1, 2, Z, TA$ ).

Par ailleurs, nous définissons les coefficients de partage entre les gouttelettes et la phase aqueuse et entre la phase aqueuse et les particules respectivement (Gugliotta et al. (1995)) :

$$K_{di} = \frac{V_d^i/V_d}{V_{aq}^i/V_{aq}} \quad (4.72)$$

$$K_{pi} = \frac{V_{aq}^i/V_{aq}}{V_p^i/V_p} \quad (4.73)$$

avec  $i = 1, 2, Z, TA$  .

On peut également définir un coefficient  $\sigma$  reliant les coefficients de partages des différentes substances. Par soucis de simplification du modèle, on admettra que toutes les espèces possèdent les mêmes valeurs (Arzamendi et al. (1992)).

$$K_{pi}K_{di} = \sigma_i = \sigma \quad (4.74)$$

La solution du problème consiste alors à exprimer les concentrations des différentes espèces dans les différentes phases en fonction des volumes des trois phases  $V_p$ ,  $V_d$  et  $V_{aq}$ . Cette approche permet de résoudre le problème sans passer par la résolution d'un énorme système d'équations algébriques (20 équations à 20 inconnues).

### Détermination de $V_p$ , $V_d$ et $V_{aq}$

Les équations 4.72, 4.74 nous permettent de déduire les relations entre les différentes fractions volumiques de l'espèce  $i$  dans les différentes phases :

$$\frac{V_d^i}{V_d} = K_{di} \frac{V_{aq}^i}{V_{aq}} = \sigma \frac{V_p^i}{V_p} \quad (4.75)$$

La somme des fractions volumiques de toutes les espèces dans les gouttelettes (4.75) nous permet alors d'exprimer le volume des particules en fonction du volume de polymère comme suit :

$$\frac{V_d^1}{V_d} + \frac{V_d^2}{V_d} + \frac{V_d^Z}{V_d} + \frac{V_d^{TA}}{V_d} = \sigma \left( \frac{V_p^1}{V_p} + \frac{V_p^2}{V_p} + \frac{V_p^Z}{V_p} + \frac{V_p^{TA}}{V_p} \right) \quad (4.76)$$

La combinaison des équations 4.69, 4.70 donne :

$$1 = \sigma \left( \frac{V_p - V_{pol}}{V_p} \right) \quad (4.77)$$

d'où l'expression du volume des particules  $V_p$  en fonction du volume de polymère dans les particules :

$$V_p = \left( \frac{\sigma}{\sigma - 1} \right) V_{pol} \quad (4.78)$$

Or, le volume total de polymère formé est exprimé comme suit :

$$V_{pol} = \sum_{i=1,2} (M_{Ti} - M_i - R_{aq} f_{aqi}) \frac{M_M^i}{\rho_{pi}} \quad (4.79)$$

où  $M_{Ti}$  le nombre total de moles du monomère  $i$  introduit dans le réacteur,  $M_M^i$  la masse molaire du monomère  $i$ ,  $\rho_{pi}$  la masse volumique de l'homopolymère issu de  $i$  et  $f_{aqi}$  la fraction molaire du monomère  $i$  dans la phase aqueuse.

A noter que les termes  $R_{aqi} f_{aqi}$  peuvent être négligés compte tenu de la faible solubilité des monomères dans la phase aqueuse.

Par ailleurs, chaque espèce  $i$  ( $M_1, M_2, Z, TA$ ) est partagée entre les trois phases (gouttelettes, particules et phase aqueuse) dont le volume total est exprimé comme suit :

$$V_i = M_i \frac{M_M^i}{\rho_i} = V_d^i + V_p^i + V_{aq}^i \quad (4.80)$$

où  $\rho_i$  est la masse volumique de l'espèce  $i$ .

Les équations 4.73, 4.74 nous permettent de déduire les volumes de chaque espèce dans les différentes phases :

$$V_d^i = \frac{V_p^i V_d \sigma}{V_p} \quad (4.81)$$

$$V_{aq}^i = \frac{V_p^i V_{aq} K_{pi}}{V_p} \quad (4.82)$$

d'où l'expression finale du volume total de chaque espèce :

$$V_i = \frac{V_p^i}{V_p} (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pi}) = M_i \frac{M_M^i}{\rho_i} \quad (4.83)$$

On peut alors déduire la fraction volumique de l'espèce  $i$  dans les particules.

$$\frac{V_p^i}{V_p} = \frac{M_i M_M^i}{\rho_i (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pi})} \quad (4.84)$$

En généralisant l'approche, la somme des fractions volumiques de toutes les espèces donne :

$$\frac{V_p^1}{V_p} + \frac{V_p^2}{V_p} + \frac{V_p^Z}{V_p} + \frac{V_p^{TA}}{V_p} = \frac{Z \cdot M_M^Z}{\rho_Z (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pZ})} + \frac{TA \cdot M_M^{TA}}{\rho_{TA} (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pTA})} + \sum_{i=1,2} \frac{M_i M_M^i}{\rho_i (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pi})} \quad (4.85)$$

$$= 1 - \frac{V_{pol}}{V_p} \quad (4.86)$$

La détermination de  $V_p$ ,  $V_d$  et  $V_{aq}$  consiste alors à résoudre un système de deux équations algébriques. Ce système est défini selon l'état d'existence des gouttelettes.

si les gouttelettes existent ( $V_d \neq 0$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_p = \frac{\sigma}{\sigma - 1} V_{pol} \\ \frac{1}{\sigma} = \frac{Z \cdot M_M^Z}{\rho_Z (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pZ})} + \frac{TA \cdot M_M^{TA}}{\rho_{TA} (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pTA})} \\ \quad + \sum_{i=1,2} \frac{M_i M_M^i}{\rho_i (V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pi})} \end{array} \right. \quad (4.87)$$

sinon (à la disparition des gouttelettes  $V_d = 0$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_d = 0 \\ 1 - \frac{V_{pol}}{V_p} = \frac{Z \cdot M_M^Z}{\rho_Z (V_p + V_{aq} K_{pZ})} + \frac{TA \cdot M_M^{TA}}{\rho_{TA} (V_p + V_{aq} K_{pTA})} \\ \quad + \sum_{i=1,2} \frac{M_i M_M^i}{\rho_i (V_p + V_{aq} K_{pi})} \end{array} \right. \quad (4.88)$$

Sachant que le volume aqueux est déduit des volumes des différentes phases.

$$V_{aq} = V_R - V_d - V_p \quad (4.89)$$

### Autre approche

Les volumes  $V_p$ ,  $V_d$  et  $V_{aq}$  peuvent être déterminés d'une manière directe sans passer par la résolution du système algébrique décrit précédemment. Cette méthode conduit à un modèle mathématique purement différentiel à la différence de la méthode précédente qui conduit à un système d'équations algèbro-différentielles (DAE : differential algebraic equations). On commence par exprimer le volume total du mélange réactionnel en fonction des volumes totaux des différentes espèces.

$$V_R = V_1 + V_2 + V_Z + V_{TA} + V_{pol} + V_{eau} \quad (4.90)$$

En négligeant les volumes des différentes espèces dans la phase aqueuse (faibles solubilités dans l'eau), on peut faire l'approximation suivante :

$$V_{aq} \cong V_{eau} \quad (4.91)$$

En remplaçant  $V_{eau}$  dans l'équation 4.71 combinée à l'équation 4.78 on obtient l'expression du volume total des gouttelettes :

$$V_d = V_1 + V_2 + V_Z + V_{TA} - \frac{V_{pol}}{1 - \sigma} \quad (4.92)$$

Quand les gouttelettes disparaissent, les équations 4.90 et 4.71 permettent de déduire  $V_p$  comme suit :

$$V_p = V_1 + V_2 + V_Z + V_{TA} + V_{pol} \quad (4.93)$$

La détermination de  $V_p$  et  $V_d$  peut être résumée comme suit :

si les gouttelette existent :

$$\begin{cases} V_d = V_1 + V_2 + V_Z + V_{TA} - \frac{V_{pol}}{1 - \sigma} \\ V_p = \left(\frac{\sigma}{\sigma - 1}\right)V_{pol} \end{cases} \quad (4.94)$$

sinon :

$$\begin{cases} V_d = 0 \\ V_p = V_1 + V_2 + V_Z + V_{TA} + V_{pol} \end{cases} \quad (4.95)$$

Dans ce cas le volume de la phase aqueuse ( $V_{aq}$ ) est obtenu à partir de l'équation 4.89.

### Nombres de moles des différentes espèces dans les différentes phases

Dans cette section, seules les expressions des nombres de moles nécessaires à la mise en œuvre du modèle sont présentées. Ces expressions sont données en fonction des volumes des différentes phases ( $V_p$ ,  $V_d$ ,  $V_{aq}$ ). Par ailleurs, les différentes espèces sont supposées en équilibre thermodynamique entre les phases et seule l'expression de l'agent de transfert de chaîne (sujet au limitation de transfert) sera développée par la suite.

La concentration du monomère  $i$  dans les particules s'écrit :

$$M_{pi} = \frac{V_p^i \rho_i}{M_M^i} \quad (4.96)$$

L'équation 4.84 nous permet de déduire l'expression de la concentration du monomère  $i$  dans les particules :

$$M_{pi} = \frac{M_i V_p}{(V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pi})} \quad (4.97)$$

De même pour l'inhibiteur et l'agent de transfert de chaîne (supposé en équilibre thermodynamique)

$$\begin{aligned} Z_p &= \frac{V_p^Z \rho_Z}{Z} \\ &= \frac{Z \cdot V_p}{(V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pZ})} \end{aligned} \quad (4.98)$$

$$\begin{aligned}
TA_p^e &= \frac{V_p^{TA} \rho_{TA}}{TA} \\
&= \frac{TA \cdot V_p}{(V_p + V_d \sigma + V_{aq} K_{pTA})}
\end{aligned} \tag{4.99}$$

Les concentrations des monomères dans la phase aqueuse ainsi que la fractions des monomères en phase aqueuse se déduisent de la même manière :

$$M_{aqi} = \frac{V_{aq}^i \rho_i}{M_M^i} \tag{4.100}$$

en combinant les équations 4.82 et 4.97 on obtient :

$$M_{aqi} = K_{pi} M_{pi} \frac{V_{aq}}{V_p} \tag{4.101}$$

De même pour l'inhibiteur et l'agent de transfert de chaîne :

$$Z_{aq} = K_{pz} Z_p \frac{V_{aq}}{V_p} \tag{4.102}$$

$$TA_{aq} = K_{pTA} TA_p \frac{V_{aq}}{V_p} \tag{4.103}$$

On peut également déduire l'expression de la fraction molaire du monomère  $i$  dans la phase aqueuse :

$$\begin{aligned}
f_{aqi} &= \frac{\frac{V_{aq}^1 \rho_i}{M_M^i}}{\sum_{j=1,2} \frac{V_{aq}^1 \rho_j}{M_M^j}} \\
&= \frac{K_{pi} M_{pi}}{\sum_{j=1,2} K_{pj} M_{pj}}
\end{aligned} \tag{4.104}$$

### Nombre de moles du CTA soumis aux contraintes diffusionnelles

Le CTA est soumis à des limitations ou contraintes diffusionnelles notamment entre les gouttelettes et la phase aqueuse. Ceci se traduit par une concentration du CTA au niveau des particules (nombre de moles) inférieure à la concentration à l'équilibre thermodynamique. [Salazar et al. \(1998\)](#) ont déduit une expression de la concentration du CTA soumis aux mêmes conditions de limitations diffusionnelles dans le cas de la polymérisation en émulsion. Dans cette section nous allons développer une expression similaire pour le cas de la copolymérisation. Les coefficients de partitions du CTA s'expriment comme suit :

$$K_{dTA} = \frac{V_d^{TA}/V_d}{V_{aq}^{TA}/V_{aq}} = \frac{[TA]_d^e}{[TA]_{aq}^e} \tag{4.105}$$

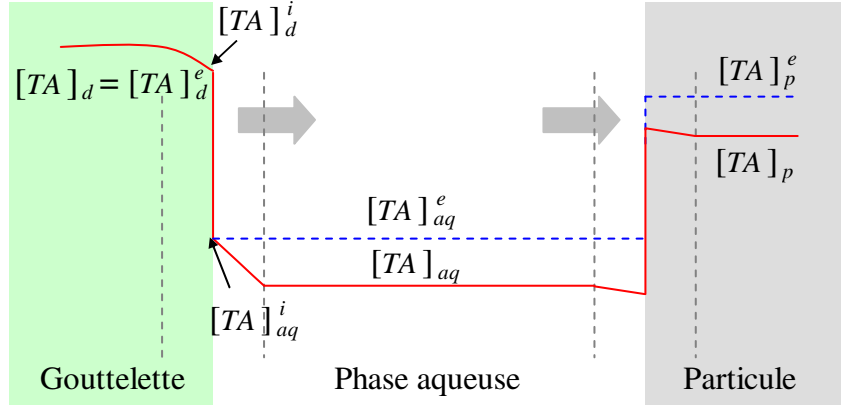


FIGURE 4.1 – Transfert du CTA par diffusion depuis les gouttelettes vers les particules.

$$K_{pTA} = \frac{V_{aq}^{TA}/V_{aq}}{V_p^{TA}/V_p} = \frac{[TA]_{aq}^e}{[TA]_p^e} \quad (4.106)$$

$$K_{pTA}K_{dT A} = \frac{[TA]_d^e}{[TA]_p^e} \quad (4.107)$$

où  $[TA]_d^e$ ,  $[TA]_{aq}^e$ ,  $[TA]_p^e$  sont les concentrations de CTA à l'équilibre dans les gouttelettes, la phase aqueuse et les particules respectivement.

En supposant le régime stationnaire, le débit de diffusion du CTA à travers l'interface gouttelettes/phase aqueuse est égal au débit de sa consommation par réaction de transfert dans les particules. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} k_{TA,dw}A_d ([TA]_{aq}^i - [TA]_{aq}^e) &= k_{TA1} \frac{TA_p}{V_p} R_{p1} + k_{TA2} \frac{TA_p}{V_p} R_{p2} \\ &= [TA]_p (k_{TA1} R_{p1} + k_{TA2} R_{p2}) \end{aligned} \quad (4.108)$$

où  $k_{TA,dw}$  est le coefficient de transfert de mass du CTA à l'interface gouttelettes/phase aqueuse et  $[TA]_{aq}^i$  la concentration du CTA à l'interface gouttelettes/phase aqueuse côté phase aqueuse.

En supposant de plus que la concentration du CTA dans les gouttelettes est égale à sa concentration à l'équilibre et à l'interface figure 4.1 (la concentration du CTA dans les gouttelettes étant très importante comparée à celle des autres phases)

$$[TA]_d \cong [TA]_d^e \cong [TA]_d^i \quad (4.109)$$

où  $[TA]_d$  la concentration réelle du CTA dans les gouttelettes et  $[TA]_d^i$  la concentration du CTA à l'interface gouttelettes/phase aqueuse côté gouttelettes.

L'équation 4.105 devient,

$$K_{dT A} = \frac{[TA]_d^i}{[TA]_{aq}^i} \cong \frac{[TA]_d}{[TA]_{aq}^i} \quad (4.110)$$

Ce qui permet de déduire la concentration du CTA à l'interface.

$$[TA]_{aq}^i = \frac{[TA]_d}{K_{dTA}} \quad (4.111)$$

De la même façon on obtient l'expression suivante,

$$[TA]_d \cong [TA]_d^e = [TA]_p^e K_{pTA} K_{dTA} \quad (4.112)$$

et on déduit l'expression de  $[TA]_d^i$ ,

$$[TA]_{aq}^i = [TA]_p^e K_{pTA} \quad (4.113)$$

En remplaçant par les expressions 4.111 et 4.113 dans l'équation 4.108,

$$\begin{aligned} k_{TA,dw} A_d ([TA]_p^e K_{pTA} - [TA]_p K_{pTA}) \\ = [TA]_p (k_{TA1} R_{p1} + k_{TA2} R_{p2}) \end{aligned} \quad (4.114)$$

Par combinaison des différentes équations on obtient la concentration réelle du CTA ainsi que le nombre de moles dans les particules

$$[TA]_p = \frac{[TA]_p^e}{1 + \frac{k_{TA1} R_{p1} + k_{TA2} R_{p2}}{k_{TA,dw} A_d K_{pTA}}} \quad (4.115)$$

$$TA_p = \frac{TA_p^e}{1 + \frac{k_{TA1} R_{p1} + k_{TA2} R_{p2}}{k_{TA,dw} A_d K_{pTA}}} \quad (4.116)$$



## 4.6 Effets des différents facteurs sur le procédé

### 4.6.1 Effet de la température

Les constantes cinétiques des différentes réactions obéissent à la loi d'Arrhenius. De plus, la surface spécifique de recouvrement d'une molécule d'émulsifiant supposée égale pour les gouttelettes et les particules (Gilbert (1995)) varie en fonction de la température selon :

$$a_e(T) = a_e(323.15) \exp\left(-E_e \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{323.15}\right)\right) \quad (4.117)$$

où  $E_e$  est le coefficient d'expansion thermique des molécules d'émulsifiant.

### 4.6.2 Effet de gel et de vitrification

L'effet de gel apparaît à cause de l'augmentation de la viscosité du milieu (les particules dans notre cas). Cette viscosité entrave la diffusion des macroradicaux alors que les oligoradicaux et monomères restent relativement mobiles. Ce phénomène favorise la propagation au détriment de la terminaison et se traduit par une autoaccélération de la propagation.

Les équations qui expriment l'effet de gel et de vitrification sur la propagation et la terminaison sont données comme suit (Nomura et al. (1994)).

si $W_p \leq 0.7$	$k_{pij} = k_{pij}^0$
si $W_p > 0.7$	$k_{pij} = k_{pij}^0 \exp(-a_{ij}^{Gl} (W_p - 0.7))$
si $W_p \leq 0.32$	$k_{Tij} = k_{Tij}^0$
si $0.32 < W_p \leq 0.8$	$k_{Tij} = k_{Tij}^0 \exp(-b^{Ge} (W_p - 0.32))$
si $W_p > 0.8$	$k_{Tij} = k_{Tij}^0 \exp(-b^{Ge} (0.8 - 0.32) - b^{Gl} (W_p - 0.8))$

TABLE 4.1 – Effet de gel et de vitrification.

où  $a_{ij}^{Gl}$  est le coefficient vitrification de la réaction de propagation du monomère  $j$  avec le radical  $i$ ,  $b^{Gl}$  et  $b^{Ge}$  les coefficients de gel et de vitrification respectivement des réactions de terminaison et  $W_p$  la fraction massique du polymère dans la particule exprimée comme suit :

$$W_p = \frac{\sum_{i=1,2} (M_{Ti} - M_i - R_{aq} f_{aqi}) M_M^i}{\sum_{i=1,2} (M_{pi} + M_{Ti} - M_i - R_{aq} f_{aqi}) M_M^i} \quad (4.118)$$

### 4.6.3 Efficacité de l'amorceur

L'efficacité de l'amorceur  $f$  est influencée par la nature et la concentration des monomères (Gilbert (1995)). Les persulfates utilisés avec le styrène et l'acrylate de butyle

donnent une efficacité de 30 et 100 respectivement. Afin de prendre en considération la transition entre ces deux valeurs, on utilise l'équation suivante :

$$f = \exp(-f_0 f_b) \quad (4.119)$$

où  $f_0$  est un paramètre d'ajustement et  $f_b$  la fraction du styrène dans le réacteur.

#### 4.6.4 Température de transition vitreuse

Les caractéristiques d'usage des produits obtenus sont intimement liées aux propriétés du polymère obtenu. Parmi ces propriétés on trouve la distribution des masses molaires, la distribution des tailles de particules, la microstructure et la composition du copolymère et la température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette dernière est une caractéristique très importante qui détermine le comportement thermique du produit. Elle est intimement liée à la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  et peut être exprimée par l'équation de Fox et Flory (1950) :

$$\left[ T_g + \frac{a}{M_n} \right]^{-1} = \sum_{i=1}^2 \frac{W_i}{T_{gi}} \quad (4.120)$$

où  $a$  est un facteur d'ajustement (constante de Flory),  $T_{gi}$  la température de transition vitreuse de l'homopolymère correspondant et  $W_i$  la fraction massique du monomère  $i$  dans le copolymère exprimée comme suit :

$$W_i = \frac{(M_{Ti} - M_i - R_{aq} f_{aqi}) M_M^i}{\sum_{j=1,2} (M_{Tj} - M_j - R_{aq} f_{aqj}) M_M^j} \quad (4.121)$$

#### 4.6.5 Composition du polymère et conversion

Le suivi de la copolymérisation en émulsion étudiée, se fait entre autres, à travers la conversion massique globale exprimée comme suit :

$$X_{glo} = \frac{\sum_{i=1,2} (M_{Ti} - M_i) M_M^i}{\sum_{i=1,2} M_{Ti} M_M^i} \quad (4.122)$$

De même, on donne la fraction massique du monomère  $i$  résiduel :

$$F_i = \frac{M_i M_M^i}{\sum_{j=1,2} M_j M_M^j} \quad (4.123)$$

## 4.7 Equations de bilan

Les bilans de matière et bilan volumique nécessaires au modèle mathématique ont été élaborés pour un réacteur semi-fermé ou fed-batch. Le passage vers un réacteur fermé ou batch peut se faire par l'annulation des termes d'alimentation. Ces bilans concernent toutes les espèces chimiques présentes dans le réacteur (monomères, amorceur, inhibiteur, émulsifiant, agent de transfert de chaîne), les particules, les radicaux issus des deux monomères, les radicaux de faible degré de polymérisation (oligoradicaux) susceptibles de désorber des radicaux et la distribution des particules en fonction du nombre des radicaux qu'elles contiennent (bilan de population).

### 4.7.1 Bilan volumique

Compte tenu de la contraction volumique due aux réactions de polymérisation, le volume total du mélange réactionnel varie légèrement au cours du temps. On écrit alors le bilan volumique général :

$$\frac{dV_R}{dt} = Q_f + Q_{If} + \sum_{i=1,2} \left( \frac{1}{\rho_{pi}} - \frac{1}{\rho_i} \right) M_M^i (\mathcal{R}_{pi} + \mathcal{R}_{trmi}) \quad (4.124)$$

où  $Q_f$  est le débit d'alimentation en pré-émulsion (monomères, inhibiteur, agent de transfert de chaîne, émulsifiant et eau),  $Q_{If}$  le débit d'alimentation en amorceurs,  $\rho_{pi}$  la masse volumique de l'homopolymère issu de  $i$ .

### 4.7.2 Bilan sur les monomères

Le nombre de moles du monomère  $i$  varie principalement à cause des réactions qui ont lieu dans les particules (propagation et transfert CTA - monomère). En négligeant la consommation du monomère  $i$  par les réactions dans la phase aqueuse (monomères faiblement solubles dans l'eau) le bilan de matière s'écrit :

$$\frac{dM_i}{dt} = -\mathcal{R}_{pi} - \mathcal{R}_{trmi} + Q_f[M_i]_f \quad (4.125)$$

où  $[M_i]_f$  est la concentration en monomère  $i$  dans l'alimentation (pré-émulsion).

Par ailleurs, la détermination de certaines grandeurs telles que les conversions, nécessite la connaissance des quantités totales de monomères introduites dans le réacteur jusqu'à l'instant  $t$ . D'où le bilan suivant :

$$\frac{dM_{Ti}}{dt} = Q_f[M_i]_f \quad (4.126)$$

### 4.7.3 Bilan sur l'amorceur

L'amorceur, parfaitement soluble dans la phase aqueuse, est consommé exclusivement par décomposition thermique. Le bilan exprimé en nombre total de moles de l'amorceur

s'écrit :

$$\frac{dI}{dt} = -\mathcal{R}_d + Q_{If}[I]_f \quad (4.127)$$

où  $[I]_f$  est la concentration en amorceur dans l'alimentation.

#### 4.7.4 Bilan sur l'inhibiteur

L'inhibiteur est consommé dans la phase aqueuse et dans les particules. Le bilan correspondant au nombre de moles de l'inhibiteur s'écrit :

$$\frac{dZ}{dt} = -(\mathcal{R}_{Zp1} + \mathcal{R}_{Zp2} + \mathcal{R}_{Zaq}) + Q_f[Z]_f \quad (4.128)$$

où  $[Z]_f$  est la concentration de l'inhibiteur dans l'alimentation (pré-émulsion).

#### 4.7.5 Bilan sur l'agent de transfert de chaîne

Le CTA faiblement soluble dans l'eau, est consommé exclusivement dans les particules par les réactions de transfert. Le bilan exprimé en nombre de moles s'écrit :

$$\frac{dT A}{dt} = -\mathcal{R}_{TAp1} - \mathcal{R}_{TAp2} + Q_f[TA]_f \quad (4.129)$$

où  $[TA]_f$  est la concentration du CTA dans l'alimentation (pré-émulsion).

#### 4.7.6 Bilan sur l'émulsifiant

La variation du nombre de moles de l'émulsifiant dans le réacteur est due exclusivement à l'alimentation en pré-émulsion. Ce nombre reste cependant constant dans le cas d'un procédé batch. Le bilan de l'émulsifiant s'écrit alors :

$$\frac{dS}{dt} = Q_f[S]_f \quad (4.130)$$

où  $[S]_f$  est la concentration de l'émulsifiant dans l'alimentation (pré-émulsion).

#### 4.7.7 Bilan sur le nombre de particules

Les particules résultent de la capture des radicaux par les micelles (nucléation micellaire). Ce type de nucléation est assuré par une concentration en émulsifiant assez élevée ( $> \text{CMC}$ ) et une faible solubilité des radicaux issus des monomères. Dans le cas d'un fonctionnement en batch, le nombre des particules augmente rapidement et se stabilise ensuite à une valeur constante durant toute l'opération à cause de l'épuisement des micelles. Dans le cas d'un fonctionnement fed-batch, la création des particules se fait pendant la première phase (ensemencement) puis éventuellement, pendant la phase alimentations selon le régime d'alimentation. Dans tous les cas, la polymérisation continue dans les

germes créés jusqu'à épuisement des monomères.

Le bilan sur le nombre de moles des particules s'exprime alors comme suit :

$$\frac{dN_p}{dt} = \mathcal{R}_N \quad (4.131)$$

#### 4.7.8 Bilan sur les radicaux dans les particules

La connaissance du nombre de moles de radicaux dans les particules est indispensable à la détermination des vitesses des réactions. Les bilans des radicaux issus des monomères 1 et 2 exprimés en nombre de moles s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq1} - \mathcal{R}_{p12} + \mathcal{R}_{p21} - \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{trm21} \\ &- \mathcal{R}_{Zp1} - \mathcal{R}_{des1} - (\mathcal{R}_{T11} + \mathcal{R}_{T12}) \end{aligned} \quad (4.132)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_2}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq2} - \mathcal{R}_{p21} + \mathcal{R}_{p12} - \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{trm12} \\ &- \mathcal{R}_{Zp2} - \mathcal{R}_{des2} - (\mathcal{R}_{T22} + \mathcal{R}_{T21}) \end{aligned} \quad (4.133)$$

Par ailleurs, la détermination de la vitesse de désorption des radicaux de faibles degré de polymérisation nécessite la détermination de la fraction d'oligoradicaux dans les particules ( $\chi_i$ ). Les bilans sur les oligoradicaux issues des monomères s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \bar{n} \chi_1)}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq1} + \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{trm11} + \mathcal{R}_{TAp1} - \mathcal{R}_{des1} \\ &- (\mathcal{R}_{trm11} + \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{p11} + \mathcal{R}_{p12} + \mathcal{R}_{TAp1} + \mathcal{R}_{Zp1}) \chi_1 \\ &- (\mathcal{R}_{T11} + \mathcal{R}_{T12}) \chi_1 \end{aligned} \quad (4.134)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \bar{n} \chi_2)}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq2} + \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{trm22} + \mathcal{R}_{TAp2} - \mathcal{R}_{des2} \\ &- (\mathcal{R}_{trm22} + \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{p22} + \mathcal{R}_{p21} + \mathcal{R}_{TAp2} + \mathcal{R}_{Zp2}) \chi_2 \\ &- (\mathcal{R}_{T22} + \mathcal{R}_{T21}) \chi_2 \end{aligned} \quad (4.135)$$

#### 4.7.9 Bilans de populations

La détermination des différentes vitesses de réaction nécessite notamment la connaissance du nombre moyen de radicaux par particule. L'accès à cette valeur implique un bilan de population qui décrit la distribution des particules en fonction du nombre de radicaux qu'elles contiennent à un instant donné. Par ailleurs, les réactions de transfert au CTA n'ont pas d'influence directe sur le nombre de radicaux dans une particule puisque elle substitue un radical par un autre. Cependant, cet effet est indirect et il est dû à la désorption des radicaux de faibles tailles issus des réactions de transfert et qui entraîne un changement de la cinétique des différentes réactions. On peut alors écrire les bilans des particules contenant  $j$  radicaux comme suit :

Pour les particules contenant 0 radical :

$$\frac{d(N_P v_0)}{dt} = -\mathcal{R}_{cp} v_0 + \frac{\mathcal{R}_T}{\tilde{n}} v_2 + (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{v_1}{\bar{n}} \quad (4.136)$$

Pour les particules contenant 1 radical :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P v_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + 3 \frac{\mathcal{R}_T}{\tilde{n}} v_3 - \mathcal{R}_{cp} v_1 + \mathcal{R}_{cp} v_0 \\ &+ (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{(2v_2 - v_1)}{\bar{n}} \end{aligned} \quad (4.137)$$

Pour les particules contenant j radicaux ( $j > 1$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P v_j)}{dt} &= \mathcal{R}_{cp} (v_{j-1} - v_j) + \frac{\mathcal{R}_T}{2\tilde{n}} ((j+2)(j+1)v_{j+2} - j(j-1)v_j) \\ &+ (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{((j+1)v_{j+1} - jv_j)}{\bar{n}} \end{aligned} \quad (4.138)$$

où  $v_0, v_1, v_j$  sont les fractions de particules contenant 0, 1 et  $j$  radicaux respectivement.

Pour accéder au nombre moyen de radicaux par particule ( $\bar{n}$ ) et au nombre moyen de pairs ( $\tilde{n}$ ) par particule (nécessaire à la vitesse de terminaison), un nombre maximum de radicaux par particule ( $j_{max}$ ) est fixé (Ginsburger et al. (2003), Storti et al. (1989)). Cette approche nécessite l'utilisation de  $j_{max}$  équations différentielles. La précision des résultats dépend dans ce cas, du choix de la valeur de  $j_{max}$ . Afin d'éviter cette opération une approche simplificatrice a été adoptée. Elle consiste à supposer que la distribution des fractions des particules contenant  $j$  radicaux suit une distribution de Poisson. Cette approche permet de remplacer les équations différentielles initialement prévues, par deux équations différentielles exprimées comme suit (voir annexe 1) :

$$\frac{d(N_P \bar{n})}{dt} = \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{des}) \quad (4.139)$$

$$\frac{d(N_P \tilde{n})}{dt} = 2\mathcal{R}_{cp} \bar{n} - \left( \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n}} + 1 \right) \mathcal{R}_T - 2 \frac{\tilde{n}}{\bar{n}} (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \quad (4.140)$$

avec

$$\tilde{\tilde{n}} = \tilde{n} \left[ \frac{\lambda \left( 1 + \frac{\tilde{n}}{\bar{n}} \right) + \frac{\tilde{n}}{\bar{n}}}{\lambda + 2} \right] \quad (4.141)$$

$$\lambda = \frac{\tilde{n}}{2\bar{n}} - 1 + \sqrt{1 + \frac{\tilde{n}}{4\bar{n}}} \quad (4.142)$$

#### 4.7.10 Moments de distribution des macromolécules

Afin d'évaluer les masses molaires moyennes en nombre et en poids, on utilise la méthode des moments développée par (Villiermaux et Blavier (1984)). Dans ce cas, on doit

évaluer la distribution du degré de polymérisation des macroradicaux et des macromolécules.

Soit  $\lambda_k$  et  $L_k$  les moments normés d'ordre  $k$  de la distribution des degrés de polymérisation des macroradicaux et des macromolécules respectivement :

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k \bar{w}_j$$

$$L_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k w_j$$

où  $\bar{w}_j$  est la fraction en nombre des macroradicaux ayant un degré de polymérisation égal à  $j$  et  $w_j$  la fraction en nombre des macromolécules ayant un degré de polymérisation égal à  $j$  tel que :

$$\sum_{j=1}^{\infty} \bar{w}_j = 1, \quad \sum_{j=1}^{\infty} w_j = 1$$

Les moments des macroradicaux et macromolécules sont donnés comme suit (annexe 2) :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp})(1 - \lambda_1) \\ &\quad - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_1 \end{aligned} \quad (4.143)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_2)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p (1 + 2\lambda_1) + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp})(1 - \lambda_2) \\ &\quad - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_2 \end{aligned} \quad (4.144)$$

$$\frac{d(N_m)}{dt} = \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp} + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \quad (4.145)$$

$$\frac{d(N_m L_1)}{dt} = \lambda_1 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp} + \mathcal{R}_{TC}) \quad (4.146)$$

$$\frac{d(N_m L_2)}{dt} = \lambda_2 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \mathcal{R}_{TC} (\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (4.147)$$

où  $N_p \bar{n}$  est le nombre total de macroradicaux,  $N_m$  le nombre total de macromolécules et  $C_k^p$  le nombre de combinaison à  $p$  éléments dans un ensemble de  $k$  éléments.

On peut alors déduire les masses molaires moyennes en nombre et en poids respectivement :

$$\bar{M}_n = \bar{M} L_1 \quad (4.148)$$

$$\bar{M}_w = \bar{M} \frac{L_2}{L_1} \quad (4.149)$$

avec  $\bar{M}$  la masse molaire moyenne des unités de monomères donnée par :

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1,2} (M_{Ti} - M_i - R_{aqi}) M_M^i}{\sum_{i=1,2} (M_{Ti} - M_i - R_{aqi})} \quad (4.150)$$

#### 4.7.11 Modèle mathématique

$$\frac{dV_R}{dt} = Q_f + Q_{If} + \sum_{i=1,2} \left( \frac{1}{\rho_{pi}} - \frac{1}{\rho_i} \right) M_M^i (\mathcal{R}_{pi} + \mathcal{R}_{trmi}) \quad (4.151)$$

$$\frac{dM_i}{dt} = -\mathcal{R}_{pi} - \mathcal{R}_{trmi} + Q_f [M_i]_f \quad (4.152)$$

$$\frac{dM_{Ti}}{dt} = Q_f [M_i]_f \quad (4.153)$$

$$\frac{dI}{dt} = -\mathcal{R}_d + Q_{If} [I]_f \quad (4.154)$$

$$\frac{dZ}{dt} = -(\mathcal{R}_{Zp1} + \mathcal{R}_{Zp2} + \mathcal{R}_{Zaq}) + Q_f [Z]_f \quad (4.155)$$

$$\frac{dTA}{dt} = -\mathcal{R}_{TAp1} - \mathcal{R}_{TAp2} + Q_f [TA]_f \quad (4.156)$$

$$\frac{dS}{dt} = Q_f [S]_f \quad (4.157)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \mathcal{R}_N \quad (4.158)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq1} - \mathcal{R}_{p12} + \mathcal{R}_{p21} - \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{trm21} \\ &- \mathcal{R}_{Zp1} - \mathcal{R}_{des1} - (\mathcal{R}_{T11} + \mathcal{R}_{T12}) \end{aligned} \quad (4.159)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_2}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq2} - \mathcal{R}_{p21} + \mathcal{R}_{p12} - \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{trm12} \\ &- \mathcal{R}_{Zp2} - \mathcal{R}_{des2} - (\mathcal{R}_{T22} + \mathcal{R}_{T21}) \end{aligned} \quad (4.160)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \bar{n} \chi_1)}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq1} + \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{trm11} + \mathcal{R}_{TAp1} - \mathcal{R}_{des1} \\ &- (\mathcal{R}_{trm11} + \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{p11} + \mathcal{R}_{p12} + \mathcal{R}_{TAp1} + \mathcal{R}_{Zp1}) \chi_1 \\ &- (\mathcal{R}_{T11} + \mathcal{R}_{T12}) \chi_1 \end{aligned} \quad (4.161)$$



$$\begin{aligned}
\frac{d(N_P \bar{n} \chi_2)}{dt} &= (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp}) f_{aq2} + \mathcal{R}_{trm12} + \mathcal{R}_{trm22} + \mathcal{R}_{TAp2} - \mathcal{R}_{des2} \\
&- (\mathcal{R}_{trm22} + \mathcal{R}_{trm21} + \mathcal{R}_{p22} + \mathcal{R}_{p21} + \mathcal{R}_{TAp2} + \mathcal{R}_{Zp2}) \chi_2 \\
&- (\mathcal{R}_{T22} + \mathcal{R}_{T21}) \chi_2
\end{aligned} \tag{4.162}$$

### Equations issues du bilan de population

$$\frac{d(N_p \bar{n})}{dt} = \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{des}) \tag{4.163}$$

$$\frac{d(N_P \tilde{n})}{dt} = 2\mathcal{R}_{cp} \bar{n} - \left( \frac{2\tilde{n}}{\bar{n}} + 1 \right) \mathcal{R}_T - 2\frac{\tilde{n}}{\bar{n}} (\mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_{TAp}) \tag{4.164}$$

### Equations des moments

$$\begin{aligned}
\frac{d(N_p \bar{n} \lambda_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp}) (1 - \lambda_1) \\
&- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_1
\end{aligned} \tag{4.165}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(N_p \bar{n} \lambda_2)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p (1 + 2\lambda_1) + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp}) (1 - \lambda_2) \\
&- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_2
\end{aligned} \tag{4.166}$$

$$\frac{d(N_m)}{dt} = \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp} + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \tag{4.167}$$

$$\frac{d(N_m L_1)}{dt} = \lambda_1 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp} + \mathcal{R}_{TC}) \tag{4.168}$$

$$\frac{d(N_m L_2)}{dt} = \lambda_2 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \mathcal{R}_{TC} (\lambda_2 + \lambda_1^2) \tag{4.169}$$

**Conditions initiales** L'intégration du modèle mathématique développé précédemment nécessite la connaissance des conditions initiales. Sachant que le vecteur d'état est

$$\mathbf{x}^T = [V_R, M_1, M_2, M_{T1}, M_{T2}, I, Z, TA, S, N_P, R_1, R_2, \chi_1, \chi_2, \tilde{n}, \lambda_1, \lambda_2, N_m, L_1, L_2]$$

les conditions initiales correspondant sont données comme suit :

$$\begin{aligned}
 (x_1)_0 &= V_{eau0} + \frac{m_{10}}{\rho_1} + \frac{m_{20}}{\rho_2} + \frac{m_{S0}}{\rho_S} \\
 (x_2)_0 &= \frac{m_{10}}{M_M^1} \\
 (x_3)_0 &= \frac{m_{20}}{M_M^2} \\
 (x_4)_0 &= \frac{m_{10}}{M_M^1} \\
 (x_5)_0 &= \frac{m_{20}}{M_M^2} \\
 (x_6)_0 &= \frac{m_{I0}}{M_M^I} \\
 (x_7)_0 &= \left( \frac{m_{10}}{M_M^1} + \frac{m_{20}}{M_M^2} \right) 15 \cdot 10^{-6} \\
 (x_8)_0 &= \frac{m_{TA0}}{M_M^{TA}} \\
 (x_9)_0 &= \frac{m_{S0}}{M_M^S} \\
 (x_i)_0 &= 0, \quad i = 10, \dots, 20
 \end{aligned} \tag{4.170}$$

où  $m_{i0}$  est la masse initiale de l'espèce  $i$  introduite dans le réacteur ( $i = 1, 2, S, TA$ ) et  $V_{eau0}$  le volume initiale d'eau introduite dans le réacteur.

## 4.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique du procédé de copolymérisation en émulsion fed-batch et batch du styrène et l'acrylate de butyle en présence du n-C12 mercaptan comme CTA. Ce modèle est élaboré sur la base d'un certain nombre d'hypothèses inspirées en partie des résultats expérimentaux et des propriétés physico-chimiques des produits utilisés. A partir de ces hypothèses un schéma réactionnel a été établi sur la base du quel les débits des différentes réactions sont calculés ainsi que les partitions des différentes espèces. Finalement, les équations de bilan et équations de moments sont exprimées en fonction des débits dans lesquels l'effet de la température et l'effet de gel et de vitrification sont pris en compte. (figure 4.2).

A noter que l'approche adoptée pour les bilans de populations, a permis de simplifier un grand nombre d'équations différentielles (équations de distribution des particules en fonction de du nombre de radicaux) en deux équations différentielles. Ceci réduit les coûts de calcul et donne des résultats probants comparés à la littérature.

Encore une fois une attention particulière à été dédiée à l'agent de transfert de chaîne sujet au limitation au transfert à l'interface des gouttelettes/ phase aqueuse. Ces limitations imposent une correction de la partition de cette espèce notamment sa concentration

au niveau des particules.

Le modèle mathématique obtenu est un modèle non linéaire hybride compte tenu des transitions d'état imposées par les différentes phases de polymérisation (nucléation croissance et phase en manque de monomère) et les transitions dues aux effets de gel et de vitrification.

Dans le chapitre suivant, une approche basée sur l'analyse de l'estimabilité des paramètres du modèle mathématique, permettra de déterminer un sous-ensemble des paramètres potentiellement identifiables. Le modèle fera ensuite l'objet de validation en mode batch et fed-batch.

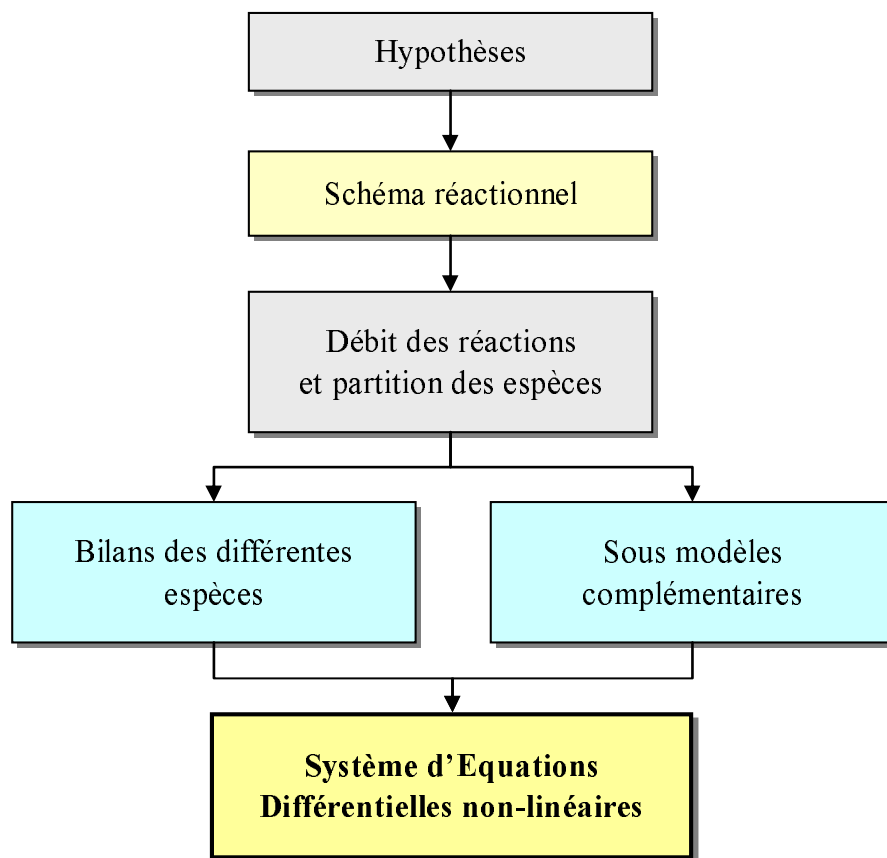


FIGURE 4.2 – Méthodologie de l'élaboration du modèle du système.



# Chapitre 5

## Identification Paramétrique et Validation du Modèle Mathématique

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>111</b>
<b>5.2</b>	<b>Analyse de l'estimabilité des paramètres</b>	<b>111</b>
5.2.1	Détermination des paramètres à identifier	112
<b>5.3</b>	<b>Identification paramétrique</b>	<b>117</b>
5.3.1	Intégration du modèle mathématique du système	118
5.3.2	Critère d'optimisation	118
5.3.3	Algorithme d'optimisation	120
5.3.4	Formulation du problème de l'identification paramétrique	122
5.3.5	Résultats	122
<b>5.4</b>	<b>Intervalles de confiance</b>	<b>127</b>
<b>5.5</b>	<b>Validation du modèle mathématique</b>	<b>130</b>
5.5.1	Procédé batch	130
5.5.2	Procédé fed-batch	133
<b>5.6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>137</b>

---



## 5.1 Introduction

Le modèle mathématique hybride élaboré dans le chapitre précédent nécessite une identification paramétrique et une validation à partir des données expérimentales. Cette étape est indispensable à la construction d'un modèle suffisamment prédictif pour être exploiter dans le domaine de l'optimisation qui fait partie des objectifs de ce travail.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'approche adoptée pour l'analyse de l'estimabilité dont le but est de déterminer le sous-ensemble des paramètres que les mesures expérimentales réalisées permettent d'identifier. L'identification proprement dite de ces paramètres sera ensuite réalisée à l'aide d'un algorithme génétique. Ce même algorithme sera mis en œuvre pour déterminer les intervalles de confiance en se basant sur une nouvelle approche. Le modèle mathématique sera enfin validé en mode batch et fed-batch.

## 5.2 Analyse de l'estimabilité des paramètres

La difficulté majeure du problème de l'identification paramétrique du procédé de copolymérisation en émulsion est le nombre très élevé de paramètres mis en œuvre dans le modèle mathématique. Afin d'éviter l'identification systématique de l'ensemble des paramètres au risque d'obtenir des paramètres avec des valeurs dénuées de tout sens (comparées à celles de la littérature), on met en œuvre une approche qui permet déterminer les paramètres potentiellement identifiables à partir d'un ensemble donné de mesures (les sorties mesurées dans notre cas étant la conversion globale, les masses molaires moyennes en poids et en nombre, le diamètre moyen des particules et la fraction massique du styrène résiduel).

L'estimabilité des paramètres est conditionnée par la structure du modèle et la disponibilité des mesures. Par conséquent, l'insuffisance de la richesse des mesures expérimentales peut causer l'impossibilité de l'estimation d'une partie des paramètres.

Les principales limitations à l'estimabilité des paramètres peuvent être de deux natures différentes :

- le faible effet du paramètre sur les sorties mesurées.
- la corrélation entre les effets des différents paramètres.

La première limitation se manifeste par un manque de sensibilité d'un point de vue global des sorties mesurées vis-à-vis des changements des valeurs numériques d'un paramètre. L'estimation de la valeur exacte du paramètre est par conséquent impossible. Le deuxième cas se manifeste quand l'effet d'une variation d'un paramètre est masqué par la variation d'un autre paramètre, compte tenu de leur corrélation. La distinction de l'effet individuel de chaque paramètre est dans ce cas impossible et les valeurs estimées des paramètres ne sont pas uniques.

Ainsi, l'identification des paramètres ayant de faibles effets et/ou possédant des effets de corrélation et qui se traduit par l'absence d'une solution unique, réduit considérablement les capacités de prédiction du modèle mathématique (Li (2003)). La solution est alors de déterminer un sous-ensemble de paramètres identifiables à partir des mesures disponibles et de fixer le reste des paramètres (non estimables) à des valeurs raisonnables prises de la littérature. Cependant, si ces valeurs n'existent pas ou s'il y a nécessité d'identifier un ensemble de paramètres en particulier, l'analyse de l'estimabilité permet alors de planifier une série d'expérience et/ou de mesures (à des instants donnés) afin d'identifier spécifiquement ces paramètres.

Finalement, le développement d'une solution efficace au problème de l'estimabilité des paramètres nécessite l'élaboration d'une méthodologie basée sur la distinction entre l'effet individuel d'un paramètre et la corrélation avec d'autres paramètres. Plusieurs auteurs (Weijers et Vanrolleghem (1997), Walter et L. (1990)) ont utilisé des méthodes basées sur la matrice d'information de Fisher (Jacquez et Greif (1985)). La méthode consiste à utiliser l'analyse des composantes principales de cette matrice et de déterminer les valeurs propres les plus importantes afin d'identifier les paramètres les plus estimables. Une autre variante de cette méthode est basée sur l'analyse des composantes principales de la matrice des sensibilités (Vajda et al. (1989), Li (2003), Mhaskar et al. (2002)). Cependant, ces méthodes ne sont pratiques que pour des systèmes possédant un nombre réduit de paramètres car elles reposent sur l'analyse des vecteurs et des valeurs propres des différentes matrices et qui nécessite un traitement assez lourd et coûteux en terme de temps dans le cas des systèmes complexes.

Yao et al. (2003) ont proposé une méthode plus appropriée pour les systèmes qui mettent en œuvre un grand nombre de paramètres, comme c'est le cas pour le système étudié dans ce travail (49 paramètres). Elle est basée sur le calcul de la matrice des sensibilités. Dans cette méthode des opérations séquentielles d'orthogonalisation des colonnes de la matrice des sensibilités, inspirée de la méthode standard de régression multiple (Montgomery et al. (2001)), sont effectuées permettant ainsi d'exclure les paramètres corrélés. A noter que la méthode est basée sur une approche locale nécessitant des valeurs nominales des paramètres (valeurs initiales) obtenues de la littérature ou d'estimation antérieures. Par ailleurs, un changement de ces valeurs nominales peut avoir un impact direct sur l'ordre de priorité des paramètres ou même sur le sous-ensemble recherché des paramètres estimables. Cette méthode sera donc développée et appliquée à notre système afin d'identifier le sous-ensemble des paramètres potentiellement identifiables à partir des données expérimentales obtenues dans le chapitre 3. On supposera alors que les dépendances linéaires exactes entre les paramètres sont inexistantes.

### 5.2.1 Détermination des paramètres à identifier

Soit  $\mathbf{y}$  la matrice des mesures ou observations dont les éléments sont exprimés comme suit :

$$y_{ij} = \hat{y}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t_{ij}) + \epsilon_{ij} \quad i = 1, 2 \dots n_s, \quad j = 1, 2 \dots n_m \quad (5.1)$$



où  $n_m$  est le nombre d'observation (mesures),  $n_s$  est le nombre des sorties mesurées,  $t_{ij}$  est le temps correspondant à la  $j$ ème mesure de la  $i$ ème sortie,  $y_{ij}$  est la valeur mesurée de la  $j$ ème observation de la  $i$ ème sortie,  $\hat{y}_i$  est la valeur correspondant à  $y_{ij}$  estimée par le modèle et déterminée par un ensemble de paramètres  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{x}$  est le vecteur des variables d'état qui sont fonctions du temps, des conditions initiales, des entrées (commandes) et des paramètres,  $\epsilon_{ij}$  est un terme de l'erreur aléatoire.

L'analyse des sensibilités permet de quantifier l'impact de la variation des paramètres sur les sorties mesurées du système. On peut alors distinguer ou identifier les paramètres à fort impact parmi l'ensemble des paramètres du modèle mathématique. La première étape de l'analyse de l'estimabilité consiste ainsi à calculer les coefficients de sensibilité.

$$s_{ij} = \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \quad j = 1, 2, \dots, n_p \quad (5.2)$$

où  $n_p$  est le nombre de paramètres.

En prenant en considération les instants de mesures, les coefficients de sensibilité deviennent alors :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \left. \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \right|_{t=t_k} \quad (5.3)$$

Les sorties mesurées du système étudié ont des valeurs numériques disproportionnées. C'est le cas par exemple des masses molaires moyennes et du diamètre moyen des particules. Par conséquent, les coefficients de sensibilité des différentes sorties présentent d'énormes écarts qui peuvent masquer les effets des paramètres sur les sorties à faibles valeurs numériques. Cette propriété peut fausser l'analyse de l'estimabilité des paramètres et réduire par là même, la capacité de prédiction du modèle vis-à-vis des sorties à faibles valeurs numériques. Afin de palier ce problème, les coefficients de sensibilité utilisés ont été normés comme suit :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \left. \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i} \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial p_j} \right|_{t=t_k} \quad (5.4)$$

où  $\bar{p}$  est la valeur nominal du paramètre prise de la littérature ou calculée,  $\bar{y}_i|_{t=t_k}$  l'estimation de la sortie  $i$  basée sur le vecteur nominal des paramètres ( $\bar{\mathbf{p}}$ ).

De plus, la complexité du modèle mathématique du système rend la détermination analytique des équations de sensibilité une tâche ardue. Les coefficients de sensibilité sont alors déduits numériquement en introduisant une faible perturbation sur les valeurs des paramètres. Ce qui revient à écrire :

$$s_{ij}|_{t=t_k} = \left. \frac{\bar{p}_j}{\bar{y}_i} \frac{\Delta \hat{y}_i}{\Delta p_j} \right|_{t=t_k} \quad (5.5)$$

La valeur de la perturbation appliquée aux paramètres peut avoir un impact assez important sur la précision des coefficients de sensibilité. Li (2003) a étudié l'influence de la valeur de la perturbation en comparant la précision des résultats obtenus par approximation et ceux obtenus analytiquement et il a reporté que des valeurs inférieures ou égale à 1 % donnent de bons résultats.

Finalement, les coefficients de sensibilité obtenus nous permettent de construire la matrice des sensibilités  $Z$  :

$$Z = \begin{bmatrix} s_{11}|_{t=t_1} & \cdots & s_{1n_p}|_{t=t_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s 1}|_{t=t_1} & \cdots & s_{n_s n_p}|_{t=t_1} \\ s_{11}|_{t=t_2} & \cdots & s_{1n_p}|_{t=t_2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n_s 1}|_{t=t_{n_m}} & \cdots & s_{n_s n_p}|_{t=t_{n_m}} \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

Dans la matrice  $Z$ , chaque colonne correspond à l'effet d'un paramètre sur les sorties aux différents instants de mesure. Chaque ligne correspond à l'effet de l'ensemble des paramètres sur une sortie donnée pour à un instant de mesure donné. La matrice de sensibilité du système étudié est constituée de 49 colonnes ( $n_p = 49$ ) et de 200 lignes (nombre totale des mesures effectuées).

Si les coefficients de sensibilité sont linéairement indépendants pour un ensemble donné de paramètres, alors il existe un ensemble unique de paramètres optimaux. Cependant, si les coefficients de sensibilité sont tous dépendants (corrélés), alors les paramètres du modèle ne sont pas estimables et l'identification paramétrique n'est plus possible (Yao et al. (2003)). Par exemple, si la somme des coefficients de sensibilité pour deux paramètres sur la même sortie est nulle pour tout instant de mesure, alors il existe une parfaite corrélation entre les deux paramètres.

Rappelons que la conséquence directe des limitations à l'estimabilité des paramètres citées précédemment, est que seuls les paramètres possédant une forte influence sur les sorties et qui ne présentent aucune dépendance (non corrélés) sont estimables. La première condition peut être mise en évidence à travers l'analyse des magnitudes des colonnes de la matrice des sensibilité  $Z$ . Par ailleurs, et d'un point de vue théorique le rang de la matrice  $Z$  (i.e. le nombre maximal de vecteurs colonnes linéairement indépendants) donne le nombre de paramètres non corrélés. Cependant, cette approche ne permet pas de dire quel sous-ensemble de paramètres peut-on identifier.

A l'instar de Yao et al. (2003), nous avons mis en œuvre une approche basée sur l'algorithme présenté dans le tableau (5.1). La méthode consiste tout d'abord à identifier le paramètre dont l'influence sur les sorties est la plus importante. Les magnitudes des

- 
1. Calculer la magnitude<sup>1</sup> de chaque colonne de la matrice  $Z$ .
  2. Sélectionner le paramètre dont la colonne en  $Z$  correspond à la magnitude la plus élevée comme le premier paramètre estimable.
  3. Créer une matrice  $X_L$  (vecteur dans la première itération) contenant la colonne de  $Z$  du paramètre estimable.
  4. Calculer  $\hat{Z}_L$  la prédiction de la matrice des coefficients de sensibilité  $Z$  en utilisant le sous-ensemble des colonnes  $X_L$  :  $\hat{Z}_L = X_L(X_L^T X_L)^{-1} X_L^T Z$ .
  5. Calculer la matrice des résidus  $R_L$  :  $R_L = Z - \hat{Z}_L$ .
  6. Calculer la magnitude de chaque colonne de la matrice  $R_L$ . La colonne avec la magnitude la plus important correspond au paramètre estimable suivant.
  7. Augmenter la matrice  $X_L$  en ajoutant la colonne en  $Z$  du nouveau paramètre estimable.
  8. Répéter les étapes 4 à 7 jusqu'à ce que la magnitude la plus élevée de la matrice des résidus  $R_L$  soit plus petite qu'une valeur limite (seuil).
- 

TABLE 5.1 – Algorithme utilisé pour l'analyse de l'estimabilité.

colonnes de la matrices sont alors calculées et comparées afin de déduire la colonne possédant la plus grande magnitude correspondant au paramètre recherché. Cette approche n'est pas utilisée pour identifier les paramètres suivants puisque les colonnes de la matrice  $Z$  peuvent être fortement corrélées ce qui conduit à un mauvais choix des paramètres identifiables. Le classement de l'influence individuelle des paramètres sur les sorties nécessite alors une orthogonalisation des colonnes de la matrice  $Z$ . Cela signifie que lorsque le premier paramètre a été identifié, l'influence des paramètres qui restent est ajustée en fonction des corrélations existant entre les colonnes de la matrice  $Z$  correspondant à ces paramètres et celle du paramètre identifié précédemment. Le second paramètre ayant la plus grande influence est identifié de la même manière que le premier mais à partir de la matrice des résidus  $R_L$ . Une seconde opération d'orthogonalisation est effectuée afin de permettre d'identifier le paramètre suivant et l'opération est répétée jusqu'à ce qu'une valeur limite est atteinte par la magnitude des colonne de la matrice des résidus.

A noter que la méthode ne peut pas déceler les dépendances exactes entre les paramètres et une analyse des valeurs et vecteurs propres de  $Z^T Z$  est dans ce cas nécessaire où l'analyse des valeurs et vecteurs singuliers de  $Z$ .

Les paramètres ainsi obtenus par analyse de l'estimabilité sont classés par ordre de priorité dans le tableau 5.2. Les valeurs nominales utilisées dans l'analyse de l'estimabilité sont regroupées dans les tableaux 5.3 et 5.4. A noter que ces valeurs sont prises de la littérature, à l'exception des paramètres relatifs à l'agent de transfert de chaîne qui sont le résultat d'une optimisation primaire et le coefficient de partition du CTA supposé égale à celui de l'inhibiteur.

---

1. La magnitude de chaque colonne correspond à la somme des carrés des éléments colonne de la matrice des sensibilités.

Paramètre	rang	Paramètre	rang	Paramètre	rang
$\sigma$	1	$K_{pta}$	8	$k_{trm110}$	15
$f_0$	2	$k_{TAp20}$	9	$k_{zp}$	16
$k_{d0}$	3	$k_{trm220}$	10	$E_{t11}$	17
$r_{p21}$	4	$E_{trm22}$	11	$k_{t110}$	18
$r_{p12}$	5	$k_{TAp10}$	12	$K_{pZ}$	19
$E_{TAp1}$	6	$k_{p110}$	13	$\epsilon$	20
$k_{p220}$	7	$E_{TAp2}$	14	$k_{t220}$	21

TABLE 5.2 – Classement des paramètres selon leur estimabilité.

Paramètre	Valeur	Unités	Référence
$E_d$	135 000	$J \cdot mol^{-1}$	Gilbert (1995)
$E_{p11}$	22 500	$J \cdot mol^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$E_{p22}$	32 500	$J \cdot mol^{-1}$	Gilbert (1995)
$E_{t22}$	9000	$J \cdot mol^{-1}$	Sgard (2000)
$E_{trm11}$	20 000	$J \cdot mol^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$m_{d1}$	39		Rawlings et Ray (1988)
$m_{d2}$	39		Rawlings et Ray (1988)
$n_s$	40		Ginsburger et al. (2003)
$E_e$	361	$K$	Ginsburger et al. (2003)
$\delta_{m1}$	0.03		Ginsburger et al. (2003)
$\delta_{m2}$	0.03		Ginsburger et al. (2003)
$\delta_1$	31		Ginsburger et al. (2003)
$\delta_2$	22		Ginsburger et al. (2003)
$K_{p1}$	1/1050		Gugliotta et al. (1995)
$K_{p2}$	1/2512		Gugliotta et al. (1995)
$r_{mic}$	2.5	$nm$	Gilbert (1995)
$r_d$	5000	$nm$	Gilbert (1995)
$D_{w1}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Arzamendi et al. (1992)
$D_{w2}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Arzamendi et al. (1992)
$a_{11}^{gl}$	17.13		Martinet (1992)
$a_{12}^{gl}$	5.73		Martinet (1992)
$a_{21}^{gl}$	5.73		Martinet (1992)
$a_{22}^{gl}$	5.73		Martinet (1992)
$b^{ge}$	11.46		Martinet (1992)
$b^{gl}$	3.78		Martinet (1992)
$\tau$	2/3		Ginsburger et al. (2003)
$a_e$	0.75	$nm^2$	Ginsburger et al. (2003)
$k_{TA,dw}A_d$	5/6	$m^3 \cdot s^{-1}$	Salazar et al. (1998)

TABLE 5.3 – Valeurs nominales utilisées dans l'analyse de l'estimabilité des paramètres (partie 1).

Paramètre	Valeur	Unité	Référence
$\sigma$	1.3		Arzamendi et al. (1992)
$f_0$	0.92		Ginsburger et al. (2003)
$k_{d0}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$r_{p21}$	0.65		Snuparek et Kleckova (1984)
$r_{p12}$	0.25		Snuparek et Kleckova (1984)
$E_{TAp1}$	78 800	$Kj/kmol$	Valeur optimisée
$k_{p220}$	34.9	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$K_{pta}$	0.4		Valeur supposée
$k_{TAp20}$	17.8	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Valeur optimisée
$k_{trm220}$	0.011	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$E_{trm22}$	40 000	$Kj/kmol$	Ginsburger et al. (2003)
$k_{TAp10}$ <sup>2</sup>	515	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Valeur optimisée
$k_{p110}$	190	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$E_{TAp2}$	36 200	$Kj/kmol$	Valeur optimisée
$k_{trm110}$	0.005	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$k_{zp}$	100	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$E_{t11}$	11 000	$Kj/kmol$	Ginsburger et al. (2003)
$k_{t110}$	$6 \cdot 10^9$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)
$K_{pZ}$	0.4		Ginsburger et al. (2003)
$\epsilon$	11.74	$m$	Ginsburger et al. (2003)
$k_{t220}$	$7 \cdot 10^9$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	Ginsburger et al. (2003)

TABLE 5.4 – Valeurs nominales utilisées dans l’analyse de l’estimabilité des paramètres (partie 2).

### 5.3 Identification paramétrique

Le sous-ensemble des paramètres potentiellement identifiables étant connu, l’identification paramétrique proprement dite peut être mise en œuvre. Elle consiste ainsi à déterminer les valeurs numériques de ces paramètres qui permettent de minimiser l’écart entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales.

Afin de réaliser cette étape, il est nécessaire de pouvoir intégrer le modèle mathématique du système d’une part, et d’autre part de disposer d’un outil d’optimisation qui permet de déterminer les valeurs optimales des paramètres en minimisant un critère approprié.

2. Les constantes cinétiques avec un indice 0 sont données à 50 °C

### 5.3.1 Intégration du modèle mathématique du système

L'intégration du modèle mathématique hybride obtenu dans le chapitre 4 est réalisée à l'aide du code DASSL (Differential Algebraic System Solver). Ce code développé par [Brenan et al. \(1996\)](#), est conçu pour les systèmes algébro-différentiels d'index 0 et 1. Il est basé sur une méthode de discrétisation arrière d'ordre 5 (BDF : backward differentiation formula) inspirée de la méthode de Gear, couplée à une méthode prédicteur-correcteur. Par ailleurs, DASSL est très pratique du fait qu'il adapte le pas d'intégration permettant de réduire considérablement les temps de calcul.

La principale difficulté du modèle mathématique du système étudié est l'existence d'équations différentielles très raides (un système raide ou "stiff" est un système dont les équations présentent un changement très important des valeurs des états pendant un laps de temps très court). De plus, ce comportement intervient à différents instants, contrairement aux systèmes raides classiques qui présentent généralement une seule zone de raideur. Cette difficulté est renforcée principalement par le fait que le modèle mathématique est hybride avec plusieurs transitions d'état (switch). Afin de venir à bout de ces difficultés, les états du modèle ont été normés (grâce aux constantes de normalisation  $norm_i$  présentées dans tableau 5.5) et les limites supérieures des pas d'intégration (initial et principal) ont été adoptées en fonction du comportement dynamique du système. De plus, la matrice jacobienne du système est estimée numériquement par le code de calcul afin d'éviter leur détermination par voie analytique.

Constante de normalisation	valeur	Constante de normalisation	valeur	Constante de normalisation	valeur
$norm_1$	$(x_1)_0$	$norm_8$	$(x_8)_0$	$norm_{15}$	$1 \cdot 10^{-12}$
$norm_2$	$(x_2)_0$	$norm_9$	$(x_9)_0$	$norm_{16}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$norm_3$	$(x_3)_0$	$norm_{10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$norm_{17}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$norm_4$	$(x_4)_0$	$norm_{11}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$norm_{18}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$norm_5$	$(x_5)_0$	$norm_{12}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$norm_{19}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$norm_6$	$(x_6)_0$	$norm_{13}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$norm_{20}$	10
$norm_7$	$(x_7)_0$	$norm_{14}$	$1 \cdot 10^{-5}$		

TABLE 5.5 – Constantes de normalisation des états du modèle mathématique ( $(x_1)_0, (x_2)_0, \dots, (x_9)_0$  sont les valeurs initiales présentées des états présentés dans le chapitre 4)

### 5.3.2 Critère d'optimisation

La nature du critère ou la fonction objectif est très importante lors de l'identification paramétrique. Le choix dépend essentiellement de la connaissance de la précision des mesures disponibles. On présente les deux critères les plus utilisés.

### Les moindres carrés pondérés

C'est une approche classique qui consiste à minimiser la somme pondérée des carrés des différences,

$$J(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_{mi}} \omega_j (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}, t_{ij}))^2 \quad (5.7)$$

où  $\omega_j$  est le poids de la sortie mesurée  $i$  et  $n_{mi}$  le nombre de mesures de la sortie  $i$ . Cette méthode n'est utilisée que lorsque la précision des mesures est connue puisque les poids des mesures en dépendent. Ceci se traduit par la connaissance de la variance des erreurs ( $\sigma_i^2$ ).

### Le maximum de vraisemblance

Cette méthode ne nécessite aucune pondération et permet donc de traiter toutes les mesures expérimentales de la même façon. En prenant en considération la fonction de densité de probabilité des erreurs de mesures  $\tilde{f}$ , l'estimation des paramètres par le maximum de vraisemblance est effectuée à partir du critère suivant :

$$J(\mathbf{p}) = -\ln \left( \prod_{i=1}^{n_s} \prod_{j=1}^{n_{mi}} \tilde{f}(y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}, t_{ij})) \right) \quad (5.8)$$

Si l'on considère que les erreurs de mesure sont des variables aléatoires indépendantes gaussiennes  $N(0, \sigma_i^2)$ , la log vraisemblance devient :

$$J(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{n_s} \left( \frac{n_{mi}}{2} \ln(2\pi\sigma_i^2) + \frac{1}{2\sigma_i^2} \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}, t_{ij}))^2 \right) \quad (5.9)$$

Pour une matrice de covariance diagonale, la minimisation du critère décrit par l'équation 5.9 revient à minimiser le critère suivant (Walter et Pronzato (1994)) :

$$J(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}, t_{ij}))^2 \right) \quad (5.10)$$

A noter qu'on peut déduire dans ce cas la variance (biaisée) des erreurs de chaque sortie mesurée  $i$  comme suit :

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{n_{mi}} \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}_{opt}, t_{ij}))^2 \quad (5.11)$$

où  $\mathbf{p}_{opt}$  est le vecteur des paramètres optimaux.

La méthode du maximum de vraisemblance est plus appropriée et elle sera ainsi mise en œuvre pour l'identification des paramètres du modèle mathématique du système étudié.

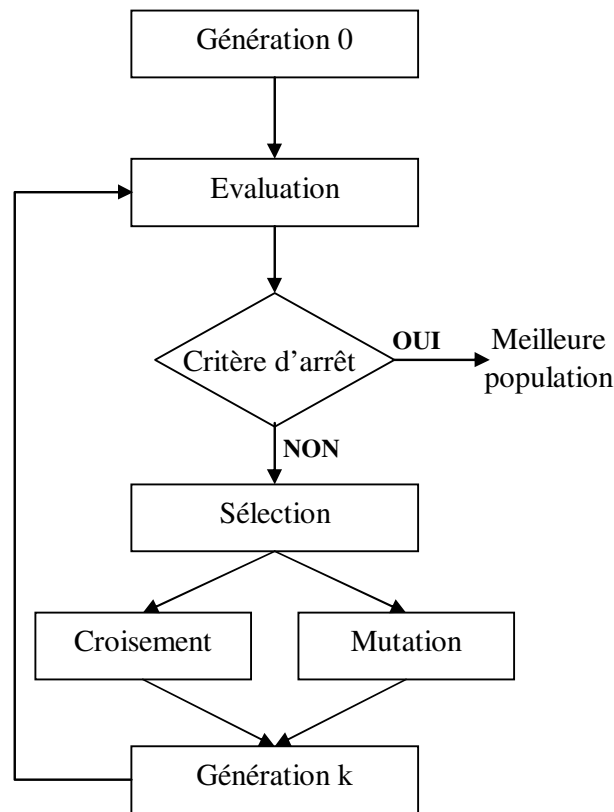


FIGURE 5.1 – Organigramme de l'algorithme génétique.

### 5.3.3 Algorithme d'optimisation

Compte tenu de la complexité du modèle mathématique et du nombre élevé de paramètres à identifier, notre choix s'est orienté vers une méthode stochastique basée sur un algorithme génétique. Cette approche permet de résoudre le problème d'optimisation en évitant les difficultés majeures inhérentes à la détermination analytique des gradients du système contrairement aux méthodes déterministes. De plus, les méthodes stochastiques et particulièrement les algorithmes génétiques permettent la recherche de l'optimum global (quand le nombre d'itération tend vers l'infini) contrairement à la majorité des méthodes déterministes dont la recherche est purement locale.

L'algorithme génétique est basé sur le mimétisme de l'évolution des espèces. Il part ainsi d'une population initiale qui sera modifiée en fonction des performances des individus par des opérations génétiques (croisement et mutation), afin de permettre la convergence vers la solution du problème d'optimisation (figure 5.1). L'algorithme repose principalement sur les étapes suivantes :

#### Génération d'une population initiale

La population initiale de  $N$  individus est générée d'une façon aléatoire. Il arrive cependant que cette génération soit le résultat d'une évolution précédente.



### **Evaluation et classement**

L'évaluation consiste à calculer les valeurs de la fonction objectif (critère) pour chaque individu. Cette étape est la plus coûteuse en temps de calcul car elle nécessite l'intégration du système pour chaque individu. Les individus sont alors classés par ordre croissant (minimisation) ou décroissant (maximisation) des valeurs du critère.

### **Sélection**

Une sélection élitiste est appliquée à la population de telle sorte qu'une partie de la population est conservée et représente des parents potentiels pour la phase des naissances. Les individus les moins adaptés sont alors éliminés.

### **Croisement et mutation**

Durant la phase de naissance, deux parents  $X$  et  $Y$  parmi les individus survivants, produisent un enfant par croisement chromosomique en nombre réels.

$$Z_i = \alpha_i X_i + (1 - \alpha_i) Y_i \quad (5.12)$$

où  $\alpha_i$  est un paramètre généré d'une façon aléatoire.

Indépendamment du croisement, des mutants sont créés d'une façon aléatoire afin de permettre une meilleure variation de la population et d'éviter toute convergence vers un optimum local.

### **Critère d'arrêt**

Le critère d'arrêt de l'algorithme peut être exprimé de différentes façons. Il peut être la création d'un nombre maximal prédéfini ou lorsqu'il y a une perte de diversité génétique dans une même population, c'est-à-dire lorsque les individus d'une même génération sont trop semblables. Ceci peut être exprimé par l'imposition d'une différence minimale entre les valeurs des critères du meilleur et du plus mauvais individu d'une population.

Le critère peut également être d'arrêter le programme lorsque la recherche stagne, c'est à dire lorsque la valeur du critère des meilleurs individus ou d'un individu moyen progresse peu d'une génération à une autre.

Expérience	$X$	$M_n$	$M_w$	$d_p$	$F_2$
<i>Exp8</i>	9	8	6	9	7
<i>Exp9</i>	8	9	9	9	7
<i>Exp10</i>	9	8	8	9	7
<i>Exp11</i>	9	7	6	10	7
$n_{mi}$	35	32	29	37	28

TABLE 5.6 – Nombres de mesures des différentes sorties.

### 5.3.4 Formulation du problème de l'identification paramétrique

Le problème d'optimisation basé sur le maximum de vraisemblance soumis au modèle mathématique s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{Min } J(\mathbf{p}) &= \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t_{ij}))^2 \right) \\
 \text{s.à} \quad \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad \mathbf{x}(t=0) = \mathbf{x}_0 \\
 \mathbf{p}_{inf} &\leq \mathbf{p} \leq \mathbf{p}_{sup} \\
 \mathbf{p}^T &= [\sigma, f_0, k_{d0}, r_{p21}, r_{p12}, E_{TAp1}, k_{p220}, K_{pta}, k_{TAp20}, \\
 &\quad k_{trm220}, E_{trm22}, k_{TAp10}, k_{p110}, E_{TAp2}, k_{trm110}, k_{zp}, \\
 &\quad E_{t11}, k_{t110}, K_{pZ}, \epsilon, k_{t220}]
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

Il est utile de rappeler que les sorties mesurées considérées dans notre cas sont : la conversion globale  $X_{glo}$ , la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$ , la masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , le diamètre moyen des particules  $d_p$  et la fraction massique du styrène résiduel  $F_2$  ( $n_s = 5$ ). De plus, les mesures utilisées dans l'identification paramétrique sont celles obtenues par les expériences *Exp8*, *Exp9*, *Exp10* et *Exp11* décrites dans le chapitre 3 (expériences relatives à l'influence de l'agent de transfert de chaîne et de la température). Les nombres de mesures correspondant aux différentes sorties sont regroupés dans le tableau 5.6.

### 5.3.5 Résultats

Les valeurs des 21 paramètres obtenues simultanément par l'algorithme génétique sont regroupées dans le tableau 5.7 (les 28 paramètres non estimés sont fixés à leurs valeurs nominales prises de la littérature et regroupées dans le tableau 5.3).

D'une façon générale, les valeurs des différents paramètres sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature, notamment les valeurs obtenues pour des modèles similaires mettant en œuvre des procédés sans CTA (Ginsburger et al. (2003), Hoppe et al. (2005)). Par ailleurs, le rapport de réactivité obtenu entre le CTA et le styrène ( $C_{x,2} = k_{TAp20}/k_{p220}$ ) est de 1.14. Cette valeur est en parfaite adéquation avec les valeurs

Paramètre	Unités	Valeur
$\sigma$		1.03
$f_0$		0.88
$k_{d0}$	$s^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{-6}$
$r_{p21}$		0.78
$r_{p12}$		0.18
$E_{TAp1}$	$Kj/kmol$	63 000
$k_{p220}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	359
$K_{pta}$		0.55
$k_{TAp20}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	409
$k_{trm220}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.018
$E_{trm22}$	$Kj/kmol$	34 700
$k_{TAp10}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	47
$k_{p110}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	286
$E_{TAp2}$	$Kj/kmol$	34 000
$k_{trm110}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.05
$k_{zp}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	150
$E_{t11}$	$Kj/kmol$	130 000
$k_{t110}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	$89 \cdot 10^8$
$K_{pZ}$		1.7
$\epsilon$	$m$	10.21
$k_{t220}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$	$39 \cdot 10^8$

TABLE 5.7 – Résultats de l'identification paramétrique.

reportées par [Salazar et al. \(1998\)](#) pour le styrène dans différents procédés de polymérisation en émulsion (entre 0.31 et 2.2).

Examinons maintenant les courbes obtenues par simulation pour les différentes sorties.

### Conversion globale

Les résultats de la conversion globale sont présentés dans la figure 5.2. Cette dernière montre un bon accord entre les courbes simulées et les mesures expérimentales. En effet et conformément aux prédictions, les courbes montrent que la conversion est d'autant plus importante que la température est élevée. Par ailleurs, on note que le modèle reproduit l'effet du CTA sur la conversion globale, bien qu'il semble minime à cause des faibles concentrations en CTA utilisées. Ceci rejoint encore une fois les observations reportées par de nombreux auteurs ([Mendoza et al. \(2000\)](#), [Barudio et al. \(1998\)](#)...) quant à l'effet du CTA sur la cinétique de polymérisation en émulsion.

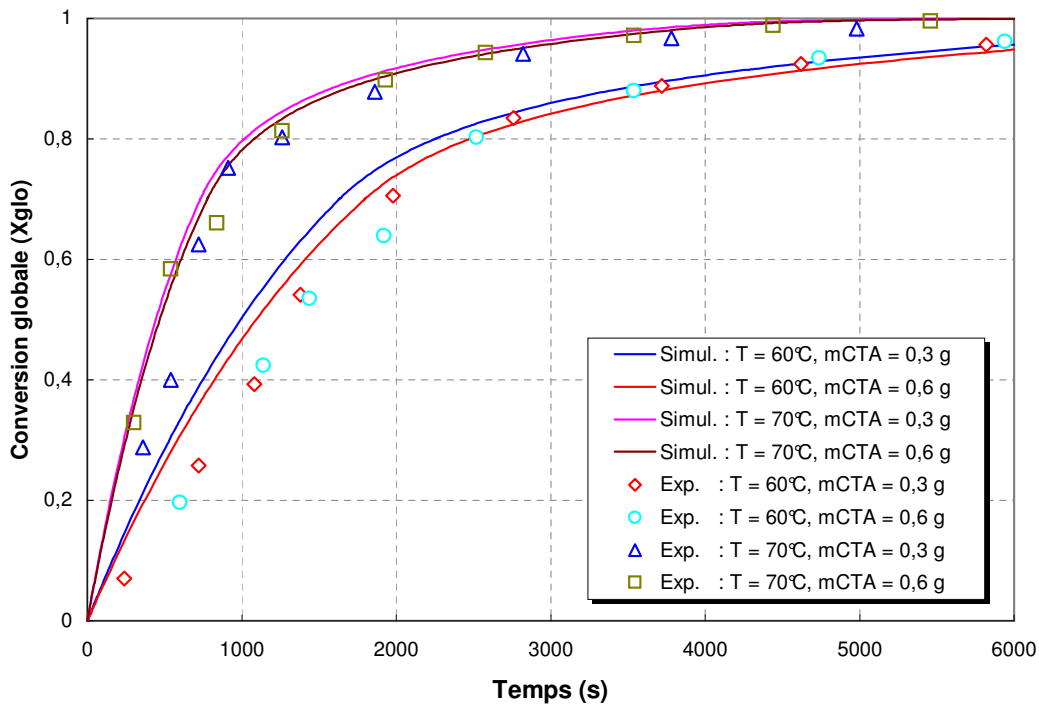


FIGURE 5.2 – Comparaison de l'évolution des conversions globales simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures.

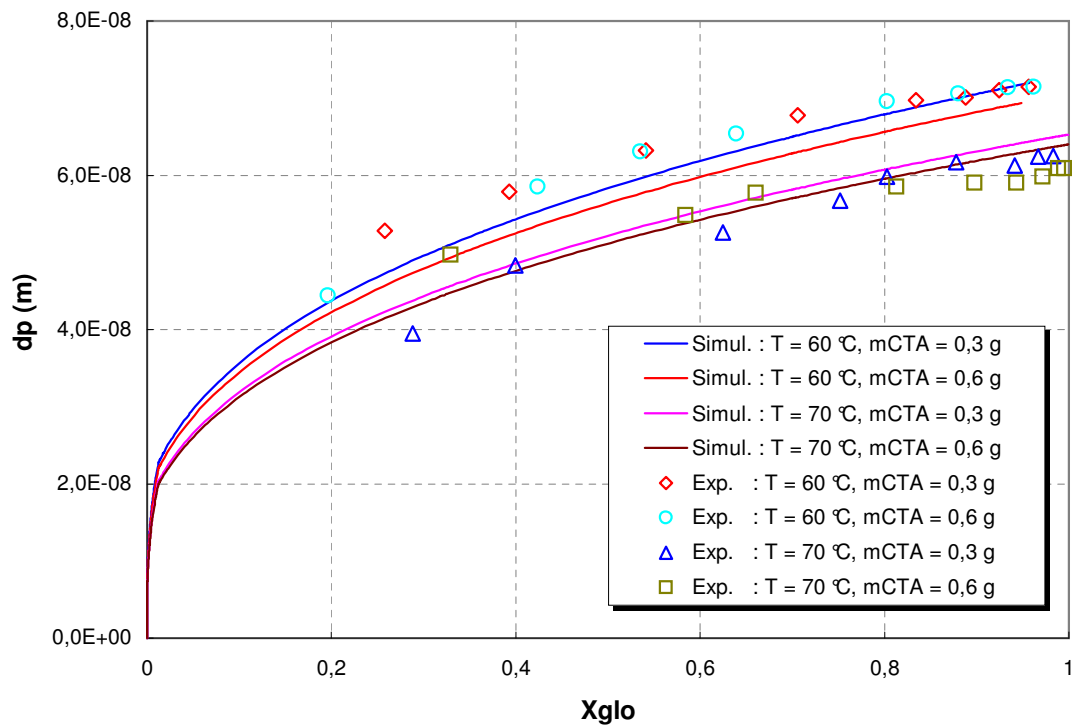


FIGURE 5.3 – Comparaison de l'évolution des diamètres moyens des particules simulés et expérimentaux pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures.

### Diamètre moyen des particules

Les courbes de l'évolution des diamètres moyens des particules en fonction des conversions globales reportées sur la figure 5.3, montrent un bon accord entre simulations et expériences. Des particules de faibles tailles sont alors obtenues pour des températures plus élevées. De plus, l'effet du CTA sur les tailles des particules est mis en valeur par le modèle mathématique, ce qui rejoint les observations faites pour les conversions globales.

### Fraction massique du styrène résiduel

Les résultats de la fraction massique du styrène résiduel sont reportés sur la figure 5.4. Compte tenu de la différence entre les réactivités des deux monomères, le monomère le plus réactif (styrène) est consommé plus rapidement que l'autre. Cette tendance est bien reproduite par le modèle et montre un bon accord avec les points expérimentaux. Par ailleurs, on constate une fois de plus l'effet du CTA sur la cinétique de copolymérisation en émulsion. En effet, la fraction du styrène résiduel est d'autant plus faible que la concentration en CTA est faible. Ce qui est en parfait accord avec les observations notées pour la conversion globale et le diamètre moyen des particules.

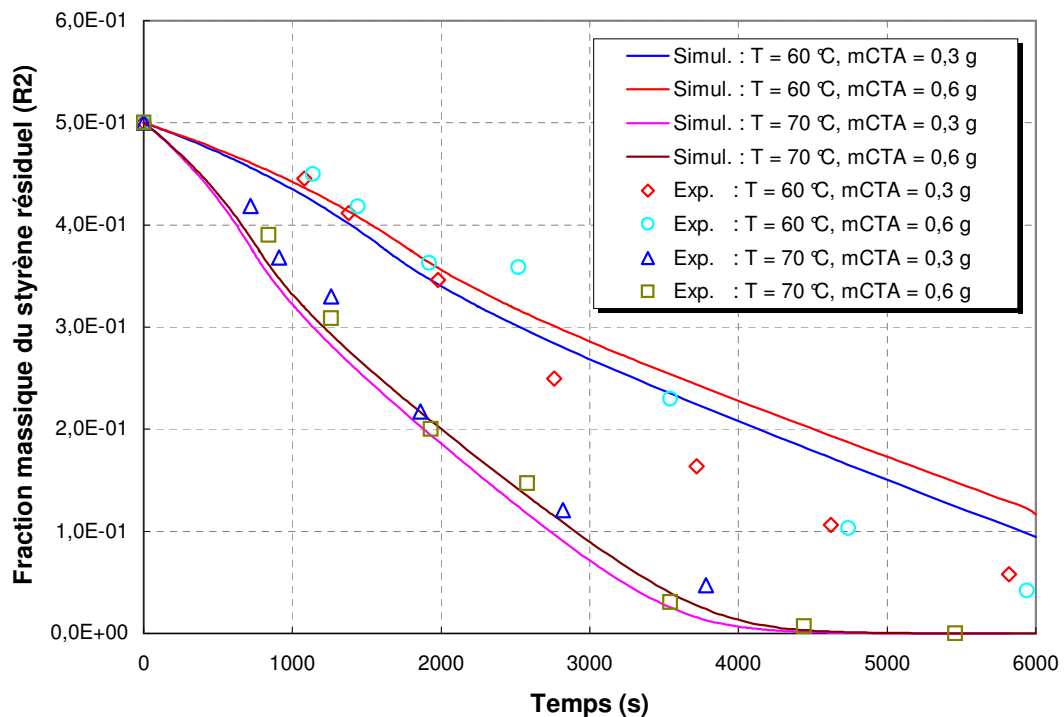


FIGURE 5.4 – Comparaison de l'évolution des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures.

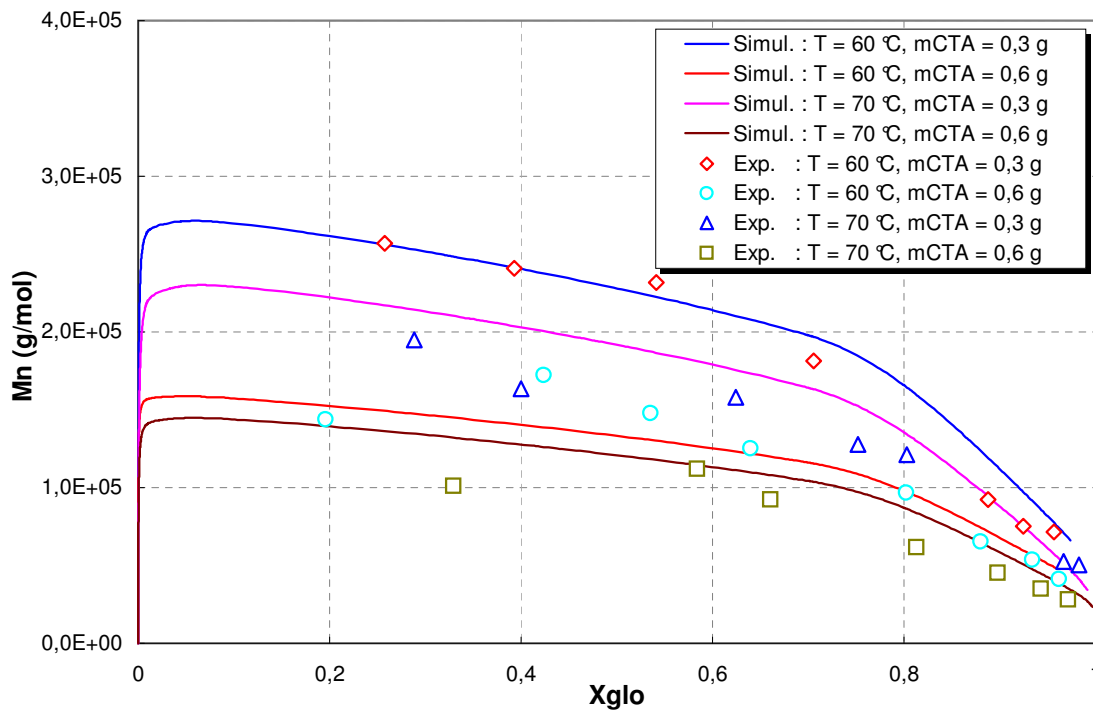


FIGURE 5.5 – Comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures.

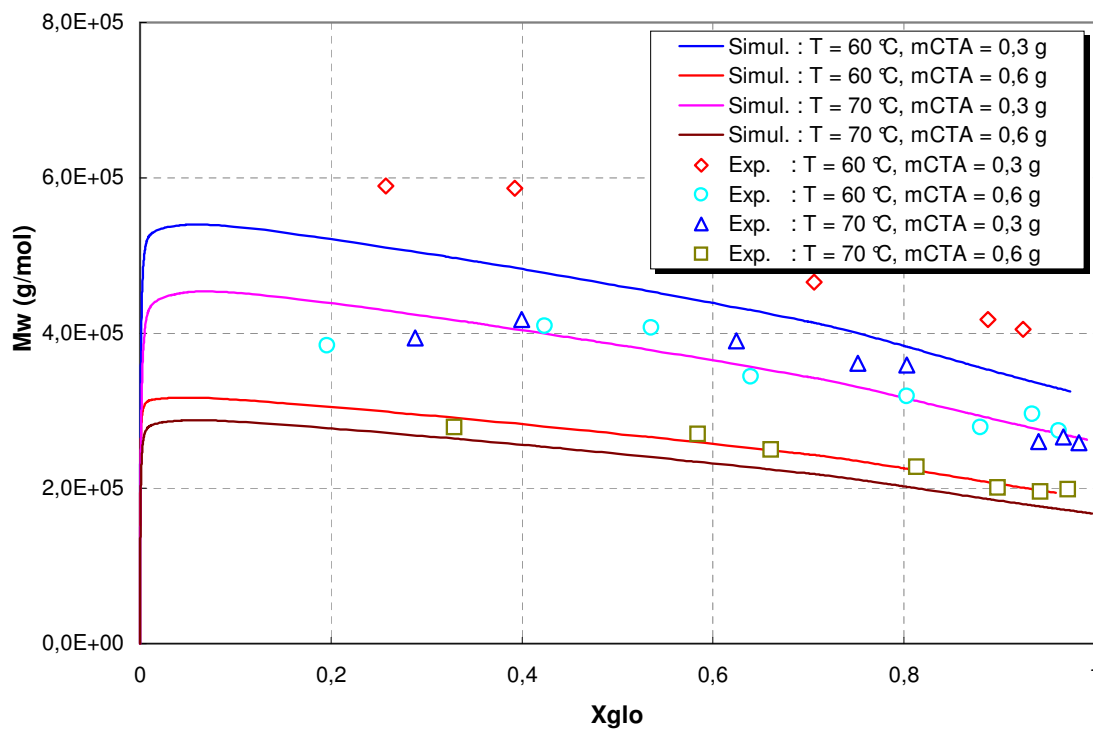


FIGURE 5.6 – Comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour différentes masses initiales en CTA et différentes températures.

### Masse molaire moyenne en nombre et en poids

La tendance observée pour l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids présentées dans les figures 5.5 et 5.6 rejoint les observations faites pour les points expérimentaux. En effet, l'influence de la concentration en CTA sur les masses molaires est clairement visible dans la mesure où les masses molaires ont tendance à diminuer quand la concentration en CTA augmente. Les courbes simulées et les points expérimentaux des masses molaires moyennes en nombre et en poids sont globalement en bon accord avec une meilleure prédiction pour les masses molaires moyennes en nombre.

## 5.4 Intervalles de confiance

L'identification paramétrique permet d'estimer les valeurs numériques des paramètres. Cependant et malgré l'importance de ces valeurs, les erreurs qui leur sont associées empêchent de faire coïncider parfaitement les prédictions du modèle mathématique et les mesures expérimentales. Les intervalles de confiance s'imposent alors comme une information indispensable à l'estimation de la précision des paramètres. De plus, la représentation (graphique) des intervalles de confiance permet de déceler les éventuelles corrélations entre les paramètres.

L'intervalle de confiance est le domaine défini par les limites (inférieure et supérieure) dans lequel on peut estimer la valeur du paramètre avec une probabilité donnée. La détermination de ces intervalles reste cependant une tâche ardue, notamment dans les cas non linéaire (Rooney et Biegler (2001)). Dans le cas du procédé étudié, nous avons adopté une nouvelle approche qui permet de déduire les intervalles confiance grâce à l'algorithme génétique développé pour l'identification paramétrique moyennant une modification minime. En supposant que les erreurs entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales sont des variables aléatoires centrées gaussiennes et en utilisant les variables normées, le test de Fisher Snedcor permet de trouver l'expression suivante (voir l'annexe 5 pour les détails et la démonstration) :

$$J(\mathbf{p}^*) - J(\mathbf{p}) \leq \frac{n_m(n_p + n_s - 1)}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) \quad (5.14)$$

où  $J(\mathbf{p}^*)$  est la valeur du critère de l'équation 5.13 correspondant aux paramètres optimaux,  $J(\mathbf{p})$  la valeur du critère de l'équation 5.13 correspondant à des paramètres estimés,  $F_\beta$  la loi de Fisher Snedcor.

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}^*, t_{ij}))^2 \right) - \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}, t_{ij}))^2 \right) \\ & \leq \frac{n_m(n_p + n_s - 1)}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) \end{aligned} \quad (5.15)$$

La détermination des intervalles de confiance revient alors à résoudre le problème d'optimisation de l'équation (5.13) en utilisant l'équation 5.14 comme contrainte (cette contrainte va jouer le rôle d'un test d'arrêt pour l'algorithme génétique).

$$\begin{aligned}
\text{Min } J(\mathbf{p}) &= \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t_{ij}))^2 \right) \\
\text{s.à } \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t) \quad \mathbf{x}(t=0) = \mathbf{x}_0 \\
J(\mathbf{p}^*) - J(\mathbf{p}) - \frac{n_m(n_p + n_s - 1)}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) &\leq 0 \\
\mathbf{p}_{inf} &\leq \mathbf{p} \leq \mathbf{p}_{sup} \\
\mathbf{p}^T &= [\sigma, f_0, k_{d0}, r_{p21}, r_{p12}, E_{TAp1}, k_{p220}, K_{pta}, k_{TAp20}, \\
&k_{trm220}, E_{trm22}, k_{TAp10}, k_{p110}, E_{TAp2}, k_{trm110}, k_{zp}, \\
&E_{t11}, k_{t110}, K_{pZ}, \epsilon, k_{t220}]
\end{aligned} \tag{5.16}$$

La figure 5.7 représente quelques exemples des intervalles de confiance obtenus. L'examen de la figures montre que les intervalles de confiance des paramètres les mieux classés dans l'analyse de l'estimabilité notamment ( $f_0, \sigma, k_{d0}, r_{p12}, r_{p21}$ ) sont assez étroits. De plus, on constate l'absence de corrélations entre les paramètres. Par ailleurs, les intervalles de confiance des paramètres ( $K_{pz}, k_{t110}, k_{p110}, k_{tap10}, k_{t220}, \epsilon$ ) sont relativement larges ce qui est en accord avec l'analyse de l'estimabilité.

Les intervalles de confiances de tous les paramètres sont rassemblés dans le tableau 5.8. On constate encore une fois que les paramètres qui présentent les intervalles les plus larges sont les moins bien classés dans l'analyse de l'estimabilité.

Paramètre	Intervalle de confiance	Paramètre	Intervalle de confiance
$\sigma$	[1.023, 1.043]	$k_{TAp10}$	[23, 65]
$f_0$	[0.86, 0.91]	$k_{p110}$	[164, 360]
$k_{d0}$	$[4.93 \times 10^{-6}, 6.34 \times 10^{-6}]$	$E_{TAp2}$	$[2.3 \times 10^4, 4.6 \times 10^4]$
$r_{p21}$	[0.77, 0.80]	$k_{trm110}$	$[2.4 \times 10^{-2}, 9.5 \times 10^{-2}]$
$r_{p12}$	[0.18, 0.19]	$k_{zp}$	[34, 270]
$E_{TAp1}$	$[5.3 \times 10^4, 10.2 \times 10^4]$	$E_{t11}$	$[5.8 \times 10^4, 1.5 \times 10^5]$
$k_{p220}$	[213, 409]	$k_{t110}$	$[3.3 \times 10^9, 1.0 \times 10^{10}]$
$K_{pta}$	[0.50, 0.66]	$K_{pZ}$	[0.48, 4.2]
$k_{TAp20}$	[199, 480]	$\epsilon$	[6.83, 17.08]
$k_{trm220}$	[0.012, 0.022]	$k_{t220}$	$[9.9 \times 10^8, 5.9 \times 10^9]$
$E_{trm22}$	$[3.15 \times 10^4, 3.9 \times 10^4]$		

TABLE 5.8 – Intervalles de confiance des paramètres identifiés.



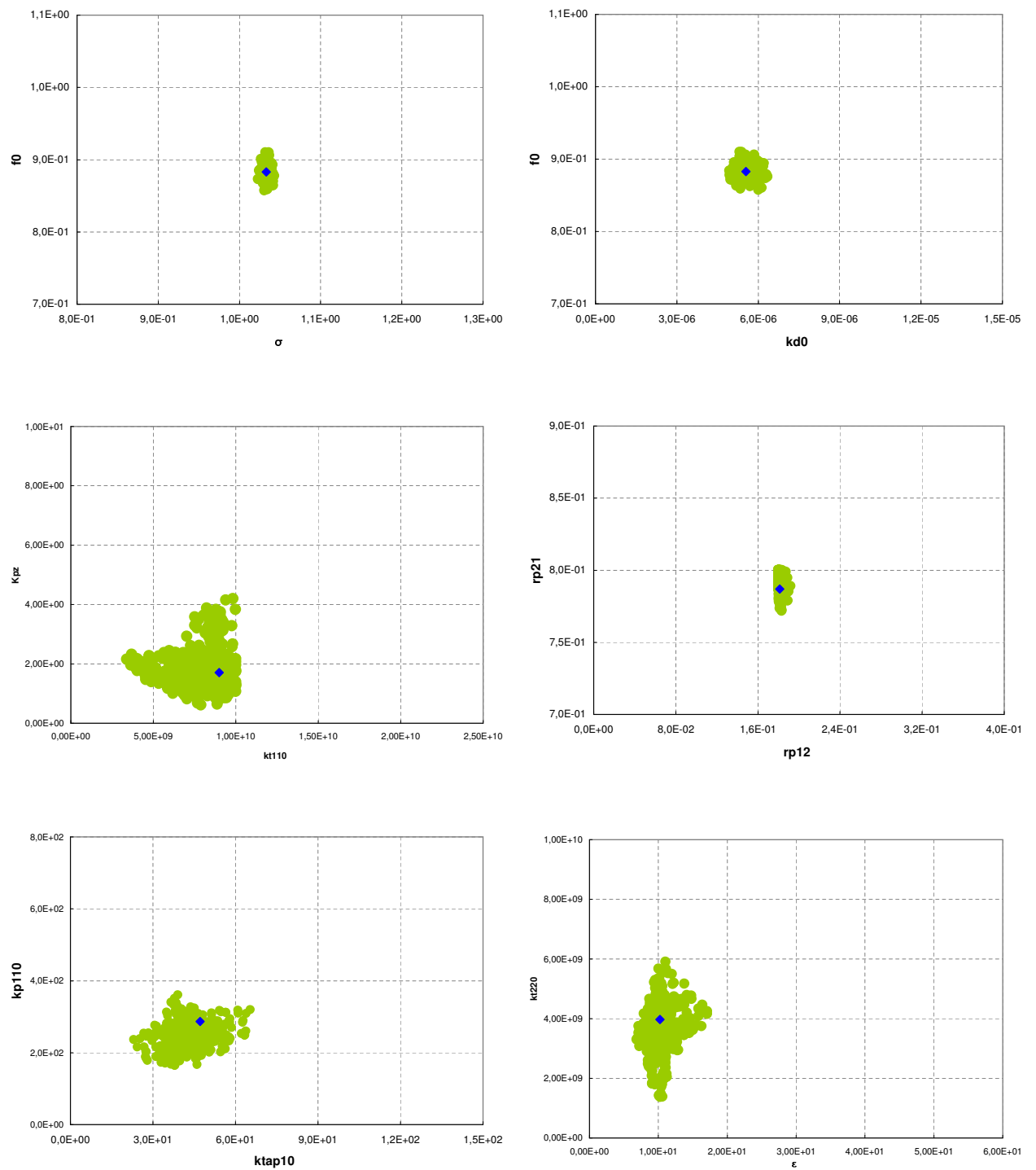


FIGURE 5.7 – Résultats des intervalles de confiance de quelques paramètres ( $f_0$ ,  $\sigma$ ,  $kd_0$ ,  $kt_{110}$ ,  $K_{pz}$ ,  $rp_{12}$ ,  $rp_{21}$ ,  $ktap_{10}$ ,  $kp_{110}$ ,  $\epsilon$ ,  $kt_{220}$ ).

## 5.5 Validation du modèle mathématique

Afin de valider le modèle mathématique, une nouvelle série d'expériences a été mise en œuvre en batch et en fed-batch.

### 5.5.1 Procédé batch

Les compositions utilisées pour les expériences de validation sont regroupées dans le tableau 5.9. A noter que les expériences sont conçues afin d'investiguer la capacité du modèle à prédire l'effet du CTA sur la cinétique de polymérisation.

Espèces	V1	V2	V3
Acrylate de butyle, (g)	60	60	60
Styrène, (g)	60	60	60
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	1	1	1
Eau, (g)	570	570	570
REWOPOL SBFA 50, (g)	15	15	15
n-C12 mercaptan (CTA), (g)	0.45	1.5	2.1
$m_{CTA}/m_{mono}$ , (%)	0.375	1.25	1.75
Température, (°C)	65	70	70

TABLE 5.9 – Compositions utilisées dans les expériences de validation menées en batch.

Les figures 5.8, 5.9, 5.10 et 5.12 montrent un bon accord entre les simulations et les expériences. Par ailleurs, on retrouve le même comportement du modèle vis-à-vis des masses molaires moyennes en poids présentées dans la figure 5.11. En effet, le modèle semble mieux prédire les masses molaires moyennes en nombre.

A noter enfin, et compte tenu des concentrations relativement élevées en CTA, l'effet de ce dernier sur la cinétique de la polymérisation en émulsion à travers les conversions globales, les diamètres moyens et les fractions massiques du styrène résiduel est plus accentué. Ceci rejette la possibilité selon laquelle l'effet observé jusqu'à lors est dû aux problèmes de reproductibilité des expériences et permet d'affirmer une fois de plus, les constatations établies par plusieurs auteurs dans la littérature (Nomura et al. (1982), Nomura et al. (1994), Barudio et al. (1998), Salazar et al. (1998)).

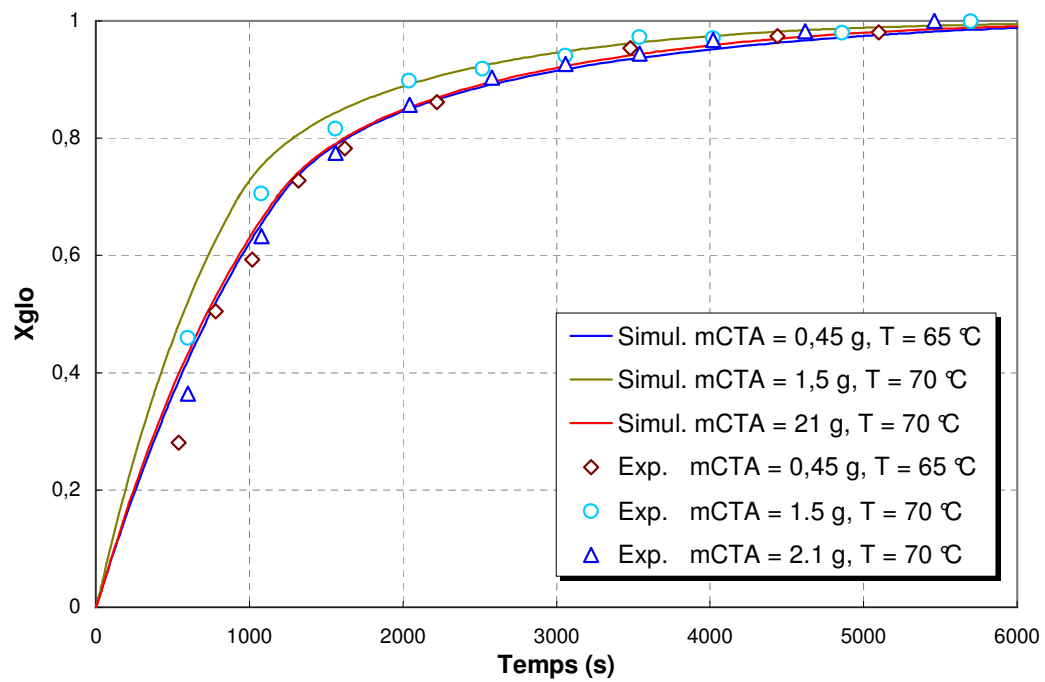


FIGURE 5.8 – Résultats des conversions globales simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch.

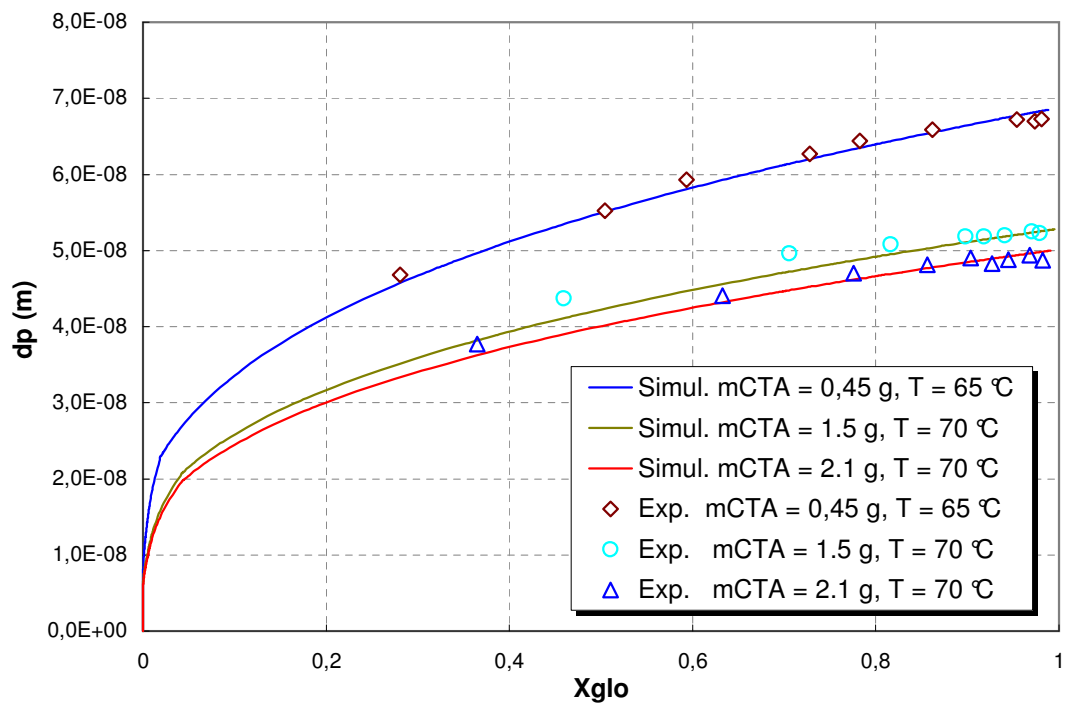


FIGURE 5.9 – Résultats des diamètres moyens des particules simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch.

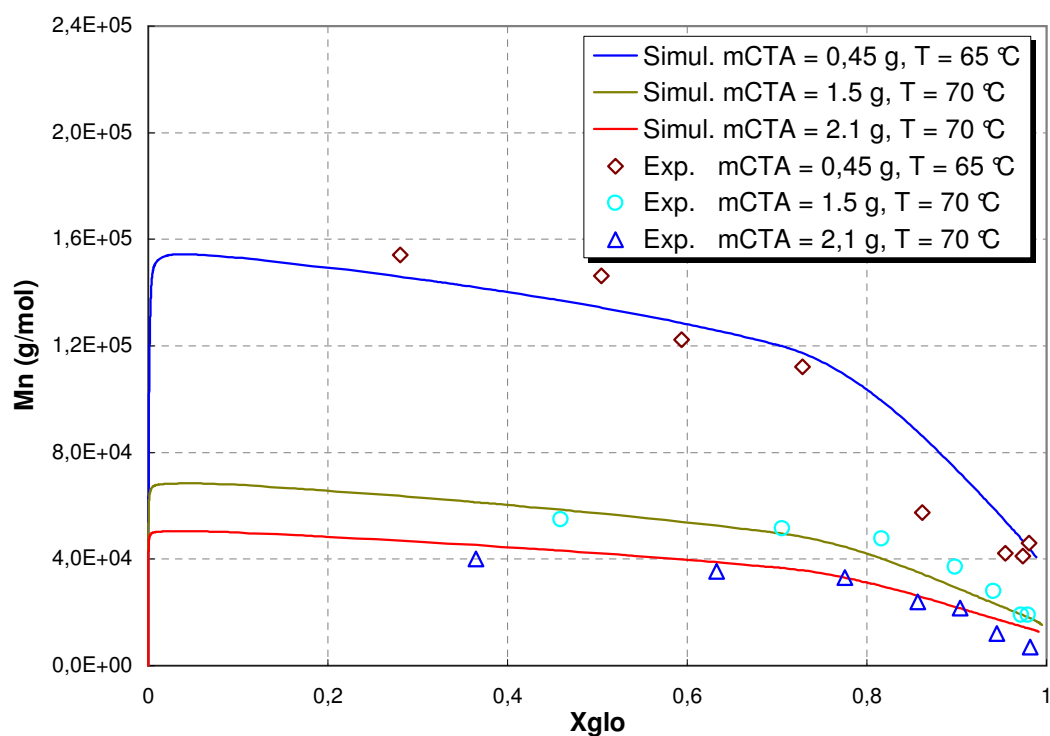


FIGURE 5.10 – Résultats des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch.

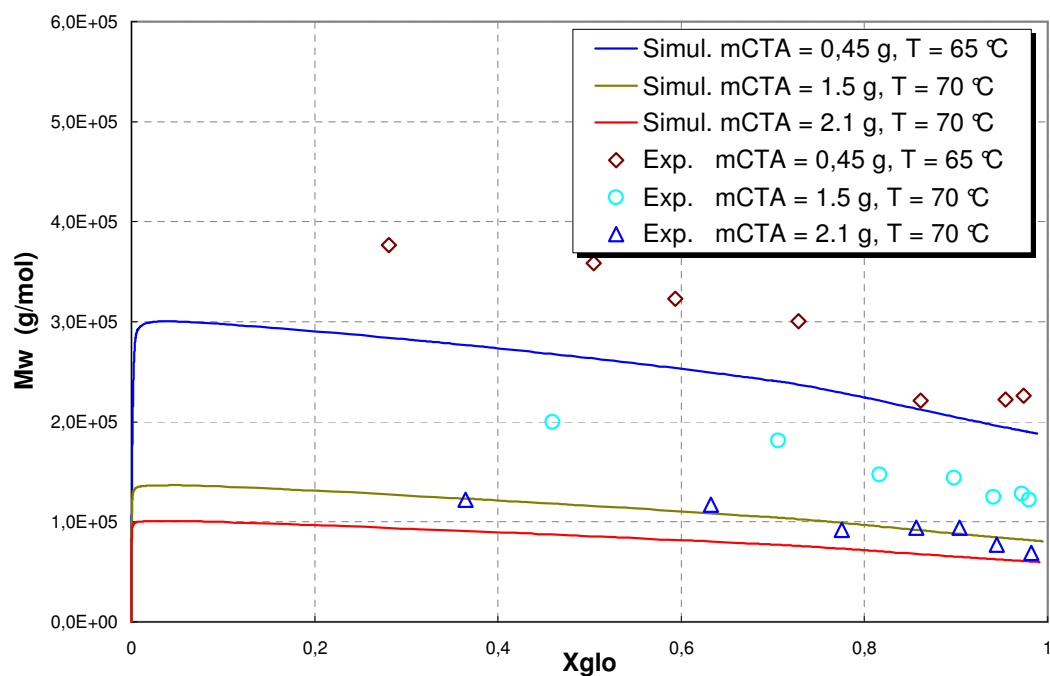


FIGURE 5.11 – Résultats des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch.

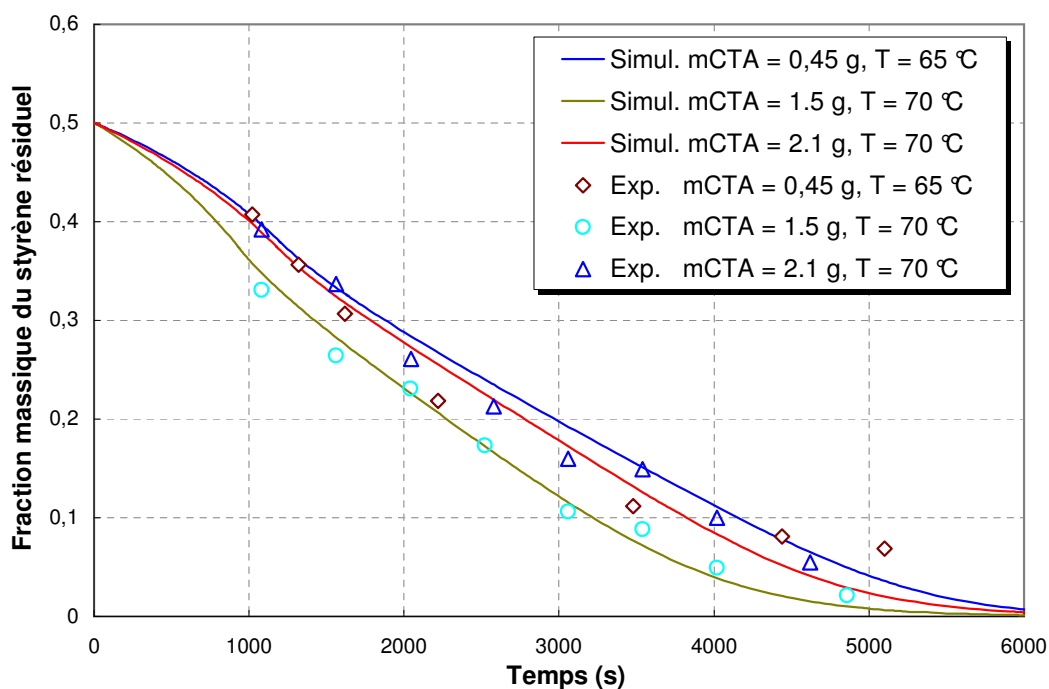


FIGURE 5.12 – Résultats des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour les expériences de validation en batch.

### 5.5.2 Procédé fed-batch

La nécessité de valider le modèle en fed-batch vient du fait que le modèle est destiné à l'optimisation d'un procédé fonctionnant dans des conditions similaires. Ainsi, une expérience supplémentaire a été menée selon les compositions décrites dans le tableau 5.10.

Espèces	Charge Initiale	Alimentation
Acrylate de butyle, (g)	18	42
Styrène, (g)	18	42
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	1	0
REWOPOL SBFA 50, (g)	4.5	10.5
Eau, (g)	171	399
n-C12 mercaptant (CTA), (g)	0.18	0.42
$m_{CTA}/m_{monomers}$ , (%)	0.5	0.5
Température, (°C)	70	

TABLE 5.10 – Composition utilisée dans l'expérience de validation menée en fed-batch.

L'expérience comporte quatre phases distinctes, une phase en batch (ensemencement), une phase avec une alimentation en manque de monomères (absence de gouttelettes), une phase d'alimentation en excès de monomères et enfin, une phase en batch (Figure 5.13).

D'une façon générale, les figures 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 montrent un bon accord entre les prédictions du modèle et les expériences.

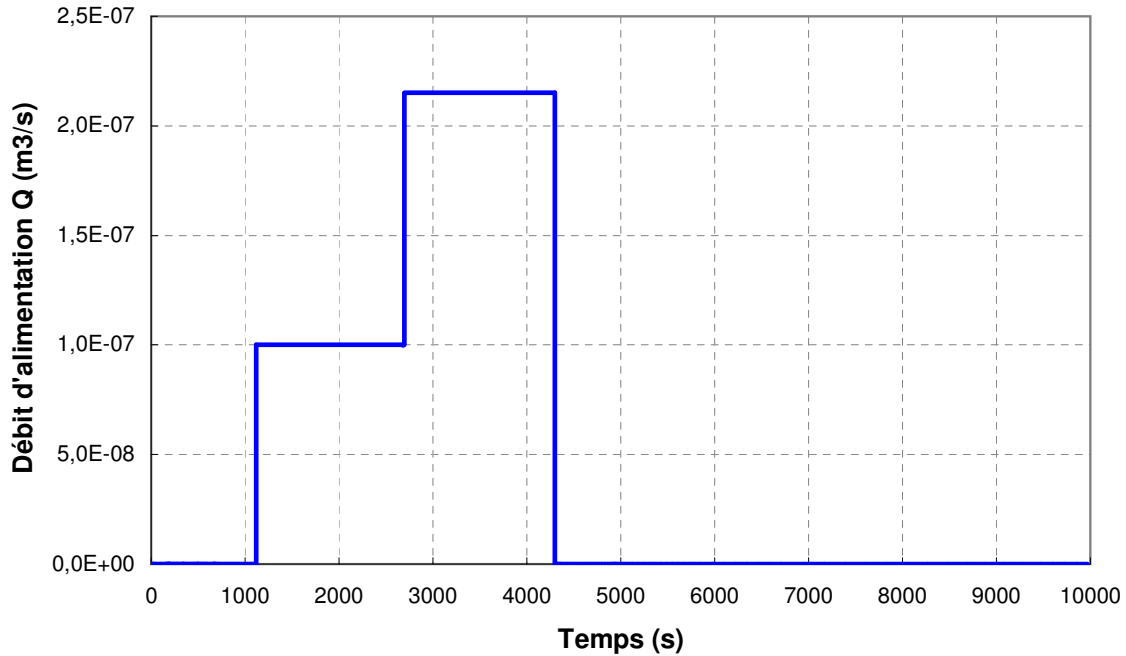


FIGURE 5.13 – Profil de l'alimentation de l'expérience de validation en fed-batch.

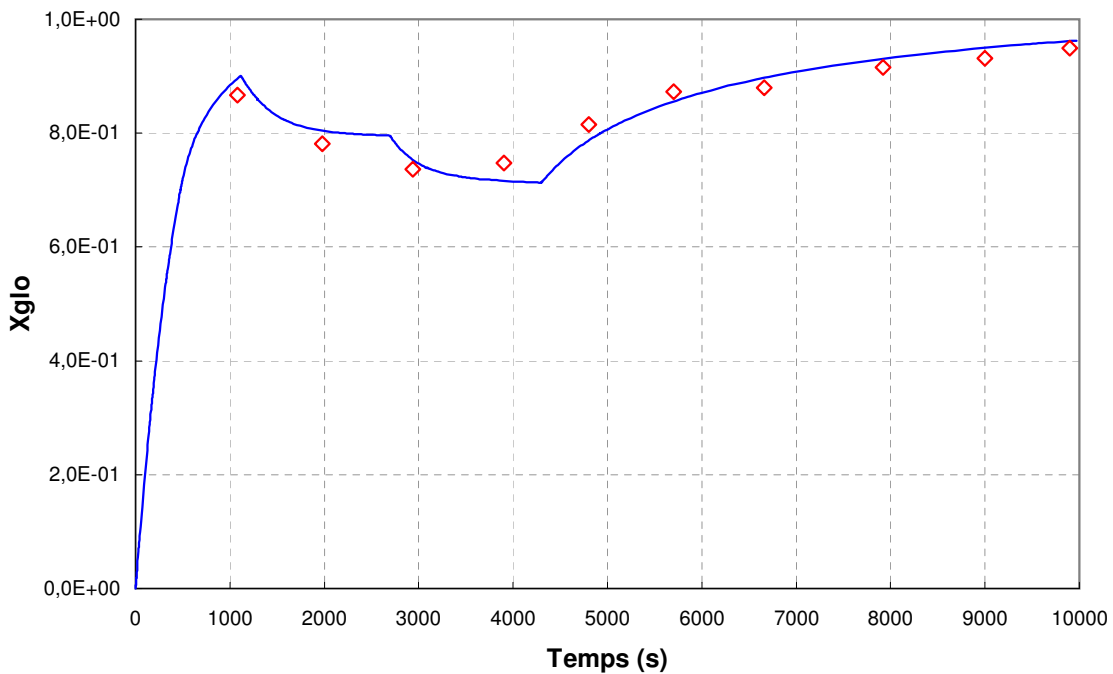


FIGURE 5.14 – Résultats des conversions globales simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch.

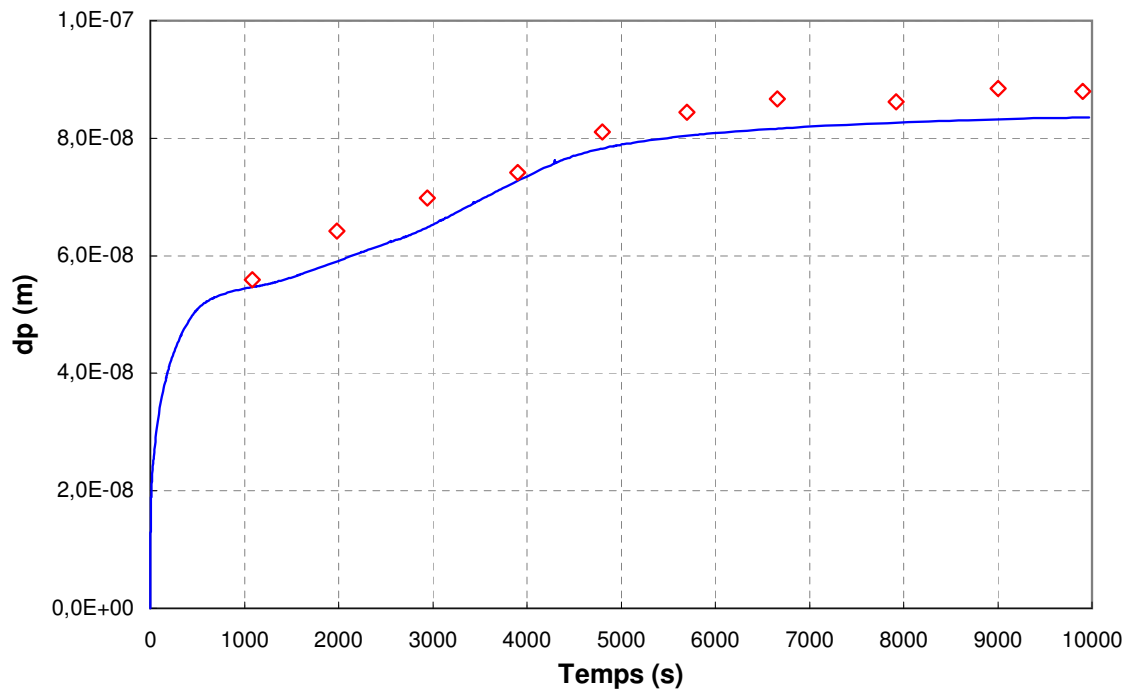


FIGURE 5.15 – Résultats des diamètres moyens des particules simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch.

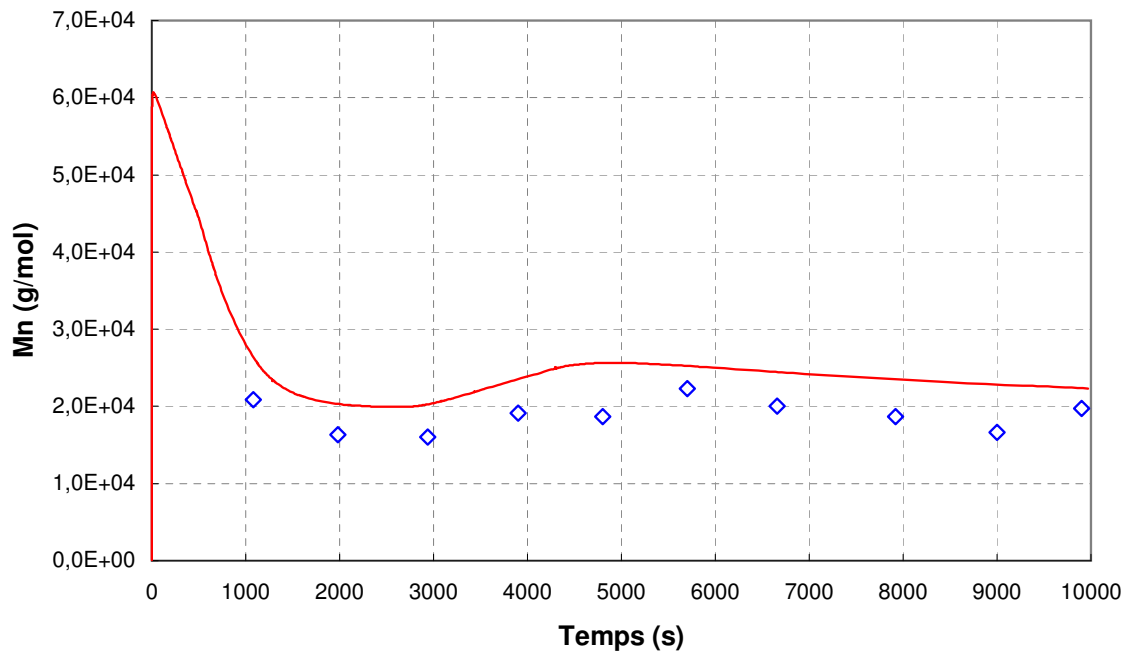


FIGURE 5.16 – Résultats des masses molaires moyennes en nombre simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch.

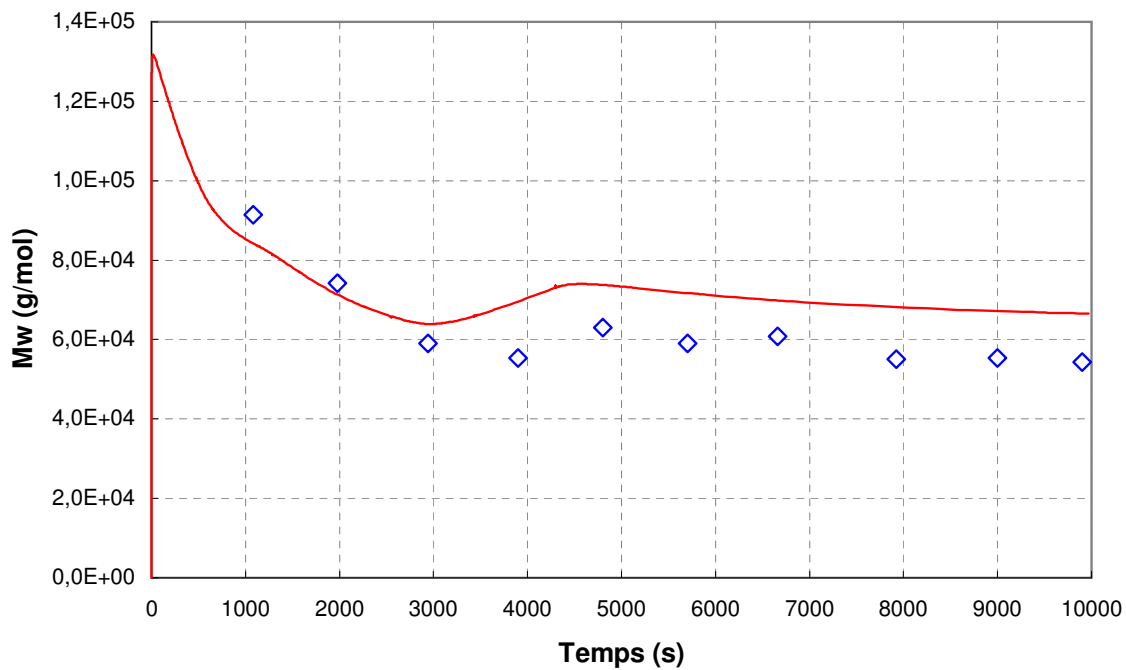


FIGURE 5.17 – Résultats des masses molaires moyennes en poids simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch.

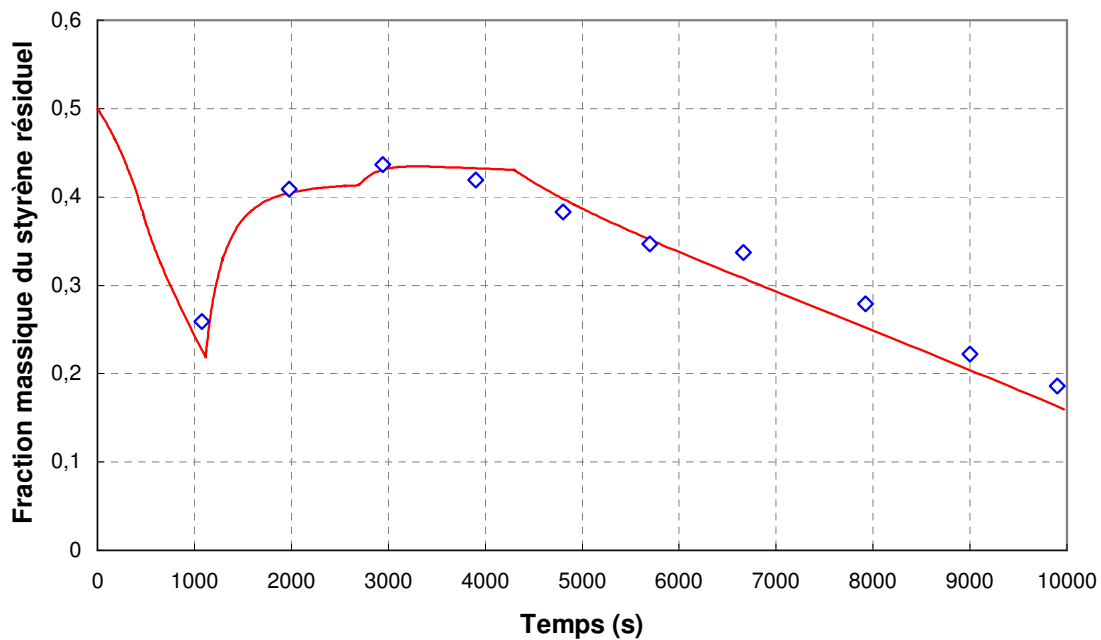


FIGURE 5.18 – Résultats des fractions massiques du styrène résiduel simulées et expérimentales pour l'expérience de validation en fed-batch.



## 5.6 Conclusions

Dans ce chapitre, une approche basée sur l'analyse de l'estimabilité des paramètres a tout d'abord permis de déterminer un sous-ensemble de 21 paramètres à identifier parmi les 49 paramètres du modèle mathématique du système. Ce sous-ensemble est constitué des paramètres ayant le plus grand effet sur les sorties mesurées et qui ne sont pas corrélés les uns avec les autres. L'identification paramétrique a été réalisée grâce à un algorithme génétique. Les valeurs numériques obtenues pour les paramètres sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature. De plus, un très bon accord a été observé entre les résultats des intervalles de confiance des paramètres et l'analyse de l'estimabilité.

Le modèle mathématique mettant en œuvre les paramètres identifiés ainsi que ceux pris de la littérature, a été validé par une série d'expériences en batch et en fed-batch. L'accord entre les valeurs simulés et les mesures expérimentales montre que le modèle est suffisamment prédictif pour être exploiter dans l'optimisation du procédé qui fera l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 6

## Optimisation Multicritère du Procédé

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>141</b>
<b>6.2</b>	<b>Formulation du problème</b>	<b>141</b>
6.2.1	Analyse du problème d'optimisation	144
<b>6.3</b>	<b>Algorithme évolutionnaire</b>	<b>145</b>
6.3.1	Fonction d'évaluation	145
6.3.2	Sélection et naissance	147
6.3.3	Critère d'arrêt	148
<b>6.4</b>	<b>Résultats de l'optimisation multicritère</b>	<b>149</b>
<b>6.5</b>	<b>Aide à la décision</b>	<b>150</b>
<b>6.6</b>	<b>Implémentation de la meilleure alternative</b>	<b>155</b>
<b>6.7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>161</b>

---



## 6.1 Introduction

Dans la pratique industrielle il est très fréquent de traiter des problèmes d'optimisation mettant en œuvre plusieurs critères ou fonctions objectif. C'est le cas par exemple de l'optimisation simultanée de la qualité et la productivité. Compte tenu de la nature conflictuelle ou antagoniste de ces critères, la solution au problème ou l'optimum n'est plus unique mais un ensemble de compromis (solutions aussi bonnes les unes que les autres ou solutions non dominées) appelé front de Pareto. Cet ensemble est un outil précieux pour les ingénieurs et chercheurs car il offre une large gamme d'options opératoires qui représentent autant de possibilités dans l'amélioration de l'efficacité des procédés. Les méthodes utilisées pour résoudre les problèmes multicritères ont été développées dans le chapitre 1. On note néanmoins que les méthodes agrégées dont le principe est de transformer le problème multicritère en un problème monocritère présentent de nombreux inconvénients notamment la perte d'une partie de l'information et la nécessité de définir l'importance relative (coefficient de pondération) de chaque critère avant de résoudre le problème. Dans ce travail, ces méthodes ont été abandonnées à l'avantage des méthodes qui préservent la nature multicritère du problème.

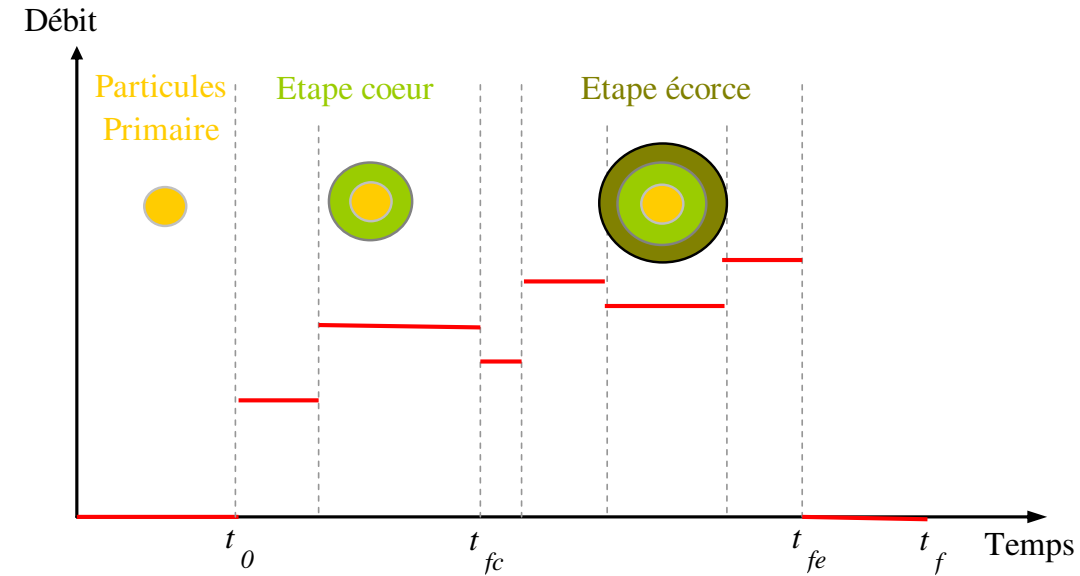
Dans ce chapitre nous allons traiter un problème d'optimisation multicritère du procédé de copolymérisation en émulsion dont le modèle mathématique a fait l'objet de validation dans le chapitre précédent. La résolution de ce problème a été réalisée grâce à une méthode stochastique basée sur un algorithme évolutionnaire développé et testé à cette fin. La sélection d'une solution à mettre en œuvre parmi l'ensemble des solutions obtenues, nécessite cependant une approche d'aide à la décision dont le principe est de formuler les préférences d'un décideur afin de classer les solutions obtenues.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la définition et la résolution du problème d'optimisation multicritère suivi par l'approche d'aide à la décision et enfin les résultats de l'implémentation expérimentale de la solution sélectionnée.

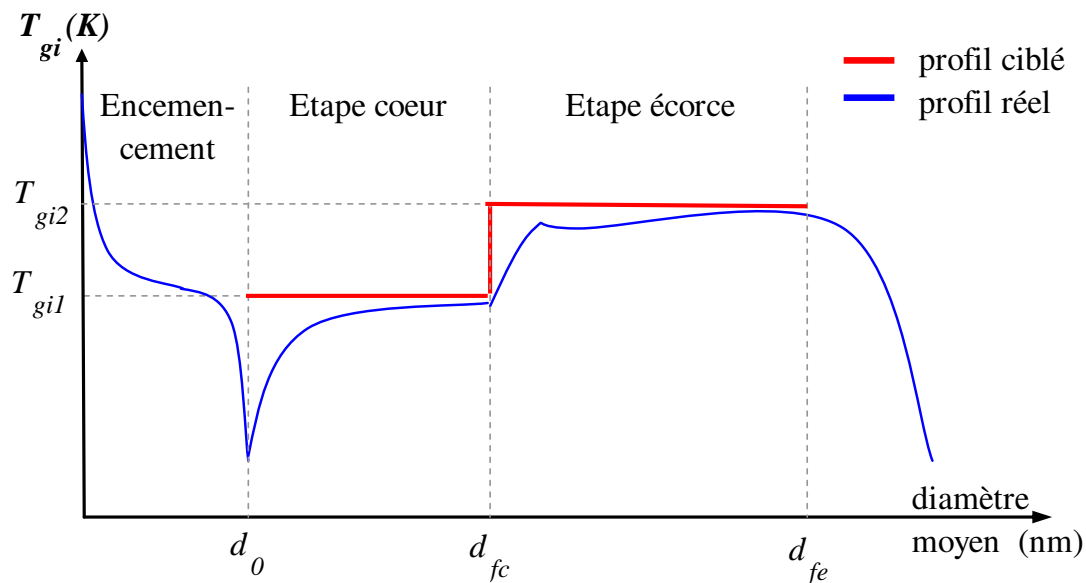
## 6.2 Formulation du problème

L'objectif global de l'optimisation du procédé est de définir la meilleure stratégie qui permet de produire un latex avec des propriétés d'usage ciblées telles que les propriétés requises pour des applications dans le domaine des peintures ou des colles. Les propriétés d'usage les plus fréquemment considérées sont la stabilité thermique, la température de transition vitreuse, la capacité à former des films (température minimale de formation de films) et l'élasticité et la dureté des films formés (résistance à l'abrasion humide). Il est à noter par ailleurs que des études portant sur la synthèse de latex adaptés à des applications particulières dans le domaine des peintures, ont été menées au sein du laboratoire (Ginsburger et al. (2003), Massebeuf (2000), Sabin (2004)). Le travail actuel est la continuité de ces efforts qui ont mis en évidence l'efficacité de l'approche multicritère dans la synthèse de nouveau matériaux dotés de propriétés d'usage contrôlées. Étant donné que ces propriétés dépendent essentiellement de la distribution des masses molaires, la

distribution des tailles de particules, la microstructure et la composition du copolymère, la morphologie des particules et la température de transition vitreuse. Il est impératif de maîtriser ces paramètres afin de définir une stratégie efficace permettant de réaliser les objectifs recherchés.



(a)



(b)

FIGURE 6.1 – (a) Profil d'alimentation, (b) Profil de la température de transition vitreuse instantanée.

Le procédé utilisé dans ce travail vise à produire des particules de latex ayant une morphologie particulière cœur-écorce (core-shell) caractérisées par un profil de température de transition vitreuse instantanée ( $T_{gi}$ ) prédéterminé (figure 6.1. b). Le premier palier de la  $T_{gi}$  correspond dans ce cas à un cœur mou riche en acrylate de butyle, alors que le deuxième palier correspond à une écorce dure riche en styrène où la proportion de chaque phase (cœur et écorce) est d'environ 50 % en masse. Ces caractéristiques sont liées à des propriétés d'usage propres à la capacité à former des films (Sabin (2004)). Les monomères utilisés dans le procédé (acrylate de butyle et styrène) possèdent des rapports de réactivités très différents et leurs homopolymères respectifs possèdent également des températures de transition vitreuse très distinctes (-54 °C pour le polyacrylate de butyle et 100 °C pour le polystyrène). Ces caractéristiques vont jouer un rôle déterminant dans l'obtention du profil de  $T_{gi}$  désiré. En effet, le styrène étant plus réactif que l'acrylate de butyle il va polymériser plus rapidement produisant ainsi des polymères avec des  $T_{gi}$  plus élevées. Ces  $T_{gi}$  peuvent être maintenues à des valeurs élevées si le styrène est maintenu à son tour à des proportions élevées dans le milieu réactionnel. Dans le cas contraire, le styrène commence à s'épuiser et la proportion de l'acrylate de butyle devient la plus importante conduisant à des polymères dont les  $T_{gi}$  sont nettement moins élevées. Cette tendance se poursuit jusqu'à la disparition totale du styrène et l'obtention de température de transition vitreuse de l'homopolymère correspondant à l'acrylate de butyle. Ceci explique la chute rapide des valeurs de la  $T_{gi}$  dans la figure 6.1.b, à la fin de l'ensemencement et la phase batch finale.

L'objectif du problème d'optimisation est de déterminer les profils optimaux d'alimentation (débits et intervalles de temps) qui permettent de contrôler les réactions de polymérisation afin de produire des particules ayant la morphologie et le profil de  $T_{gi}$  désirés. Deux critères sont alors nécessaires au problème d'optimisation (Equation 6.1). Le premier est la minimisation de l'erreur entre la température de transition vitreuse instantanée ( $T_{gi}$ ) obtenue et le profil désiré. Le second critère est la maximisation de la conversion à la fin du procédé, ce qui correspond à la maximisation de la productivité. Les contraintes utilisées dans le problème d'optimisation sont inhérentes aux conditions opératoires telles que le fonctionnement en régime de manque en monomère. Ce qui impose des taux de conversion assez élevés notamment dans la phase de formation du cœur des particules. Cette condition est régie par la deuxième contrainte du problème qui vise à maintenir la conversion globale au voisinage de 90 %. La première contrainte liée à la conversion à la fin de l'ensemencement permet quant à elle de fixer le temps  $t_0$  qui correspond au début de l'alimentation. Par ailleurs, la présence de l'agent de transfert de chaîne (n-dodecyl mercaptan) vise à contrôler les masses molaires du polymère produit d'où l'utilisation de deux contraintes sur les masses molaires moyennes en nombre et en poids.

$$\begin{aligned}
\text{Min } \mathbf{f} &= [f_1, f_2]^T \\
f_1 &= \frac{1}{t_{fc} - t_0} \int_{t_0}^{t_{fc}} |T_{gi} - T_{g1}| dt + \frac{1}{t_{fe} - t_{fc}} \int_{t_{fc}}^{t_{fe}} |T_{gi} - T_{g2}| dt \\
f_2 &= -X_{glo}(t_f) \\
\text{s.à. } \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \mathbf{p}, t); \quad \mathbf{x}(t=0) = \mathbf{x}_0 \\
X_{glo}(t_0) &= 0.9 \\
\frac{1}{t_{fc} - t_0} \int_{t_0}^{t_{fc}} (0.9 - X_{glo}(t))^2 dt &\leq \epsilon^2 \\
M_n(t_f) &\leq 4 \cdot 10^4 \\
M_w(t_f) &\leq 1.5 \cdot 10^5 \\
\mathbf{u}_{inf} &\leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}_{sup} \\
\mathbf{x}^T &= [V_R, M_1, M_2, M_{T1}, M_{T2}, I, Z, TA, S, \\
&\quad N_P, R_1, R_2, \chi_1, \chi_2, \tilde{n}, \lambda_1, \lambda_2, N_m, L_1, L_2] \\
\mathbf{u}^T &= [\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n, Q_1, Q_2, \dots, Q_n]
\end{aligned} \tag{6.1}$$

où  $T_{gi}$  est la température de transition vitreuse instantanée,  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  les températures de transition vitreuse instantanées du cœur et de l'écorce respectivement (276, 283 K),  $t_{fc}$ ,  $t_{fe}$  les temps correspondant à la fin des étapes cœur et écorce respectivement,  $X(t_f)$  la conversion globale à la fin du procédé,  $\mathbf{u}(t)$  le vecteur des variables de décision ou contrôles (intervalles de temps et débits d'alimentation),  $\Delta t_i$  intervalle de temps de la phase d'alimentation  $i$ ,  $Q_i$  le débit d'alimentation de la phase  $i$ .

Les variables de contrôle sont continues et leurs bornes sont définies en fonction des conditions opératoires (tels que la capacité de la pompe).

### 6.2.1 Analyse du problème d'optimisation

Conformément à la figure 6.1, pendant la première étape du procédé (ensemencement), les particules primaires ou semences sont fabriquées en mode batch. Il est à noter qu'au cours de cette étape, la  $T_{gi}$  connaît une évolution décroissante du fait que le styrène est consommé plus rapidement laissant la place à l'acrylate de butyle qui mène à des  $T_{gi}$  plus faibles. Cette étape s'achève quand la conversion globale aura atteint 90 %. Le réacteur est alors alimenté en monomères et agent de transfert de chaîne pré-émulsionnés. L'étape de formation du cœur est menée sous un régime de manque en monomères (les gouttelettes n'existent pas et le débit d'alimentation en monomères est égal au débit de leur consommation par polymérisation,  $R_a = R_p$ ). Le styrène, plus réactif que l'acrylate de butyle, polymérise plus rapidement conduisant à des températures de transition vitreuse instantanées plus élevées que celles obtenues à la fin de l'ensemencement. Cette étape est soumise à des contraintes sur la conversion globale afin de maintenir le régime de manque en monomères.



L'étape écorce est menée sans contraintes. Dans cette étape, et conformément au profil recherché, la  $T_{gi}$  de l'écorce est plus élevée (deuxième palier de la Fig. 6.1.b). A cet effet, les débits d'alimentation sont plus importants afin d'apporter plus de styrène nécessaire à l'augmentation de la  $T_{gi}$ . L'étape finale est l'étape de cuisson au cours de laquelle les monomères résiduels sont consommés. Cette étape fonctionne en batch, ce qui signifie que la fraction du styrène diminue au cours du temps laissant libre cours à l'acrylate du butyle qui va conférer des  $T_{gi}$  plus basses aux polymères produits. Cette tendance se traduit par une chute rapide de la  $T_{gi}$  à la fin du procédé. L'objectif de l'étape finale est de maximiser la conversion ce qui signifie maximiser la productivité et minimiser la concentration résiduelle des composés organiques volatils (COV) tels que les monomères et l'agent de transfert de chaîne.

## 6.3 Algorithme évolutionnaire

Les algorithmes génétiques sont des outils puissants et robustes particulièrement dans le traitement des problèmes d'optimisation multicritère (Gupta et Gupta (1999), Silva et Biscaia (2003), Mitra et al. (2004)). L'algorithme utilisé dans la résolution du problème multicritère décrit précédemment est un algorithme évolutionnaire développé à cet effet à partir de l'algorithme génétique utilisé dans l'identification paramétrique. Pour cela une nouvelle fonction d'évaluation est définie à partir du concept de dominance et domination-contrainte exposées dans le chapitre 1 afin de permettre à l'algorithme de traiter plusieurs critères et contraintes en même temps. De plus, l'algorithme possède un nouveau mode de sélection adapté à la fonction d'évaluation. Et un test d'arrêt adapté à la nature du problème.

### 6.3.1 Fonction d'évaluation

Le problème d'optimisation défini par l'équation 6.1 peut être mis sous la forme générale suivante

$$\begin{aligned}
 \text{Min } \mathbf{f} &= [f_1, f_2, \dots, f_k]^T \\
 \text{s.à} \quad \mathbf{g}(\mathbf{x}) &\leq 0 \\
 \mathbf{x}^T &= [x_1, x_2, \dots, x_n] \\
 \mathbf{g}^T &= [g_1, g_2, \dots, g_m]
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

où  $\mathbf{x}$  représente le vecteur des variables de décision ou commandes (cette notation sera adoptée dans le reste du chapitre au lieu de  $\mathbf{u}$  pour des raisons pratiques).

L'algorithme est basé sur l'optimisation d'une fonction d'évaluation  $F$  dont le rôle principal est de calculer le nombre de fois qu'un individu est dominé. On calcule ainsi les valeurs des critères  $f_l$  ( $l = 1, \dots, k$ ) pour chaque individu de la génération et on les compare à celles des autres individus. Le classement des individus d'une génération ( $N$  individus) est enfin réalisé grâce aux valeurs globales de leurs fonctions d'évaluation.

On présente l'algorithme dans le cas d'un problème de minimisation comme, c'est le cas pour notre problème multicritère. On définit tout d'abord un indice  $c(\mathbf{x}_i)$  relatif aux contraintes comme suit :

$$\begin{aligned} c(\mathbf{x}_i) &= 0 \text{ si } \mathbf{x}_i \text{ est réalisable (toutes les contraintes sont respectées)} \\ c(\mathbf{x}_i) &= 1 \text{ si } \mathbf{x}_i \text{ n'est pas réalisable (au moins une des contraintes n'est pas respectée)} \end{aligned}$$

On détermine alors les minima des critères pour les solutions réalisables.

$$f_{lmin} = \text{Min}_{(i:c(\mathbf{x}_i)=0)} f(\mathbf{x}_i) \quad (6.3)$$

Les valeurs de la fonction d'évaluation des différents individus sont initialisées aux valeurs des indices des contraintes :

$$F(\mathbf{x}_i)|_0 = c(\mathbf{x}_i) \quad (6.4)$$

La comparaison des différents individus à travers leurs critères (individus réalisables) ou leurs contraintes (individus non réalisables) permet alors de déduire les valeurs finales de la fonction d'évaluation selon les cas suivants :

Si les deux individus sont réalisables ( $c(\mathbf{x}_i) = 0$  et  $c(\mathbf{x}_j) = 0$ ) alors :

$$\begin{aligned} \text{si } f_l(\mathbf{x}_i) \leq f_l(\mathbf{x}_j) \quad \forall l = 1, \dots, k \text{ et } \exists l^* : f_{l^*}(\mathbf{x}_i) < f_{l^*}(\mathbf{x}_j) \text{ alors } F(\mathbf{x}_j) &= F(\mathbf{x}_j) + 1 \\ \text{si } f_l(\mathbf{x}_i) \geq f_l(\mathbf{x}_j) \quad \forall l = 1, \dots, k \text{ et } \exists l^* : f_{l^*}(\mathbf{x}_i) > f_{l^*}(\mathbf{x}_j) \text{ alors } F(\mathbf{x}_i) &= F(\mathbf{x}_i) + 1 \end{aligned}$$

Si l'individu  $\mathbf{x}_i$  est réalisable et  $\mathbf{x}_j$  n'est pas réalisable ( $c(\mathbf{x}_i) = 0$  et  $c(\mathbf{x}_j) = 1$ ) alors :

$$\begin{aligned} \text{si } f_l(\mathbf{x}_i) \leq \text{Max}(f_l(\mathbf{x}_j), 2f_{lmin} - f_l(\mathbf{x}_j)) \quad \forall l = 1, \dots, k \\ \text{et } \exists l^* : f_{l^*}(\mathbf{x}_i) < \text{Max}(f_{l^*}(\mathbf{x}_j), 2f_{lmin} - f_{l^*}(\mathbf{x}_j)) \text{ alors } F(\mathbf{x}_j) &= F(\mathbf{x}_j) + 1 \end{aligned}$$

Si l'individu  $\mathbf{x}_i$  n'est pas réalisable et  $\mathbf{x}_j$  est réalisable ( $c(\mathbf{x}_i) = 1$  et  $c(\mathbf{x}_j) = 0$ ) alors :

$$\begin{aligned} \text{si } \text{Max}(f_l(\mathbf{x}_i), 2f_{lmin} - f_l(\mathbf{x}_i)) \geq f_l(\mathbf{x}_j) \quad \forall l = 1, \dots, k \\ \text{et } \exists l^* : \text{Max}(f_{l^*}(\mathbf{x}_i), 2f_{lmin} - f_{l^*}(\mathbf{x}_i)) > f_{l^*}(\mathbf{x}_j) \text{ alors } F(\mathbf{x}_i) &= F(\mathbf{x}_i) + 1 \end{aligned}$$

Si les deux individus ne sont pas réalisables ( $c(\mathbf{x}_i) = 1$  et  $c(\mathbf{x}_j) = 1$ ) alors :

$$\begin{aligned} \text{si } g_p(\mathbf{x}_i) \leq g_p(\mathbf{x}_j) \quad \forall p = 1, \dots, m \text{ et } \exists p^* : g_{p^*}(\mathbf{x}_i) < g_{p^*}(\mathbf{x}_j) \text{ alors } F(\mathbf{x}_j) &= F(\mathbf{x}_j) + 1 \\ \text{si } g_p(\mathbf{x}_i) \geq g_p(\mathbf{x}_j) \quad \forall p = 1, \dots, m \text{ et } \exists p^* : g_{p^*}(\mathbf{x}_i) > g_{p^*}(\mathbf{x}_j) \text{ alors } F(\mathbf{x}_i) &= F(\mathbf{x}_i) + 1 \end{aligned}$$

Afin d'appliquer les notions de dominance et domination-contrainte décrit dans l'algorithme précédent, prenons l'exemple des points illustrés dans la figure 6.2. Les valeurs des la fonction d'évaluation des individus réalisables (A, B, C, D, F, G, H) sont initialisées à 0 et celles des individus non réalisables (E, I) à 1. La mise en œuvre de l'algorithme précédent permet alors de déduire les valeurs de la fonction d'évaluation :  $F(A) = 0$ ,  $F(B) = 3$ ,  $F(C) = 1$ ,  $F(D) = 0$ ,  $F(F) = 2$ ,  $F(G) = 0$ ,  $F(H) = 0$ ,  $F(E) = 1$ ,  $F(I) = 2$ . L'évaluation finale de ces individus permet d'établir le classement présenté dans le tableau 6.1.

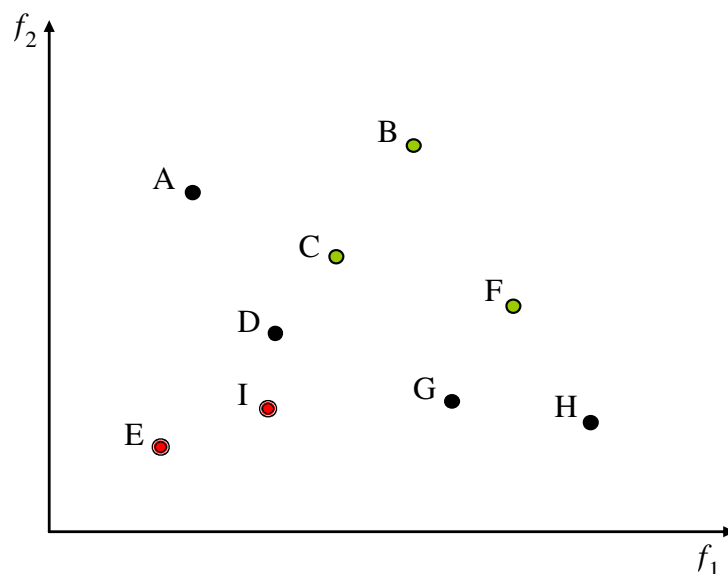


FIGURE 6.2 – Exemple illustratif du calcul de la fonction d'évaluation.

### 6.3.2 Sélection et naissance

Après la détermination de la réalisabilité des individus de toute la génération ( $N$  individus) ainsi que le calcul des valeurs de leur fonction d'évaluation, on procède à leur classement en partant du meilleur (classement croissant des valeurs de  $F$ , voir l'exemple du tableau 6.1)

Individu	Ordre	Fonction d'évaluation $F$	Indice $c$
A, D, G, H	1	0	0
C	5	1	0
F	6	2	0
B	7	3	0
E	8	1	1
I	9	2	1

TABLE 6.1 – Classement des individus de l'exemple illustratif.

Les  $s$  premiers individus de la génération courante  $r$  sont conservés et choisis pour être les parents de la génération suivante  $r+1$ . Ce sous-ensemble est constitué des  $N_0$  premiers individus non dominés ( $F = 0$ ) et d'une partie des individus dominés qui sont conservés afin d'éviter une convergence trop rapide de l'algorithme. Les  $(N - s)$  plus mauvais individus sont éliminés et remplacés par les naissances (mutation et croisement).

Le seuil de mortalité infantile  $s$  est défini comme suit :

$$s = N_0 + INT(p_m \cdot (N - N_0)) \quad (6.5)$$

Où  $INT$  est la fonction partie entière,  $p_m$  un paramètre de mortalité ( $p_m = 0.3$  dans notre cas).

Après évaluation, l'enfant  $\mathbf{x}_i$  est considéré comme viable s'il vérifie l'inégalité suivante :

$$F(\mathbf{x}_i)|_r \leq F(\mathbf{x}_s)|_r \quad (6.6)$$

dans le cas contraire il est rejeté et un autre enfant est créé à la place.

Quand toute la génération est reformée, une nouvelle évaluation de tous les individus est effectuée suivi du classement correspondant.

### 6.3.3 Critère d'arrêt

La procédure évaluation, sélection, remplacement est effectué jusqu'à l'obtention d'un nombre limite de point Pareto ou point non dominés ( $F = 0$ ). Dans notre cas le nombre limite est de 90 % du nombre total des individus d'une génération ( $N$ ).

A noter que le nuage des points obtenu n'est qu'une approximation de la zone Pareto proprement dite. En effet, les points obtenus sont non dominés mais rien ne prouve qu'ils soient optimaux au sens de Pareto. Ces points constituent cependant une bonne approximation du front de Pareto. Ainsi, aucune distinction entre le nuage de points obtenus et le front de Pareto ne sera faite dans la suite de ce travail.

Par ailleurs, la résolution de trois problèmes a été réalisée afin de tester l'efficacité de l'algorithme. Le premier est un problème multicritère non contraint, le deuxième sous contraintes et le troisième un problème monocritère sous contraintes (voir l'Annexe D, section 2-4).

## 6.4 Résultats de l'optimisation multicritère

La composition chimique de la charge initiale destinée à l'ensemencement ainsi que celle de l'alimentation utilisées dans les simulations et dans la mise en œuvre pratique de la copolymérisation en émulsion semi-fermée sont présentées dans le tableau 6.2.

Espèces	Charge Initiale	Alimentation
Acrylate de butyle, (g)	12	48
Styrène, (g)	12	48
Amorceur, $(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	1	0
REWOPOL SBFA 50, (g)	3	12
Eau, (g)	171	399
n-C12 mercaptan (CTA), (g)	0.12	0.48
$m_{CTA}/m_{monomers}$ , (%)	0.5	0.5
Température, (°C)	70	

TABLE 6.2 – Composition de la charge initiale et de l'alimentation utilisée dans l'optimisation du procédé.

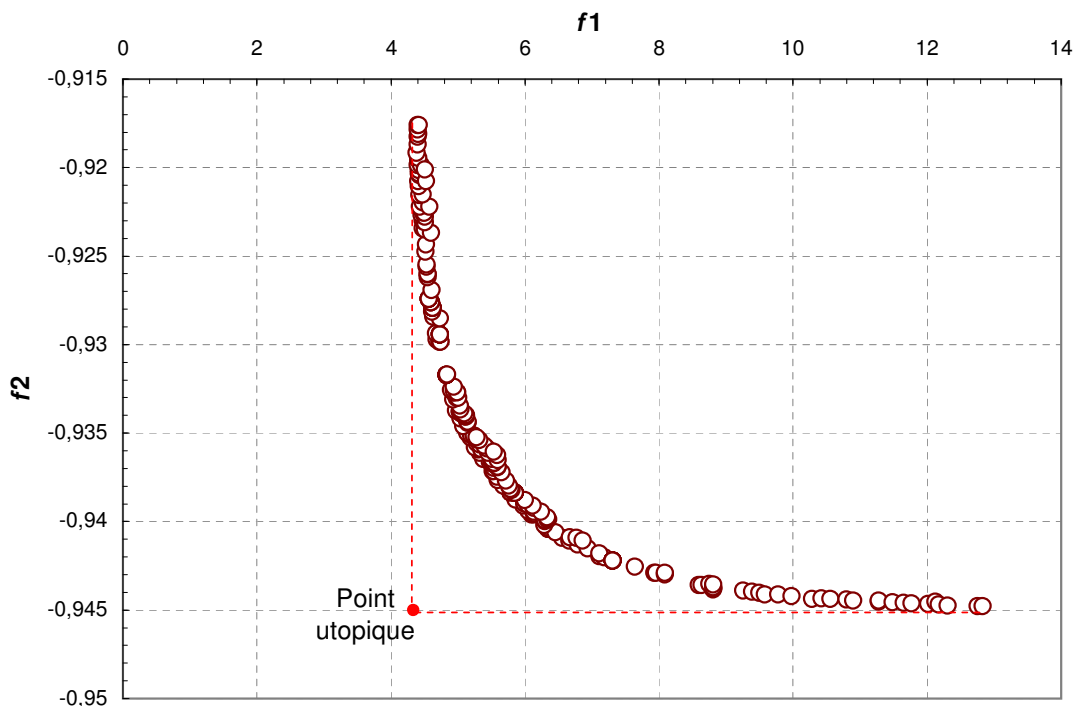


FIGURE 6.3 – Front de Pareto du problème multicritère.

La résolution du problème multicritère défini dans la première section a été réalisée par l'algorithme évolutionnaire combiné à l'intégrateur DASSL. Après un nombre important de simulations, les paramètres de l'algorithme génétique ont été adaptés de façon à obtenir des performances optimales. Le front de Pareto obtenu est représenté dans la figure

6.3. Rappelons que ce front représente les meilleures alternatives opératoires possibles à travers les vecteurs de commandes obtenus (débits d'alimentation et intervalles de temps).

En analysant les résultats, on remarque que les meilleures valeurs des critères pris séparément sont respectivement 4,4 et -0,945 (une conversion de 94.5 %). Ces deux valeurs correspondent aux coordonnées du point utopique qui devrait permettre à la fois d'obtenir l'optimum de chaque critère. Ceci est évidemment impossible à réaliser car ce point ne respecte pas les contraintes du système et n'appartient donc pas au front de Pareto qui représente l'ensemble des compromis possibles pour les deux critères. La nécessité de sélectionner une solution unique à mettre en œuvre implique cependant l'utilisation d'une approche d'aide à la décision qui fera l'objet de la section suivante.

## 6.5 Aide à la décision

Après la détermination du front de Pareto nous sommes confronté à un problème d'aide à la décision multicritère (MCDA : Multi-Criteria Decision Aid) dont le but est de classer les différentes solutions afin d'en sélectionner la meilleure alternative à mettre en œuvre. On adopte alors une approche qui consiste à formuler les préférences et l'expérience du décideur dans le but d'évaluer les différentes alternatives ou solutions et d'établir ainsi leur classement. Cette approche nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres inhérents à la méthode d'aide à la décision tels que l'importance relative de chaque critère exprimée par les poids ou les coefficients de pondération. Ces paramètres sont fixés directement par le décideur ou dans certains cas, identifiés à travers l'évaluation d'un échantillon de solutions soumise au décideur (Renaud et al. (2008)).

La méthode d'aide à la décision utilisée dans ce travail est la théorie de l'utilité multi attribut (MAUT : Multi - Attribute Utility Theory). Cette méthode s'articule principalement autour des points suivants (Kim et Song (2009)) :

- définir les fonctions d'utilité individuelles des attributs ou critères,
- attribuer des poids ou coefficient de pondération à chaque critère,
- calculer la fonction d'utilité multiattribut.

Les fonctions d'utilité associées à chaque critère sont normées en utilisant les valeurs limites des critères (valeurs minimales et valeur maximales). Par ailleurs, la fonction d'utilité associée au premier critère est choisie comme une fonction décroissante alors que celle associée au deuxième est croissante :

$$u_1(\mathbf{x}) = \left( \frac{f_{1\max} - f_1(\mathbf{x})}{f_{1\max} - f_{1\min}} \right)^{\alpha_1} \quad (6.7)$$

$$u_2(\mathbf{x}) = \left( \frac{f_2(\mathbf{x}) - f_{2\min}}{f_{2\max} - f_{2\min}} \right)^{\alpha_2} \quad (6.8)$$

où  $f_{1\max}$ ,  $f_{2\max}$  sont les valeurs maximales des critères correspondant au front de Pareto et  $f_{1\min}$ ,  $f_{2\min}$  les valeurs minimales.

Le principal rôle d'une fonction d'utilité individuelle est de définir la tolérance relative vis-à-vis de l'optimum du critère considéré et de permettre ainsi d'évaluer la performance d'une solution par rapport à ce même optimum. Dans le cas des fonctions d'utilité utilisées dans ce travail, la tolérance relative dépend principalement de la valeur du paramètre  $\alpha$ . Dans la figure 6.4 on remarque que pour une valeur du paramètre  $\alpha_1$  égale à 0.1 la tolérance vis-à-vis de la solution est très élevée ce qui signifie que le fait de s'écarter de l'optimum individuel du critère 1, n'a pas d'impact sur les performances de la solution puisque les valeurs de la fonction d'utilité restent au voisinage de la valeur maximale (1). Cette tendance est maintenue jusqu'au moment où on se rapproche de la plus mauvaise solution individuelle où les valeurs de la fonction d'utilité chutent rapidement. Par contre, lorsque  $\alpha_1$  est égal à 7 la tolérance associée aux solutions est très faible. Cela signifie qu'une bonne solution doit être impérativement au voisinage de l'optimum individuel du critère considéré. En effet, la tendance observée dans le premier cas est inversée et les valeurs de la fonction d'utilité chutent rapidement dès qu'on s'éloigne de l'optimum. Des observations similaires peuvent être établies pour la fonction d'utilité associée au critère 2 (reportée dans la figure 6.5 en fonction de  $-f_2$  pour plus de clarté). Une tolérance très élevée est ainsi obtenue avec une valeur de  $\alpha_2$  égale à 0.1 et inversement une tolérance faible pour une valeur de 8.

La fonction d'utilité multiattribut est obtenue par la somme pondérale des fonctions d'utilité individuelles.

$$U(\mathbf{x}) = w_1 u_1(\mathbf{x}) + w_2 u_2(\mathbf{x}) \quad (6.9)$$

où  $w_1$ ,  $w_2$  sont les facteurs de pondération des critères ( $\sum_{i=1}^2 w_i = 1$ ).

Les valeurs de la fonction d'utilité multiattribut ou score permettent alors de classer les éléments du front de Pareto.

Notons enfin que les valeurs des paramètres associés aux fonctions d'utilité individuelles et les coefficients de pondérations des critères utilisés dans ce travail sont rassemblées dans le tableau 6.3

critère	poids ( $w_i$ )	$\alpha_i$
$f_1$	0.65	1.5
$f_2$	0.35	0.5

TABLE 6.3 – Poids et paramètres associés aux fonctions d'utilité individuelles.

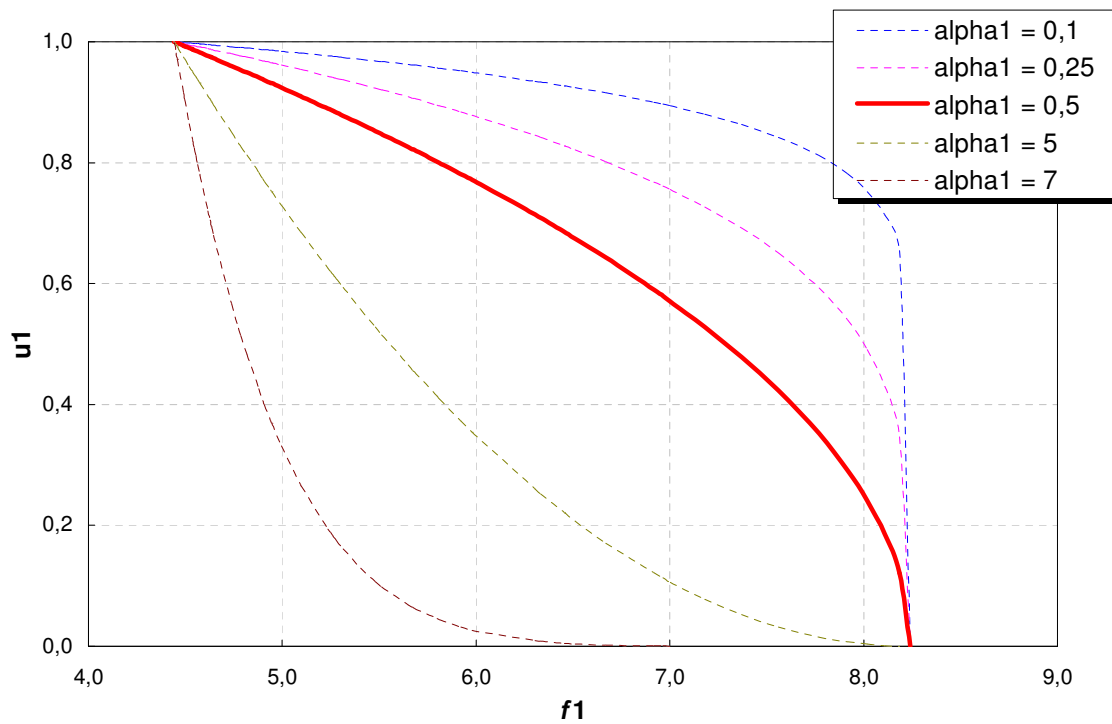


FIGURE 6.4 – Profil de la fonction d'utilité individuelle du critère 1.

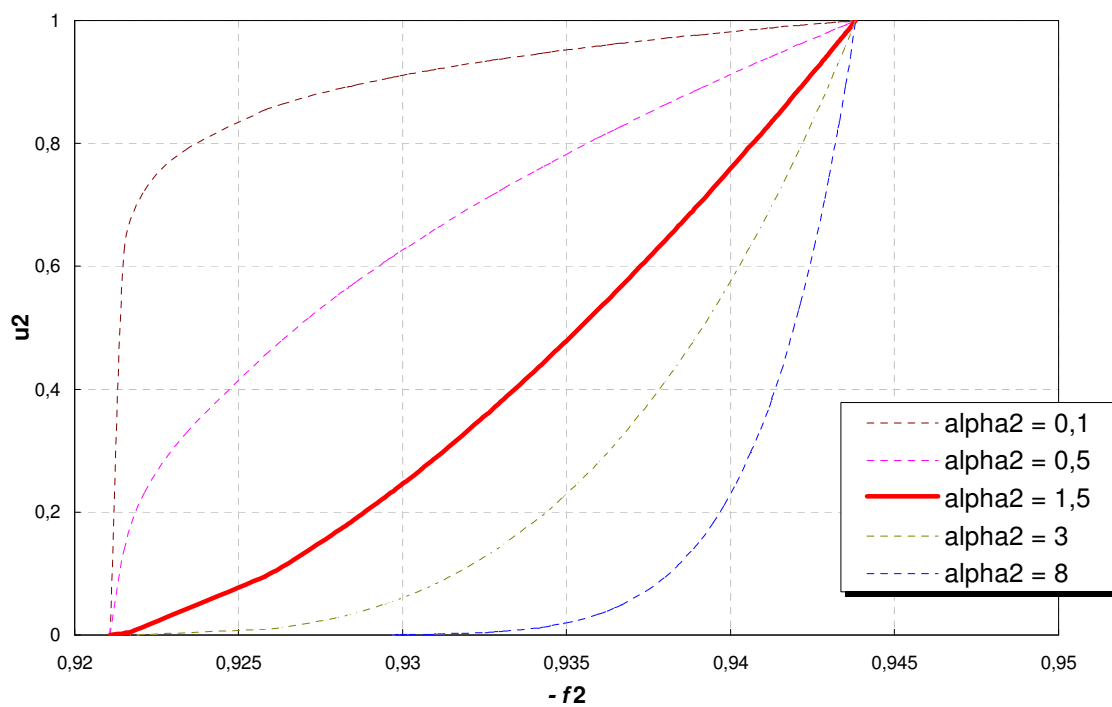


FIGURE 6.5 – Profil de la fonction d'utilité individuelle du critère 2.



Une première présentation dans laquelle le front de Pareto est partagé en 10 classes ou déciles (10 % chacune) permet de visualiser les zones contenant les meilleurs individus selon l'approche d'aide à la décision adoptée. La figure 6.6 montre que la première série correspondant aux meilleurs individus, est plus proche de l'optimum du second critère, ceci est sans doute dû à la tolérance relative faible associée au deuxième critère comparé au premier bien que le coefficient de pondération du premier critère est plus élevée que celui du deuxième. On note aussi que les séries qui succèdent à la première sont partagées en deux zones autour de la première.

La figure 6.7 permet de visualiser les débits et intervalles de temps des solutions de la première classe (meilleures solutions). Il apparaît que les débits et intervalles de temps de la phase cœur sont peu différents à l'exception des débits de la phase écorce qui présentent quelques écarts. Le faisceaux des débits montrent néanmoins une tendance globale des profils optimaux des commandes (débits et intervalles de temps).

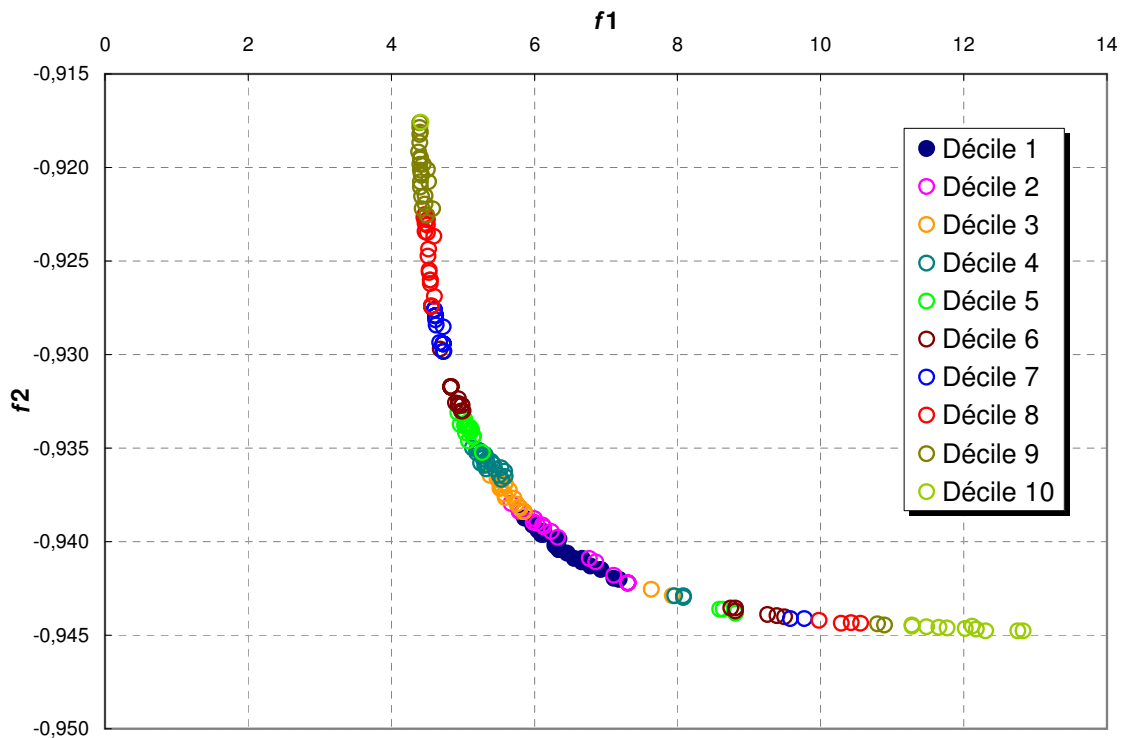


FIGURE 6.6 – Classes des meilleures solutions selon la methode MAUT.

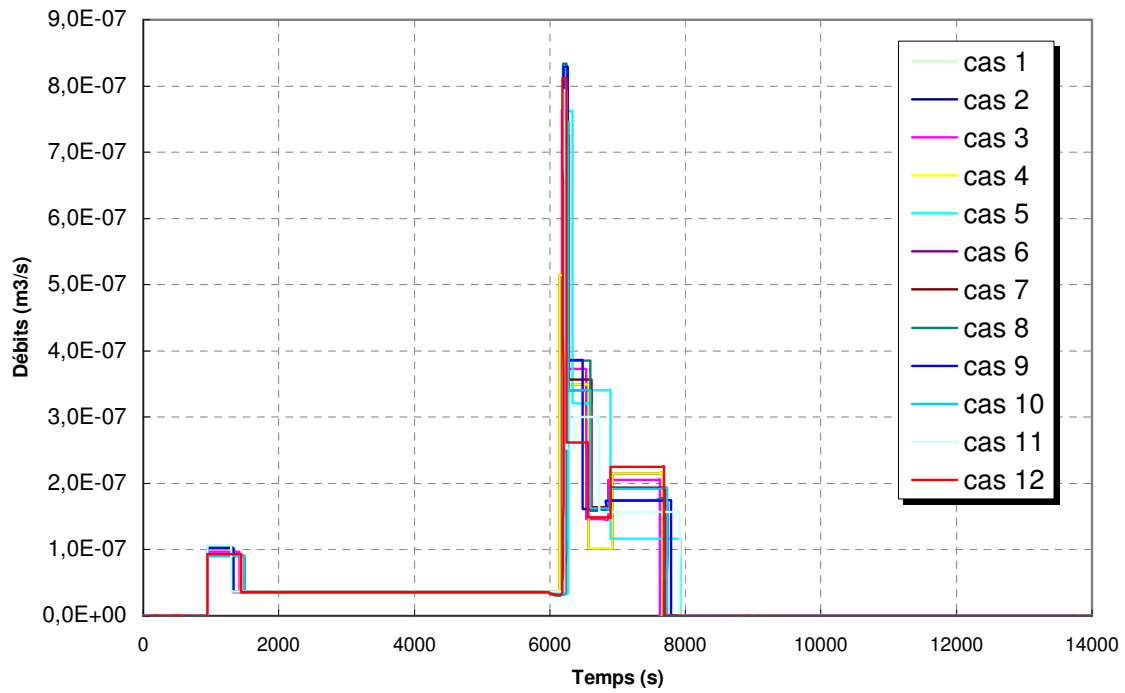


FIGURE 6.7 – Profil d'alimentation de la meilleure classe des solutions.

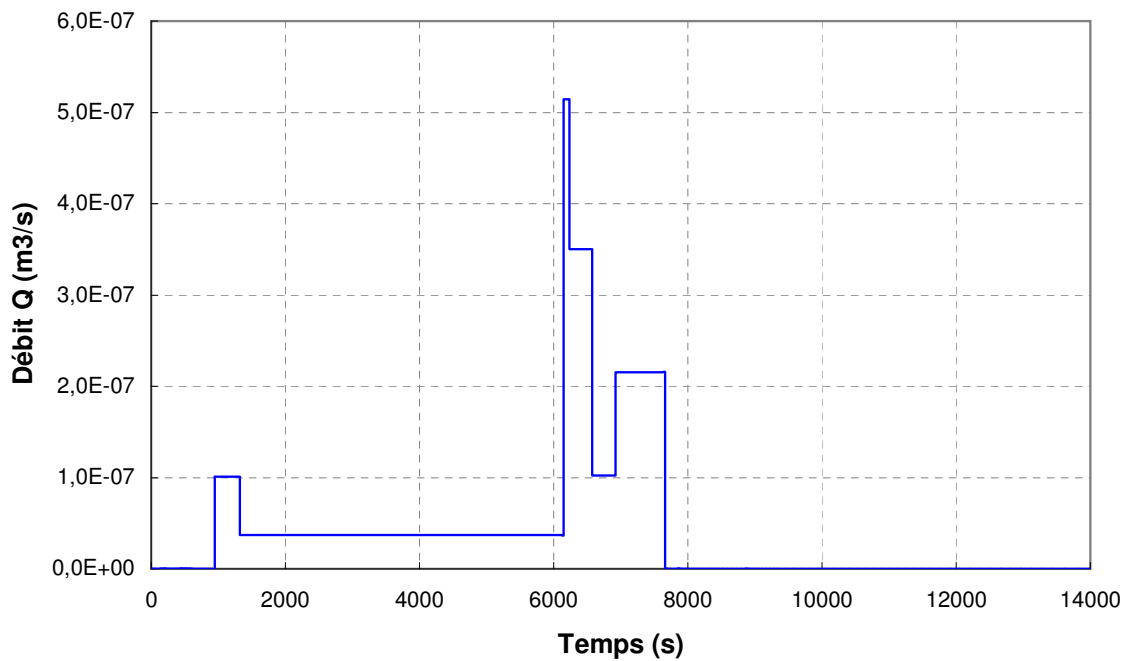


FIGURE 6.8 – Profil de l'alimentation optimale.

## 6.6 Implémentation de la meilleure alternative

Dans cette section, nous allons présenter les résultats expérimentaux de l'implémentation (en boucle ouverte) de la meilleure solution, sélectionnée parmi les individus de la première classe. Les compositions des mélanges réactionnels sont les mêmes que ceux du tableau 6.2. Le profil de commande correspondant (débits d'alimentation et intervalles de temps) est donné dans la figure 6.8.

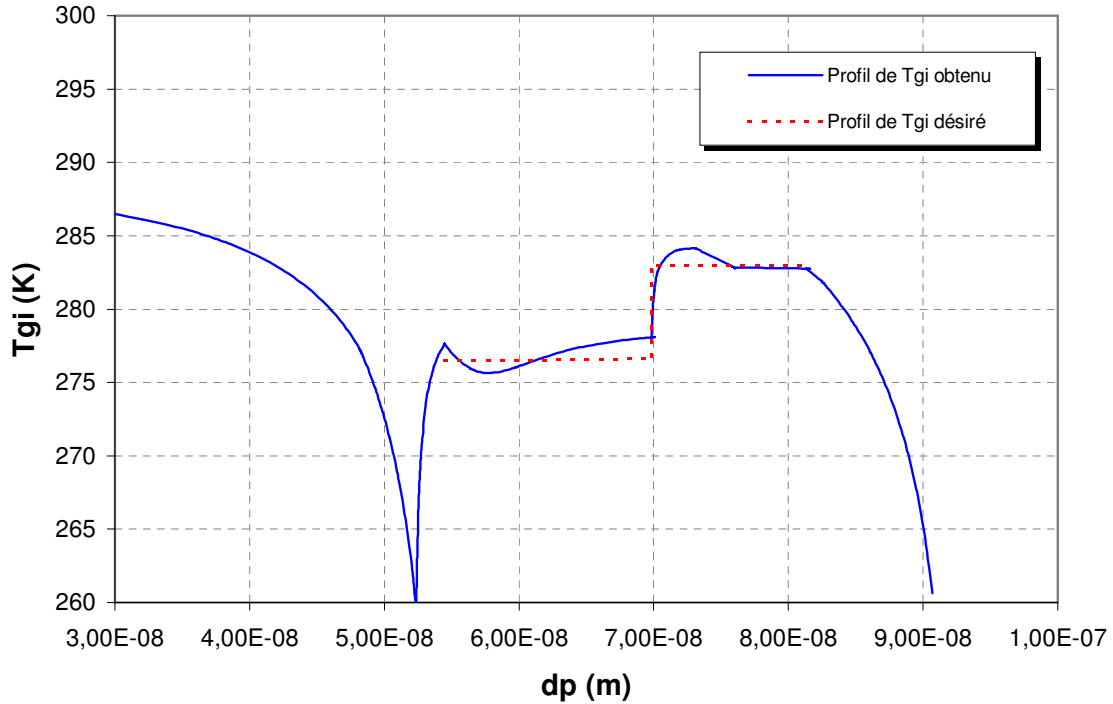


FIGURE 6.9 – Profil optimal de la température de transition vitreuse instantanée  $T_{gi}$ .

### La température de transition vitreuse instantanée

La figure 6.9 représente le profil de la température de transition vitreuse instantanée correspondant à la meilleure solution. On constate un assez bon accord entre le profil obtenu et le profil ciblé représenté par les deux paliers nécessaires à la morphologie cœur - écorce avec un cœur mou et une écorce dure. Les faibles écarts ou dépassement observés sont dus aux transitions de débits. De meilleures solutions peuvent être envisagées permettant de mieux respecter le profil recherché de  $T_{gi}$  mais la nature multiobjective du problème impose des compromis entre les différents critères et le respect des contraintes assignées au problème. Cette caractéristique inhérente à l'optimisation multiobjective explique encore une fois l'impossibilité d'obtenir une solution qui soit la meilleure par rapport à chaque critère pris individuellement.

La figure 6.9 montre que la  $T_{gi}$  chute rapidement à la fin de l'étape de l'ensemencement à cause de la formation de polymère contenant une fraction de plus en plus importante en

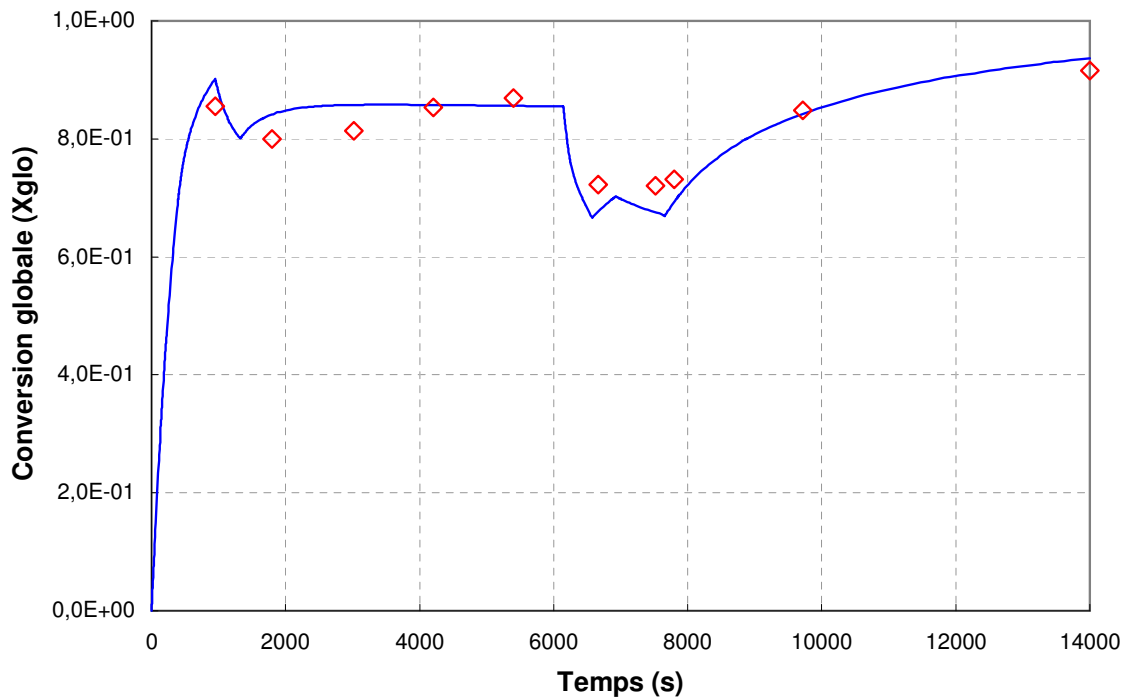


FIGURE 6.10 – Profil optimal de la conversion.

acrylate de butyle. Ceci est le résultat à la fois de la différence de réactivité entre les deux monomères et des  $T_g$  de leur homopolymère respectifs ce qui est parfaitement prévisible. A la fin de l'étape ensemencement, l'alimentation apporte de nouvelles quantités de styrène favorisant des  $T_{gi}$  plus importantes. Cette tendance est maintenue jusqu'à l'obtention du premier palier nécessaire à la formation du cœur des particules. A la fin de cette étape, un nouveau palier de  $T_{gi}$  est requis nécessitant des débits d'alimentation plus importants afin d'apporter les quantités nécessaires en styrène.

En absence d'alimentation la cuisson finale montre encore une fois une chute de la  $T_{gi}$  à cause de l'acrylate de butyle résiduel qui polymérise presque exclusivement à la fin du procédé.

### La conversion globale

La figure 6.10 représente la conversion globale obtenue expérimentalement et par simulation. On constate tout d'abord que la conversion globale de la phase cœur reste bien au voisinage de 90 % imposé par la contrainte, malgré une faible chute due au début de l'alimentation. De même, la partie finale de la courbe (phase de cuisson) montre bien que l'objectif qui consiste à maximiser la conversion (minimiser  $-X(t_f)$ ) est bien atteint.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux et simulés sont en bon accord. A signaler cependant que les points expérimentaux obtenus au début de la phase écorce où les débits sont plus importants, ont des valeurs légèrement plus élevées que celles prédites par le modèle. Ceci semble exclus du fait que l'alimentation est à température ambiante et

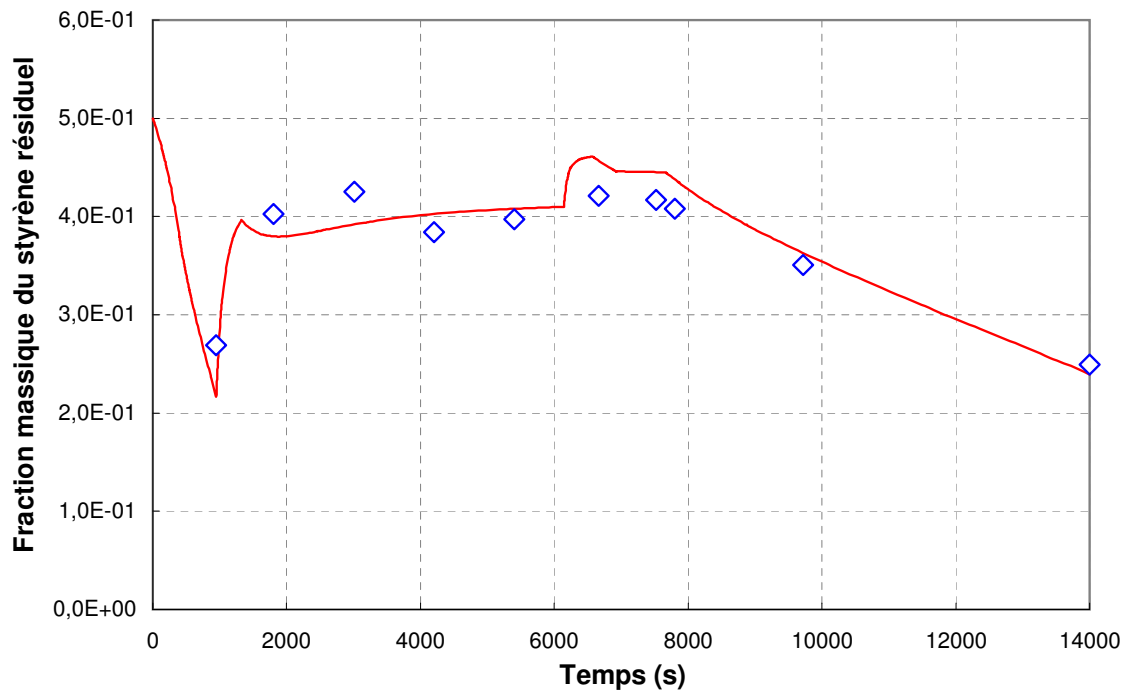


FIGURE 6.11 – Profil optimal de la fraction massique du styrène résiduel.

devrait par conséquent abaisser la température du mélange réactionnel conduisant en principe à des conversions plus faibles. Une explication que nous pouvons retenir pour ce comportement réside dans l'influence déjà constatée de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique de polymérisation et par là même sur la conversion. La présence de l'agent de transfert dans les particules affecte la désorption des radicaux et il est constaté dans le travail présenté que la conversion tend à diminuer quand la concentration en agent de transfert augmente. Cette tendance a été constatée par plusieurs auteurs ([Barudio et al. \(1998\)](#), [Echevaria et al. \(1998\)](#)). Par ailleurs, dans le fonctionnement en fed-batch et en absence du régime de manque en monomère, l'existence des gouttelettes semble inévitable. Le transfert de l'agent de transfert depuis les gouttelettes vers les particules est alors soumis à des limitations de diffusion. Par conséquent, les concentrations en agent de transfert dans les particules sont moins importantes que celles prédites par le modèle. Cette explication est en accord avec les constatations de [Salazar et al. \(1998\)](#). De plus et compte tenu de l'exothermicité des réactions de polymérisation, la chaleur dégagée est proportionnelle à la conversion ce qui amène à une surchauffe du mélange pouvant contrecarrer l'effet de refroidissement de l'alimentation.

### La fraction massique du styrène résiduel

La fraction massique du styrène résiduel présentée dans la figure 6.11 décrit l'évolution de la consommation du styrène au cours du temps. Cette courbe donne une indication directe sur le profil de la température de transition vitreuse instantanée recherché. Les points expérimentaux sont en accord avec les prédictions du modèle mathématique qui correspondent au profil de la  $T_{gi}$  ciblé. On note également un léger écart lors de la phase

de formation de l'écorce qui correspond à une consommation plus importante en styrène. Cet écart concorde parfaitement avec la courbe de conversion globale et dont l'explication a été développé précédemment.

### Le diamètre moyen et le nombre des particules

La taille des particules de latex exprimée en diamètre moyen est présentée dans la figure 6.12. L'évolution expérimentale de la taille des particules concorde assez bien avec les prédictions du modèle, malgré un faible écart presque constant. Afin de pousser les investigations sur les caractéristiques des particules, on a tracé l'évolution du nombre de particules en fonction du temps (figure 6.13). Malgré que cette propriété est entachée d'erreur, on constate que le nombre de particules reste globalement constant à l'exception d'une faible tendance à la baisse dans la phase cœur qui pourrait indiquer un phénomène de coagulation des particules. Cette tendance globale conforte l'hypothèse selon laquelle la création de nouvelles particules durant les différentes phases d'alimentation n'a pas lieu. Cette particularité est très importante dans la mesure où la création de nouvelles particules provoquerait une dérive des propriétés d'usage du latex produit du fait de la production de particules avec une morphologie différente de celles produites depuis le début du procédé.

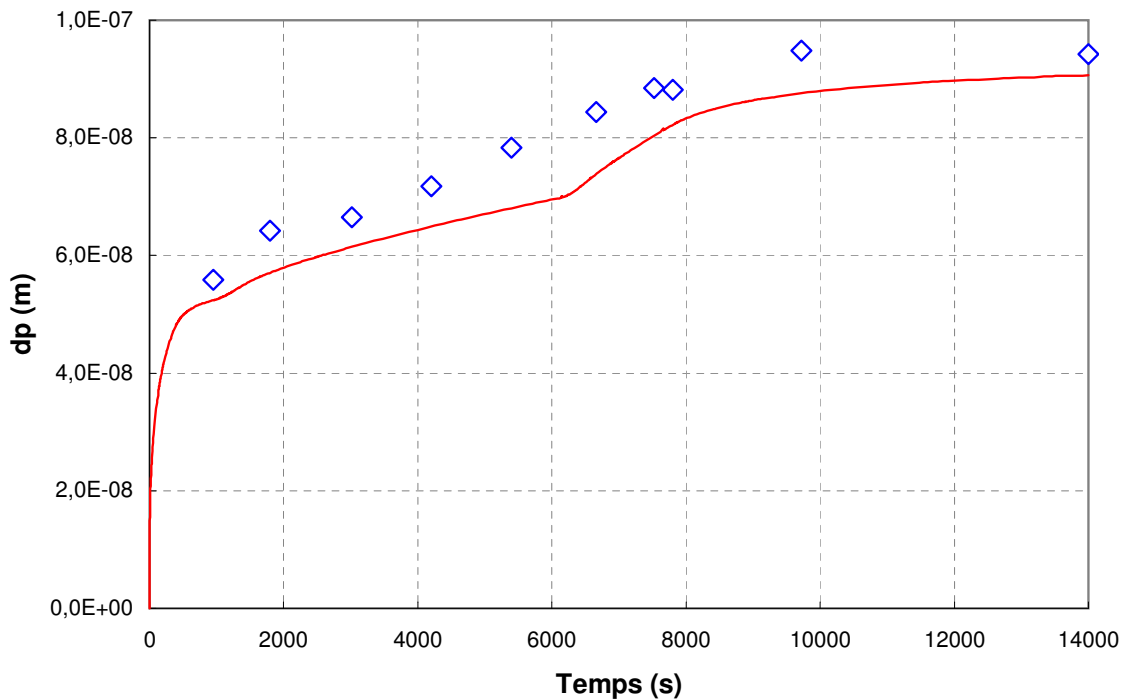


FIGURE 6.12 – Profil optimal du diamètre moyen des particules.

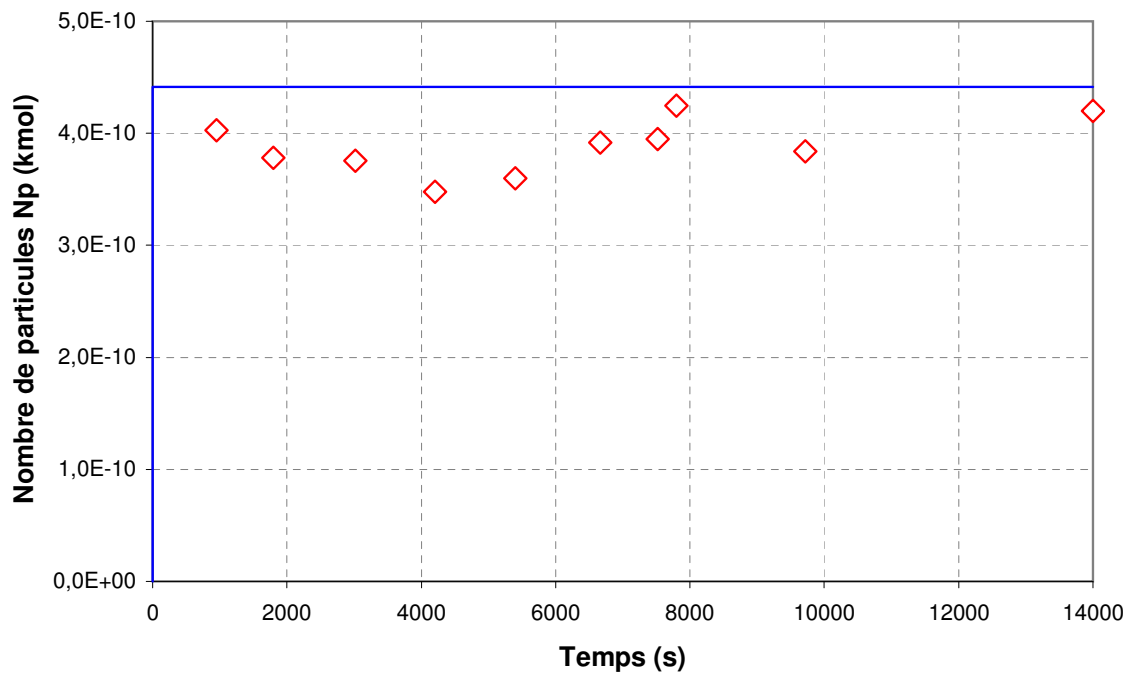


FIGURE 6.13 – Profil optimal du nombre de particules.

### Les masses molaires moyennes

Les masses molaires moyennes en nombre illustrées par la figure 6.14 montrent un très bon accord entre les mesures et les prédictions du modèle malgré un écart relativement plus important pour la masse molaire en poids. On constate par ailleurs que les masses molaires moyennes obtenues à la fin du procédé (à  $t_f$ ) sont nettement inférieures aux limites définies par les contraintes ( $M_n(t_f) < 4 \cdot 10^4$  et  $M_w(t_f) < 1.5 \cdot 10^5$ ).

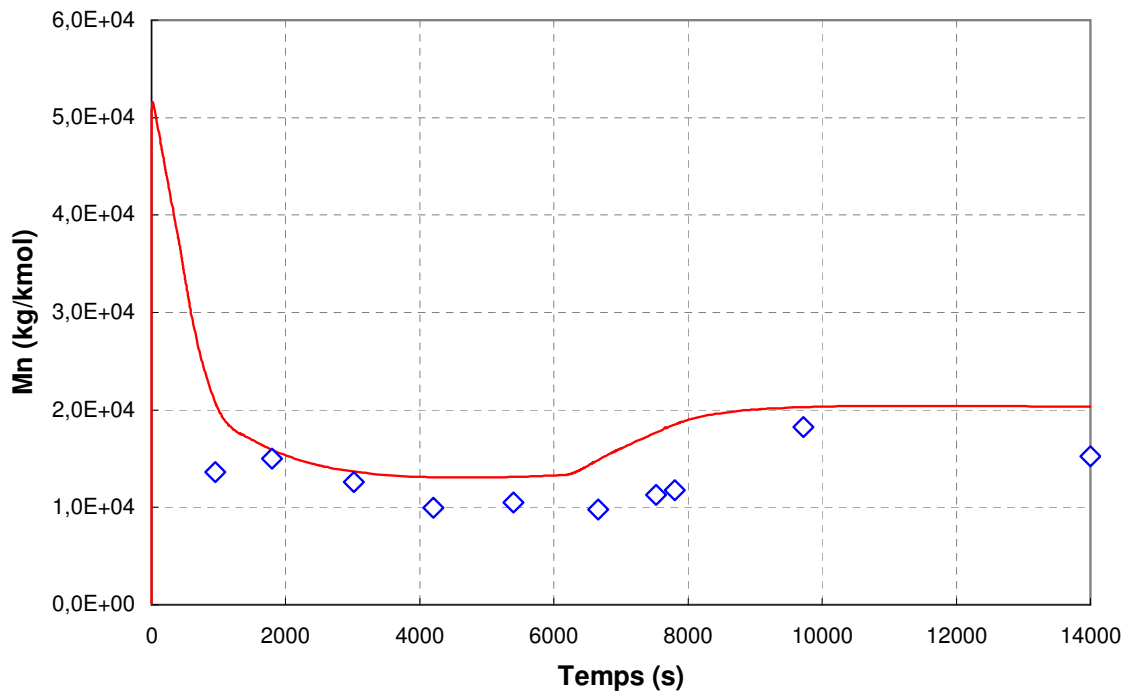


FIGURE 6.14 – Profil optimal de la masse molaire moyenne en nombre.

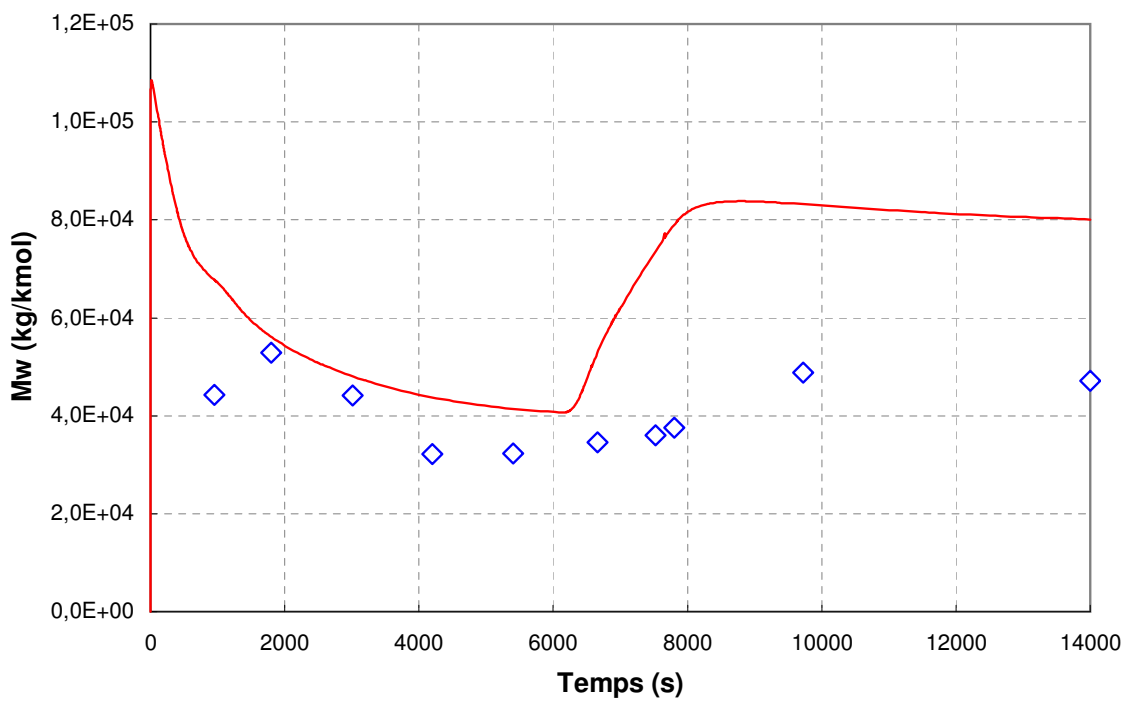


FIGURE 6.15 – Profil optimal de la masse molaire moyenne en poids.



## 6.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le problème d'optimisation multicritère dont le but est de produire des particules de latex avec une morphologie particulière cœur-écorce caractérisée par un profil de température de transition vitreuse instantanée prédéfini. La résolution de ce problème a permis de déterminer un ensemble de solutions non dominées représentant les compromis possibles entre les différents critères et qui correspondent aux alternatives opératoires possibles. La sélection d'une solution unique nécessite alors la mise en œuvre d'une approche d'aide à la décision basée sur les préférences et l'expérience d'un décideur. L'approche consiste à définir les tolérances et importances relatives des critères afin d'établir le classement des différentes solutions du front de Pareto. La meilleure solution ainsi obtenue a été mise en œuvre expérimentalement conformément au profil de commande requis défini par les débits et intervalles de temps.

Les résultats expérimentaux obtenus sont globalement en bon accord avec les prédictions du modèle et montrent l'efficacité de l'approche multicritère dans la synthèse des matériaux latex aux morphologies contrôlées.



# Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour objectif de développer une méthodologie permettant de définir les conditions opératoires optimales du procédé de copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle. Ces conditions devaient permettre de produire des particules de latex présentant une morphologie cœur/écorce adaptée à la fabrication de peintures résistantes à l'état humide. Le besoin de contrôler les masses molaires des polymères produits a nécessité l'utilisation d'un agent de transfert de chaîne dont les effets particuliers sur la cinétique des réactions de polymérisation ont été analysés.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique a permis de rappeler les principes de base de la polymérisation en émulsion qui ont servi au développement du procédé étudié. Une importance particulière a été accordée au rôle de l'agent de transfert de chaîne, au bilan de population relatif à la distribution des radicaux au sein des particules ainsi qu'aux facteurs qui déterminent la morphologie des particules.

Ce chapitre a fait également le point sur les méthodes de résolution des problèmes d'optimisation multicritère et d'aide à la décision qui seront utilisées.

Le chapitre 2 a ensuite été consacré à la description des réactifs, du montage expérimental, du mode opératoire à conduire en batch et en fed-batch et des techniques d'analyses utilisées pour suivre l'évolution des réactions de copolymérisation et caractériser les produits obtenus.

Cette stratégie a d'abord permis, dans le chapitre 3, de réaliser une étude expérimentale détaillée dont le but était d'approfondir l'influence des différents facteurs opératoires, notamment la concentration des différentes espèces et la température, sur le développement du procédé et sur les caractéristiques des macromolécules et des particules de latex obtenues. Les résultats obtenus ont particulièrement montré les effets associés aux changements de la concentration en émulsifiant, aux compositions initiales en monomères ainsi qu'à la température sont en parfait accord avec les prévisions théoriques. L'effet de l'agent de transfert de chaîne (CTA) sur la cinétique de polymérisation et les tailles des particules, peu prononcé pour les concentrations faibles (en CTA), s'est avéré, par la suite notable, particulièrement lors de la validation du procédé en mode batch (chapitre 5). Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'agent de transfert de chaîne favorise la création d'oligoradicaux sujets à la désorption qui entraîne une diminution du nombre moyen de radicaux par particule avec un impact sur la cinétique de polymérisation. De la même façon les radicaux issus de la désorption peuvent nucléer d'autres particules entraînant une modification du nombre et de la taille des particules notamment durant la phase de nucléation.

Dans le chapitre 4, la connaissance des phénomènes mis en jeu, ainsi que les résultats expérimentaux et les propriétés physico-chimiques des espèces utilisées ont permis, dans un premier temps, d'établir des hypothèses réalistes qui ont permis d'élaborer un modèle mathématique du procédé. Les réactions de polymérisation au sein de la phase aqueuse ont été ainsi négligées à cause de la faible solubilité des différentes espèces à l'exception de l'amorçage et l'inhibition. Cette hypothèse, couplée aux concentrations élevées en émul-

sifiant renforce l'exclusivité de la nucléation micellaire. De plus, des phénomènes tels que la désorption des radicaux, l'effet de gel et de vitrification sont considérés.

Par ailleurs, les limitations au transfert de matière de l'agent de transfert de chaîne, ont imposé des corrections de sa concentration dans les particules. A l'instar des hypothèses émises, le schéma cinétique a été suivi de l'écriture des débits des différentes réactions mises en jeu. Le bilan de population dont le principal but est d'estimer le nombre moyen de radicaux libres ( $\bar{n}$ ) et le nombre moyen de paires de radicaux libres dans les particules ( $\bar{\tilde{n}}$ ), a été élaboré sur la base d'une nouvelle approche qui a permis de réduire le nombre d'équations à deux réduisant ainsi le temps de calcul. Deux équations supplémentaires décrivant les bilans des oligoradicaux dans les particules ont été nécessaires pour évaluer les débits de désorption qui mettent en évidence l'effet de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique de polymérisation et le diamètre moyen des particules. Cette approche est différente de celles proposées dans la littérature qui consiste à établir les expressions des constantes cinétiques de désorption en approximant les équations différentielles à des équations algébriques.

Le modèle mathématique hybride ainsi établi met en évidence un nombre très important de paramètres. Une approche basée sur l'analyse de l'estimabilité des paramètres a été réalisée dans le chapitre 5 afin de réduire le nombre de paramètres à identifier.

La méthode utilisée, basée sur le calcul des sensibilités pour une série de mesures données, permet de déceler les paramètres ayant le plus grand effet global sur les sorties mesurées et qui ne présentent pas de corrélations les uns avec les autres. Cette approche a permis de sélectionner 21 paramètres parmi les 49 paramètres du modèle. Ces paramètres ont été identifiés grâce à un algorithme génétique qui a été développé à cet effet. Ce même algorithme a permis ensuite d'estimer les intervalles de confiance des paramètres. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de l'analyse de l'estimabilité. Le modèle a ensuite été validé en modes batch et fed-batch. Les résultats ont montré que le modèle est assez prédictif pour les sorties ciblées (conversion globale, masses molaires moyennes en nombre et en poids, diamètres moyens des particules et fraction massique du styrène résiduel).

Le dernier chapitre (chapitre 6) a ensuite été dédié à l'optimisation multicritère du procédé. Deux critères ont été définis permettant d'une part :

- d'obtenir des particules latex avec une morphologie et un profil de température de transition vitreuse prédéfinis
- et, d'autre part, de maximiser la production.

L'ensemble des meilleures solutions du problème (ou front de Pareto) a alors été obtenu grâce à un algorithme évolutionnaire développé et testé à cet effet. L'utilisation d'outils d'aide à la décision a ensuite permis de classer toutes les alternatives opératoires du procédé (solutions du problème multicritère) sur la base des choix d'un décideur vis-à-vis de l'importance et la tolérance relatives de chaque critère.

La meilleure solution ainsi obtenue, caractérisée par le profil de commande le plus performant (en termes de débits et d'intervalles d'alimentation), a enfin fait l'objet d'une implémentation expérimentale dont les résultats ont montré les excellentes performances de l'optimisation multicritère.

Ce travail n'est certainement pas une fin en soi et plusieurs aspects abordés mériteraient d'être approfondis.

La prise en charge par le modèle mathématique de la distribution des tailles des particules (au lieu du diamètre moyen de ces particules) combinée à une technique de mesure appropriée telle que la Field Flow Fractionation (FFF) pourrait constituer un sérieux complément à cette étude. Malgré la complexité accrue du modèle mathématique correspondant, cette approche permettrait de mieux appréhender les propriétés d'usage liées à cette distribution et qui ne peuvent être prises en charge par le seul diamètre moyen.

L'influence de l'agent de transfert de chaîne en mode fed-batch n'a fait, jusqu'à présent, l'objet que de très peu d'études. Plusieurs aspects pourraient être étudiés notamment le cas d'une alimentation indépendante en CTA (le CTA ne faisant alors pas partie de la préémulsion qui sert à l'alimentation). Par ailleurs, le cas d'une alimentation préémulsionnée contenant le CTA pourrait être approfondi en réalisant la polymérisation en régime de manque et d'excès de monomères (absence ou présence des gouttelettes). Ces études permettraient de mieux appréhender les aspects chimiques et thermodynamiques inhérents à la présence de l'agent de transfert de chaîne. Par ailleurs, une étude plus étendue sur d'autres agents de transfert de chaîne et d'autres monomères plus au moins solubles dans l'eau pourrait constituer un apport notable, notamment sur l'influence de la nature de ces différentes espèces sur les limitations au transfert de matière et par là même sur l'efficacité des CTA.

L'optimisation multicritère du procédé peut mettre en œuvre d'autres critères tels que la minimisation du temps final du procédé et/ou la maximisation d'une ou de plusieurs propriétés d'usage. Les solutions obtenues par la méthode stochastique développée dans ce travail (algorithme évolutionnaire) sont une approximation du front de Pareto. L'amélioration de la précision pourrait être obtenue par des méthodes hybrides qui permettraient d'associer les avantages des méthodes stochastiques aux méthodes déterministes (par exemple des méthodes de gradient telles que la méthode de Newton). Dans ce cas, le problème serait transformé en un problème monocritère et il serait alors judicieux de réduire la complexité du modèle mathématique qui met en évidence un très grand nombre de paramètres et d'équations différentielles.

La commande prédictive constituerait également un chemin privilégié grâce à ses performances malgré les difficultés liées à sa mise en œuvre notamment dans le cas des systèmes aussi complexes que la polymérisation en émulsion.

Pour le domaine du génie décisionnel l'étude de la robustesse des solutions pourrait également constituer un apport non négligeable. Elle peut être réalisée à travers l'éva-

luation de la sensibilité des solutions vis-à-vis des paramètres de la méthode d'aide à la décision adopté (MAUT dans notre cas). L'objectif serait alors d'étudier l'influence du changement de paramètres sur le classement final des alternatives. Par ailleurs, d'autres méthodes d'aide à la décision pourraient être mises en œuvre telles que OWA (Ordred Weigted Average), Intégrale de Choquet, ELECTRE et PROMETHE . . . afin de comparer leurs performances.





# Bibliographie

- G. Arzamendi, J. C. De la Cal, et J. M. Asua. Optimal monomer addition policies for composition control of emulsion terpolymers. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 194 :47–64, 1992.
- J. M. Asua. Emulsion polymerization : From fundamental mechanisms to process developments. *J. Pol. Sci.*, 42 :1025–1041, 2004.
- I. Barudio, J. Guillot, et G. Fevotte. Efficiency of mercaptan chain transfer agents in emulsion copolymerizations. 1. influence on kinetics and microstructure. modeling of radical desorption. *J. Pol. Sci.*, 36 :157–168, 1998.
- M. Benali, Hammache A., F. Aubé, J. Dipama, et R. Cantave. Dynamic multiobjective optimization of a large scale industrial production system : An emerging strategy. *int. J. Ener. Res.*, 31 :1202–1225, 2007.
- J.P. Brans et P.H. Vincke. How to rank and how to select projects : The promethee method. *Eur. J. Oper. Res.*, 24 :228–238, 1986.
- K.E. Brenan, S.L. Campbell, et L.R. Petzold, editors. *Numerical Solution of Initial Value Problems in Differential Algebraic Equations*. SIAM, second edition, 1996.
- Y. C. Chen, V. Dimonie, et M. S. El-Aasser. Effect of interfacial phenomena on the development of particle morphology in a polymer latex system. *Macromol.*, 24(13) : 3779–3787, 1991.
- C. S. Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.*, 31 : 443–486, 2006.
- C.S. Chern, editor. *Principles and applications of emulsion polymerization*. John Wiley and Sons, 2008.
- C.S. Chern et G. W. Poehlein. Polymerization in nonuniform latex particles : Distribution of free radicals. *J. Poly. Sci. : Poly. Chem.*, 25 :617–635, 1987.
- I. Cho et K.W. Lee. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene. *J. Appl. Poly. Sci.*, 30(5) :1903–1926, 1985.
- C.A.C. Coello, G.B. Lamont, et D.A. Van Veldhuizen, editors. *Evolutionary Algorithms for Solving MultiObjective Problems*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.

- C.A.C. Coello et C.E.M. Romero. Evolutionary algorithms and multiple objective optimization. Dans M. Ehrgott et Gandibleux X., editors, *Multiple criteria optimization : state of the art annotated bibliographic surveys*, pages 277–331. Kluwer Academic Publisher, 2003.
- S. Curteanu, Leon F., et D. Gâlea. Alternatives for multiobjective optimization of a polymerization process. *J. Appl. Poly. Sci.*, 100 :3680–3695, 2006.
- K. Deb, S. Agrawal, S. Pratap, et A. Meyarivan, editors. *Constrained test problems for multiobjective evolutionary optimization*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- V. L. Dimonie, E. S. Daniels, O. L. Shaffer, et M.S. El-Aasser. Control of particle morphology. Dans P.A. Lovell et M.S. El-Aasser, editors, *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, pages 293–326. John Willey and Sons, 1997.
- M. A. Dube, J. B. P. Soares, A. Penlidis, et A. E. Hamielec. Mathematical modeling of multicomponent chain-growth polymerization in batch, semi-batch and continuous reactors : A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 :966–1015, 1997.
- Y. G. Durant et D. C. Sundberg. Effects of cross-linking on the morphology of structured latex particles. 1. theoretical considerations. *Macromol.*, 29 :8466–8472, 1996.
- Y. G. Durant, E. J. Sundberg, et D. C. Sundberg. Effects of cross-linking on the morphology of structured latex particles. 2. experimental evidence for lightly cross-linked systems. *Macromol.*, 30 :1028–1032, 1997.
- A. Echevaria, J.R. Leiza, J.C. Dela Cal, et J.M. Asua. Molecular-weight distribution control in emulsion polymerization. *AIChE J*, 44(7) :1667–1679, 1998.
- C.P. Evans, P.M. Hay, L. Marker, R.W. Murray, et O.J. Sweeting. Mechanism of emulsion polymerization of vinylidene chloride. iii. effects of stirring rate on kinetics. *J Appl. Poly. Sci.*, 5(13) :39–47, 1961.
- C.M. Fonseca et P.J. Fleming. Genetic algorithm for multiobjective optimization : formulation, discussion and generalization. *Proceedings of the fifth International Conference on Genetic Algorithms, San Mateo, California*, pages 416–423, 1993.
- M.P. Fourman. Compaction of the layout using genetic algorithms. *Proceedings of the First International Conference on Genetic Algorithm*, pages 141–153, 1985.
- T. G. Fox et P. J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21 :581–591, 1950.
- R. L. Frank, P. V. Smith, F. E. Woodward, W. B. Reynolds, et P. J. Canterino. Mercaptan structure and regulator activity in emulsion polymerizations. *Journal of Polymer Science.*, 3 :39–49, 1948.

- 
- J. Gao et A. Penlidis. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations. *Prog. Polym. Sci*, 27 :403–535, 2002.
- J. L. Gardon. Emulsion polymerization. ii. review of experimental data in the context of the revised smith-ewart theory. *Journal of Polymer Science Part A-1 : Polymer Chemistry*, 6(3) :643–664, 1968.
- R. G. Gilbert, editor. *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*. New York : Academic Press, 1995.
- R.G. Gilbert et D.H. Napper. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. *J Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, 23 :127–186, 1983.
- E. Ginsburger, F. Pla, C. Fonteix, H. Hoppe, S. Masseur, P. Hobbes, et P. Swaels. Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Chemical Engineering Science*, 58 :4493–4514, 2003.
- D.E. Goldberg, editor. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 1989.
- L. M. Gugliotta, G. Arzamendi, et J. M. Asua. monomer partition model in mathematical modeling of emulsion copolymerization systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 55 :1017–1039, 1995.
- R. R. Gupta et S. K. Gupta. Multiobjective optimization of an industrial nylon-6 semi-batch reactor system using genetic algorithm. *Journal of Applied Polymer Science*, 73 : 729–739, 1999.
- W. D. Harkins. Theory of the mechanism of emulsion polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 69 :1428–1444, 1947.
- D.H. Hawkett, B.S. and Napper et R.G. Gilbert. Analysis of interval iii kinetic data for emulsion polymerizations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 77 : 2395–2404, 1981.
- A.D.P. Henriksen, editor. *Multiobjective evolutionary algorithms : A comparative case study and the strength pareto approach*. John Wiley and Sons, 1997.
- S. Hoppe, C. Schrauwen, C. Fonteix, et F. Pla. Modeling of the emulsion terpolymerization of styrene, a-methylstyrene and methyl methacrylate. *Macromolecular Materials & Engineering*, 290 :384–403, 2005.
- J. Horn, N. Nafpliotis, et D.E. Goldberg. A niched pareto genetic algorithm for multiobjective optimization. *In Proceedings of the First IEEE Conference on Evolutionary Computation, IEEE World Congress on Computational Intelligence*, 1 :82–87, 1994.
- A. W. Hui et A. E. Hamielec. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. an experimental study. *J. Appl. Poly. Sci.*, 16 :749–769, 1983.

- D. Huo et D. Liu. Morphologies of polybutylacrylate/poly(styrene-co-methyl methacrylate) latex prepared by starved emulsion polymerization. part 1 thermodynamics equilibrium morphology. *Polym. Int.*, 51 :585–593, 2002.
- C.D. Immanuel et F.J. Doyle. Hierarchical multiobjective strategy for particles-size distribution control. *AIChE J.*, 49 :2383–2399, 2003.
- J. A. Jacquez et P. Greif. Numerical parameter identifiability and estimability : integrating identifiability, estimability, and optimal sampling design. *Mathematical Biosciences*, 76 : 201–327, 1985.
- F. Jimenez et J.L. Verdegay. Constrained multiobjective optimization by genetic algorithms. *Proceedings of the ICSC International Symposium on Engineering of intelligent System*, pages 266–271, 1998.
- L. E. Karlsson, O. J. Karlsson, et D. C. Sundberg. Nonequilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. ii. influence of seed polymer tg. *J. Appl. Poly. Sci.*, 90 :905–915, 2003.
- R.L. Keeny et H. Raiffa, editors. *Decision with multiple objectives*. John Wiley, NY, 1976.
- R.L. Keeny et H. Raiffa, editors. *Decision with multiple objectives : preferences and value trad-offs*. Cambridge University Press, 1993.
- S. K. Kim et O. Song. A maut approach for selecting a dismantling scenario for the thermal column in krr-1. *Annals of Nuclear Energy*, 36 :145–150, 2009.
- S.K. Kim et O Song. A maut approach for selecting a dismantling scenario for the thermal column in krr-1. *An. Nucl. Ener.*, 36 :145–150, 2008.
- I. M. Kolthoff et W. E. Harris. Mercaptans as promoters and modifiers in emulsion copolymerization of butadiene and styrene using potassium persulfate as catalyst. ii. mercaptans as modifiers. *Journal of Polymer Science.*, 2 :49–71, 1947.
- D.I. Lee. In emulsion polymers and emulsion polymerization. Dans D.R. Basset et A.E. Hamielec, editors, *ACS symposium series*, page 405. ACS, Washington D.C., 1981.
- S. Lee et A. Rudin. Control of core-shell morphology. Dans E.S. Daniels, Sudol E.D., et M.S. El-Aasser, editors, *In polymer latexes : preparation, characterization and applications*, pages 234–254. ACS symposium series,, 1992.
- W. K. Lewis et W. G. Whitman. Principles of gas absorption. *Industrial Engineering Chemistry*, 16 :1215–1220, 1924.
- R. Li. *Dynamic modelling and parameter estimation for an ethylene-propylene-diene polymerization process*. PhD thesis, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, USA, 2003.
- F.L. Marten et A.E. Hamielec. High conversion diffusion controled polymerization. *ACS Symposium Series*, 10 :43–70, 1979.

- F. Martinet. *Etude et modélisation du greffage du mélange -méthylstyrène / Méthacryalyte de méthyle sur des semences de polybutadiène comme modification des MBS*. PhD thesis, Université Claude Bernard. Lyon 1, 1992.
- S. Massebeuf. *Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion*. PhD thesis, INPL, Nancy, 2000.
- S. Massebeuf, Fonteix C., Hoppe S., et F. Pla. Development of new concept for the control polymerization processes : multiobjective optimization and decision engineering. i application to emulsion homopolymerization of styrene. *J. Appl. Poly. Sci.*, 87 :2383–2396, 2003.
- I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, et R. G. Gilbert. Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. *Macromol.*, 24 :1629–1640, 1991.
- J. Mendoza, J. C. De-La-Cal, et Asua M. A. Kinetics of the styrene emulsion polymerization using n-dodecyl mercaptan as chain-transfer agent. *J. Pol. Sci. : Pol. Chem.*, 38 :4490–4505, 2000.
- P. Mhaskar, M. A. Hjortso, et M. A. Henson. Cell population modeling and parameter estimation of continuous cultures of *saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Progress*, 18 :1010–1026, 2002.
- K. Mitra, K. Deb, et K. Gupta. Multiobjective dynamic optimization of an industrial nylon 6 semibatch reactor using genetic algorithm. *J. Appl. Poly. Sci.*, 69 :69–87, 1998.
- K. Mitra, Majumdar S., et S. Raha. multiobjective optimization of a semibatch epoxy polymerization processes using elitist genetic algorithm. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 :6055–6063, 2004.
- D. C. Montgomery, E. A. Peck, et G. G. Vining, editors. *Introduction to linear regression analysis*. 3rd ed., New York, USA, 2001.
- M. Nomura. Desorption and reabsorption of free radicals in emulsion polymerization. Dans I. Piirma, editor, *Emulsion polymerization*, pages 141–146. New York : Academic Press, 1982.
- M. Nomura et M. Harada. Rate coefficient for radical desorption in emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 26 :17–26, 1981.
- M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, et S. Nagata. Effect of stirring on the emulsion polymerization of styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 16 :835–847, 1972.
- M. Nomura, Y. Minamino, K. Fujita, et M. Harada. The role of chain transfer agent in emulsion polymerization of styrene. *Journal of Polymer Science : Pol. Chem.*, 20 :1261–1270, 1982.
- M. Nomura, H. Suzuki, H. Tokunaga, et K. Fujita. Mass transfer effects in emulsion polymerization systems. i. diffusional behaviour of chain transfer agents in the emulsion polymerization of styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 51 :21–23, 1994.

- J.T. O'Toole. Kinetics of emulsion polymerization. *J. Appl. Poly. Sci.*, 9(4) :1291–1297, 1965.
- W. D. Ranz et W. R. Marshall. Evaporation from drops. *J. Chem. Eng. Prog.*, 48 : 141–146, 1952.
- J. B. Rawlings et W. H. Ray. The modeling of batch and continuous emulsion polymerization reactors. part i. model formulation and sensitivity to parameters. *Polymer Engineering and Science*, 28(5) :237–255, 1988.
- J. Renaud, E. Levrat, et C. Fonteix. Weights determination of owa operators by parametric identification. *Mathematics and Computers in Simulation*, 77 :499–511, 2008.
- W. C. Rooney et L. T. Biegler. Design for model parameter uncertainty using nonlinear confidence regions. *Process System Engineering*, 47 :1794–1804, 2001.
- B. Roy, editor. *Méthodologie multicritère d'aide à la décision*. Collection Gestion, Paris : Economica, 1985.
- B. Roy. The outranking approach and the foundation of electre methods. *Theory and Decision*, 31 :49–73, 1991.
- B. Roy, editor. *Multicriteria methodology for decision aiding*. Luwer Academic Publisher, Dordrecht, 1996.
- T.L. Saaty, editor. *The analytic hierarchy process*. McGraw Hill, NY, 1980.
- Y. Sabin. *Développement d'une méthodologie pour l'optimisation de procédés de copolymérisation en émulsion à partir des caractéristiques désirées pour les produits formulés résultants*. PhD thesis, INPL, Nancy, 2004.
- A. Salazar, L. M. Gugliotta, J. R. Vega, et G. R. Meira. Molecular weight control in a starved emulsion polymerization of styrene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (9) :3582–3591, 1998.
- D. Schaffer. Multiple objective optimization with vector evaluation genetic algorithm, in genetic algorithm and their applications. *Proceedings of the First International Conference on genetic Algorithm*, pages 93–100, 1985.
- A. Sgard. *Modélisation de procédés discontinus et semi-continus de polymérisation en émulsion*. PhD thesis, INPL, Nancy, 2000.
- C.M. Silva et E.C. Biscaia. Genetic algorithm development for multi-objective optimization of batch free-radical polymerization reactors. *Computer Chemical Engineering*, 27 :1329–1344, 2003.
- W. V. Smith. Regulator theory in emulsion polymerization. ii. control of reaction rate by diffusion for high molecular weight mercaptans. *Journal of American Chemical Society.*, 68 :2064–2069, 1946a.

- W. V. Smith. Regulator theory in emulsion polymerization.1 i. chain transfer of low molecular weight mercaptans in emulsion and oil-phase. *Journal of American Chemical Society*, 68 :2059–2064, 1946b.
- W.V. Smith et R.H. Ewart. Kinetics of emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics*, 16 :592, 1948.
- J.J. Snuparek et Z. Kleckova. Some factors affecting the particle growth in semicontinuous emulsion polymerization of acrylic monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 29 : 1–11, 1984.
- N. Srinivas et K. Deb. Multiobjective optimization using non dominated sorting in genetic algorithms. *Evol. Comp.*, 2(3) :221–248, 1994.
- G. Storti, S. Carra, et M. Morbidelli. Kinetics of multimonomer emulsion polymerization : The pseudo-homopolymerization approach. *Journal of Applied Polymer Science.*, 37 : 2443–2467, 1989.
- J. Stubbs, O. Karlssona, J. J. Onsson, E. Sundberg, Y. Duranta, et D. Sundberga. Non-equilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. 1 : penetration of monomer and radicals as a function of monomer feed rate during second stage polymerization. *Coll. Surf. :A Phy. Chem. Aspec.*, 153 :255–270, 1999.
- J. M. Stubbs et D. C. Sundberg. Nonequilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. iii. effect of initiator end groups. *J. Appl. Poly. Sci.*, 91 :1538–1551, 2004.
- J. M. Stubbs et D. C. Sundberg. Nonequilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. iv. influence of chain transfer agent. *J. Appl. Poly. Sci.*, 102 :945–957, 2006a.
- J. M. Stubbs et D. C. Sundberg. Nonequilibrium particle morphology development in seeded emulsion polymerization. v. the effect of crosslinking agent. *J. Appl. Poly. Sci.*, 102 :2043–2054, 2006b.
- J. M. Stubbs et D. C. Sundberg. The dynamic morphology development in multiphase latex particles. *Prog. Org. Coat.*, 61 :156–165, 2008.
- J.M. Stubbs, Yvon G., et C. Donald. Polymer phase separation in composite latex particles. 1. considerations for the nucleation and growth mechanism. *C. R. Chimie*, 6 : 1217–1232, 2003.
- D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, B. Kronb, et J. Berg. Morphology developement of polymeric microparticles in aqueous dispersions. 1. thermodynamic considerations. *J. Appl. Polym. Sci.*, 41(7-8) :1425–1442, 1990.
- S. C. Thickett et Gilbert R. G. Emulsion polymerization : State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48 :6965–6991, 2007.

- J. Ugelstad, P. C. Mörk, et J. O. Aasen. Kinetics of emulsion polymerization. *J. Poly. Sci. Part A-1* ;, 5(9) :2281–2288, 1967.
- S. Vajda, H. Rabitz, E. Walter, et Y. Lecourtier. Qualitative and quantitative identifiability analysis of non-linear chemical kinetic models. *Chemical Engineering Communications*, 83(2) :191–219, 1989.
- J. Villermaux et L. Blavier. Free radical polymerization engineering. i. a new method for modeling free radical homogeneous polymerization reactions. *Chemical Engineering Science*, 39(1) :87–99, 1984.
- R.M. Wajge et S.K. Gupta. Multiobjective dynamic optimization of nonvaporizing nylon 6 batch reactor. *Poly. Eng. Sci.*, 34(15) :1161–1172, 1994.
- E. Walter et Pronzato L. Qualitative and quantitative experimental design for phenomenological models- a survey. *Automatica*, 26 :145–213, 1990.
- E. Walter et L. Pronzato, editors. *Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales*. Paris, Masson, 1994.
- J. A. Waters. *Eur. Pat. Appl.*, EP 327 199, 1989.
- S. R. Weijers et P. A. Vanrolleghem. A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model no. 1 to full-scale plant data. *Water Science and Technology*, 36 :69–79, 1997.
- K. Z. Yao, B. M. Shaw, B. Kou, McAuley K. B. Kim, et D. W. Bacon. Modeling ethylene/butene copolymerization with multisite catalysts : Parameter estimability and experimental design. *Polymer Reaction Engineering*, 11 :563–588, 2003.
- E. Zitzler et E. Thiele. Multiobjective evolutionary algorithms : A comparative case study and the strength pareto approach. *Transac. Evol. Comp.*, 3(4) :257–271, 1999.
- C. Zopounidis et M. Doumpos. Multi-criteria decision aid in financial decision-making : Methodologies and literature review. *J. Multi-Crit. Decis. Anal.*, 11 :167–186, 2002.
- M. Zubitur et J. M. Asua. Agitation effects in the semicontinuous emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate. *J Appl. Poly. Sci.*, 80 :841–851, 2001.



# Annexes



# Annexe A

## Bilans de populations

On exprime les bilans des populations des particules en fonction du nombre de radicaux,

Les particules contenant 0 radical :

$$\frac{d(N_P v_0)}{dt} = -\mathcal{R}_{cp} v_0 + \frac{\mathcal{R}_T}{\bar{n}} v_2 + (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{v_1}{\bar{n}} \quad (\text{A.1})$$

Les particules contenant 1 radical :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P v_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + 3 \frac{\mathcal{R}_T}{\bar{n}} v_3 - \mathcal{R}_{cp} v_1 + \mathcal{R}_{cp} v_0 \\ &+ (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{(2v_2 - v_1)}{\bar{n}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Les particules contenant  $i$  radicaux :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P v_i)}{dt} &= \mathcal{R}_{cp} (v_{i-1} - v_i) + \frac{\mathcal{R}_T}{2\bar{n}} ((i+2)(i+1)v_{i+2} - i(i-1)v_i) \\ &+ (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \frac{((i+1)v_{i+1} - iv_i)}{\bar{n}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où  $v_i$  est la fraction des particules contenant  $i$  radicaux, tel que

$$\sum_{i=0}^{\infty} v_i = 1 \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} i v_i = \sum_{i=1}^{\infty} i v_i = \bar{n} \quad (\text{A.5})$$

En multipliant toutes les équations (A.1, A.2, ... A.3) par  $i$ , la somme donne :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \bar{n})}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} \left( \sum_{i=1}^{\infty} i v_{i-1} - \bar{n} \right) \\ &+ \frac{\mathcal{R}_T}{2\bar{n}} \left( \sum_{i=0:1}^{\infty} i(i+1)(i+2)v_{i+2} - \sum_{i=1:2}^{\infty} i^2(i-1)v_i \right) \\ &+ \frac{(\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des})}{\bar{n}} \left( \sum_{i=0:1}^{\infty} i(i+1)v_{i+1} - \sum_{i=1:2}^{\infty} i^2 v_i \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

De même, tous les termes de cette équation peuvent être simplifiés :

$$\sum_{i=1}^{\infty} i v_{i-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) v_j = \sum_{j=0}^{\infty} (j v_j + v_j) = \bar{n} + 1 \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} i(i+1)(i+2) v_{i+2} &- \sum_{i=2}^{\infty} i^2(i-1) v_i \\ &= \sum_{j=2}^{\infty} (j(j-1)(j-2) - j^2(j-1)) v_j \\ &= -2 \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1) v_j = -2\tilde{n} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} i(i+1) v_{i+1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^2 v_i = \sum_{j=2}^{\infty} (j(j-1) - j^2) v_j = -\bar{n} \quad (\text{A.9})$$

L'équation A.6 devient finalement,

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \bar{n})}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \frac{\mathcal{R}_T}{2\tilde{n}} (-2\tilde{n}) - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \\ &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des}) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

De la même façon, en multipliant toutes les équations (A.1, A.2, ... A.3) par  $i(i-1)$ , la somme donne :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_P \tilde{n})}{dt} &= \mathcal{R}_{cp} \left( \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) v_{i-1} - \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) v_i \right) \\ &+ \frac{\mathcal{R}_T}{2\tilde{n}} \left( \sum_{i=0:2}^{\infty} i(i-1)(i+1)(i+2) v_{i+2} - \sum_{i=0:2}^{\infty} i^2(i-1)^2 v_i \right) \\ &+ \frac{(\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des})}{\bar{n}} \left( \sum_{i=0:1}^{\infty} i(i-1)(i+1) v_{i+1} - \sum_{i=1:2}^{\infty} i^2(i-1) v_i \right) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Tous les termes de cette équation peuvent être simplifiés,

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) v_{i-1} - \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) v_i &= \sum_{j=1}^{\infty} j(j+1) v_j - \sum_{j=1}^{\infty} j(j-1) v_j \\ &= 2\bar{n} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{\infty} i(i-1)(i+1)(i+2)v_{i+2} &- \sum_{i=2}^{\infty} i^2(i-1^2)v_i \\
&= \sum_{j=2}^{\infty} (j(j-1)(j-2)(j-3) - j^2(j-1)^2)v_j \\
&= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)((j-2)(j-3) - j(j-1))v_j \\
&= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)(-4j+6)v_j \\
&= \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)(-4(j-2)-2)v_j \\
&= -4 \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)(j-2)v_j - 2 \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)v_j \\
&= -4\tilde{\tilde{n}} - 2\tilde{n}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

où  $\tilde{\tilde{n}}$  est donné comme suit,

$$\tilde{\tilde{n}} = \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1)(i-2)v_i \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{\infty} i(i-1)(i+1)v_{i+1} - \sum_{i=2}^{\infty} i^2(i-1)v_i &= \sum_{j=2}^{\infty} (j(j-1)(j-2) - j^2(j-1))v_j \\
&= -2\tilde{n}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Finalement, l'équation A.11 devient :

$$\begin{aligned}
\frac{d(N_p \tilde{\tilde{n}})}{dt} &= 2\bar{n}\mathcal{R}_{cp} + \frac{\mathcal{R}_T}{2\tilde{\tilde{n}}}(-4\tilde{\tilde{n}} - 2\tilde{n}) + \frac{(\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des})}{\bar{n}}(-2\tilde{\tilde{n}}) \\
&= 2\bar{n}\mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_T \left( \frac{2\tilde{\tilde{n}}}{\tilde{\tilde{n}}} + 1 \right) + 2\frac{\tilde{\tilde{n}}}{\bar{n}}(\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{des})
\end{aligned} \tag{A.16}$$

**Détermination de  $\bar{n}$  et  $\tilde{n}$** 

Supposons que la fraction de particules contenant  $i$  radicaux obéit à une distribution de Poisson comme suit :

$$v_i = (1 - \alpha) \frac{\lambda^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\lambda} \quad (\text{A.17})$$

avec

$$\alpha = v_0$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} v_i &= v_0 + \sum_{i=1}^{\infty} v_i = \alpha + \sum_{i=1}^{\infty} (1 - \alpha) \frac{\lambda^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\lambda} \\ &= \alpha + (1 - \alpha) e^{-\lambda} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

d'où

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} = e^{\lambda}$$

Dans ce qui suit nous allons exprimer  $\bar{n}$ ,  $\tilde{n}$  et  $\tilde{\tilde{n}}$  en fonction de  $\lambda$

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{i=0}^{\infty} i v_i \\ &= (1 - \alpha) \sum_{i=0}^{\infty} i \frac{\lambda^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\lambda} \\ &= (1 - \alpha) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda} \\ &= (1 - \alpha) \left[ \sum_{j=0}^{\infty} j \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda} + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda} \right] \\ &= (1 - \alpha) \left[ \sum_{j=0}^{\infty} j \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda} + 1 \right] \\ &= (1 - \alpha) \left[ \lambda \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^{j-1}}{(j-1)!} e^{-\lambda} + 1 \right] \\ \bar{n} &= (1 - \alpha) (\lambda + 1) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

De la même manière, on peut déduire  $\tilde{n}$  :

$$\begin{aligned}
\tilde{n} &= \sum_{i=0}^{\infty} i(i-1)v_i \\
&= (1-\alpha) \sum_{i=0}^{\infty} i(i-1) \frac{\lambda^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{i=0}^{\infty} i \frac{\lambda^{i-1}}{(i-2)!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{j=0}^{\infty} (j+2) \frac{\lambda^{j+1}}{j!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{j=0}^{\infty} j \frac{\lambda^{j+1}}{j!} e^{-\lambda} + \underbrace{2\lambda \sum_{j=0}^{\infty} (1-\alpha) \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda}}_{2\lambda(1-\alpha)} \\
&= (1-\alpha) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^{j+1}}{(j-1)!} e^{-\lambda} + 2\lambda(1-\alpha) \\
&= (1-\alpha) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda^{i+2}}{i!} e^{-\lambda} + 2\lambda(1-\alpha) \\
&= (1-\alpha) \lambda^2 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda^i}{i!} e^{-\lambda} + 2\lambda(1-\alpha) \\
&= \lambda^2(1-\alpha) + 2\lambda(1-\alpha) \\
\tilde{n} &= (1-\alpha)\lambda(\lambda+2)
\end{aligned} \tag{A.20}$$

de même pour  $\tilde{\tilde{n}}$  :

$$\begin{aligned}
\tilde{\tilde{n}} &= \sum_{i=0}^{\infty} i(i-1)(i-2)v_i \\
&= (1-\alpha) \sum_{i=0:3}^{\infty} i(i-1)(i-2) \frac{\lambda^{i-1}}{(i-1)!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{i=3}^{\infty} i \frac{\lambda^{i-1}}{(i-3)!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{j=0}^{\infty} (j+3) \frac{\lambda^{j+2}}{j!} e^{-\lambda} \\
&= (1-\alpha) \sum_{j=0}^{\infty} j \frac{\lambda^{j+2}}{j!} e^{-\lambda} + \underbrace{3\lambda^2 \sum_{j=0}^{\infty} (1-\alpha) \frac{\lambda^j}{j!} e^{-\lambda}}_{3\lambda^2(1-\alpha)}
\end{aligned} \tag{A.21}$$

d'où

$$\begin{aligned}
\tilde{n} &= (1 - \alpha) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^{j+2}}{(j-1)!} e^{-\lambda+3\lambda^2} (1 - \alpha) \\
&= (1 - \alpha) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda^{i+3}}{i!} e^{-\lambda+3\lambda^2} (1 - \alpha) \\
&= (1 - \alpha) \lambda^3 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda^i}{i!} e^{-\lambda} + 3\lambda^2 (1 - \alpha) \\
&= \lambda^3 (1 - \alpha) + 3\lambda^2 (1 - \alpha) \\
\tilde{n} &= (1 - \alpha) \lambda^2 (\lambda + 3)
\end{aligned} \tag{A.22}$$

### Détermination de $\lambda$

En divisant  $\tilde{n}$  par  $\bar{n}$ ,

$$\frac{\tilde{n}}{\bar{n}} = \frac{(1 - \alpha) \lambda (\lambda + 2)}{(1 - \alpha) (\lambda + 1)} = \frac{\lambda (\lambda + 2)}{(\lambda + 1)} \tag{A.23}$$

$$\frac{\tilde{n}}{\bar{n}} (\lambda + 1) = \lambda (\lambda + 2) \tag{A.24}$$

on obtient l'équation du second degré suivante :

$$\lambda^2 + \lambda \left( 2 - \frac{\tilde{n}}{\bar{n}} \right) - \frac{\tilde{n}}{\bar{n}} = 0 \tag{A.25}$$

La solution (positive) de cette équation est :

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{-(2 - \frac{\tilde{n}}{\bar{n}}) + \sqrt{\Delta}}{2} \\
&= \frac{\tilde{n}}{2\bar{n}} - 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{\tilde{n}}{2\bar{n}} \right)^2}
\end{aligned} \tag{A.26}$$

avec  $\Delta$  le discriminant de l'équation,

$$\Delta = 4 + \left( \frac{\tilde{n}}{\bar{n}} \right)^2 > 0 \tag{A.27}$$

Afin de déduire l'expression de  $\tilde{n}$  on divise  $\tilde{n}$  par  $\bar{n}$

$$\frac{\tilde{n}}{\bar{n}} = \frac{(1 - \alpha) \lambda^2 (\lambda + 3)}{(1 - \alpha) \lambda (\lambda + 2)} = \frac{\lambda^2 + 3\lambda}{(\lambda + 2)} \tag{A.28}$$



De l'équation (A.25) on peut écrire :

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}} &= \frac{\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}} - \lambda \left(2 - \frac{\tilde{n}}{\tilde{n}}\right) + 3\lambda}{(\lambda + 2)} \\ &= \frac{\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}} + \lambda \left(1 + \frac{\tilde{n}}{\tilde{n}}\right)}{(\lambda + 2)}\end{aligned}\tag{A.29}$$

Finalement,

$$\tilde{n} = \tilde{n} \left( \frac{\frac{\tilde{n}}{\tilde{n}} + \lambda \left(1 + \frac{\tilde{n}}{\tilde{n}}\right)}{(\lambda + 2)} \right)\tag{A.30}$$



# Annexe B

## Equations des moments

Soit  $\lambda_k$  et  $L_k$  les moments normés d'ordre  $k$  de la distribution des degrés de polymérisation des macroradicaux et des macromolécules respectivement :

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k \bar{w}_j \quad (\text{B.1})$$

$$L_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k w_j \quad (\text{B.2})$$

avec  $\bar{w}_j$  les fractions en nombre des macroradicaux ayant un degré de polymérisation égal à  $j$  et  $w_j$  les fractions en nombre des macromolécules ayant un degré de polymérisation égal à  $j$ . tel que :

$$\sum_{j=1}^{\infty} \bar{w}_j = 1, \quad \sum_{j=1}^{\infty} w_j = 1 \quad (\text{B.3})$$

### Moments de distribution des macroradicaux

Les bilans sur les espèces macroradicalaires de degré de polymérisation  $j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) donnent :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \bar{w}_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_1 \\ &\quad - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{d(N_p \bar{n} \bar{w}_2)}{dt} = \mathcal{R}_p \bar{w}_1 - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_2 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d(N_p \bar{n} \bar{w}_j)}{dt} = \mathcal{R}_p \bar{w}_{j-1} - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_j \quad (\text{B.6})$$

où  $N_p \bar{n}$  est le nombre total de macroradicaux.

La somme de toutes les équations (B.4, B.5, ... B.6) donne :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n})}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} + \mathcal{R}_p - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) - \mathcal{R}_{des} \\ &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{des}) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

En multipliant toutes les équations (B.4, B.5, ... B.6) par  $j^k$  :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \bar{w}_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_1 \\ &\quad - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{d(2^k N_p \bar{n} \bar{w}_2)}{dt} = 2^k (\mathcal{R}_p \bar{w}_1 - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_2) \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{d(j^k N_p \bar{n} \bar{w}_j)}{dt} = j^k (\mathcal{R}_p \bar{w}_{j-1} - (\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \bar{w}_j) \quad (\text{B.10})$$

La somme des équations précédentes donne alors :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_k)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p \left( \sum_{j=2}^{\infty} j^k \omega_{j-1} - \sum_{j=1}^{\infty} j^k \omega_j \right) \\ &\quad - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \sum_{j=1}^{\infty} j^k \omega_j \\ &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p \left( \sum_{j=1}^{\infty} (j+1)^k \omega_j - \lambda_k \right) \\ &\quad - (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \lambda_k \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Or, d'après la formule du binôme de Newton,

$$(a+b)^n = \sum_{p=0}^n C_n^p a^{n-p} b^p$$

où  $C_k^p$  est le nombre de combinaisons à  $p$  éléments dans un ensemble de  $k$  éléments.

on obtient

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\infty} (j+1)^k \bar{w}_j &= \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{p=0}^k C_k^p j^p \bar{w}_j \\ &= \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

L'équation B.11 devient alors ,

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_k)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p \left( \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p - \lambda_k \right) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \lambda_k \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Par ailleurs,

$$\frac{d(N_p \bar{n} \lambda_k)}{dt} = N_p \bar{n} \frac{d\lambda_k}{dt} + \lambda_k \frac{d(N_p \bar{n})}{dt} \quad (\text{B.14})$$

Ce qui permet de déduire l'équation différentielle suivante :

$$N_p \bar{n} \frac{d\lambda_k}{dt} = \mathcal{R}_p \left( \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p - \lambda_k \right) - (\mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des}) (\lambda_k - 1) \quad (\text{B.15})$$

### Calcul des moments d'ordre 1 et 2 des macroradicaux

Pour le moment d'ordre 1

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p \left( \sum_{p=0}^1 C_1^p \lambda_p - \lambda_1 \right) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \lambda_1 \\ &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p ((1 + \lambda_1) - \lambda_1) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \lambda_1 \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

d'où l'expression finale du moments d'ordre 1

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_1)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp}) (1 - \lambda_1) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_1 \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

De même, pour le moment d'ordre 2

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_2)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p \left( \sum_{p=0}^2 C_2^p \lambda_p - \lambda_2 \right) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_T + \mathcal{R}_{TAp}) \lambda_2 \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

avec

$$\sum_{p=0}^2 C_2^p \lambda_p - \lambda_2 = 1 + 2\lambda_1$$

On obtient alors l'expression finale du moments d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \frac{d(N_p \bar{n} \lambda_2)}{dt} &= \mathcal{R}_N + \mathcal{R}_{cp} - \mathcal{R}_{des} + \mathcal{R}_p (1 + 2\lambda_1) + (\mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TAp}) (1 - \lambda_2) \\ &- (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_T) \lambda_2 \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

## Moments de distribution des macromolécules (dead macromolécules)

Les bilans sur les espèces macromoléculaire de degré de polymérisation  $j$  ( $j = 1, ..n$ ) donnent :

$$\frac{d(N_m w_1)}{dt} = \bar{w}_1 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{d(N_m w_2)}{dt} = \bar{w}_2 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \bar{w}_1 \bar{w}_1 \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{d(N_m w_3)}{dt} = \bar{w}_3 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} (\bar{w}_1 \bar{w}_2 + \bar{w}_2 \bar{w}_1) \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{d(N_m w_j)}{dt} = \bar{w}_j (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \sum_{i=1}^{j-1} \bar{w}_{j-i} \bar{w}_i \quad (\text{B.23})$$

où  $N_m$  est le nombre total de macromolécules.

La somme de toutes les équations (B.20, B.21, B.22, ... B.23) donne :

$$\frac{d(N_m)}{dt} = \mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp} + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \quad (\text{B.24})$$

De même que pour les moments des macroradicaux, en multipliant toutes les équations (B.20, B.21, B.22, ... B.23) par  $j^k$  :

$$\frac{d(j^k N_m w_j)}{dt} = j^k \bar{w}_j (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} j^k \sum_{i=1}^{j-1} \bar{w}_{j-i} \bar{w}_i \quad (\text{B.25})$$

la somme donne :

$$\frac{d(N_m L_k)}{dt} = \lambda_k (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \sum_{j=2}^{\infty} j^k \sum_{i=1}^{j-1} \bar{w}_{j-i} \bar{w}_i \quad (\text{B.26})$$

or

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{\infty} j^k \sum_{i=1}^{j-1} \bar{w}_{j-i} \bar{w}_i &= \sum_{\alpha=1}^{\infty} \sum_{\beta=1}^{\infty} (\alpha + \beta)^k \bar{w}_\alpha \bar{w}_\beta \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\infty} \sum_{\beta=1}^{\infty} \sum_{p=0}^k C_k^p \alpha^{k-p} \beta^p \bar{w}_\alpha \bar{w}_\beta \\ &= \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p \lambda_{k-p} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

finalemant,

$$\frac{d(N_m L_k)}{dt} = \lambda_k (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p \lambda_{k-p} \quad (\text{B.28})$$

de même :

$$\frac{d(N_m L_k)}{dt} = N_m \frac{dL_k}{dt} + L_k \frac{dN_m}{dt} \quad (\text{B.29})$$

d'où

$$N_m \frac{dL_k}{dt} = (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) (\lambda_k - L_k) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \left( \sum_{p=0}^k C_k^p \lambda_p \lambda_{k-p} - L_k \right) \quad (\text{B.30})$$

### Calcul des moments d'ordre 1 et 2 des macromolécules

Pour le moment d'ordre 1

$$\frac{d(N_m L_1)}{dt} = \lambda_1 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \sum_{p=0}^1 C_1^p \lambda_p \lambda_{1-p}$$

avec

$$\sum_{p=0}^1 C_1^p \lambda_p \lambda_{1-p} = 2\lambda_1$$

d'où l'expression finale du moment d'ordre 1 :

$$\frac{d(N_m L_1)}{dt} = \lambda_1 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \mathcal{R}_{TC} \lambda_1 \quad (\text{B.31})$$

De même, pour le moment d'ordre 2 ,

$$\frac{d(N_m L_2)}{dt} = \lambda_2 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \frac{\mathcal{R}_{TC}}{2} \sum_{p=0}^2 C_2^p \lambda_p \lambda_{2-p}$$

$$\sum_{p=0}^2 C_2^p \lambda_p \lambda_{2-p} = 2\lambda_2 + 2\lambda_1^2 \quad (\text{B.32})$$

On obtient finalement l'expression finale du moment d'ordre 2 :

$$\frac{d(N_m L_2)}{dt} = \lambda_2 (\mathcal{R}_{Zp} + \mathcal{R}_{trm} + \mathcal{R}_{TD} + \mathcal{R}_{TAp}) + \mathcal{R}_{TC} (\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (\text{B.33})$$





# Annexe C

## Absorption des radicaux

Selon la théorie du double film de Whitman la vitesse d'absorption des radicaux par une particule contenant  $n$  radicaux s'exprime comme suit

$$J_{R^*} = \frac{d(v_p C_p)}{dt} = \frac{d(n)}{dt} = k_s a_p (C_{p,int} - C_p) = k_w a_p (C_w - C_{w,int}) \quad (C.1)$$

où  $k_s, k_w$  sont les coefficients de transfert de masse côté particule et côté phase aqueuse respectivement,  $C_p, C_w$  la concentration des radicaux dans les particule et dans la phase aqueuse respectivement,  $C_{p,int}, C_{w,int}$  la concentration des radicaux à l'interface côté particule et côté phase aqueuse respectivement et  $a_p$  la surface de la particule. A l'équilibre la concentration des radicaux à l'interface s'exprime comme suit

$$C_{p,int} = m_d C_{w,int} \quad (C.2)$$

où  $m_d$  est le coefficient de partition des radicaux entre les particules et la phase aqueuse. On prouve facilement que

$$m_d C_{w,int} = \frac{k_s C_p + k_w C_w}{k_w/m_d + k_s} \quad (C.3)$$

on peut alors réécrire  $J_{R^*}$  comme suit,

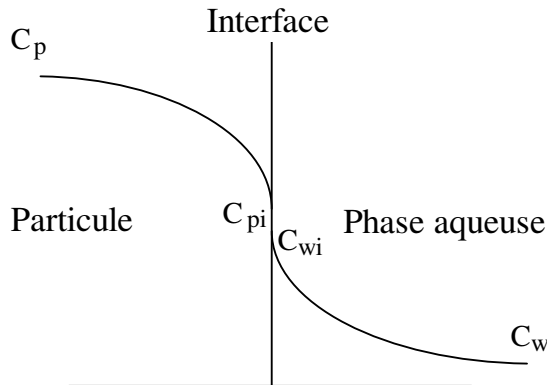


FIGURE C.1 – Schéma du double film.

$$J_{R^*} = \frac{m_d C_w - C_p}{\frac{1}{k_s a_p} + \frac{m_d}{k_w a_p}} = K_s a_p (m_d C_w - C_p) \quad (C.4)$$

$$= \frac{C_w - \frac{C_p}{m_d}}{\frac{1}{m_d k_s a_p} + \frac{1}{k_w a_p}} = K_w a_p \left( C_w - \frac{C_p}{m_d} \right) \quad (C.5)$$

$K_s, K_w$  représentent les coefficients globaux de transfert de matière définis par

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{k_s} + \frac{m_d}{k_w} \quad (C.6)$$

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{m_d k_s} + \frac{1}{k_w} \quad (C.7)$$

avec

$$K_s m_d = K_w \quad (C.8)$$

Considérons maintenant la vitesse d'absorption globale (toutes les particules) des radicaux issus du monomère  $i$

$$J_{Ri} = \mathcal{R}_{absi} = K_{wi} a_p N_P N_A \left( C_{wi} - \frac{C_{pi}}{m_{di}} \right) \quad (C.9)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $N_p$  le nombre de mole de particules.

Les concentrations des radicaux issus du monomère  $i$  (formés d'une seule unité de monomère) dans la phase aqueuse et dans les particules ( $C_{pi}, C_{wi}$ ) s'expriment selon les expressions

$$C_{wi} = \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} \quad (C.10)$$

$$C_{pi} = \frac{N_p \bar{n} P_i \omega_i}{V_p} \quad (C.11)$$

Par ailleurs, la surface de la particule s'exprime comme suit,

$$a_p = \pi d_p^2 \quad (C.12)$$

où  $R_{aq}$  est le nombre de mole de radicaux dans la phase aqueuse,  $f_{aqi}$  la fraction des radicaux  $i$  dans la phase aqueuse,  $V_{aq}$  le volume de la phase aqueuse,  $V_p$  le volume total des particules.  $P_i$  fraction des radicaux libre terminé par une unité du monomère  $i$ ,  $\omega_i$  la fraction des radicaux issus de  $i$  formé d'une seule unité monomère,  $d_p$  le diamètre moyen des particules.

On obtient l'expression finale de la vitesse globale de désorption :

$$\mathcal{R}_{absi} = K_{wi} \pi d_p^2 N_P N_A \left( \frac{R_{aq} f_{aqi}}{V_{aq}} - \frac{N_p \bar{n} P_i \omega_i}{V_p m_{di}} \right) \quad (C.13)$$

# Annexe D

## Problèmes test

### Test monocritère non contraint 'Rosenbrock banana'

Ce problème a été utilisé pour tester l'algorithme génétique destiné à l'identification paramétrique.

$$J(x_1, x_2) = (x_1 - 1)^2 + 10(x_1^2 - x_2)^2 \quad (\text{D.1})$$
$$x_1 \in [-0.5, 1.5]$$
$$x_2 \in [-0.5, 1.5]$$

Solution :  $x_1 = x_2 = 1$

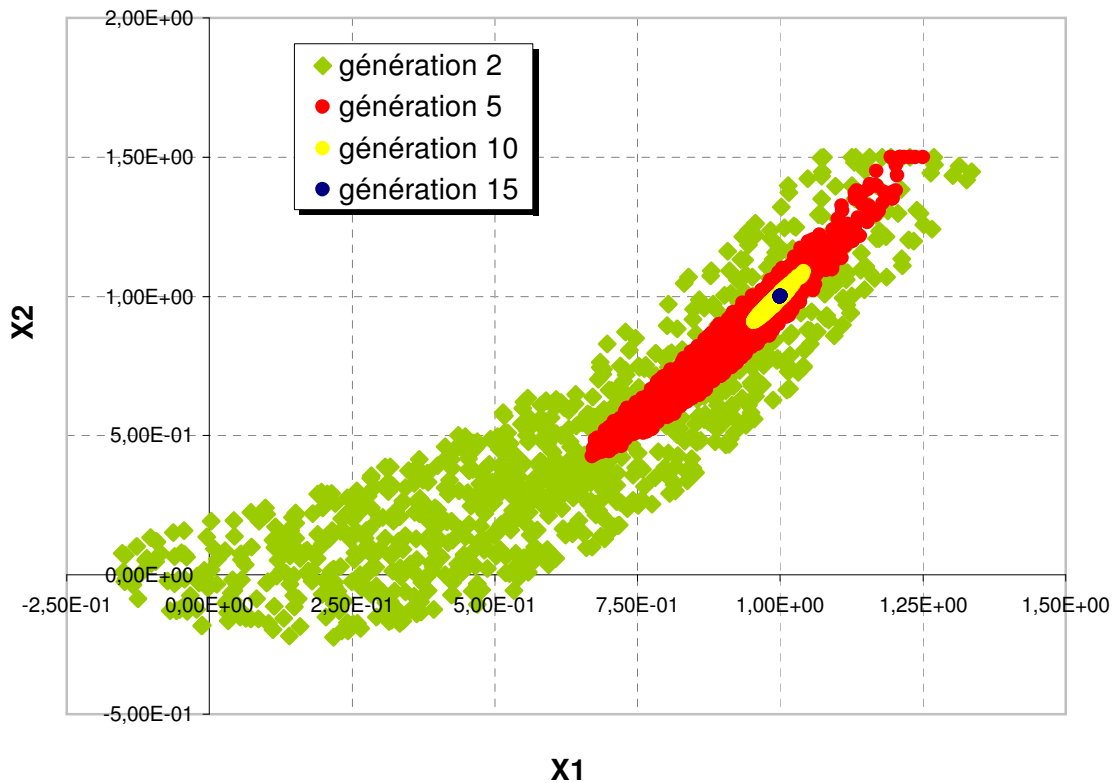


FIGURE D.1 – Résultats de la résolution du problème monocritère test.

## Test multicritère non contraint

Ce problème a été utilisé pour tester l'algorithme évolutionnaire destiné à l'optimisation multicritère (Coello et al. (2007)).

$$\begin{aligned}
 \text{Min } \mathbf{f} &= [f_1, f_2]^T \\
 f_1 &= x^2 \\
 f_2 &= (x - 2)^2 \\
 x &\in [-10^5, 10^5]
 \end{aligned} \tag{D.2}$$

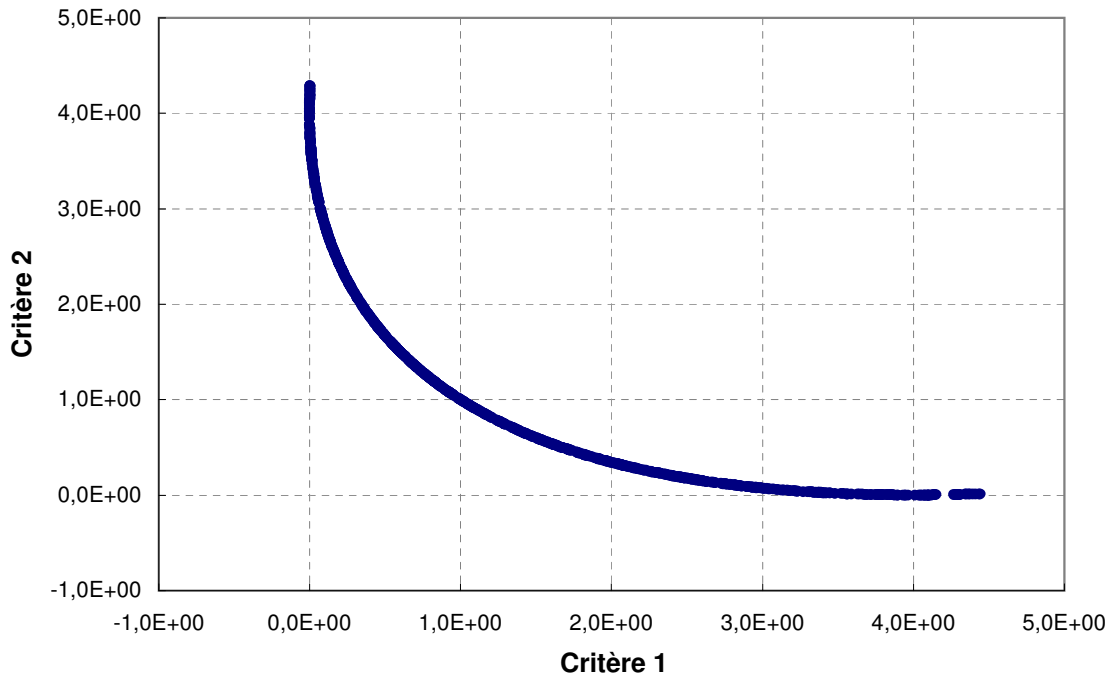


FIGURE D.2 – Résultats de la résolution du problème test multicritère sans contraintes.

## Test multicritère sous contraintes

Ce problème a été utilisé pour tester l'algorithme évolutionnaire destiné à l'optimisation multicritère.

$$\begin{aligned}
 \text{Min } \mathbf{f} &= [f_1, f_2]^T \\
 f_1 &= -x_1 - x_2^2 \\
 f_2 &= -x_1^2 - x_2 \\
 \text{s.à.} \quad g_1 &= 12 - x_1 - x_2 \geq 0 \\
 g_2 &= x_1^2 + 10 \cdot x_1 - x_2^2 + 16 \cdot x_2 - 80 \geq 0 \\
 x_1 &\in [2, 7] \\
 x_2 &\in [5, 10]
 \end{aligned} \tag{D.3}$$

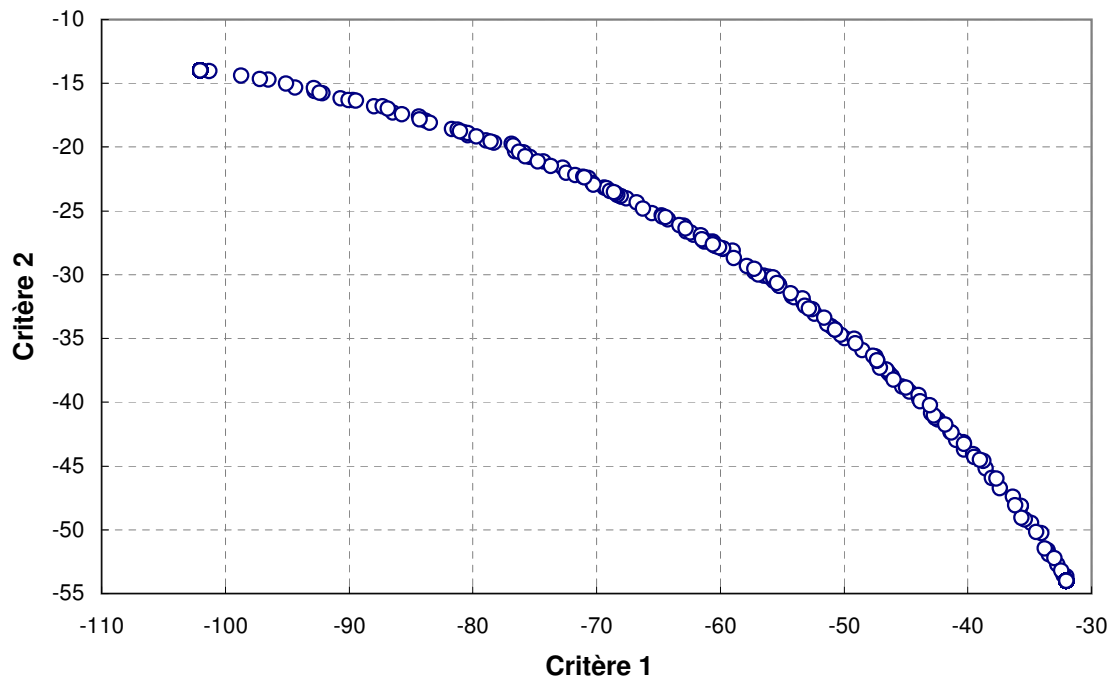


FIGURE D.3 – Résultats de la résolution du problème test multicritère sous contraintes.

### Test monocritère sous contraintes

Ce problème a été utilisé pour tester l'algorithme évolutionnaire destiné à l'optimisation multicritère.

$$\begin{aligned}
 \text{Min } f &= x_1^2 + x_2^2 \\
 \text{s.à. } &g_1 = 2.2 x_1^2 + 1.1 x_1 + x_2 - 0.1 \geq 0 \\
 &g_2 = 1 - x_1 - x_2 \geq 0 \\
 &x_1 \in [-1, 1] \\
 &x_2 \in [-1, 1]
 \end{aligned}$$

$$\text{Solution : } x_1 = 5.05 \cdot 10^{-2}, x_2 = 3.89 \cdot 10^{-2}$$

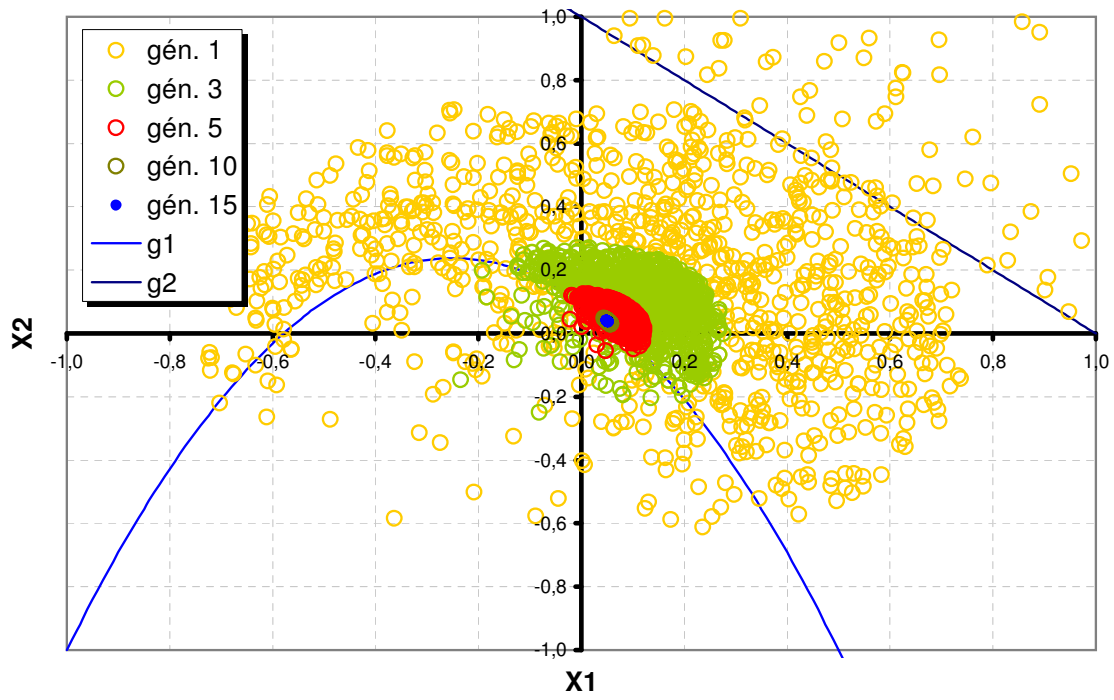


FIGURE D.4 – Résultats de la résolution du problème test monocritère sous contraintes.

# Annexe E

## Intervalles de confiance

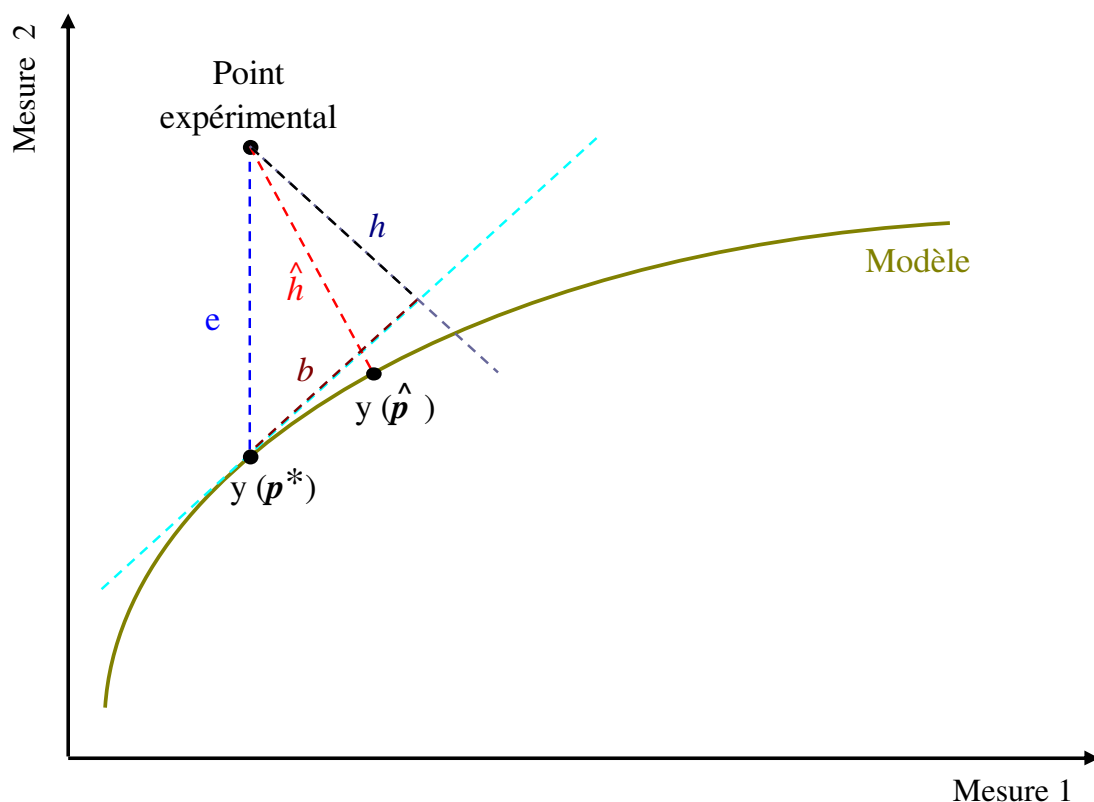


FIGURE E.1 – Représentation simplifiée des mesures expérimentales et des prédictions du modèle.

Dans la figure E.1 nous avons présenté la projection des mesures sur un plan tangent aux prédictions du modèle mathématique. Dans ce cas  $e$  représente l'écart entre les mesures et les prédictions basées sur le vecteur réel des paramètres,  $b$  la projection de  $e$  sur le plan tangent,  $\hat{h}$  est l'écart entre les mesures et les prédictions basées sur le vecteur estimé des paramètres et  $h$  la distance entre les mesures et la projection verticale sur le plan tangent.

$$e^2 = b^2 + h^2 \tag{E.1}$$

Soit

$y_{ij}$  la valeur expérimentale de la  $j$  ème mesure de la  $i$  ème sortie.

$\hat{y}_i(\mathbf{p}^*, t_{ij})$  la prédiction du modèle de la  $j$  ème mesure de la  $i$  ème sortie basée sur les valeurs réelles des paramètres .

$\hat{y}_i(\hat{\mathbf{p}}, t_{ij})$  la prédiction du modèle de la  $j$  ème mesure de la  $i$  ème sortie basée sur les valeurs estimées des paramètres .

$\mathbf{p}^*$  le vecteur des vraies valeurs des paramètres du modèle (valeurs théoriques).

L'écart entre la mesure expérimentale et la prédiction du modèle de la  $j$  ème mesure de la  $i$  ème sortie s'écrit :

$$\epsilon_{ij}^2 = (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}^*, t_{ij}))^2 \quad (\text{E.2})$$

on peut alors définir l'écart normé correspondant,

$$e_{ij}^2 = \frac{(y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}^*, t_{ij}))^2}{V_i} \quad (\text{E.3})$$

où  $V_i$  est la variance réelle de la sortie mesurée  $i$ .

L'écart normé pour l'ensemble des mesures d'une sortie  $i$  ainsi que l'écart global s'exprime alors comme suit :

$$e_i^2 = \sum_{j=1}^{n_{mi}} \epsilon_{ij}^2 \quad (\text{E.4})$$

$$e^2 = \sum_{i=1}^{n_s} e_i^2 \quad (\text{E.5})$$

où  $n_{mi}$  est le nombre total de mesures de la sortie  $i$  et  $n_s$  le nombre total des sortie (mesurées).

De la même façon, on déduit les écarts entre les mesures expérimentales est les prédictions du modèle basé sur des estimation des paramètres.

$$\hat{h}_i^2 = \sum_{j=1}^{n_{mi}} \hat{\epsilon}_{ij}^2 \quad (\text{E.6})$$

$$\hat{h}^2 = \sum_{i=1}^{n_s} \hat{h}_i^2 \quad (\text{E.7})$$

Parailleurs, la variance  $\hat{V}_j(\hat{\mathbf{p}})$  peut etre exprimée par

$$\begin{aligned} \hat{V}_i &= \frac{1}{n_{mi}} \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\hat{\mathbf{p}}, t_{ij}))^2 \\ &= \frac{1}{n_{mi}} \sum_{j=1}^{n_{mi}} \hat{\epsilon}_{ij}^2 V_i \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$



d'où

$$\hat{e}_i^2 = \frac{n_{mi}\hat{V}_i}{V_i} \quad (\text{E.9})$$

De la même façon on déduit,

$$\hat{h}_i^2 = \frac{n_{mi}\tilde{V}_j(\mathbf{p}^*)}{V_i} \quad (\text{E.10})$$

On suposera de plus que les aléas normés  $e^2$  et  $\hat{h}^2$  sont gaussiens centrés, d'où

$$e^2 = \sum_{i=1}^{n_s} e_i^2 \rightarrow \aleph(n_m) \quad (\text{E.11})$$

$$\hat{h}^2 = \sum_{i=1}^{n_s} \hat{h}_i^2 \rightarrow \aleph(n_m - n_p - n_s + 1) \quad (\text{E.12})$$

où  $\aleph$  désigne la loi normale.

de même

$$b^2 = e^2 - \hat{h}^2 \rightarrow \aleph(n_p + n_s - 1) \quad (\text{E.13})$$

Par ailleurs, on peut admettre l'approximation suivante :

$$\frac{b^2}{h^2} = \frac{e^2 - h^2}{h^2} \cong \frac{e^2 - \hat{h}^2}{\hat{h}^2} \quad (\text{E.14})$$

De plus, les aléas  $b$  et  $h$  sont indépendants (orthogonaux). On peut alors appliquer le test de Fisher et Snedcor pour les intervalles de confiance.

$$\frac{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\tilde{V}_i(\mathbf{p}^*)}{V_i} - \sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\hat{V}_i}{V_i}}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\hat{V}_i}{V_i}} \rightarrow \frac{n_p + n_s - 1}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) \quad (\text{E.15})$$

Afin de déduire les intervalles de confiance nous allons exprimer le test de Fisher Snedcor précédent en fonction des critères du maximum de vraisemblance, soit :

$$J(\mathbf{p}^*) = \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( n_{mi} \tilde{V}_i(\mathbf{p}^*) \right) \quad (\text{E.16})$$

L'addition du terme nulle  $-V_i + V_i$  à l'expression nous permet d'écrire,

$$\begin{aligned} J(\mathbf{p}^*) &= \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( n_{mi} \left( \tilde{V}_i(\mathbf{p}^*) - V_i + V_i \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln(n_{mi} V_i) + \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\tilde{V}_i(\mathbf{p}^*) - V_i}{V_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Le terme  $\left(1 + \frac{\tilde{V}_i(\mathbf{p}) - V_i}{V_i}\right)$  étant très faible on peut écrire.

$$\begin{aligned} J(\mathbf{p}^*) &\approx \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln(n_{mi}V_i) + \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \left(\frac{\tilde{V}_i(\mathbf{p}^*) - V_i}{V_i}\right) \\ &= \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln(n_{mi}V_i) - n_m + \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \left(\frac{\tilde{V}_i(\mathbf{p}^*)}{V_i}\right) \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

En réarrangeant l'équation E.18 on obtient :

$$\sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\tilde{V}_i(\mathbf{p}^*)}{V_i} = J(\mathbf{p}^*) - \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln(n_{mi}V_i) + n_m \quad (\text{E.19})$$

De la même façon on peut déduire,

$$\sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\tilde{V}_i}{V_i} = J(\hat{\mathbf{p}}) - \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln(n_{mi}V_i) + n_m \quad (\text{E.20})$$

En remplaçant par les deux dernières expressions (équations E.19 et E.20) dans l'équation E.15, on obtient :

$$\frac{J(\mathbf{p}^*) - J(\hat{\mathbf{p}})}{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{n_{mi}\hat{V}_i}{V_i}} \leq \frac{n_p + n_s - 1}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) \quad (\text{E.21})$$

De plus

$$\hat{V}_i \approx V_i$$

Le test de Fisher Snedcor s'exprime enfin comme suit

$$J(\mathbf{p}^*) - J(\hat{\mathbf{p}}) \leq \frac{n_m(n_p + n_s - 1)}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) \quad (\text{E.22})$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\mathbf{p}^*, t_{ij}))^2 \right) &\leq \sum_{i=1}^{n_s} n_{mi} \cdot \ln \left( \sum_{j=1}^{n_{mi}} (y_{ij} - \hat{y}_i(\hat{\mathbf{p}}, t_{ij}))^2 \right) \\ + \frac{n_m(n_p + n_s - 1)}{n_m - n_p - n_s + 1} F_\beta(n_p + n_s - 1, n_m - n_p - n_s + 1) &\quad (\text{E.23}) \end{aligned}$$





AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Nida SHEIBAT OTHMAN, Chargée de Recherche, LAGEP, CPE, Villeurbanne**

**Monsieur Grégory FRANCOIS, Research Associate & Lecturer, EPFL, Lausanne, Suisse**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur BENYAHIA Brahim**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

« **Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne** »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENY



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDOEUVRE CEDEX

# Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne

**Résumé :** l'objectif de cette étude est de développer une méthodologie permettant de déterminer et de mettre en œuvre les conditions opératoires optimales du procédé fed-batch de copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle en présence d'un agent de transfert de chaîne (CTA). Elle vise particulièrement à optimiser la production et les caractéristiques physico-chimiques de particules de latex à propriétés d'usage ciblées. Après une étude expérimentale de l'impact des différents facteurs, le modèle mathématique du procédé a été développé traduisant l'effet particulier de l'agent de transfert de chaîne sur la cinétique de polymérisation et mettant l'accent sur une les bilans de population. Une approche basée sur l'analyse de l'estimabilité des paramètres a ensuite permis de sélectionner 21 paramètres parmi les 49 paramètres du modèle mathématique dont les valeurs ont été identifiées grâce à un algorithme génétique.

Le modèle mathématique validé en modes batch et fed-batch a ensuite été exploité pour l'optimisation multicritère du procédé orientée vers la maximisation de la production de particules de latex possédant une morphologie de type cœur-écorce avec un profil de température de transition vitreuse prédéfini. L'ensemble des solutions du front de Pareto a été obtenu grâce à un algorithme évolutionnaire développé et testé à cet effet. La meilleure alternative obtenue grâce à un outil d'aide à la décision a été implémentée expérimentalement et comparée avec succès aux prédictions du modèle mathématique.

**Mots-clés :** Copolymérisation en émulsion, Agent de transfert de chaîne, Modélisation, Bilan de population, Analyse de l'estimabilité, Algorithme génétique, Optimisation multicritère, Morphologie des particules, Aide à la décision.

## Modeling, experimentation and multicriteria optimization of a an emulsion copolymerization process in presence of a chain transfer agent

**Abstract :** the objective of this study is to develop a methodology in order to determine and implement the optimal operating conditions of the emulsion fed-batch copolymerization process of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. It particularly aims to optimize the production and the physico-chemical characteristics of latex particles with targeted end-use properties. After an experimental study, the process model has been developed taking into account the particular effect of the chain transfer agent on the polymerization kinetic and highlights the population balance. Thanks to an estimability analysis approach, 21 parameters among the 49 parameters of the model have been selected whose values have been identified by using a genetic algorithm.

The mathematical model validated in both batch and fed-batch modes was then exploited for the multicriteria optimization of the process oriented towards the maximization of the production of latex particles having a core-shell type morphology with a given glass transition temperature profile. The Pareto's front solutions were obtained thanks to an evolutionary algorithm developed and tested for this purpose. The best alternative obtained by a decision-making aid tool was finally experimentally implemented and successfully compared with the predictions of the mathematical model.

**Keywords :** Emulsion Copolymerization, Chain transfer agent, Modeling, Population balance, Estimability analysis, Genetic algorithm, Multicriteria optimization, Particles morphology, Decision making aid.

