HAL
open science

Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion

Silvère Massebeuf

To cite this version:

Silvère Massebeuf. Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2000. Français. NNT : 2000INPL126N . tel-01749941

HAL Id: tel-01749941

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749941v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

00INPL126N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés

par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Silvère MASSEBEUF

Ingénieur E.N.S.I.G.C.

OPTIMISATION MULTICRITÈRE DE PROCÉDÉS DISCONTINUS D'HOMOPOLYMÉRISATION ET DE COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION

Soutenue publiquement le 18 décembre 2000 devant le jury

Président :	F. PLA	Professeur à l'E.N.S.I.C.
Rapporteurs :	P. HOBBES	Professeur, Directeur Scientifique ATOFINA
	[illegible]	Professeur à l'E.N.S.I.G.C.
Examinateurs :	[illegible]	Maître de Conférences à l'E.N.S.A.I.A.
	[illegible]	Professeur à l'Université Laval au Québec
	N. MIDOUX	Professeur à l'E.N.S.I.C.

D 136 025541 7

136025541 7

00 IN PL126N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

[1] 2000 MASSEBEUF, S.

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés

par

Silvère MASSEBEUF

Ingénieur E.N.S.I.G.C.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

OPTIMISATION MULTICRITÈRE DE PROCÉDÉS DISCONTINUS D'HOMOPOLYMÉRISATION ET DE COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION

Soutenue publiquement le 18 décembre 2000 devant le jury

Président :	F. PLA	Professeur à l'E.N.S.I.C.
Rapporteurs :	P. HOBBES	Professeur, Directeur Scientifique ATOFINA
	X. JOULIA	Professeur à l'E.N.S.I.G.C.
Examinateurs :	C. FONTEIX	Maître de Conférences à l'E.N.S.A.I.A.
	L. N. KISS	Professeur à l'Université Laval au Québec
	N. MIDOUX	Professeur à l'E.N.S.I.C.

A mes Parents

A mes Grand-parents

A tous ceux que j'aiment

A tous ceux qui m'aiment

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique dans les groupes de recherche Génie des Procédés Biotechnologiques et Alimentaires et Génie de la Réaction Chimique. Je remercie Monsieur Hans-Günther LINTZ, directeur du laboratoire, pour son accueil.

Je remercie Monsieur Ivan MARC de m'avoir accueilli à la Halle de Biotechnologie puis à la Plate-forme Régionale Agro-Bio Industrielle de Lorraine après un déménagement épique (spéciale dédicace à Demeco). Je remercie Monsieur Fernand PLA de m'avoir accueilli parallèlement au sein de l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation.

Je remercie Messieurs Christian FONTEIX et Fernand PLA, mes directeurs de thèse, pour leurs apports scientifiques et humains au cours de ces années de thèse. Je leur suis reconnaissant pour leurs conseils toujours avisés, leur confiance tout au long de ce travail et leur grande disponibilité. Ce fut un réel plaisir d'échanger nos réflexions, de discuter des avancées des travaux et de communiquer vers l'extérieur. Je n'oublierais pas mes séjours à Marseille et à Québec.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs Laszlo Nandor KISS, Professeur à l'Université Laval, Kazimierz ZARAS, Professeur à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue et Jules THIBAULT, Professeur à l'Université d'Ottawa, pour leur formidable accueil lors de mon séjour au Québec. Ce fût une collaboration fructueuse, en particulier pour mon initiation au domaine du Génie Décisionnel, dans le cadre d'une coopération scientifique franco-québecoise.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe HOBBES, Professeur et Directeur Développement Procédés de la Division Résines à ATOFINA, et Monsieur Xavier JOULIA, Professeur à l'E.N.S.I.G.C., d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie Monsieur Fernand PLA d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et Messieurs Christian FONTEIX, Laszlo Nandor KISS et Noël MIDOUX pour avoir examiné ce mémoire.

J'exprime ma sympathie aux permanents que j'ai côtoyés durant ces années : Christelle, la nouvelle maman, Cornélius, le chimiste analytique, Fabrice, le Grand Jésus de la masse et des foulées, Guo-Hua, l'extrudeur, Isabelle, l'âme d'ARIA, Jean, le roi de la G.P.C., et Sandrine, toujours prête à rendre service dans la bonne humeur.

Je salue amicalement nos hôtes prabilois qui nous supportent depuis trois ans : Bruno, Christelle, Damien, Elisabeth, Jean-Sébastien, Laurence et Pierre-Georges.

Je remercie tout particulièrement mes plus proches collaborateurs sans qui cette thèse n'aurait pas atteint toute sa dimension et sans qui la vie au labo aurait été différente : Anthony, grand modélisateur et faisant du karaté avec une queue d'astragale, Emmanuel, l'expert de la polymérisation en émulsion mais le P.S.G. ne sera pas champion, et Lionel, le spécialiste des plans d'expériences, à quand la prochaine aventure des biogaulois ?

Mes remerciements vont aussi aux travailleurs de l'ombre, sans qui les travaux de recherche seraient plus longs, moins agréables, voire irréalisables : nos charmantes secrétaires Annie et Claudine pour les missions, Christine et Nelly les Miss de la compta, Josiane pour la gazette, Anne-Florence, Dominique, Muriel et Nathalie pour leur aide administrative, Véronique pour la reprographie de ce document. Je remercie l'Antenne Informatique et le service Systèmes et Réseaux Informatiques pour leur disponibilité : Evelyne, Fabrice, François, Gérard et Hervé. Un grand merci également à Nathalie pour son aide précieuse à la bibliothèque.

Finalement, j'exprime mon amitié à tous mes camarades de laboratoire qui ont contribué à la bonne humeur quotidienne et à conserver une saine ambiance de travail.

A ceux du début qui m'ont accueilli, Corinne la Hollandaise, Isabelle, Manu le zizologue, Séraphim le malakamouni et Zahi le gotchi.

A ceux du milieu, Barbara l'Aytrésienne, Bénédicte pour son gâteau aux noix, Claude le mangeur de p'tit délit, Franck j'annule le termine, Huxi le renard de Shanghai, Marc le surfeur sur Porsche et Martin la bière de Noël à l'I.F.B.M..

Aux petits nouveaux, Bertrand mon bureau, Bruno le marionnettiste, Hadi ma voiture, Mathilde du Gymnase Club, Olivier le popeye belge, Sébastien le vidéo amateur et Zhong Zen l'inventeur de la chinification.

RÉSUMÉ

Ces travaux de recherche ont pour but l'optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation du styrène et de copolymérisation du styrène et de l'alpha-méthylstyrène en émulsion. Les produits obtenus sont caractérisés par différentes propriétés qu'il convient d'optimiser en vue d'une application donnée.

La première partie concerne la modélisation du réacteur de polymérisation pour décrire les principaux phénomènes du procédé. Un modèle dynamique du système est indispensable au développement d'algorithmes d'optimisation. C'est un modèle de tendance qui permet la description des principales variables du procédé : concentration en monomères, nombre de particules, moments de la distribution des masses molaires et composition du copolymère. L'identification des paramètres du modèle est alors effectuée par rapport aux mesures expérimentales disponibles, en utilisant une technique basée sur le maximum de vraisemblance. Le modèle ainsi défini est alors utilisé comme un simulateur pour pouvoir prédire les propriétés du polymère en fonction des conditions opératoires initiales.

La seconde partie est consacrée à l'analyse multicritère des deux recettes étudiées. Le problème de décision multicritère consiste à obtenir le meilleur compromis possible parmi tous les objectifs que l'on peut se fixer en terme de productivité et de propriétés du polymère. La méthodologie proposée est développée en deux étapes bien distinctes. La première traite d'optimisation multicritère afin de déterminer une zone d'intérêt, obtenue de façon objective et sans faire appel à un quelconque choix préalable. La technique d'optimisation multicritère est élaborée à partir d'un algorithme génétique diploïde. Une part de subjectivité est introduite dans la seconde phase pour pouvoir choisir la meilleure solution ou classer toutes les solutions potentielles.

Mots clés :
Polymérisation en Émulsion, Modélisation, Algorithmes Génétiques, Optimisation Multicritère, Aide à la Décision.

ABSTRACT

The aim of this study is the multicriteria optimization of batch processes of emulsion homopolymerization of styrene and copolymerization of styrene and alpha-methylstyrene. The obtained products are characterized by some properties that have to be optimized for a given application.

The first part aims at the modelling of the polymerization reactor to describe the main phenomenons in the process. A dynamical model of the system is essential in optimization algorithms. It is a tendency model which allows the description of the main variables of the process: concentration of monomers, number of particles, molecular weights distribution and copolymer composition. The identification of the model parameters is then carry out in comparison with available experimental data, using maximum likelihood technique. The model is then used as a simulator to predict polymer properties, function of initial operating conditions.

The second part deals with the multicriteria analysis of the two studied processes. The decision aid problem consists in obtaining the best tradeoff as possible from all fixed objectives. The methodological approach is developed in two distinct steps. The first step deals with multicriteria optimization to have an interest zone, obtained objectively and without *a priori* choice. The multicriteria optimization technique is eloborated from a diploid genetic algorithm. Subjectivity is introduced in the second step to choose the best solution or to rank all potential solutions.

Keywords:
Emulsion Polymerization, Modelling, Genetic Algorithms, Multicriteria Optimisation, Decision Aid.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE **11**

INTRODUCTION **21**

PARTIE I : INTRODUCTION DES CONCEPTS

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE **29**

1. INTRODUCTION 31
2. LES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION 31
3. MODÉLISATION DES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION 36
4. LES ALGORITHMES D'ÉVOLUTION 45
5. OPTIMISATION MULTICRITÈRE 49
6. SYSTÈMES D'AIDE À LA DÉCISION 57
7. CONCLUSION 66

CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET INFORMATIQUES **67**

1. INTRODUCTION 69
2. RÉALISATION DES EXPÉRIENCES 69
3. TECHNIQUES D'ANALYSES DU LATEX 72
4. L'ALGORITHME GÉNÉTIQUE DIPLOÏDE 79
5. CONCLUSION 83

PARTIE II : MODÉLISATION DE PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION EN RÉACTEUR FERMÉ

CHAPITRE 3 : HOMOPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE : SYSTÈME STY/SDS/KPS **87**

1. INTRODUCTION 89
2. ÉLABORATION DU MODÈLE D'HOMOPOLYMÉRISATION 89
3. IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE 102
4. RÉSULTATS DE SIMULATION 108
5. CONCLUSION 116

CHAPITRE 4 : COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE : SYSTÈME STY/AMS/G/T/KPS **117**

1. INTRODUCTION 119
2. COPOLYMÉRISATION AVEC L'α-MÉTHYLSTYRÈNE 119
3. ÉLABORATION DU MODÈLE DE COPOLYMÉRISATION 121
4. HOMOPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE : SYSTÈME STY/G/T/KPS 135
5. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE : SYSTÈME STY/AMS/G/T/KPS 140
6. CONCLUSION 154

PARTIE III : ANALYSE MULTICRITÈRE

CHAPITRE 5 : OPTIMISATION MULTICRITÈRE **157**

1. INTRODUCTION 159
2. MÉTHODOLOGIE 159
3. APPLICATION À L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE 168
4. APPLICATION À LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE 172
5. CONCLUSION 176

CHAPITRE 6 : SYSTÈMES D'AIDE À LA DÉCISION **177**

1. INTRODUCTION 179
2. LES BILANS DE FLUX 179
3. LES "ROUGH SETS" 186
4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA ROBUSTESSE 195
5. APPLICATION À L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE 199
6. APPLICATION À LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE 203
7. CONCLUSION 211

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **213**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **219**

ANNEXES

ANNEXE A : PLAN DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES **237**

ANNEXE B : DÉTAILS DE CALCUL DANS LA MODÉLISATION DE LA VITESSE DE NUCLÉATION **239**

ANNEXE C : DÉMONSTRATION POUR LA DÉTERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES EN HOMOPOLYMÉRISATION **241**

ANNEXE D : DÉMONSTRATION POUR LA DÉTERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES EN COPOLYMÉRISATION **247**

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
a	Surface d'une particule ; Paramètre de vitrification	m^2 -
a_i	Action i	-
a_s	Aire interfaciale occupée par un gramme de tensioactif	$m^2.g$
A	Amorceur	-
A_2	Second coefficient du viriel	$mol.m^3.g^{-2}$
A_p	Surface totale des particules	m^2
[A]	Concentration en amorceur	$mol.l^{-1}$
b	Paramètre d'ajustement pour l'efficacité de l'amorceur	-
$BQ(H_P)$	Région bornée de H_P	-
c_{ijp}	Variable intermédiaire	-
c_k	Indice de concordance local pour le critère k	-
$\hat{c}$	Seuil de concordance	-
C	Indice de concordance	-
d	Diamètre de particule	m
d_h	Diamètre hydrodynamique	m
d_{ij}	Distance entre deux points i et j	-
d_j	Dominance du gène j	-
$\bar{d}_p$	Diamètre de particule moyen en nombre	m
$\bar{d}_{pg}$	Diamètre moyen de particule gonflée en monomère	m
$\hat{d}$	Seuil de discordance	-
D	Coefficient de diffusion ; Indice de discordance ; Diamètre de vis	$m^2.s^{-1}$ - m
D_k	Indice de discordance local pour le critère k	-
E_{ad}	Energie d'activation de la vitesse de décomposition de l'amorceur	$J.mol^{-1}$

E_{apij}	Energie d'activation de la vitesse de propagation entre un radical i et un monomère j	$J.mol^{-1}$
E_{atrMij}	Energie d'activation de la vitesse de transfert entre un radical i et un monomère j	$J.mol^{-1}$
ES	Extrait Sec	-
f	Efficacité de l'amorceur	-
f_0	Efficacité de l'amorceur en absence d'α-méthylstyrène	-
f_i	Fraction molaire en monomère i dans le mélange de monomères	-
$f_i(x)$	Fonctions à optimiser	-
$f_{M_i,g}$	Fraction volumique du monomère i dans les gouttelettes	-
$f_{M_i,p}$	Fraction volumique du monomère i dans les particules	-
$\tilde{f}$	Fonction de densité de probabilité	-
F	Fonction d'optimisation ou de domination	-
F_i	Fraction molaire de monomère i dans le copolymère	-
FP*	Front de Pareto	-
$g_i(x)$	Fonctions contraintes inégalités	-
G	Fonction de corrélation	-
$h_i(x)$	Fonctions contraintes égalités	-
h_{jp}	Indice de domination entre les points j et p	-
H	Taux d'homozygotie	-
H_N	Sous-ensemble de paires d'actions ayant un indicateur de non préférence	-
H_P	Sous-ensemble de paires d'actions ayant un indicateur de préférence	-
I( )	Relation indiscernable	-
I_0	Intensité de la lumière incidente	s^{-1}
$\langle I_\theta \rangle$	Intensité moyenne	s^{-1}
J	Critère d'identification paramétrique à minimiser	-
k	Constante	-
k_0	Constante de désorption (Smith et Ewart)	$m.s^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,39.10^{-23}\ J.K^{-1}$
k_{cm}	Constante de vitesse de nucléation	$l.g^{-1}.s^{-1}$

k_{cp}	Constante de vitesse de capture	$l.mol^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$
k_d	Constante de vitesse de décomposition de l'amorceur	s^{-1}
k_{des}	Constante de vitesse de désorption	s^{-1}
k_i	Constante de vitesse d'initiation	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_p	Constante de vitesse de propagation	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{pij}	Constante de vitesse de propagation entre un radical i et un monomère j	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_t	Constante de terminaison bimoléculaire	$m^3.s^{-1}$
k_{tc}	Constante de vitesse de terminaison par recombinaison	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{td}	Constante de vitesse de terminaison par dismutation	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{tij}	Constante de vitesse de terminaison entre deux radicaux i et j	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{tr}	Constante de vitesse de transfert	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM}	Constante de vitesse de transfert au monomère	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trMij}	Constante de vitesse de transfert entre un radical i et un monomère j	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
L	Nombre de gènes	-
m	Nombre d'individus dans une génération	-
m_A	Masse d'amorceur	kg
m_{M0}	Masse initiale de monomère	kg
m_p	Masse de polymère	kg
m_S	Masse de tensioactif	kg
m_t	Masse totale	kg
M	Monomère ; Probabilité de mutation	- -
M_i	Nombre de moles de monomère i	mol
M_x	Masse molaire d'une macromolécule de longueur x	$g.mol^{-1}$
M_w	Concentration en monomère dans l'eau	$mol.l^{-1}$
M_{wsat}	Solubilité du monomère dans l'eau	$mol.l^{-1}$
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre	$g.mol^{-1}$
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en poids	$g.mol^{-1}$
$\mathcal{M}_M$	Masse molaire du monomère	$g.mol^{-1}$

$[M]$	Concentration en monomère	$mol.l^{-1}$
$[M]_p$	Concentration en monomère dans les particules	$mol.l^{-1}$
$[M]_{pc}$	Concentration en monomère dans les particules saturées en monomère	$mol.l^{-1}$
n	Nombre de critères	-
n_d	Nombre de particules de diamètre d	-
n_i	Nombre de particules contenant i radicaux	-
n_j	Nombre de mesure de type j	-
n_M	Nombre de moles de monomère par gramme de tensioactif nécessaire à une particule naissante	$mol.g^{-1}$
nr	Nombre restreint d'actions choisies	-
n_R	Nombre de moles de monomère par mole de radical nécessaire à une particule naissante	$mol.mol^{-1}$
n_v	Nombre de particules de volume v	-
N	Nombre d'individus par génération ; Nombre de types de mesure ; Indicateur de non préférence	- - -
$\mathcal{N}_a$	Nombre d'Avogadro	$6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
N_c	Nombre total de chaînes	-
N_i	Nombre de particules contenant i radicaux	-
N_p	Nombre de particules	-
N_x	Nombre de macromolécules de longueur x	-
$\bar{n}$	Nombre moyen de radicaux par particule	-
p_k	Seuil de préférence pour le critère k	-
p_t	Paramètre de mortalité infantile	-
P	Indicateur de préférence	-
P_i	Polymère de degré de polymérisation i	-
$P_i^{\bullet}$	Chaîne en croissance de longueur i	-
P_{x_1,x_2}	Macromolécule contenant x_1 unités du monomère 1 et x_2 unités du monomère 2	-
$\mathcal{P}$	Indicateur de préférence ou de non préférence	-
q_k	Seuil d'indifférence pour le critère k	-
$Q^*(H_P)$	Approximation haute de H_P	-

$Q_*(H_P)$	Approximation basse de H_P	-
r	Rayon de la particule gonflée	m
r_{ij}	Rapports de réactivité pour le couple de monomères i et j	-
R	Constante des gaz parfaits	8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_{cm}	Vitesse de nucléation	$mol.l^{-1}$
R_{cmh}	Vitesse de nucléation homogène	$mol.l^{-1}$
R_{cmm}	Vitesse de nucléation micellaire	$mol.l^{-1}$
R_{cp}	Vitesse de capture par les particules	$mol.l^{-1}$
R_d	Vitesse de décomposition de l'amorceur	$mol.l^{-1}$
R_{des}	Vitesse de désorption	$mol.l^{-1}$
R_p	Vitesse de propagation	$mol.l^{-1}$
R_{trM}	Vitesse de transfert au monomère	$mol.l^{-1}$
R_x	Radical de degré de polymérisation x	-
R_w	Radical libre dans la phase aqueuse	-
$R^\bullet$	Radical primaire	-
$R_p^\bullet(N_p)$	Radical à l'intérieur d'une particule	-
${}^iR_{x_1,x_2}$	Macroradical terminé par un motif i, comprenant x_1 unités du monomère 1 et x_2 unités du monomère 2	-
$\Re$	Ensemble des réels	-
s	Nombre d'individus sélectionnés	-
s_i	Force d'un individu	-
S	Concentration en émulsifiant ; Molécule de tensioactif ; Facteur de sélection ; Relation de surclassement	$g.l^{-1}$ - - -
S_e	Concentration limite en émulsifiant	$g.l^{-1}$
S_i	Surface du pic du monomère i	m^2
S^f	Relation de surclassement faible	-
S^F	Relation de surclassement fort	-
S()	Fonction de préférence globale	-
S_i^+	Fonction de préférence locale	-

S_i^-	Fonction de préférence locale	-
Sh()	Fonction de partage	-
[S]	Concentration en tensioactif	$g.l^{-1}$
t	Temps	s
t_{ij}	Temps à l'instant i pour la mesure j	s
t_f	Temps final de polymérisation	s
T	Température	K
T_b	Température du bord	K
T_i	Valeur cible à atteindre	-
Tr	Agent de transfert	-
u()	Fonction d'utilité	-
$u_k()$	Relation de dominance pour le critère k	-
v_p	Volume d'une particule	m^3
v_k	Seuil de veto pour le critère k	-
V_e	Volume d'élution	m^3
V_p	Volume des particules	m^3
V_{pg}	Volume des particules gonflée en monomère	m^3
V_w	Volume d'eau	m^3
w_i	Proportion de chaînes de degré de polymérisation i	-
w_k	Poids pour le critère k	-
w_p	Fraction massique en polymère dans les particules	-
$\overline{w}_i$	Proportion de chaînes actives de degré de polymérisation i	-
W_x	Masse molaire des macromolécules de longueur x	$g.mol^{-1}$
x	Vecteur de variables d'entrée	-
X	Conversion ; Vecteur de variables d'entrée	- -
y_j	Mesure de type j	-
ZP*	Zone de Pareto	-
$\prec$	Indicateur de domination	-
$\succ$	Relation de préférence	-

Symbole grec	Désignation	Unité
α	Ordre de capture	-
α_Q	Précision d'approximation	-
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins	-
δ_{des}	Coefficient de désorption	$m^2.s^{-1}$
Δ_k	Fonction de différence pour le critère k	-
ε	Précision du critère d'arrêt	-
ε_i	Valeur limite pour le critère f_i	-
ϕ	Bilan de flux	-
ϕ^+	Flux sortant	-
ϕ^-	Flux entrant	-
ϕ_p	Fraction volumique en polymère dans les particules	-
ϕ_{psat}	Fraction volumique en polymère dans les particules saturées en monomère	-
$\phi_{Mi,g}$	Fraction volumique du monomère i dans les gouttelettes	-
$\phi_{Mi,p}$	Fraction volumique en monomère i dans les particules en présence d'auutres monomères	-
$\phi^*_{Mi,p}$	Fraction volumique en monomère i dans les particules en homopolymérisation	-
γ	Tension interfaciale entre la particule et la phase aqueuse	$N.m^{-1}$
γ_i	Type d'optimisation (minimisation ou maximisation)	-
γ_Q	Qualité d'approximation	-
η	Viscosité	Pa.s
λ	Longueur moyenne de chaîne	-
λ_k	Moment d'ordre k de la distribution des longueurs de chaînes	-
$\bar{\lambda}$	Longueur moyenne de la chaîne cinétique	-
$\bar{\lambda}_k$	Moment d'ordre k de la distribution des longueurs de chaînes actives	-
μ	Vitesse de croissance des particules	$m^3.s^{-1}$
$\pi()$	Degré de surclassement	-
θ	Angle sous lequel est mesurée l'intensité diffusée Vecteur des paramètres du modèle	rad -

$\hat{\theta}$	Vecteur des paramètres optimaux	-
ρ'	Flux d'entrée des radicaux	s^{-1}
ρ_M	Masse volumique du monomère	$kg.m^{-3}$
ρ_p	Masse volumique du polymère	$kg.m^{-3}$
σ_i	Bilan de flux pour le point i	-
ρ_i^+	Flux sortant pour le point i	-
σ_i^-	Flux entrant pour le point i	-
σ_j	Ecart type de l'erreur de mesure de type j	-
σ_j^2	Variance d'erreur de mesure de type j	-
$\sigma()$	Fonction d'erreur d'estimation	-
$\sigma[\,]$	Degré de surclassement	-
σ_{share}	Rayon de niche	-
τ	Temps	s
ω_i	Poids associé à la fonction f_i	-
Ω	Espace de recherche	-

Indices Exposants	**Signification**
0	initial
1	α-méthylstyrène
2	styrène
d	désiré
exp	expérimental
g	gouttelettes
m	micelles
mod	modèle
p	particule
w	Phase aqueuse

Abréviations	Signification
AG	Algorithme Génétique
AMS	α-méthylstyrène
ASE	Algorithmes à Stratégies d'Evolution
CMC	Concentration Micellaire Critique
COMOGA	Constrained Optimization by Multiple Objective Genetic Algorithm
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
FFF	Field Flow Fractionation
G	Genapol
GPC	Gel Permeation Chromatography
KPS	Persulfate de Potassium
MALLS	Multi-Angle Laser Light Scattering
MAUT	Multi-Attribute Utility Theory
MMA	Méthacrylate de méthyle
MOAQ	Multiple Objective Ant-Q
MOGA	Multiple Objective Genetic Algorithm
MOSES	Multiobjective Optimization of Systems in the Engineering Sciences
MSGA	Multi-Sexual Genetic Algorithm
NPGA	Niched Pareto Genetic Algorithm
NSGA	Nondominated Sorting in Genetic Algorithm
PAES	Pareto Archived Evolution Strategy
PE	Programmation Evolutive
RD	Réfractomètre Différentiel
RPSA	Reduced Pareto Set Algorithm
SDS	Dodécyle Sulfate de Sodium
SEC	Size Exclusion Chromatography
SPEA	Strength Pareto Evolutionary Algorithm
STY	Styrène
T	Texapon
TDGA	ThermoDynamycal Genetic Algorithm
THF	Tétrahydrofurane
UTA	Utilité Additive
VEGA	Vector Evaluated Genetic Algorithm

INTRODUCTION

1. GENERALITES

Les procédés industriels de polymérisation en émulsion sont aujourd'hui très largement utilisés pour la production de matériaux polymères et copolymères. La production de polymères en émulsion dans l'eau conduit à l'apparition de particules de latex stables, qui sont utilisées, par exemple, dans la production de colles, d'encres et de peintures. L'optimisation de cette production est donc un enjeu industriel important. Cependant, le caractère multicritère de cette optimisation allié à la complexité des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu, rendent illusoire l'utilisation de la plupart des techniques classiques.

Pourtant, l'industrie est fréquemment confrontée à des problèmes de décisions multicritères. En effet, les caractéristiques des activités d'ingénierie (aussi bien la conception que le processus de fabrication) mettent souvent en jeu plusieurs critères en prenant en compte leurs spécificités. Par exemple, un produit doit pouvoir vérifier plusieurs propriétés différentes et parfois contradictoires. Les techniques d'optimisation multicritère existantes étant extrêmement sensibles au choix *a priori* des décideurs, elles ne fournissent pas toujours des résultats de qualité suffisante. Il est alors utile d'intégrer les choix des décideurs le plus tard possible dans la procédure d'optimisation, afin d'éviter tout biais qu'ils pourraient provoquer. Il est donc intéressant de proposer une nouvelle méthodologie d'optimisation multicritère adaptée aux procédés de polymérisation en émulsion.

Après avoir défini différents critères de qualité et de productivité, la méthode permet d'éliminer dans un premier temps toutes les solutions non optimales. Les critères sont évalués à l'aide d'un modèle de prédiction des propriétés du polymère. La procédure d'optimisation fait donc appel à ce modèle pour tester les différentes solutions possibles. A partir des solutions restantes, une phase ultérieure de choix d'un cas particulier est nécessaire, en intégrant un modèle de préférence.

2. CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Ce travail s'inscrit dans un cadre beaucoup plus large d'études effectuées au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique. Les recherches développées ces dernières années dans le domaine des procédés de polymérisation en émulsion ont successivement porté sur :

- les facteurs d'extrapolation dans divers réacteurs (Bléger, 1994),
- l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) (Mulyono, 1996),
- l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation du styrène (STY) et de l'α-méthylstyrène (AMS) (Castellanos Ortega, 1996),
- l'optimisation dynamique et la commande non linéaire de ces polymérisations (Gentric, 1997)
- la modélisation de l'homopolymérisation du MMA en réacteurs discontinus, semi-continus et de la terpolymérisation du système AMS / STY / MMA (Sgard, 2000).

Dans le même temps, des outils d'optimisation, tirés d'une branche de l'intelligence artificielle, sont développés pour résoudre des problèmes complexes. Les recherches développées ces dernières années dans ce domaine ont permis de mettre au point :

- un algorithme génétique haploïde (Bicking, 1994),
- un algorithme génétique diploïde (Perrin, 1996),
- un outil de planification expérimentale pour l'optimisation multicritère (Viennet, 1997),
- plusieurs autres techniques informatiques avancées (Fonteix, 1997).

Le but est de rassembler ces différents travaux de recherche pour développer une nouvelle méthode d'optimisation multicritère applicable dans le cas de procédés discontinus de polymérisation en émulsion. Aujourd'hui, la connaissance des procédés de polymérisation en émulsion permet d'envisager une étape d'optimisation. Par ailleurs, les différents outils d'optimisation développés peuvent être adaptés à la polymérisation, puis étendus, pour effectuer une analyse multicritère complète.

3. OBJECTIFS

L'objectif de ce travail est de proposer des éléments méthodologiques permettant d'obtenir les conditions optimales de fonctionnement d'un procédé de polymérisation en émulsion, pour atteindre des propriétés données tout en maintenant une productivité suffisante. Le choix des conditions de mise en œuvre de ce procédé de fabrication est un problème difficile puisque lié à l'optimisation de plusieurs critères. En effet, il existe une qualité requise du polymère qui peut être décrite par la fonction de distribution des masses molaires, la distribution des tailles de particules et leur nombre par unité de volume. De plus, il faut maximiser la production et la productivité du procédé.

La première étape est de construire un modèle de simulation capable de prédire les caractéristiques mesurées du polymère. Celles-ci dépendent directement des conditions opératoires du procédé et des concentrations initiales en réactifs utilisés pour la polymérisation en émulsion. L'ajustement des paramètres devra faire l'objet d'une attention particulière pour minimiser l'écart entre les valeurs mesurées et simulées. L'élaboration d'un simulateur est le point de départ avant toute optimisation et le point névralgique de la procédure. La prédiction doit être aussi précise que possible et applicable dans un domaine assez large de conditions opératoires.

Le second objectif est le développement d'outils d'optimisation. Ceux-ci sont élaborés à partir d'algorithmes d'évolution et adaptés pour prendre en compte le problème de décision multicritère. Le but est d'obtenir un ensemble de solutions optimales au sens multicritère du terme. Ce sont des solutions que l'on ne peut pas discriminer si on tient compte de tous les critères définis. Les mauvaises solutions sont donc éliminées de façon objective. L'optimum étant représenté par un ensemble et non un point, il convient de développer des systèmes d'aide à la décision. Ceux-ci étant dépendants d'un choix ou de préférences plus ou moins subjectives d'un être humain, le modèle de préférences construit doit tenir compte de ces aspects.

4. PLAN DU MANUSCRIT

Ce mémoire est constitué de trois parties. La première est formée de deux chapitres introductifs, la deuxième, en deux chapitres, traite de la modélisation des procédés de polymérisation en émulsion, et la troisième, constituée également de deux chapitres, aborde les deux étapes de l'optimisation multicritère.

Dans le premier chapitre, sera présentée une synthèse bibliographique sur le sujet de recherche. Les théories de base des procédés de polymérisation en émulsion seront exposées avant de donner quelques définitions et éléments de modélisation. Les mécanismes réactionnels et les divers phénomènes intervenant au cours d'une polymérisation en émulsion seront explicités. Une partie sur les algorithmes d'évolution permettra de présenter le principe et le vocabulaire particuliers de ces méthodes d'optimisation. Un état de l'art sur l'optimisation multicritère et les méthodes pour traiter ces problèmes sera ensuite effectué. Enfin, une présentation de quelques systèmes d'aide à la décision conclura cette synthèse bibliographique. Le second chapitre traitera des techniques expérimentales et informatiques développées au laboratoire. La réalisation des expériences et les méthodes permettant d'analyser les produits obtenus seront décrites. L'algorithme génétique diploïde précédemment développé, puis complété, sera ensuite présenté comme un outil d'optimisation.

La deuxième partie aura pour objet la modélisation de procédés de polymérisation en émulsion. Elle sera composée de deux chapitres dont l'approche méthodologique sera similaire. L'hypothèse d'un schéma cinétique sera proposé avant d'écrire toutes les équations de bilans de matière qui en découlent. Des sous-modèles complémentaires permettront de tenir compte des spécificités des réactions en émulsion. Une identification paramétrique sera effectuée sur les données expérimentales disponibles pour déterminer les paramètres optimaux du modèle. Les résultats de simulation, obtenus avec les paramètres optimisés, seront alors comparés aux mesures expérimentales. Le chapitre 3 sera consacré à un système d'homopolymérisation du styrène en émulsion, alors que le chapitre 4 traitera d'un système de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion.

La troisième partie sera consacrée au développement d'algorithmes permettant une analyse multicritère de procédés. Celle-ci s'effectuera en deux étapes bien distinctes. Le chapitre 5 verra le développement d'une procédure d'optimisation multicritère pour tenir compte de tous les objectifs. Cette première phase permettra d'éliminer les solutions non optimales, sans faire intervenir de choix humain *a priori*. Le chapitre 6 développera deux méthodes d'aide à la décision permettant un choix optimal final : les bilans de flux et les « rough sets ». Cette deuxième phase permettra de faire émerger ce qu'il faut faire à partir de paramètres de préférence définis plus ou moins subjectivement par un être humain. Un exemple didactique sera utilisé dans ces deux chapitres pour illustrer les différents concepts introduits, pour visualiser simplement les résultats et pour valider l'approche générale. La méthodologie sera ensuite appliquée à nos différents systèmes de polymérisation en émulsion.

Une conclusion générale des principaux développements, résultats de ce travail, et quelques perspectives de recherche seront présentées à la fin de ce mémoire.

PARTIE I

INTRODUCTION DES CONCEPTS

CHAPITRE 1

Synthèse Bibliographique

1. INTRODUCTION 31

2. LES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION 31

2.1. INTRODUCTION - GÉNÉRALITÉS 31
2.2. THÉORIE D'HARKINS 32
2.3. THÉORIE DE SMITH ET EWART 33
2.4. AUTRES DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES 34
2.5. PROCÉDÉS DISCONTINUS 35
2.6. CONCLUSION 35

3. MODÉLISATION DES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION 36

3.1. INTRODUCTION 36
3.2. SCHÉMA CINÉTIQUE DE L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION 36
3.3. NUCLÉATION DES PARTICULES DE POLYMÈRES 37
3.3.1. Nucléation micellaire 37
3.3.2. Nucléation homogène 38
3.3.3. Nucléation dans les gouttelettes 38
3.3.4. Autres développements 38
3.4. RÉPARTITION DU MONOMÈRE 39
3.4.1. Aspects thermodynamiques 39
3.4.2. Copolymérisation 40
3.5. INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ 40
3.5.1. Effet de gel 41
3.5.2. Effet de vitrification 41
3.6. DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES 41
3.6.1. Définitions 41
3.6.2. Modélisation 42
3.7. DISTRIBUTION DES TAILLES DE PARTICULES 42
3.7.1. Définitions 42
3.7.2. Modélisation 43
3.8. COPOLYMÉRISATION 43
3.9. CONCLUSION 45

4. LES ALGORITHMES D'ÉVOLUTION 45

4.1. INTRODUCTION ET VOCABULAIRE 45

4.2. PRINCIPE 46

4.3. DESCRIPTION DES COMPOSANTES DES ALGORITHMES ÉVOLUTIONNAIRES 47

4.3.1. Codage 47

4.3.2. Génération de la population initiale 47

4.3.3. Evaluation 47

4.3.4. Critère d'arrêt 47

4.3.5. Sélection 47

4.3.6. Croisement 48

4.3.7. Mutation 48

4.3.8. Remplacement 48

4.4. CONCLUSION 49

5. OPTIMISATION MULTICRITÈRE 49

5.1. INTRODUCTION 49

5.2. DÉFINITIONS 50

5.2.1. Optimisation multicritère 50

5.2.2. Concept de domination 50

5.3. PROCÉDURES D'AGRÉGATION MULTICRITÈRE SIMPLES 51

5.3.1. Par combinaison des critères 51

5.3.2. Utilisation de contraintes 52

5.4. APPROXIMATION DU DOMAINE DE PARETO PAR ALGORITHMES D'ÉVOLUTION 52

5.4.1. Recherche multimodale 52

5.4.2. Les Algorithmes Génétiques 52

5.5. CONCLUSION 56

6. SYSTÈMES D'AIDE A LA DÉCISION 57

6.1. INTRODUCTION 57

6.2. LES MÉTHODES D'AGRÉGATION TOTALE 58

6.2.1. Généralités 58

6.2.2. Théorie de l'Utilité Multiattribut (MAUT) 58

6.2.3. Fonctions d'Utilité Additive (UTA) 59

6.3. LES MÉTHODES D'AGRÉGATION PARTIELLE 60

6.3.1. ELECTRE I 60

6.3.2. ELECTRE II 61

6.3.3. ELECTRE III 62

6.3.4. ELECTRE IV 63

6.3.5. PROMETHEE 64

6.4. CONCLUSION 66

7. CONCLUSION 66

1. INTRODUCTION

Le problème posé dans ces travaux de recherche est le suivant : étant donné un procédé discontinu de polymérisation en émulsion, il s'agit de déterminer les conditions de fonctionnement qui permettent d'obtenir les propriétés désirées du matériau tout en maintenant un haut rendement. Le caractère multicritère de cette problématique représente un objectif industriel et académique de toute première importance, et ce, quel que soit le secteur d'activité. L'objectif de ce premier chapitre est alors de présenter un aperçu de l'état de l'art des différents domaines sur lesquels s'appuient ces travaux. A cette fin, cette étude bibliographique suivra la démarche mise en place pour l'ensemble de la thèse. Après une présentation générale des procédés de polymérisation en émulsion, nous donnerons quelques éléments de modélisation pour décrire les phénomènes mis en jeu. En effet, dans la méthodologie qui sera utilisée, la construction du modèle est le point de départ avant toute optimisation. L'étape suivante sera consacrée à la description des principaux algorithmes d'évolution qui sont à la base de nombreuses méthodes d'optimisation. L'optimisation multicritère sera ensuite présentée et sera suivie d'une analyse de systèmes d'aide à la décision.

2. LES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

2.1. Introduction - Généralités

La polymérisation en émulsion est un processus radicalaire dans lequel un ou plusieurs monomères sont dispersés dans une phase continue, généralement de l'eau, stabilisés par un ou plusieurs tensioactifs et polymérisés grâce à un amorceur hydrosoluble. Le résultat, des particules de polymère dispersées dans la phase aqueuse, est appelé latex. D'autres additifs (agents de transfert, régulateurs de pH, électrolytes...) peuvent également être utilisés pour obtenir des propriétés particulières.

Après de premiers essais durant la première guerre mondiale pour remplacer la colle naturelle, les premiers latex ont été produits dans les années 30 en Allemagne (polyacétate de vinyle) avant une commercialisation aux Etats-Unis durant la seconde guerre mondiale (copolymère styrène-butadiène). Pour un historique plus détaillé, on pourra se reporter au livre de Blackley (1975). Les procédés de polymérisation en émulsion sont aujourd'hui de plus en plus développés, en particulier pour des applications aussi variées que les peintures, les encres, les adhésifs, les caoutchoucs synthétiques...

La caractéristique principale des réactions de polymérisation en émulsion est que l'on peut obtenir des polymères de masses molaires élevées, celles-ci pouvant être contrôlées par un agent de transfert de chaîne, tout en conservant une vitesse de polymérisation élevée. Ces procédés présentent d'autres avantages comme le contrôle de l'exothermicité à l'intérieur du réacteur grâce à l'eau qui joue le rôle de volant thermique. Les effets de viscosité sont moins importants ce qui limite les risques d'auto-accélération et accroît la sécurité. Le polymère est obtenu directement sous forme de latex stabilisé. Aucun solvant organique toxique ou

inflammable n'est utilisé et les réactions peuvent être menées jusqu'à un taux de conversion voisin de 100 %.

Cependant, quelques inconvénients subsistent comme les faibles propriétés pour former des films à cause de la présence d'émulsifiant. D'autre part, le réacteur contient souvent beaucoup d'additifs ce qui réduit la qualité du produit final et coûte cher pour séparer le polymère des autres composés. La consommation d'eau et le coût énergétique de l'opération (agitation) sont relativement importants.

Harkins proposa en 1947 une théorie issue de l'étude de la polymérisation du styrène pour expliquer les mécanismes de la polymérisation en émulsion. A partir de ces concepts qualitatifs, Smith et Ewart (1948) ont développé un traitement quantitatif. Ces théories sont le point de départ de nombreuses publications qui élargissent la description et la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions de polymérisation en émulsion. Dans cette partie, nous allons décrire les bases de la polymérisation en émulsion avant un développement théorique plus précis.

2.2. Théorie d'Harkins

Reconnue comme une des premières théories développées en polymérisation en émulsion, la théorie d'Harkins (1947) en présente les principaux mécanismes. Le but est de connaître les sites des réactions de polymérisation ainsi que le rôle joué par les différentes phases en présence. Au sein du réacteur de polymérisation, l'auteur a identifié quatre phases différentes :

- la phase aqueuse dans laquelle est solubilisé un amorceur. C'est sans aucun doute le lieu où se forment les radicaux primaires, par homolyse thermique de l'amorceur.
- des gouttelettes de monomère dispersées dans l'eau qui serviront de réservoir pour les particules de latex.
- au début de la réaction, des micelles, contenant du monomère et formées par du tensioactif, si sa concentration est supérieure à la Concentration Micellaire Critique. Elles servent alors à la création des particules de polymère jusqu'à ce que tout le tensioactif soit adsorbé sur l'interface eau-polymère.
- des particules de polymère gonflées en monomère. C'est le lieu principal de la polymérisation. Les particules consomment le monomère qui diffuse des gouttelettes vers les particules à travers la phase aqueuse.

Un schéma en trois étapes est alors proposé par l'auteur pour décrire les réactions dans un procédé discontinu de polymérisation en émulsion :

<u>Etape 1</u> : nucléation.
C'est l'étape de création des particules durant laquelle la vitesse de polymérisation croît constamment pour atteindre un taux de conversion de l'ordre de 2 à 10 %. Le lieu de formation de ces particules se situe essentiellement au niveau des micelles gonflées en monomère qui vont capturer les radicaux libres issus de la décomposition de l'amorceur. La micelle est transformée en une particule au sein de laquelle se développe rapidement une réaction de propagation. Cette nucléation très rapide s'arrête lorsqu'il n'y a plus de micelles. Il faut noter que la surface totale des micelles est très grande par rapport à celle des

gouttelettes (environ 100 fois plus) ce qui implique que l'aire interfaciale entre l'eau et les micelles est d'autant plus grande. Ainsi, seule une petite partie des radicaux peut être absorbée dans les gouttelettes, ce qui implique une polymérisation dans les gouttelettes pouvant être considérée comme négligeable.

Etape 2 : croissance des particules.
Dans cette étape, le nombre de particules, ainsi que la vitesse de polymérisation et la concentration en monomère dans les particules (celles-ci étant saturées en monomère) restent constants. Le monomère diffuse des gouttelettes vers les particules pour un taux de conversion allant de 10 à 40 %. Les gouttelettes de monomère finissent par disparaître lorsque les particules de polymère ne sont plus saturées en monomère.

Etape 3 : particules en manque de monomère.
La concentration en monomère dans les particules, ainsi que la vitesse de polymérisation décroissent. On assiste à une contraction volumique des particules de polymère gonflées en monomère. Selon les monomères utilisés, la vitesse de polymérisation peut augmenter de façon plus ou moins brutale avant de décroître. Ce phénomène est dû aux effets de viscosité à l'intérieur des particules (effet de gel puis de vitrification).

2.3. Théorie de Smith et Ewart

Basés sur la description qualitative d'Harkins, Smith et Ewart (1948) ont proposé une approche pour quantifier la polymérisation en émulsion. Le but est de déterminer le nombre de particules N_p et d'accéder au nombre moyen de radicaux par particule $\bar{n}$ pour exprimer la vitesse de polymérisation R_p :

$$R_p = k_p.[M]_p.\bar{n}.\frac{N_p}{\mathcal{N}_a} \tag{1.1}$$

k_p étant la constante de propagation, $[M]_p$ la concentration en monomère dans les particules et $\mathcal{N}_a$ le nombre d'Avogadro. Pour accéder au nombre moyen de radicaux par particule, il suffit d'écrire les bilans sur le nombre de particules N_i contenant i radicaux (i=0, 1, 2, ...) en faisant l'approximation de l'état stationnaire :

$$\frac{\rho'}{N_p}N_{i-1} + k_0 a\frac{i+1}{v}N_{i+1} + k_t\frac{(i+2)(i+1)}{v}N_{i+2} = \left(\frac{\rho'}{N_p} + k_0 a\frac{i}{v} + k_t\frac{i(i-1)}{v}\right)N_i \tag{1.2}$$

Les phénomènes pris en compte sont les suivants :

- les radicaux libres sont initiés dans la phase aqueuse et sont capturés par les micelles avec un flux d'entrée ρ'.
- le radical peut continuer à polymériser jusqu'à ce que son activité soit détruite ou qu'il ressorte de la particule vers la phase aqueuse. Le flux de désorption peut s'écrire en fonction d'une constante de désorption k_0, de la surface d'une particule a et de la concentration en radicaux libres dans la particule de volume v contenant i radicaux.

- les radicaux peuvent disparaître par des réactions de terminaison bimoléculaire à l'intérieur des particules avec une constante k_t.

Pour résoudre ces équations, les auteurs discutent trois cas limites :

- $\bar{n} << 1$ lorsque la vitesse de désorption des radicaux vers la phase aqueuse est bien plus grande que la vitesse de capture des radicaux par les particules.
- $\bar{n} \approx 0,5$ lorsque la désorption est négligeable et que la terminaison d'un radical en croissance avec un radical absorbé est instantanée. On se trouve classiquement dans le système qui est appelé zéro-un. Si un radical est capturé par une particule ne contenant pas de radical, celui-ci peut propager, alors que s'il est capturé par une particule contenant déjà un radical, une chaîne polymère est immédiatement formée par terminaison bimoléculaire et la particule ne contient plus de radical.
- $\bar{n} >> 1$ lorsqu'il y a accumulation des radicaux dans les particules et que la vitesse d'entrée des radicaux est prépondérante.

Enfin, une expression pour le nombre de particules est donnée pour le deuxième cas en surestimant puis sous-estimant celui-ci, pour avoir un encadrement (Smith et Ewart, 1948) :

$$N_p = k\left(\frac{\rho'}{\mu}\right)^{2/5}(a_s.S)^{3/5} \tag{1.3}$$

où μ est la vitesse de croissance des particules pendant l'étape de nucléation, a_s l'aire interfaciale occupée par un gramme de tensioactif, S la concentration totale en tensioactif et k une constante vérifiant :

$$0,37 < k < 0,53 \tag{1.4}$$

2.4. Autres développements théoriques

En reprenant l'expression (1.2) donnée par Smith et Ewart, une solution générale a été obtenue à l'état stationnaire (Stockmayer, 1957). Par l'utilisation des séries entières, l'auteur se ramène à une équation différentielle connue sous le nom d'équation de Bessel. Suivant le même principe, une extension au cas où la désorption des radicaux n'est pas négligeable a été traitée pour obtenir une expression analytique du nombre moyen de radicaux par particule (O'Toole, 1965). La distribution des radicaux fait alors intervenir les fonctions de Bessel modifiées du premier ordre. Dans la continuité, et en se basant sur des résultats expérimentaux de polymérisation du styrène en émulsion, la capture de radicaux venant d'être désorbés ou la terminaison dans la phase aqueuse peuvent être prises en compte (Ballard *et al.*, 1981). Les auteurs écrivent toutes les relations de récurrence jusqu'à un certain nombre maximum n de radicaux par particule (10 à 20). Le système d'équations peut alors être résolu par substitution en négligeant le nombre de radicaux par particule contenant plus de n radicaux. La vitesse de capture a ici été exprimée en fonction de l'entrée des radicaux issus de la décomposition de l'initiateur ainsi que de ceux qui ont été désorbés. Plus récemment, une intégration numérique a été effectuée en mettant l'expression (1.2) sous la forme d'un système d'équations différentielles ordinaires (Omi *et al.*, 1998). Les résultats obtenus en

résolvant le système par une méthode de Runge-Kutta-Gill confirment ceux des auteurs précédents.

Les approches décrites dans le paragraphe précédent traitent de la résolution du bilan en radicaux dans les particules à l'état stationnaire. Par d'autres hypothèses d'approximation, il est également possible de résoudre l'équation différentielle correspondante en ajoutant le terme d'accumulation $\frac{dN_i}{dt}$ dans le membre de droite de l'expression (1.2) (Li et Brooks, 1993). En multipliant par i chacune de ces équations et en faisant la somme infinie de celles-ci, les auteurs expriment $\bar{n}$ sous la forme d'une équation différentielle en fonction de la variance de la distribution du nombre de radicaux dans les particules. Si cette variance n'est pas connue, l'hypothèse d'une fonction de distribution binomiale, avec l'ajustement de certains paramètres, permet de prédire $\bar{n}$ en fonction du temps de façon simple et satisfaisante pour les cas présentés.

2.5. Procédés discontinus

Une grande variété de réacteurs, industriels ou de laboratoire, existent pour effectuer une polymérisation en émulsion. Les réacteurs fermés sont sans doute les plus simples à mettre en œuvre. Tous les ingrédients sont ajoutés et agités dans le réacteur sauf l'amorceur, la polymérisation s'effectue après l'introduction de ce dernier et le latex est récupéré en fin de réaction. Une double enveloppe contenant un liquide de refroidissement permet le contrôle de la température et de l'exothermicité des réactions à l'intérieur du réacteur. Les procédés discontinus sont généralement utilisés pour des recherches préliminaires et des études de développement.

En phase de commercialisation des produits, les réacteurs fermés sont fortement modifiés à cause des problèmes de transfert de chaleur et des difficultés à contrôler ou changer la vitesse de polymérisation. Les formulations plus évoluées sont impossibles dans ce type de réacteur. Pour offrir une meilleure flexibilité au niveau des produits désirés, les réacteurs continus ou semi-continus seront privilégiés. Cependant, dans ces travaux préliminaires, nous nous contenterons d'étudier des procédés de polymérisation en émulsion en réacteur fermé

2.6. Conclusion

Différentes contributions ont permis de décrire les phénomènes physiques ou physico-chimiques de la polymérisation en émulsion. Si on peut imaginer que ceux-ci correspondent souvent à la réalité, il reste de nombreuses recherches à effectuer pour expliquer certains phénomènes, tels que la nucléation, ou mettre au point des méthodes expérimentales permettant de valider les théories proposées. Une approche effectuée du point de vue de la modélisation va permettre de décrire les propriétés de la polymérisation par le biais d'analyse sur le latex et le polymère.

3. MODÉLISATION DES PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

3.1. Introduction

Dans l'industrie, les procédés de polymérisation en émulsion sont souvent développés de façon empirique, dans des conditions parfois éloignées de l'optimum. La modélisation de la polymérisation en émulsion est alors nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes, et un meilleur contrôle de la synthèse des polymères et de la qualité des produits obtenus. Un modèle est une série d'expressions mathématiques utilisées pour représenter les réactions du procédé ou prédire les propriétés du polymère. Différentes approches peuvent être proposées entre un modèle de type « boîte noire » qui décrira les propriétés avec des paramètres n'ayant aucune signification physique et un modèle de connaissance totale qui prendra en compte chaque réaction et chaque phénomène dans le moindre détail. Entre ces deux extrêmes, une modélisation dite de tendance sera préférée, pour décrire au maximum les phénomènes ayant une signification physique, complétée par des paramètres ajustables suivant les hypothèses émises.

La première étape consiste à proposer un schéma réactionnel qui sera à la base de la modélisation. En traitant tout d'abord le cas de l'homopolymérisation, nous présenterons de façon plus précise les études effectuées pour tenter d'expliquer le phénomène de nucléation des particules de polymère et les aspects thermodynamiques mis en jeu au cours de la polymérisation. Pour caractériser le produit, les mesures portent généralement sur les distributions des masses molaires et des tailles de particules. Un certain nombre d'études est alors dédié à exprimer ces propriétés. Enfin, nous étendrons la présentation en traitant le cas de la copolymérisation.

3.2. Schéma cinétique de l'homopolymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est de type radicalaire en chaîne et peut être schématisée de façon classique par le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : représentation schématique de la cinétique de la polymérisation radicalaire

Décomposition de l'amorceur		$A \xrightarrow{k_d} 2\,R^{\bullet}$
Initiation		$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} P_1^{\bullet}$
Propagation		$P_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^{\bullet}$
Terminaison :	par recombinaison	$P_i^{\bullet} + P_j^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$
	par dismutation	$P_i^{\bullet} + P_j^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Transfert		$P_i^{\bullet} + Tr \xrightarrow{k_{tr}} P_i + P_1^{\bullet}$

$R^\bullet$ désigne un radical primaire issu de la décomposition de l'amorceur A, $P_i^\bullet$ une chaîne en croissance de degré de polymérisation (DP) i et Tr une espèce moléculaire qui peut être l'amorceur A, le monomère M, le polymère P_i de DP = i ou un agent de transfert.

A ce schéma classique, il faut ajouter les réactions caractéristiques de la polymérisation en émulsion que nous représentons dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : représentation schématique des phénomènes supplémentaires caractérisant la polymérisation en émulsion

Nucléation des particules de polymères	$R^\bullet + S \xrightarrow{k_{cm}} R_p^\bullet(N_p)$
Capture des radicaux par les particules	$R^\bullet + N_p \xrightarrow{k_{cp}} R_p^\bullet(N_p)$
Désorption des radicaux	$R_p^\bullet(N_p) \xrightarrow{k_{des}} R^\bullet + N_p$

$R_p^\bullet(N_p)$ désigne un radical à l'intérieur des particules N_p et S des molécules de tensioactif.

A partir du moment où les particules ont été créées, les réactions de propagation, de terminaison et de transfert peuvent avoir lieu aussi bien dans la phase aqueuse que dans les particules.

3.3. Nucléation des particules de polymères

L'étude de la nucléation a fait l'objet de nombreuses recherches. Cette étape est essentielle pour pouvoir prédire le nombre de particules formées en fonction des concentrations en amorceur, émulsifiant et monomère. L'hétérogénéité du système de polymérisation en émulsion induit l'étude de la répartition des différents constituants entre les diverses phases : la phase aqueuse, les gouttelettes de monomère, les particules déjà formées et les micelles. Deux mécanismes principaux sont généralement proposés (nucléation micellaire et homogène) mais d'autres approches ont également été réalisées.

3.3.1. Nucléation micellaire

Lorsque la concentration en émulsifiant est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), les radicaux générés par décomposition de l'amorceur dans la phase aqueuse sont capturés par les micelles gonflées en monomère (Harkins, 1947). Ainsi, chaque micelle initiée se transforme en particule. Seule une partie des micelles est utilisée pour la nucléation, le reste fournissant le tensioactif nécessaire à stabiliser les particules en croissance. La nucléation s'arrête quand il n'y a plus de micelles. Le nombre de particules devient alors généralement constant. Dans certains cas, celui-ci peut décroître si une trop faible concentration en émulsifiant ne permet pas une bonne stabilisation des particules (coagulation) ou peut augmenter en fin de polymérisation en cas de désorption de molécules d'émulsifiant pour former de nouvelles particules. Ce dernier cas peut correspondre à une nouvelle répartition du tensioactif et la création de nouvelles micelles lorsque les gouttelettes disparaissent. Un premier traitement quantitatif a été proposé pour exprimer le nombre de particules en fonction de la concentration en tensioactif et en amorceur (Smith et Ewart,

1948) : $N_p \sim [S]^{0,6}.[A]^{0,4}$. Cette théorie a été ensuite confirmé par Gardon (1968a) qui a généralisé l'approche en proposant un coefficient de proportionnalité plus précis. Le principal inconvénient de cette théorie est qu'elle n'est pas adaptée lorsque la concentration en tensioactif est inférieure à la CMC ou dans le cas de monomères partiellement solubles dans l'eau.

3.3.2. Nucléation homogène

Les limitations de la théorie de la nucléation micellaire ont amené à considérer une autre approche, appelée nucléation homogène. Les oligoradicaux propagent dans la phase aqueuse jusqu'à atteindre une longueur de chaîne critique avant de précipiter (Priest, 1952). Cet oligomère devient une particule stabilisée par adsorption d'émulsifiant et se gonfle en monomère. Les mécanismes de polymérisation restent ensuite identiques. Un développement quantitatif a permis ensuite d'obtenir une loi de prédiction du nombre de particules identique à celle obtenu par Smith et Ewart (Roe, 1968). Une autre approche, connue sous le nom de HUFT (Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai), reprend le même principe de propagation des oligoradicaux en phase aqueuse jusqu'à une longueur de chaîne critique. Mais, ils coagulent ensuite sur eux-mêmes pour former des particules. Si le milieu contient suffisamment de tensioactif pour les stabiliser, le nombre de particules reste constant, sinon, leur instabilité les amène à floculer donnant naissance à des particules plus grosses (Fitch et Tsai, 1970). Le nombre de particules dépend alors des processus de décomposition de l'amorceur, de capture et de coagulation. Un modèle très complet a été proposé pour décrire tous ces phénomènes, y compris la possibilité de nucléer à l'intérieur des gouttelettes (Hansen et Ugelstad, 1978, 1979).

3.3.3. Nucléation dans les gouttelettes

Le cas de la nucléation dans les gouttelettes de monomère est généralement considéré dans des cas bien particuliers comme en mini- ou micro-émulsion où les gouttelettes sont suffisamment petites pour offrir une aire interfaciale entre l'eau et les gouttelettes assez grande (Fontenot et Schork, 1992). Les particules étant formées, la polymérisation reste ensuite similaire si ce n'est l'élimination de l'excès de monomère par diffusion.

3.3.4. Autres développements

De nombreux auteurs considèrent aujourd'hui les deux types de nucléation les plus courantes (homogène et micellaire) même si les travaux de Lichti *et al.* (1983), reposant sur la mesure de la distribution des tailles de particules à la fin de la nucléation, ont montré que le mécanisme de nucléation était incompatible avec un processus en une seule étape. La même équipe a également montré la possibilité d'une nucléation coagulative en plus des processus classiques de création de particules (Feeney *et al.*, 1984).

Le choix du mécanisme dépend alors souvent de la concentration en tensioactif. Le mécanisme homogène n'est pas prépondérant pour décrire le nombre de particules formées au dessus de la CMC et les micelles sont alors le principal lieu de création des particules (Morrison *et al.*, 1992). L'utilisation d'un colorant insoluble dans l'eau a permis de déterminer le lieu de création des particules dans des procédés semi-continus de polymérisation en émulsion du styrène (Chern et Lin, 1998) et du méthacrylate de méthyle

(Chern et Lin, 2000). Avant la polymérisation, le colorant se trouve dans les gouttelettes de monomère et dans les éventuelles micelles gonflées en monomère. Les molécules de solvant sont tellement hydrophobes qu'elles ne peuvent diffuser des gouttelettes ou des micelles vers les particules en croissance. La détermination de la quantité de solvant incorporée dans les particules donnent l'information sur les mécanismes de nucléation : micellaire et homogène (d'autant plus importante que le monomère est soluble dans l'eau) au-dessus de la CMC et essentiellement homogène en-dessous. Pour leurs systèmes, Chern et Lin considèrent les autres mécanismes, par exemple la nucléation dans les gouttelettes, comme négligeables dans la formation de particules. Finalement, les types de nucléation variant suivant les systèmes étudiés, il n'y a pas d'explication universelle.

3.4. Répartition du monomère

3.4.1. Aspects thermodynamiques

La polymérisation en émulsion se déroule essentiellement au sein des particules en formation qui convertissent donc du monomère en polymère. Le monomère existant entre toutes les phases en présence (eau, gouttelettes, particules et micelles), il convient d'étudier sa répartition. De plus, la concentration en monomère dans les particules $[M]_p$ est un terme important pour calculer la vitesse de polymérisation. La diffusion du monomère dans les particules de polymère est considérée comme extrêmement rapide. L'approximation de l'état quasi-stationnaire est alors envisagée, et dans ce cadre, pour déterminer la concentration en monomère à l'équilibre thermodynamique, la répartition du monomère est supposée instantanée. Dans cette étape, les particules sont saturées en monomère et la force intérieure due à la dissolution du monomère dans le polymère est contrebalancée par la force de gonflement de la particule. L'équilibre peut s'écrire par un bilan d'énergie libre interfaciale entre les particules et la phase aqueuse (Morton *et al.*, 1954). Ces auteurs proposent alors une expression pour relier la fraction volumique en polymère ϕ_p à l'intérieur des particules au rayon r de la particule gonflée en monomère et à la tension interfaciale γ entre la particule et la phase aqueuse :

$$\frac{2\mathcal{M}_M.\gamma}{r.\rho_M.RT} = -\ln(1-\phi_p) - \phi_p - \chi.\phi_p^{\,2} \qquad (1.5)$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins pour le couple monomère-polymère, $\mathcal{M}_M$ et ρ_M sont respectivement la masse molaire et la masse volumique du monomère. Cette expression, seulement valable dans le cas de monomères très peu solubles dans l'eau, a été étendue pour tout monomère (Min et Ray, 1974) :

$$\frac{2\mathcal{M}_M.\gamma}{r.\rho_M.RT} + \ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi.\phi_p^{\,2} = \ln\left(\frac{M_w}{M_{wsat}}\right) \qquad (1.6)$$

où M_w est la concentration en monomère dans la phase aqueuse et M_{wsat} la solubilité du monomère dans l'eau. La valeur de γ étant peu sensible au rayon de la particule, excepté pour celles possédant une très petite taille, une approximation classique est de considérer des tailles suffisamment grandes pour négliger le premier terme à gauche dans les expressions (1.5) et (1.6). ϕ_p est alors calculé indépendamment du rayon de la particule (Rawlings et Ray, 1988).

Dans les étapes 1 et 2 de la théorie d'Harkins, les gouttelettes de monomère sont toujours présentes, ce qui induit $M_w=M_{wsat}$ et $\phi_p=C^{ste}$. La concentration du monomère dans les particules est donc constante durant ces étapes. Dans l'étape 3, la particule est en état de manque en monomère et la concentration décroît. La concentration en monomère dans les particules est directement déduite de ϕ_p :

$$[M]_p = (1-\phi_p)\frac{\rho_M}{M_M} \tag{1.7}$$

3.4.2. Copolymérisation

Dans le cas de la répartition de deux monomères entre toutes les phases, une approche thermodynamique simplifiée est généralement envisagée. En s'appuyant sur la théorie de Flory-Huggins qui a permis d'écrire l'équation (1.6), une équation analogue peut exprimer l'énergie libre partielle du mélange d'un monomère i avec du polymère, en présence d'un second monomère j (Maxwell *et al.*,1992). Les autres termes d'énergies libres (contribution à l'interface eau-polymère, monomères dans les gouttelettes et monomères dans la phase aqueuse) sont pris en compte. A l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque monomère sont égaux dans toutes les phases pour obtenir les expressions générales de répartition. Mais, ces équations sont peu utilisables d'une part car elles demandent l'utilisation de trois paramètres d'interaction de Flory-Huggins qui ne sont valables que lorsqu'il y a un seul monomère et d'autre part en raison de la difficulté à déterminer la tension interfaciale eau-particule. De plus, ces paramètres sont sensibles à la fraction volumique du copolymère dans les particules. Les approximations, qui consistent à négliger les différences de volumes molaires des monomères et le terme d'énergie libre du mélange des deux monomères, permettent d'obtenir des expressions simplifiées comme en particulier :

$$f_{M_i,p} = f_{M_i,g} \tag{1.8}$$

qui traduit l'égalité des fractions volumiques du monomère i dans les particules et dans les gouttelettes. Ce résultat simple a été validé sur plusieurs exemples d'application (Maxwell *et al.*, 1992).

3.5. Influence 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 et c'est donc la viscosité intraparticulaire qui augmente en fonction de la conversion.

3.5.1. Effet de gel

L'augmentation de viscosité dans un mélange réactionnel entraîne une diminution de mobilité des macroradicaux. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de gel ou effet Trommsdorff, est associé à la diminution de la constante de vitesse de terminaison (Trommsdorff *et al.*, 1948). Plusieurs types de modèles ont été proposés pour décrire cet effet : totalement empirique (Hui et Hamielec, 1972), semi-empirique basé sur la théorie des volumes libres et l'enchevêtrement des macroradicaux (Marten et Hamielec, 1979). Ces modèles demandent généralement l'ajustement de nombreux paramètres, notamment sur la définition de longueurs de chaîne critiques. D'une façon plus simple, une expression de la constante de terminaison a été donnée empiriquement en fonction de la fraction massique en polymère dans les particules (Nomura et Fujita, 1994).

3.5.2. Effet de vitrification

A un certain stade de la polymérisation, la température de transition vitreuse est plus élevée que la température de réaction. Le mélange réactionnel devient vitreux, le phénomène étant connu sous le nom d'effet de vitrification. Cet effet, intervenant après l'effet de gel, est associé à la diminution significative de la constante de vitesse de propagation. Une expression de la constante de propagation a été déterminée de façon empirique en fonction de la fraction massique en polymère dans les particules (Nomura et Fujita, 1994).

3.6. Distribution des masses molaires

La masse molaire d'une molécule de polymère est un facteur important pour la description de ses propriétés physiques. Elles sont reliées aux différents moments de la distribution des masses molaires des différentes chaînes.

3.6.1. Définitions

Toutes les molécules de polymère produites n'ont pas la même longueur de chaîne et donc pas la même masse molaire. C'est pourquoi, on parle de distribution des masses molaires et des moyennes correspondantes telles que la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et celle en poids $\overline{M}_w$ définies comme suit :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x.M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \tag{1.9}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} W_x.M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} W_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x.M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x.M_x} \tag{1.10}$$

où M_x est la masse molaire d'une macromolécule de degré de polymérisation x, N_x et W_x sont respectivement le nombre et la masse de ces macromolécules. D'autres moyennes peuvent être définies en prenant en compte les moments de la distribution d'ordre plus élevés mais les deux premiers moments sont souvent suffisants pour décrire la qualité du produit.

3.6.2. Modélisation

Un modèle de tendance a été développé pour décrire les différents moments de la distribution des masses molaires en utilisant le théorème des moments (Villermaux et Blavier, 1984). Les auteurs ont étudié le cas des polymérisations homogènes. L'information donnée par cette distribution traduit tous les processus chimiques ou physiques pour former le polymère final. La complexité des mécanismes supplémentaires liés à la polymérisation en émulsion, tels que l'entrée ou la sortie des radicaux dans les particules, ajoute un degré supplémentaire de difficulté au problème.

En reprenant le principe de Villermaux et Blavier, les bilans des moments de la distribution des masses molaires ont été écrits dans les particules contenant j radicaux (Arzamendi *et al.*, 1994). Les réactions de terminaison et de transfert sont celles qui contrôlent la formation de macromolécules mortes. La différence essentielle vient du fait que les auteurs prennent en compte la spécificité de la polymérisation en émulsion, c'est-à-dire qu'ils considèrent la particule comme lieu essentiel de polymérisation. Ils effectuent donc une compartimentalisation du système de réaction en différenciant les particules contenant j radicaux. Ces bilans sont exprimés en fonction des moments de distribution pour chaque réaction de formation des chaînes de polymère dans les particules contenant j radicaux. Ces moments dépendent des moments de la distribution des longueurs de chaînes en croissance. Les bilans de ces derniers sont également écrits et ce sont les réactions de capture et désorption des radicaux, de transfert et de terminaison qui contrôlent la présence des macroradicaux. Par une approche simplificatrice du problème, les cas du système zéro-un et pseudo-massique sont traités (Gilbert, 1995).

3.7. Distribution des tailles de particules

De la même façon que pour les masses molaires, nous pourrons parler de distribution de tailles de particules, celles-ci n'étant pas monodisperses. Le terme « taille » peut faire référence au rayon ou au diamètre de la particule, mais aussi parfois au volume de celle-ci. Les réactions qui régissent la croissance des particules sont celles qui vont contrôler la distribution des tailles de particules.

3.7.1. Définitions

La distribution des tailles de particules en « volume » peut être défini comme le nombre de particules $n_v(V)$ ayant un volume compris entre V et V+dV. Une quantité équivalente peut être définie en terme de diamètre $n_d(d)$. Nous pouvons alors définir le diamètre moyen en nombre :

$$\overline{d}_p = \frac{\int_0^\infty d.n_v(V).dV}{\int_0^\infty n_v(V).dV} \tag{1.11}$$

De la même façon que pour les masses molaires, les moments d'ordre deux ou supérieur peuvent être définis.

3.7.2. Modélisation

Les modèles développés font généralement appel à la compartimentalisation du système, c'est-à-dire que la distribution des radicaux à l'intérieur des particules dépend du volume de celles-ci (Lichti *et al.*, 1977). L'évolution de la distribution des tailles de particules en fonction du temps peut s'écrire de la façon suivante :

$$n(V, t) = \sum_{i=0}^{\infty} n_i(V, t) \tag{1.12}$$

où $n_i(V,t)$ est le nombre de particules contenant i radicaux au temps t avec un volume V. Une première approximation consiste à considérer le système zéro-un pour écrire les équations d'évolution de $n_0(V, t)$ et $n_1(V, t)$ sous la forme d'un système linéaire d'équations différentielles partielles. La distribution de tailles de particules dépend directement des vitesses de propagation, d'entrée et de sortie des radicaux dans les particules. L'utilisation de V comme variable de taille vient du fait qu'une particule contenant un radical croît en volume de façon linéaire au cours du temps, ce qui n'est pas le cas d'autres variables comme le diamètre. Des solutions analytiques existent dans des cas simples, vitesses de réaction indépendantes du volume par exemple, en utilisant les transformées de Fourrier (Gilbert, 1995).

Dans le cas d'un système avec un nombre de radicaux par particule élevé, appelé pseudo-massique, les expressions étant similaires à celle de la polymérisation en masse, l'évolution au cours du temps est uniforme (Gilbert, 1995). Une approche générale a été abordée récemment pour décrire l'évolution de la distribution, valable dans toutes les étapes de la polymérisation en émulsion. Cette théorie est basée sur l'utilisation des transformées de Laplace appliquées aux équations bilans de Smith et Ewart (Gianetti, 1993).

3.8. Copolymérisation

La plupart des polymères formés par polymérisation radicalaire sont des copolymères formés par la polymérisation de deux monomères ou plus. L'incorporation d'un second monomère complique la cinétique réactionnelle globale et le but est de comprendre comment la différence de réactivité des monomères va jouer sur la composition du copolymère et sur la distribution des séquences d'une même unité monomère. Ainsi, la composition finale du polymère ne correspond pas à la composition initiale des monomères dans le milieu réactionnel. La description la plus simple et la plus courante consiste à considérer un schéma connu sous le nom de modèle à effet terminal. On distingue les radicaux d'après leur

extrémité en croissance. Ainsi, le schéma cinétique de la partie 3.2. est complété dans le tableau 1.3, en considérant les différentes espèces.

Tableau 1.3 : réactions caractéristiques de la copolymérisation

Propagation	$P_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_1^\bullet$
	$P_1^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} P_2^\bullet$
	$P_2^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_1^\bullet$
	$P_2^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} P_2^\bullet$
Transfert au monomère	$P_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{trM11}} P + P_1^\bullet$
	$P_1^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{trM12}} P + P_2^\bullet$
	$P_2^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{trM21}} P + P_1^\bullet$
	$P_2^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{trM22}} P + P_2^\bullet$
Terminaison par recombinaison ou dismutation	$P_1^\bullet + P_1^\bullet \xrightarrow{k_{t11}} P$ ou $2P$
	$P_1^\bullet + P_2^\bullet \xrightarrow{k_{t12}=k_{t21}} P$ ou $2P$
	$P_2^\bullet + P_2^\bullet \xrightarrow{k_{t22}} P$ ou $2P$

où M_1 et M_2 sont respectivement les monomères 1 et 2, $P_i^\bullet$ désigne un macroradical se terminant par une unité de type M_i et P une macromolécule. Ce schéma fait intervenir, pour ces trois types de réaction, les constantes cinétiques d'homopolymérisation k_{ii} et les constantes croisées k_{ij}.

Pour la composition du copolymère, il est généralement admis que la consommation du monomère se fait essentiellement par propagation, les autres réactions de consommation étant négligeables. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux macroradicaux, la composition du copolymère est donnée par la fraction molaire F_1 d'unités de type M_1 à l'intérieur du copolymère (Lovell, 1997) :

$$F_1 = \frac{r_{12}.f_1^{\,2} + f_1.f_2}{r_{12}.f_1^{\,2} + 2.f_1.f_2 + r_{21}.f_2^{\,2}} \tag{1.13}$$

où f_i est la fraction molaire en monomère M_i dans le mélange de monomère et où r_{ij} sont les rapports de réactivité définis comme suit :

$$r_{ij} = \frac{k_{pii}}{k_{pij}} \tag{1.14}$$

La composition du copolymère, formé à partir d'un certain mélange de monomères, est contrôlée par les rapports de réactivité, fonctions des constantes de propagation. Le lecteur pourra trouver de nombreux rapports de réactivité dans l'article de Greenley (1980).

3.9. Conclusion

Le but de la modélisation d'un procédé de polymérisation en émulsion est d'accéder aux propriétés du polymère et du latex par les mécanismes mis en jeu, ceux-ci pouvant être contrôlés par les conditions opératoires choisies de telle sorte que les propriétés d'usage désirées soient obtenues. Cela nécessite la connaissance ou la description des mécanismes comme : les réactions chimiques (propagation, terminaison, transferts, amorçage, initiation...), les transferts de phase (capture, désorption des radicaux, équilibres thermodynamiques...) ou les mécanismes régissant la formation des particules. Les conditions opératoires sont données par la température, l'agitation, la composition et la concentration des différents produits introduits dans le réacteur (monomères, amorceur, tensioactif, agents de transfert ou autres additifs). Les propriétés du polymère et du latex peuvent être définies par la distribution des masses molaires, la distribution des tailles et le nombre de particules, la vitesse de polymérisation, la composition du copolymère et la morphologie des particules entre autres. Le but final est de relier ces propriétés aux propriétés d'usage comme la température de transition vitreuse, la stabilité thermique, la stabilité colloïdale, la température minimum pour former un film ou la viscosité du latex par exemple.

4. LES ALGORITHMES D'ÉVOLUTION

4.1. Introduction et vocabulaire

Dans les années 70, une nouvelle approche est apparue pour traiter des problèmes d'optimisation et d'apprentissage, appelée les algorithmes génétiques (Holland, 1975) et popularisée depuis une dizaine d'années (Goldberg, 1989). D'une manière plus général, on parle d'algorithmes d'évolution, ceux-ci ayant été construits par analogie avec le modèle d'évolution naturelle des populations biologiques. Ces méthodes d'optimisation sont fondées sur le concept de Darwin qui base sa théorie de l'évolution sur le principe selon lequel les espèces sont issues les unes des autres suivant les lois de la sélection naturelle, effet de la lutte pour la vie (Darwin, 1859). Ainsi, ce sont les plus aptes dans un milieu donné qui survivent. Tout d'abord, il est utile de définir certains termes particuliers de vocabulaire utilisés dans ce domaine, sachant que la terminologie utilisée pour les algorithmes génétiques sera confondue avec celle de la génétique :

- individu : élément ou point de l'espace des solutions
- chromosome : codage d'un individu
- génotype : représentation codée d'une solution
- phénotype : expression de cette solution
- performance : valeur d'une fonction F ou évaluation d'un individu
- population : ensemble d'individus
- génération : passage d'une population à une autre
- parents : individus sélectionnés pour former une nouvelle génération
- enfants : individus ayant un patrimoine génétique issu des parents.

Sous la pression du milieu, les individus d'une population mutent et se reproduisent par le biais d'opérateurs génétiques, ce qui leur permet de survivre et de s'adapter aux contraintes imposées par leur environnement. Au bout d'un certain nombre de générations, les individus les plus performants, ou les mieux adaptés au milieu, apparaissent dans la population, c'est-à-

dire les optima de la fonction F. L'évolution biologique n'aboutit donc pas à un « super individu » unique, mais plutôt à des espèces qui interagissent et s'adaptent les unes aux autres. Ces méthodes d'optimisation risquent moins d'être piégées dans des minima locaux que les algorithmes classiques, parce qu'ils explorent en parallèle un ensemble de solutions possibles. En théorie, bien que ces solutions soient améliorées de génération en génération, on n'a aucune garantie que l'algorithme découvre la solution optimale (Holland, 1992). De plus, la particularité de ces méthodes est qu'elles utilisent des fonctions d'évaluation sans avoir besoin, outre mesure, d'un calcul de dérivées ou autre information. Enfin, il est possible de travailler avec des variables mixtes, entières et réelles.

4.2. Principe

Un algorithme d'évolution est un processus itératif d'optimisation dont le principe peut être décrit de la façon suivante : une population initiale d'individus codés est générée et chaque individu est évalué à partir de la connaissance du milieu. Cette population forme un ensemble de solutions potentielles au problème d'optimisation. Une performance est en fait associée à chaque solution potentielle par le biais d'une fonction d'évaluation déduite du critère d'optimisation. Tant que la population ne convient pas ou que le critère d'arrêt n'est pas respecté, un processus de sélection, qui favorise la survie des individus les mieux adaptés au détriment des plus faibles, est effectué avant un renouvellement de la population par opérateurs génétiques (croisement, mutation). Cette approche itérative permet de faire évoluer les individus de génération en génération jusqu'à l'obtention d'une population solution la meilleure possible. La figure 1.1 schématise le principe général des algorithmes d'évolution.

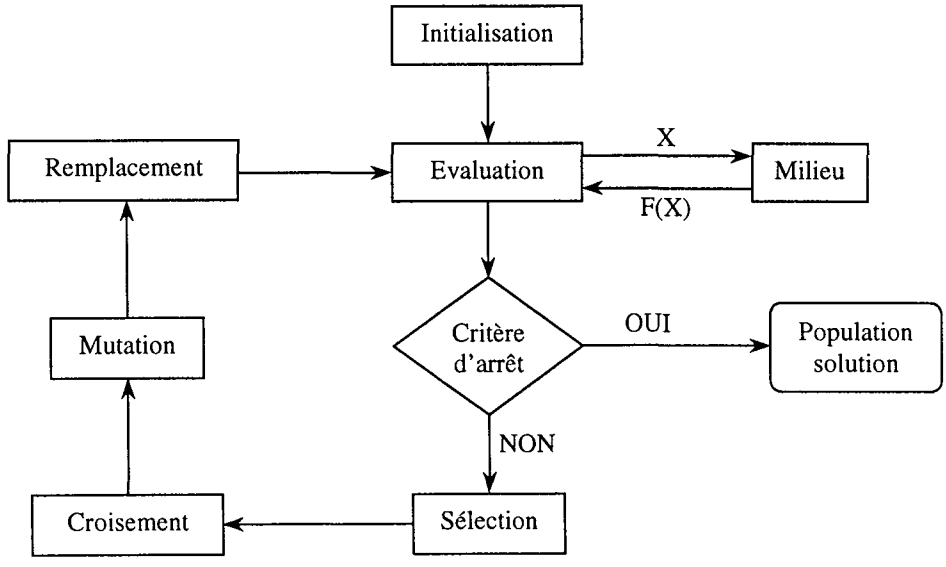


Figure 1.1 : principe général des algorithmes d'évolution

Les algorithmes d'évolution, dont les algorithmes génétiques sont les plus connus, constituent le terme général pour parler de ce type de méthodes basées sur le modèle de l'évolution naturelle. Mais, dans le même temps, des algorithmes dits à stratégies d'évolution ont été développés par des équipes allemandes (Schwefel, 1965, Rechenberg, 1973 ou Bäck *et al.*, 1991). Plus récemment, nous avons également noter l'apparition de programmation

évolutive (Fogel *et al.*, 1966 ou Fogel, 1992) ou de programmation génétique (Koza, 1992) qui sont des variantes des approches précédentes. Tous ces algorithmes suivent le même principe mais diffèrent dans la façon de traiter les différentes étapes. Nous allons maintenant développer plus précisément les différentes composantes de ces algorithmes.

4.3. Description des composantes des algorithmes évolutionnaires

4.3.1. Codage

L'une des phases les plus importantes consiste à parvenir à coder sous la forme d'un chromosome les variables du problème d'optimisation. Il existe deux grands types de codage : le codage binaire qui permet de décrire les variables avec des séries de bits 0 ou 1 (caractéristique des algorithmes génétiques), et le codage réel où les variables ont directement leurs valeurs (caractéristique des algorithmes à stratégies d'évolution). Mais d'autres codages peuvent exister suivant le type de problème traité : un classement dans des problèmes d'ordonnancement, type et nombre d'appareillages dans les problèmes de conception par exemple.

4.3.2. Génération de la population initiale

La population initiale peut être générée de façon totalement aléatoire ou suivant une distribution uniforme de l'espace de recherche. On peut également tenir compte des connaissances *a priori* en ajoutant de bonnes solutions manuellement. Dans ce cas, il faut prendre garde à la perte de diversité. Enfin, la population initiale peut être le résultat d'une évolution précédente ou la prise en compte de plusieurs populations.

4.3.3. Evaluation

C'est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul car la fonction d'évaluation peut être très complexe à calculer. Elle peut nécessiter une résolution numérique pour des systèmes d'équations différentielles par exemple. Il convient donc d'être vigilant et ne pas recalculer inutilement cette fonction d'évaluation.

4.3.4. Critère d'arrêt

Le critère d'arrêt marque la fin de l'algorithme. Trouver l'optimum est le critère idéal mais les temps de calcul peuvent être rédhibitoires et on n'est pas toujours sûr de pouvoir réussir. Si une perte de diversité se fait sentir au cours des générations et que l'on n'espère pas trouver mieux, l'algorithme peut être arrêté. Enfin, une autre possibilité consiste à s'arrêter lorsqu'un temps donné s'est écoulé ou lorsqu'un certain nombre de générations a été atteint.

4.3.5. Sélection

Cette étape a pour but de choisir les individus qui se reproduisent en essayant de favoriser les meilleurs. Un compromis doit être trouvé pour éviter la perte de diversité si les meilleurs sont excessivement sélectionnés, et la non convergence engendrée par l'insuffisance

de sélection des meilleurs. Plusieurs modes de sélection ont été proposés. Une sélection stochastique par tirage à la roulette est caractéristique des algorithmes génétiques (AG). Du nom de roulette biaisée de Goldberg (Goldberg, 1989), un parent a d'autant plus de chance d'être sélectionné qu'il est bon. On associe à chaque parent une probabilité d'être tiré, fonction de sa force. On favorise ainsi les meilleurs, mais les mauvais ont également des chances. Des variantes existent pour limiter ou augmenter le nombre de copies du meilleur individu et les fonctions de probabilité peuvent avoir différentes formes de mise à l'échelle, « fitness scaling » (Forrest, 1985). En programmation évolutive (PE), une sélection stochastique est opérée à l'aide d'un tournoi : on sélectionne aléatoirement un certain nombre d'individus T et est choisi comme parent le meilleur parmi les T. On effectue autant de tournois que de parents à tirer. Enfin, une sélection élitiste est utilisée pour les algorithmes à stratégies d'évolution (ASE). On considère que μ parents font λ enfants ($\mu<\lambda$). Le mode (μ, λ) permet de sélectionner les μ parents comme les meilleurs parmi les λ enfants précédents. Le mode ($\mu+\lambda$) permet de sélectionner les μ parents comme les meilleurs parmi les μ parents et les λ enfants précédents. Dans le premier cas, l'algorithme présente de bons résultats de convergence même si les meilleurs peuvent être perdus, alors que dans le second cas, le mode de sélection est robuste mais on peut converger vers un optimum local.

4.3.6. Croisement

Le croisement correspond à une reproduction sexuée entre les parents sélectionnés. Ainsi, les enfants héritent des qualités de leurs deux parents. C'est un opérateur d'exploitation. Il existe le croisement binaire (AG) qui correspond à un échange de bits entre les parents. On peut citer le croisement à un point (Holland, 1975) qui consiste à prendre le début du chromosome du premier parent et la fin du deuxième pour former le premier enfant et l'inverse pour former le second enfant. D'autres variantes peuvent être utilisées en choisissant le croisement à deux ou plusieurs points (DeJong, 1975) ou le croisement uniforme (Syswerda, 1989). En codage réel (ASE), le croisement utilisé est généralement barycentrique entre les deux parents pour former un enfant. Un poids est attribué à chacun des parents, celui-ci pouvant même être négatif pour élargir l'exploration de l'espace (Michalewicz, 1992).

4.3.7. Mutation

La mutation correspond à une reproduction asexuée et permet un contrepoids pour les enfants vis à vis de leurs parents. C'est un opérateur d'exploration. La mutation binaire (AG) permet de changer le bit pour chaque position avec une certaine probabilité effective. Ce taux de mutation peut être constant ou variable au cours des générations. Le principe de la mutation réelle (ASE, PE) s'appuie sur l'ajout d'une perturbation gaussienne. La variance de cette perturbation peut être fonction de la performance des enfants ou adaptative (elle est alors représentée dans le chromosome).

4.3.8. Remplacement

Après la création d'enfants par les divers opérateurs génétiques, une nouvelle génération forme la nouvelle population. Dans les AG, tous les enfants remplacent tous les

parents alors que dans les ASE, de nombreux enfants peuvent être créés et on garde les meilleurs parmi les enfants ou parmi les enfants et les parents.

4.4. Conclusion

Les algorithmes d'évolution sont une méthode d'optimisation de plus en plus utilisée pour traiter des problèmes complexes dont les fonctions sont très chahutées, non calculables, dans un espace de grande dimension ou avec des variables mixtes. Les particularités de ces méthodes sont qu'elles traitent une population d'individus et non pas un seul point, et que l'évaluation des résultats ne nécessite pas la connaissance des dérivées de la fonction étudiée. Le dilemme de ces méthodes est de trouver le meilleur compromis entre l'exploitation et l'exploration de l'espace de recherche. Il faut pouvoir atteindre tout l'espace sans faire une recherche systématique qui serait trop coûteuse et il faut trouver les très bons individus au voisinage des bons en essayant d'éviter toutefois une convergence prématurée vers un optimum local. Les compromis se trouvent dans les choix des paramètres de l'algorithme et du type des différents opérateurs génétiques. La tendance actuelle consiste à constituer une boîte à outils des différents types d'algorithmes d'évolution pour pouvoir répondre au problème posé. Enfin, d'un point de vue informatique, il ne faut pas tirer de conclusions trop hâtives sur un seul essai mais sur plusieurs, étant donné le caractère aléatoire introduit dans ces méthodes.

5. OPTIMISATION MULTICRITÈRE

5.1. Introduction

Quand on parle d'optimisation de procédés, elle est implicitement multicritère car une entreprise, quel que soit son domaine, cherche toujours à obtenir la plus grande qualité de son produit, en quantité suffisante et au moindre coût. Par exemple, comment dimensionner un réacteur pour maximiser la production et minimiser les coûts de fabrication ? Un gros réacteur produira beaucoup mais coûtera cher en fonctionnement alors qu'un petit aura un coût faible mais produira peu. Entre ces deux extrêmes, toute une gamme de possibilités existe. On s'aperçoit alors qu'il n'est pas possible de se fixer un seul objectif mais que pour l'optimisation d'un procédé, plusieurs critères doivent être pris en compte.

Dans les cinq dernières années, de nombreuses publications ont paru traitant d'optimisation multicritère pour des applications diverses et variées parmi lesquelles on peut citer :

- contrôle d'un appareil d'assistance cardiaque (Lefèvre, 1996)
- production de plats cuisinés surgelés (Shaw et Fleming, 1996)
- production d'un réacteur industriel semi-continu de Nylon-6 par polycondensation (Mitra *et al.*, 1998)
- extrusion monovis de matières plastiques (Covas *et al.*, 1999)
- réacteur de polymérisation du méthacrylate de méthyle en masse (Garg et Gupta, 1999).

Les concepts d'optimisation multicritère commencent aujourd'hui à apparaître dans le domaine du génie des procédés (Lim *et al.*, 1999 ou Bhaskar *et al.*, 2000).

Après avoir défini les différents concepts de l'optimisation multicritère, plusieurs méthodes se ramenant à l'optimisation monocritère ou utilisant les algorithmes d'évolution seront présentées.

5.2. Définitions

5.2.1. Optimisation multicritère

Pour traiter des problèmes d'optimisation multicritère, il convient tout d'abord de formuler la problématique. Il s'agit d'optimiser simultanément plusieurs réponses dans un espace quelconque (par exemple réel), les variables pouvant vérifier certaines contraintes.

$$\begin{aligned} &\text{OPT } \left(f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x)\right) \text{ avec } x \in \Re^k \\ &\text{Soumis aux contraintes : } g_i(x) \leq 0 \text{ pour } i=1..l \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\quad h_i(x) = 0 \text{ pour } i=1..q \end{aligned} \tag{1.15}$$

Un problème d'optimisation multicritère se résume à k variables d'actions, n objectifs et $(l+q)$ contraintes inégalités ou égalités. Deux espaces de travail peuvent alors être définis : l'espace des variables d'action et l'espace des fonctions objectifs. Ils sont schématisés sur la figure 1.2 pour n=3 et k=2.

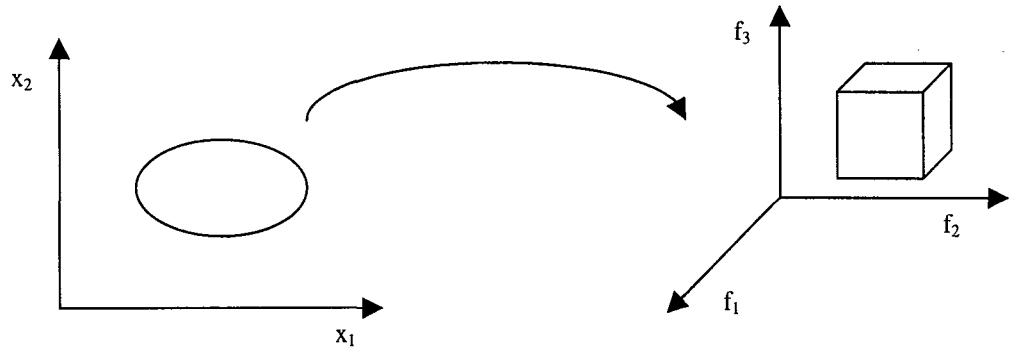


Figure 1.2 : schématisation du passage de l'espace des variables d'action vers l'espace des fonctions objectifs (n=3 et k=2)

5.2.2. Concept de domination

L'optimisation monocritère amène à l'obtention d'une solution optimale unique, alors que les différents critères n'ont généralement pas leur optimum respectif au même endroit. Cela implique l'obtention d'un ensemble de solutions qu'il est nécessaire de comparer. Le concept de domination, sans doute introduit par Pareto (Pareto, 1896), permet de comparer des points deux à deux : soient deux solutions potentielles A et B, si A est meilleure que B ou égale à B pour tous les critères et s'il existe au moins un critère pour lequel A est strictement meilleure que B, alors B est dominée par A. Dans le cas de minimisations simultanées de k fonctions :

B est dominée par A si et seulement si :

$$f_i(A) \leq f_i(B) \ \forall \ i \in [1,n] \quad \text{et} \ \exists \ j \in [1,n] \ / \ f_j(A) < f_j(B) \tag{1.16}$$

La zone optimale multicritère au sens de Pareto est alors formée de toutes les solutions nondominées de l'espace de recherche, autrement appelées Pareto-efficaces ou Pareto-optimales. Nous allons voir maintenant plusieurs méthodes permettant d'approcher le plus précisément possible la zone de Pareto qui constitue le but à atteindre pour résoudre un problème d'optimisation multicritère.

5.3. Procédures d'agrégation multicritère simples

5.3.1. Par combinaison des critères

Une des techniques les plus simples consiste à construire une combinaison linéaire des critères en accordant des poids à chacun de ceux-ci (Oliveira *et al.*, 1998). Toute méthode d'optimisation peut alors être appliquée pour obtenir une solution optimale. Le problème se ramène à l'expression suivante où les ω_i sont les poids associés aux critères f_i :

$$\text{OPT} \quad F(x) = \sum_{i=1}^{n} \omega_i . f_i(x) \tag{1.17}$$

Ce type d'approche est sensible au choix des poids utilisés et demande au décideur de bien connaître le système qu'il étudie.

Un autre type de critère peut être construit en multipliant tous les objectifs :

$$\text{OPT} \quad F(x) = \prod_{i=1}^{n} \left(f_i(x)\right)^{\omega_i} \tag{1.18}$$

D'autres techniques d'agrégation des critères sont également envisageables telles qu'une combinaison empirique des critères (Azzaro-Pantel *et al.*, 1998).

Une autre technique dite de « cible » permet de se rapprocher, en terme de distance L_p, d'un optimum théorique par exemple, c'est-à-dire le point optimal pour tous les critères (Ignizio, 1981) :

$$\text{OPT} \quad F(x) = \sum_{i=1}^{n} \omega_i . \left|f_i(x) - T_i\right|^p \tag{1.19}$$

où T_i est la valeur cible à atteindre pour chacun des critères. En particulier, une formulation par moindre carrés relatifs peut être proposée (Chakravarthy *et al.*, 1997).

5.3.2. Utilisation de contraintes

La méthode consiste à optimiser une réponse (celle considérée comme la plus importante) et à transformer les autres critères en contraintes (Loughlin et Ranjithan, 1997). Le problème peut alors être formulé de la façon suivante :

$$\begin{array}{l} \text{OPT } F(x)=f_c(x) \quad c\in[1,n] \\ f_i(x) \leq \varepsilon_i \quad \forall\, i\neq c \end{array} \tag{1.20}$$

f_c étant la fonction choisie à optimiser et les ε_i les valeurs à ne pas dépasser pour chacun des $(n-1)$ critères non choisis.

5.4. Approximation du domaine de Pareto par algorithmes d'évolution

5.4.1. Recherche multimodale

Les méthodes dites « classiques », de type gradient ou simplexe par exemple, ne sont pas toujours bien adaptées aux problèmes d'optimisation multicritère car elles ne les traitent pas avec un ensemble de solutions optimales. En effet, optimiser plusieurs critères souvent contradictoires induit de pouvoir proposer au décideur un ensemble de solutions qui soient toutes optimales. Pour cela, les algorithmes évolutionnaires, travaillant avec des populations d'individus, sont sans doute les mieux adaptés pour résoudre ce type de problème (Fonseca et Fleming, 1995). Ils sont capables de faire évoluer un ensemble de points vers la zone de Pareto recherchée. Cependant, un algorithme génétique traditionnel a tendance à converger vers une seule solution alors qu'une population d'individus optimaux, dont on ne peut savoir a priori lesquels sont les meilleurs si l'on tient compte de tous les critères, doit être maintenu. Il convient donc d'adapter les algorithmes génétiques pour traiter des problèmes d'optimisation multicritère.

5.4.2. Les Algorithmes Génétiques

Les algorithmes génétiques sont une méthode d'optimisation multipoints dont le principe a été présenté dans la partie précédente. Nous devons donc adapter les différentes étapes de fonctionnement d'un algorithme génétique à l'optimisation multicritère : codage, évaluation, sélection, recombinaison et critère d'arrêt. Quelques algorithmes parmi les plus connus vont être présentés un peu plus en détail.

VEGA : *Vector Evaluated Genetic Algorithm*

Sans doute l'une des toutes premières méthodes utilisant les algorithmes évolutionnaires, VEGA étend l'utilisation traditionnelle des Algorithmes Génétiques pour l'appliquer à l'optimisation multicritère (Schaffer, 1985). Dans une population, les meilleurs individus sont sélectionnés pour chaque critère séparément, c'est-à-dire qu'ils sont classés en sous-populations par critère. La sélection se fait par force proportionnelle pour chaque critère. Tous les individus retenus génèrent la population suivante en les recombinant par les opérateurs génétiques classiques, croisement et mutation. Par ce type de sélection, on peut craindre une convergence prématurée autour des points optimaux monocritères, ce qui peut

être d'un intérêt limité pour un décideur qui préférerait une solution de compromis. Pour atteindre celui ou ceux-ci, Schaffer propose d'incorporer une préférence heuristique pour les individus non dominés dans sa procédure de sélection ou dans le choix des parents. Mais une convergence prématurée vers un point unique ou quelques points est observée, d'où le risque de ne pas obtenir un très bon point.

Dans le même temps, la version par stratégie d'évolution a également été développée, l'originalité résultant de l'introduction d'individus polyploïdes (Kursawe, 1992). VEGA a aussi été mis en œuvre avec un algorithme génétique diploïde et un algorithme original de tri des points optimaux au sens de Pareto (Viennet *et al.*, 1996).

NPGA : *Niched Pareto Genetic Algorithm*

Pour éviter une convergence prématurée vers un optimum monocritère, NPGA est un algorithme utilisant une fonction de partage (Horn *et al.*, 1994). Pour préserver la diversité des individus, de nombreux auteurs introduisent le concept de niche qui est en quelque sorte une sous-population stable d'individus très proches les uns des autres. Une fonction de partage (*fitness sharing*) est alors utilisée, basée sur l'idée que les individus d'une même niche doivent partager leurs ressources (Goldberg et Richardson, 1987). Ainsi, plus il y aura d'individus dans son voisinage, plus la force d'un individu sera dégradée. Horn *et al.* proposent alors une sélection par tournoi basée sur le concept de domination de Pareto. Deux individus sont tirés aléatoirement et sont comparés à une sous-population également tirée au hasard. Si l'un des deux est non dominé, celui-ci est sélectionné pour générer la population suivante. Si les deux sont dominés ou nondominés dans la sous-population, est sélectionné l'individu étant dans la plus petite niche. La niche d'un point est déterminée en comptant le nombre de points à l'intérieur d'un rayon donné. La dificulté de cette méthode consiste à choisir une taille de sous-population adéquate pour la comparaison. Si cette taille est trop petite, le résultat final contient trop de points dominés, la zone de Pareto n'est pas déterminée très précisément. Si cette taille est trop grande, l'algorithme converge prématurément vers quelques points nondominés. Horn *et al.* préconisent une taille d'environ 10 % de la population totale comme une bonne alternative. La performance de NPGA est également sensible au choix du rayon de niche qui n'est pas toujours facile à estimer.

Quelques conseils peuvent être donnés dans des cas simples pour trouver une valeur adéquate (Deb et Goldberg, 1989), mais pour cela, une connaissance minimum de l'allure des fonctions est souvent nécessaire. Cette technique de nichage est également utilisée pour réduire le nombre de points dans la zone de Pareto. RPSA (*Reduced Pareto Set Algorithm*) utilise la technique NPGA pour obtenir la zone optimale multicritère, puis celle-ci est réduite en éliminant un certain nombre de points d'une même niche (Cunha *et al.*, 1997). Cela permet de faciliter le choix des variables d'entrée à appliquer pour un décideur.

MOGA : *Multiple Objective Genetic Algorithm*

Une fonction de domination dans un algorithme génétique est implémentée et un module décrivant les préférences du décideur est articulé progressivement pour former MOGA (Fonseca et Fleming, 1993). La fonction de domination est construite en comptant pour un individu i le nombre de fois qu'il est dominé par les autres p(i), pour proposer un classement de tous les points :

$$\text{Classement (i)} = 1 + p(i) \tag{1.21}$$

Les individus nondominés ont donc la valeur 1 pour classement. L'utilisation de cette fonction fait converger les individus vers des solutions globales nondominées. Parmi celles-ci,

une fonction de partage est introduite dans l'espace des critères. Les auteurs justifient ce choix par le fait que l'on peut connaître l'étendue exacte du domaine des critères contrairement à l'étendue de la zone de Pareto dans l'espace des variables. L'hyperparallélogramme entourant la zone dans l'espace des critères est découpé en autant d'hypercubes qu'il y a de points dans la zone. Ceci permet de définir un rayon de niche correspondant à l'arrête de l'hypercube pour pouvoir uniformiser les points à l'intérieur de la zone (un point par hypercube). Mais l'obtention de la zone de compromis n'est pas une fin en soi, surtout si celle-ci est très grande. Le but est d'obtenir la meilleure solution. Fonseca et Fleming pensent qu'il n'est pas utile de connaître toute la zone de Pareto mais simplement le ou les endroits vraiment intéressants. C'est pourquoi ils introduisent un module d'aide à la décision dans leur algorithme sous la forme d'une cible à atteindre (*goal attainment method*). Ainsi, dans l'évaluation des points, intervient non seulement la domination mais également la préférence entre deux individus nondominés. L'avantage de cette approche réside dans le fait que le rayon de niche est calculé, même s'ils se trouvent dans l'espace des critères. Mais, un décideur s'intéresse généralement aux valeurs des variables d'entrée et le fait d'introduire des relations de préférences à l'intérieur de l'algorithme risque d'éliminer prématurément des zones intéressantes.

Ce type de fonction de domination utilisé dans MOGA peut également permettre de traiter des problèmes d'optimisation sous contraintes. COMOGA (*Constrained Optimisation by MOGA*) est une approche qui considère le dépassement d'une contrainte comme un critère supplémentaire, celui-ci devant être minimisé (Surry *et al.*, 1995). Les auteurs utilisent ensuite une approche VEGA pour faire converger leurs points vers les points optimaux au sens du critère contrainte, c'est-à-dire vers la zone des solutions faisables. Mais cette approche ne considère que deux critères : un coût construit empiriquement en tenant compte de tous les objectifs et un critère contrainte déterminé par le dépassement d'un point de la zone acceptable. Fonseca et Fleming ont alors donné une formulation générale pour prendre en compte tous les critères d'une part et toutes les contraintes comme autant de critères d'autre part (Fonseca et Fleming, 1998).

Enfin, l'incorporation d'une sélection élitiste dans l'approche MOGA semble être une bonne solution pour améliorer les performances de l'algorithme génétique (Obayashi *et al.*, 1998). Il s'agit simplement de sélectionner les N meilleurs individus parmi N parents et N enfants pour former la nouvelle génération. La combinaison de la sélection élitiste avec la fonction de partage de MOGA permet d'augmenter de façon significative les résultats en terme de précision de la zone de Pareto et en terme d'uniformité des solutions.

NSGA : *Nondominated Sorting in Genetic Algorithm*

En couplant un mode de sélection par classement avec une méthode de nichage, NSGA permet d'obtenir de très bons points et de maintenir une certaine diversité à l'intérieur de la zone optimale (Srinivas et Deb, 1995). Les points nondominés sont d'abord triés et constituent le premier front dans la population courante. On leur affecte une grande force pour leur évaluation, celle-ci étant la même pour chacun des points du même front. Pour maintenir de la diversité dans la population, la force de ces points est d'autant plus dégradée qu'ils ont de points proche de lui. Une fonction de partage est alors calculée par l'expression suivante :

$$Sh(d_{ij}) = \begin{cases} 1 - \left(\dfrac{d_{ij}}{\sigma_{share}} \right)^2 & \text{si } d_{ij} < \sigma_{share} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.22}$$

où d_{ij} est la distance phénotypique entre les individus i et j, et σ_{share} est le rayon de la niche, c'est-à-dire la distance maximum permise entre deux points pour appartenir à la même niche. Une nouvelle force F_i est alors déterminée si l'individu n'est pas isolé, en divisant l'ancienne f_i par la valeur de la fonction de partage :

$$F_i = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^{n} Sh(d_{ij})} \tag{1.23}$$

Le deuxième front de domination est ensuite extrait (les points nondominés après avoir enlevé les points du premier front). Une force plus faible que celle du dernier point du premier front leur est attribuée puis est dégradée suivant le même mécanisme. Ce système de front est utilisé jusqu'à ce qu'une force soit attribuée à tous les points de la population. L'évaluation étant opérée de cette façon, une sélection aléatoire proportionnelle est appliquée, c'est-à-dire que les individus du premier front ont plus de chance d'être sélectionnés. La reproduction par croisement et mutation est ensuite réalisée de façon classique jusqu'à un nombre de générations maximum. Cette approche permet de garder une certaine diversité dans l'espace des variables d'entrée mais est toujours sensible au choix du rayon de niche.

SPEA : *Strength Pareto Evolutionary Algorithm*

Plus récemment, SPEA a été développé pour obtenir les points de la zone de Pareto par la définition de leur force (*strength*) tout en conservant une certaine diversité (Zitzler et Thiele, 1999). Les points nondominés de la population sont triés et contrairement à l'approche de type MOGA, on leur attribue une force correspondant au nombre de points qu'ils dominent. Cette force est divisée par le nombre d'individus formant la population N plus 1, pour la normer :

$$F(i) = \frac{s_i}{N+1} \tag{1.24}$$

où s_i est le nombre de points que domine l'individu i.

Pour les points dominés, la force est alors évaluée de la façon suivante :

$$F(j) = 1 + \sum_{i \in S_j(i)} F(i) \tag{1.25}$$

$S_j(i)$ étant l'ensemble des points j qui sont dominés par des points nondominés i. Ainsi, les points dominés ont une valeur de F d'autant plus grande qu'ils sont dominés par un grand nombre de points nondominés, et dans le même temps, les points nondominés isolés auront une valeur de F plus faible ($F<1$ pour les points nondominés et $F>1$ pour les points dominés). Une sélection est alors effectuée par tournoi binaire sachant qu'une solution a d'autant plus de chance d'être sélectionnée que la fonction F est faible. Les points isolés et nondominés ont donc plus de chance d'être tirés, ce qui permet de garder une grande diversité au sein de la population. Les croisements et mutations sont appliqués de façon classique sur les individus sélectionnés pour former la nouvelle population. Les points nondominés sont conservés puis mis à jour à chaque itération de sorte que les solutions Pareto-optimales ne soient pas perdues. Cette méthode permet donc de maintenir des solutions diversifiées en utilisant le concept de

domination et de nondomination plutôt que par la définition subjective d'un rayon de niche. SPEA détermine les niches d'après la façon dont chaque point est situé vis à vis des autres.

La conservation sous forme d'archive des points nondominés est de plus en plus courante pour permettre ensuite l'évolution à partir de ces individus. C'est une sélection élitiste car ils sont considérés comme les meilleurs dans la population courante. Dans une approche comparable, un certain nombre de parents est sélectionné dans l'archive et complété par des individus de la population courante (Parks et Miller, 1998). Comme les auteurs pensent que les processus d'optimisation multicritère maintiennent implicitement une certaine diversité dans la population, une stratégie élitiste est implémentée pour améliorer les performances des algorithmes. De façon plus simple, PAES (*Pareto Archived Evolution Strategy*) garde les individus nondominés dans une archive et génère de nouveaux individus par mutation d'un gène (Knowles et Corne, 2000). Les solutions nondominées sont donc mises à jour et établies par une recherche locale.

VEGA, NPGA, MOGA, NSGA et SPEA forment les cinq grands types d'algorithmes les plus fréquemment utilisés dans la littérature, mais d'autres approches originales peuvent également être présentées.

MSGA (*Multi-Sexual Genetic Algorithm*) propose une approche sexuelle du problème (Lis et Eiben, 1996). Un sexe est attribué à chaque individu sachant qu'il en existe autant que de fonctions à optimiser. Un enfant est alors obtenu par les croisements de plusieurs parents (un de chaque sexe), ce qui permet une plus grande exploration de l'espace de recherche. L'évaluation des solutions se fait par le calcul de la fonction correspondant au sexe de l'individu. Pour la sélection, une probabilité est prise proportionnelle à cette évaluation avant de générer la population suivante. Chaque nouvel élément nondominé permet de mettre à jour l'archive des solutions.
TDGA (*ThermoDynamical Genetic Algorithm*) utilise des concepts de température et d'entropie dans l'opération de sélection, ceci afin d'améliorer la diversité des solutions optimales (Kita *et al.*, 1996). Cet algorithme s'inspire du recuit simulé pour l'adapter à l'optimisation multicritère par algorithmes génétiques. Le principe est de minimiser l'énergie libre $F=\langle E\rangle-H.T$ où $\langle E\rangle$, l'énergie moyenne du système, correspond à la valeur de la fonction à optimiser, H, l'entropie du système, évalue la performance d'une population et T, la température, qui par son ajustement permet de maintenir explicitement la diversité.
MOSES (*Multiobjective Optimization of Systems in the Engineering Sciences*) basé sur la notion de l'optimum min-max et l'utilisation d'un algorithme génétique est capable de générer la zone de Pareto et les meilleurs compromis (Coello Coello et Christiansen, 1999).
MOAQ (*Multiple Objective Ant-Q*), dans une approche originale légèrement différente des algorithmes d'évolution traditionnels, utilise la technique des colonies de fourmis pour résoudre les problèmes d'optimisation multicritère (Mariano et Morales, 1999).

5.5. Conclusion

Les différentes approches pour optimiser plusieurs critères simultanément ont pour but de déterminer une zone qui doit être décrite le plus précisément possible en un temps raisonnable. C'est une zone de compromis qui tient compte de tous les critères, souvent contradictoires, sans choix préalable, sans donner de préférence à un critère en particulier. Cette zone n'étant que très rarement définissable analytiquement pour des problèmes industriels, il convient d'utiliser des méthodes adaptées pour résoudre ce genre de problème.

Le fait de discrétiser la zone recherchée pour la décrire amène naturellement à utiliser les algorithmes d'évolution qui s'utilisent avec des populations de points. Cette tendance s'est largement accentuée ces dernières années où le nombre de communications sur le sujet a augmenté de façon exponentielle (Coello Coello, 2000).

Toutefois, obtenir la zone optimale multicritère ou s'en approcher fortement n'est pas une fin en soi car l'objectif d'un industriel est de connaître le meilleur compromis et non pas les nombreuses solutions optimales. Les méthodes d'optimisation multicritère n'offrent que rarement cette possibilité. Le problème doit donc être posé de façon plus générale pour être résolu. C'est ce que nous appellerons l'analyse multicritère qui, par des techniques d'aide à la décision, permettra de proposer le meilleur compromis pour la résolution de ce problème.

6. SYSTÈMES D'AIDE A LA DÉCISION

6.1. Introduction

Toute optimisation est relative à un modèle : on représente le problème sous une certaine forme mathématique, pour pouvoir ensuite lui appliquer des règles et des procédures mathématiques, et en faire sortir ainsi la solution optimale. Encore faut-il être certain que le modèle retenu représente bien la réalité. L'optimisation multicritère d'un procédé conduit à l'obtention d'une zone d'intérêt parfois très grande. Il convient alors de dégager, par des méthodes d'aide à la décision, sinon le meilleur, quelques uns des meilleurs compromis suivant des choix à définir. Sous le terme « aide à la décision », on désigne essentiellement les travaux qui, résultant de la réflexion et de l'expérimentation, prennent appui sur des modèles plus ou moins formalisés et ont pour objet d'améliorer, de faciliter ou d'accompagner le déroulement ou la conduite d'un processus de décision ou encore la maîtrise ou la compréhension que peut en avoir une instance de décision (définition du LAMSADE : Laboratoire d'Analyse et Modélisation de Systèmes pour l'Aide à la Décision). Il faut mentionner ici que les chercheurs qui travaillent dans ces deux domaines (l'optimisation multicritère et l'aide multicritère à la décision) ne se connaissent pas très bien, voire s'ignorent. En effet, les chercheurs en optimisation multicritère travaillent souvent sur des exemples tests, didactiques, ou dans la mise au point de procédés. Ils obtiennent souvent un grand nombre de points pour visualiser une zone continue. En revanche, les équipes d'aide à la décision traitent des problèmes d'ordre économique, politique ou stratégique, ils travaillent sur un nombre de possibilités restreintes parmi lesquelles ils doivent choisir la meilleure ou faire un classement.

Le but est donc de rassembler ces deux approches pour qu'à partir de l'obtention de la zone de Pareto discrétisée par de nombreux points, un système d'aide à la décision puisse être mis en place. Un classement ou un choix pourra alors être dégagé. Précisons de plus que tous les points considérés sont non dominés et qu'alors le choix se fera suivant d'autres critères. Une personne, alors appelée décideur, sera amenée à définir ses préférences suivant sa connaissance du problème ou une volonté politique pour aller dans une certaine direction, par la définition de quelques paramètres. Une part de subjectivité est alors introduite dans cette approche par le décideur. Nous allons présenter dans cette partie quelques méthodes usuelles d'aide à la décision que nous pouvons scinder en deux catégories : les méthodes d'agrégation totale proposées par ce qui est appelé l'école américaine et les méthodes d'agrégation partielle par l'école européenne.

6.2. Les méthodes d'agrégation totale

L'objectif est de déterminer le meilleur compromis susceptible de satisfaire les préférences d'un décideur, celles-ci étant précédées par la construction d'un système quantitatif et peuvant être modélisées par une fonction d'utilité qui agrège tous les critères en un seul noté u (Keeney et Raïffa, 1976) :

$$u(F(a))=u(f_1(a), f_2(a), \ldots, f_n(a)) \qquad (1.26)$$

Le meilleur compromis peut alors être défini par la solution qui maximise la fonction d'utilité. C'est le point de départ des méthodes d'agrégation totale et le travail consiste à amener le décideur à exprimer cette fonction d'utilité.

6.2.1. Généralités

La construction la plus simple et la plus usuelle est une combinaison linéaire des critères en accordant des poids à chacun. Les poids sont utilisés comme paramètres pour représenter les préférences du décideur. Nous retrouvons le cas du paragraphe 5.3.1. si ce n'est que seules les solutions non dominées sont traitées dans cette partie. Un autre cas est de considérer une fonction d'utilité non linéaire. Suivant les préférences du décideur, celui-ci peut choisir l'évolution d'un critère, une forme concave, convexe ou toute autre. Il peut ainsi appuyer un critère vers ses basses ou hautes valeurs. Pour illustrer ce propos, l'exemple de la notation d'un devoir peut être donné (Schärlig, 1985). En effet, un professeur peut noter un examen de façon indulgente en attribuant des bonnes notes à tout le monde et quelques mauvaises notes aux élèves qui n'ont pas compris le sujet, ou au contraire, noter sévèrement les élèves en réservant les bonnes notes aux élèves excellents. La fonction d'utilité correspond en quelque sorte à la distribution que le décideur se fait du critère. La procédure d'agrégation multicritère est alors une modélisation de la décision d'un être humain particulier.

6.2.2. Théorie de l'Utilité Multiattribut (MAUT)

Les problèmes de décision multicritère comprennent généralement un certain nombre fini d'actions (autrement appelées alternatives ou points) et un ensemble de critères (ou attributs) associé à celles-ci. Les données peuvent être aussi bien qualitatives que quantitatives. Le principe est d'obtenir l'évaluation finale étant donnés ces deux types d'information. Le schéma de la figure 1.3 récapitule la structure hiérarchique du problème :

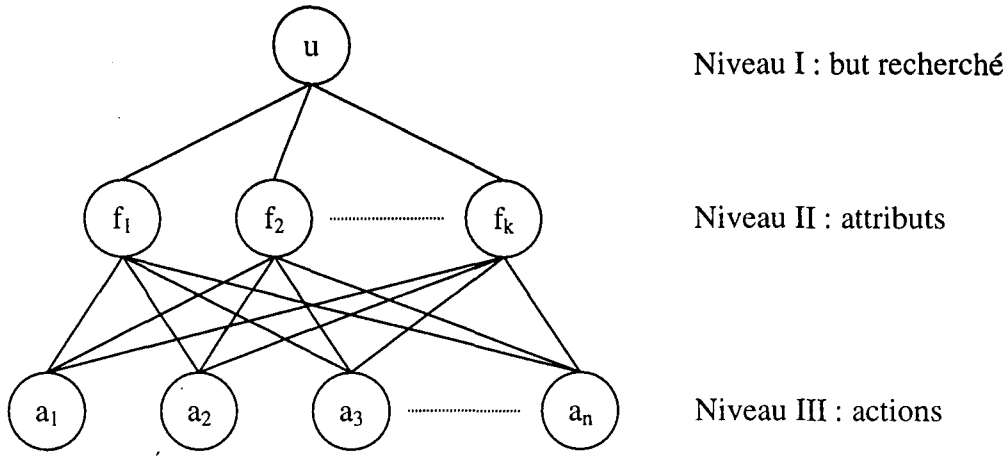


Figure 1.3 : structure hiérarchique de comparaison des actions

Le niveau II peut être l'objet de plusieurs sous-niveaux dans le cas de regroupement intermédiaire des critères (Sen et Yang, 1998). En haut de la pyramide, il n'y a qu'un seul élément qui correspond au but à atteindre. Chaque élément à un niveau donné est associé avec tout ou partie du niveau inférieur. Les éléments d'un niveau sont comparés en terme d'importance relative en regard d'un élément de l'étage supérieur. Une matrice de comparaison par paire peut alors être construite à partir de laquelle des poids relatifs peuvent être extraits. L'évaluation des poids peut se faire de façon assez subjective et le décideur a le choix de l'échelle des valeurs qu'il veut utiliser (bien, très bien, extrêmement bien, etc...). Parmi les méthodes d'attribution des poids, nous pouvons citer la méthode des vecteurs propres (Saaty, 1988), la méthode de l'entropie (Hwang et Yoon, 1981) ou encore la méthode de l'information minimale (White *et al.*, 1984).

6.2.3. Fonctions d'Utilité Additive (UTA)

La méthode UTA permet de tirer de l'information sur les préférences à partir d'un classement subjectif d'un sous-ensemble d'actions (Jacquet-Lagrèze et Siskos, 1982). La programmation linéaire permet ensuite d'estimer les paramètres des fonctions d'utilité. La fonction d'utilité est additive si elle peut se mettre sous la forme :

$$U(f(a)) = \sum_{i=1}^{n} u_i(f_i(a)) \tag{1.27}$$

Connaissant les valeurs minimales et maximales de chaque critère, l'intervalle est découpé en (α_i-1) intervalles de longueurs égales. α_i est donné par le décideur et les utilités primaires sont définies aux bornes de ces intervalles. L'utilité particulière d'une action est alors approchée par interpolation linéaire entre les deux bornes de l'intervalle, comprenant l'attribut de l'action, en fonction des utilités primaires. Par addition des utilités, nous obtenons la valeur de la fonction d'utilité pour chaque action en fonction des utilités primaires. Si l'on note $\sigma(a)$ l'erreur d'estimation de l'utilité, celle-ci devient :

$$U'(f(a)) = \sum_{i=1}^{n} u_i(f_i(a)) + \sigma(a) \tag{1.28}$$

Les relations de préférence, P pour préférence stricte et I pour indifférence, sont alors construites de la façon suivante :

$$U'(f(a)) - U'(f(b)) \geq \delta \Leftrightarrow aPb \tag{1.29}$$

$$U'(f(a)) - U'(f(b)) = 0 \Leftrightarrow aIb \tag{1.30}$$

δ étant un nombre réel positif choisi de telle sorte que a et b puissent être séparés significativement. En classant au préalable quelques actions de façon arbitraire, les relations de préférence ou d'indifférence se traduisent par des inégalités ou égalités. L'estimation des utilités particulières se fait alors par programmation linéaire en considérant les fonctions d'utilité monotones, en minimisant la somme des erreurs relatives, avec les contraintes égalités et inégalités définies auparavant.

Les actions peuvent alors être classées par ordre décroissant de la fonction d'utilité. On peut considérer dans certains cas que deux actions ayant une utilité très proche sont considérées comme indifférentes. Le décideur doit choisir dans cette méthode les bornes inférieures et supérieures de chaque critère ainsi que le découpage en intervalles, un nombre réel positif permettant de construire une relation de préférence et éventuellement des seuils d'indifférence pour chaque critère ce qui ajoute une contrainte supplémentaire.

6.3. Les méthodes d'agrégation partielle

Les méthodes d'agrégation partielle sont essentiellement basées sur deux étapes : la première consiste à comparer, en général deux à deux, les actions potentielles pour voir si l'une surclasse l'autre, et la deuxième permet la synthèse de ces constatations. Ces méthodes de surclassement permettent d'enrichir la relation de dominance par des préférences solidement établies (Roy et Bouyssou, 1993). Une série de méthodes du nom d'ELECTRE ou PROMETHEE a été développée suivant la façon de déterminer les surclassements et les procédés pour agréger ceux-ci.

6.3.1. ELECTRE I

Le but de cette méthode est d'obtenir un sous-ensemble N, aussi petit que possible, tel que toute action qui n'est pas dans N est surclassée par au moins une action de N (Roy, 1968). Un poids p_k est attribué à chaque critère k, et on associe à chaque couple d'actions (a, b), l'indice de concordance (nous considérons ici la minimisation de tous les critères simultanément) :

$$C(a,b) = \frac{\sum_{k/f_k(a) \geq f_k(b)} p_k}{\sum_{k=1}^{n} p_k} \tag{1.31}$$

Cet indice, variant de 0 à 1, mesure en quelque sorte les arguments en faveur de l'affirmation « a surclasse b » (aSb). Parmi les critères en faveur de b, il peut y en avoir pour lesquels la préférence de b sur a est telle qu'elle met en cause l'affirmation précédente. Ce phénomène est alors représenté par un indice de discordance défini comme :

$$D(a,b) = \begin{cases} 0 & \text{si } f_k(a) \geq f_k(b) \\ \dfrac{\max\limits_k \left(f_k(b) - f_k(a)\right)}{\max\limits_{k,c,d} \left(f_k(d) - f_k(c)\right)} & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.32}$$

Cet indice, compris entre 0 et 1, est d'autant plus grand que la préférence de b sur a est forte sur au moins un critère. Finalement, en définissant un seuil de concordance $\hat{c}$ (relativement grand) et un seuil de discordance $\hat{d}$ (relativement petit), la relation de surclassement S est définie par :

$$aSb \quad \text{si et seulement si} \begin{cases} C(a,b) \geq \hat{c} \\ D(a,b) \leq \hat{d} \end{cases} \tag{1.33}$$

Un graphe de surclassement peut alors permettre de visualiser les relations entre chacune des données pour dégager éventuellement une meilleure action ou un groupe de meilleures actions.

Deux seuils sont fixés pour juger du surclassement : l'un de concordance exprimant le minimum de concordance requis, l'autre de discordance exprimant le maximum de discordance toléré. Donc, une hypothèse de surclassement est retenue si elle accuse une bonne concordance ainsi qu'une discordance pas trop criarde. Cette méthode nécessite l'introduction des paramètres p_k, $\hat{c}$ et $\hat{d}$ qui ne sont pas toujours faciles à choisir. Les poids sont choisis suivant l'importance accordée aux critères. Du choix des seuils, dépend le graphe de surclassement qui donne peu d'information s'ils sont trop sévères ou trop d'information (inextricable) s'ils ne le sont pas assez.

6.3.2. ELECTRE II

Le principe général reste le même que précédemment, mais le but est de ranger les actions de la meilleure à la moins bonne (Roy et Bertier, 1973). La concordance et la discordance sont définies comme dans ELECTRE I mais deux relations de surclassement sont construites à partir de deux seuils de concordance fixés, $\hat{c}_1$ et $\hat{c}_2$ et un seuil de discordance $\hat{d}$:

$$\text{surclassement fort } S^F : aS^Fb \text{ ssi} \begin{cases} C(a,b) \geq \hat{c}_1 \\ \sum\limits_{k/f_k(a)>f_k(b)} p_k > \sum\limits_{k/f_k(a)<f_k(b)} p_k \\ D(a,b) \leq \hat{d} \end{cases} \tag{1.34}$$

$$\text{surclassement faible } S^f : aS^f b \text{ ssi } \begin{cases} C(a,b) \geq \hat{c}_2 \\ \sum_{k/f_k(a)>f_k(b)} p_k > \sum_{k/f_k(a)<f_k(b)} p_k \\ D(a,b) \leq \hat{d} \end{cases} \tag{1.35}$$

La discordance peut aussi donner lieu à deux niveaux de sévérité $\hat{d}_1$ et $\hat{d}_2$.

On établit ensuite un premier préordre en déterminant l'ensemble B des actions qui ne sont surclassées fortement par aucune autre action. A l'intérieur de cet ensemble, on détermine l'ensemble A^1 des actions qui ne sont surclassées faiblement par aucune autre action de B. L'ensemble A^1 constitue la première classe du rangement et la procédure recommence dans l'ensemble qui reste jusqu'à un préordre complet. Un deuxième préordre est construit de manière analogue mais en commençant par la classe des moins bonnes actions (celles qui n'en surclasse aucune autre) et en remontant vers les meilleures. Les deux préordres ne sont généralement pas les mêmes : s'ils sont proches, un préordre médian peut être proposé, sinon, une étude plus approfondie est nécessaire (changement de paramètres ou de méthode).

6.3.3. ELECTRE III

Dans la chronologie des méthodes ELECTRE, il faut noter que la théorie des sous-ensembles flous faisait de grands progrès à la même époque (Kaufman, 1973). Il ne s'agit pas alors de rechercher seulement deux espèces de surclassements, forts et faibles, mais en considérer toute une famille qui va du totalement fort (noté 1) au totalement faible (noté 0) en passant par toutes les nuances que permet l'échelle continue entre ces deux extrêmes. Une relation de surclassement valuée est alors introduite pour prendre en compte les variations des données (Roy, 1978). Un poids est également toujours associé à chaque critère et des seuils d'indifférence q_k et de préférence p_k, pour chaque critère k, sont explicitement pris en compte dans la construction d'un modèle de préférence. Entre les deux seuils, l'intervalle traduit une hésitation du décideur entre l'indifférence et la préférence appelée « préférence faible » par Roy. L'indice de concordance est alors défini de la manière suivante pour le cas où f_k est un critère à maximiser :

$$C(a,b) = \frac{\sum_{k=1}^{n} p_k . C_k(a,b)}{\sum_{k=1}^{n} p_k} \text{ où } C_k(a,b) = \begin{cases} 1 \text{ si } \Delta_k(a,b) \geq -q_k \\ 0 \text{ si } \Delta_k(a,b) \leq -p_k \\ \text{linéaire entre les deux} \end{cases} \tag{1.36}$$

et où $\Delta_k(a,b)$ est la différence du critère k entre les actions a et b : $\Delta_k(a, b)=f_k(a)-f_k(b)$.

La définition de la discordance nécessite l'introduction, pour chaque critère, d'un seuil de veto v_k tel que l'on refuse toute crédibilité au surclassement de a sur b si $\Delta_k(a, b)\leq -v_k$ et ce, même si tous les autres critères sont favorables au surclassement de a sur b. L'indice de discordance est alors défini pour chaque critère et chaque couple d'actions :

$$D_k(a,b) = \begin{cases} 0 \text{ si } \Delta_k(a,b) \geq -p_k \\ 1 \text{ si } \Delta_k(a,b) \leq -v_k \\ \text{linéaire entre les deux} \end{cases} \tag{1.37}$$

Enfin, un degré de surclassement est défini par :

$$S(a,b) = \begin{cases} C(a,b) \text{ si } D_k(a,b) \leq C(a,b)\ \forall k \\ C(a,b).\prod_{k \in J(a,b)} \dfrac{1-D_k(a,b)}{1-C(a,b)} \text{ sinon} \end{cases} \tag{1.38}$$

où J(a, b) est l'ensemble des critères pour lesquels $D_k(a, b) > C(a, b)$.

Le degré de surclassement est donc égal à l'indice de concordance lorsque aucun critère n'est très discordant. Dans le cas contraire, l'indice de concordance est diminué en fonction de l'importance des discordances.

Deux classements antagonistes sont alors construits par un procédé appelé « de distillations successives », descendantes et ascendantes (de manière similaire à ELECTRE II). Un classement final aussi nuancé que possible en découle finalement.

6.3.4. ELECTRE IV

Le fait d'utiliser des poids est souvent très subjectif et exprime une volonté politique ou l'importance relative entre les critères. Le choix des poids, ainsi que l'analyse qui en découle, ont fait l'objet de nombreuses recherches. Mais, dans le but de simplifier la résolution de certains problèmes complexes (prolongement d'une ligne de métro par exemple), cette méthode ne prend plus de poids en compte (Roy et Hugonnard, 1982). Des seuils d'indifférence, de préférence et de veto sont définis pour chaque critère comme précédemment. Une comparaison par paire d'actions est effectuée :

Si $|\Delta_k(a, b)| \leq q_k$ les deux actions sont indifférentes.
Si $q_k \leq |\Delta_k(a, b)| < p_k$ il y a préférence faible.
Si $|\Delta_k(a, b)| > p_k$ il y a préférence stricte en faveur de l'action la mieux cotée.

Deux relations de surclassement sont alors définies :

$aS^F b$: s'il n'existe aucun critère donnant b strictement préféré à a et si le nombre des critères donnant b faiblement préféré à a est au plus égal au nombre des critères donnant a préféré (strictement ou faiblement) à b.
$aS^f b$: s'il n'existe aucun critère donnant b strictement préféré à a et la seconde condition ci-dessus n'est pas vérifiée ou s'il existe un unique critère donnant b strictement préféré à a, à condition que l'écart ne dépassent pas le seuil de veto, et si au moins la moitié des critères donnent a strictement préféré à b.

Deux classements antagonistes sont enfin déterminés avant un classement final, de façon analogue aux méthodes précédentes.

6.3.5. PROMETHEE

Une nouvelle famille de méthodes a été développée pour construire une relation de surclassement valué mais en essayant de se baser sur des concepts et des paramètres qui ont une interprétation physique aisément compréhensible par le décideur (Brans et Vincke, 1985). La méthode PROMETHEE se base sur la définition d'un degré de surclassement :

$$\pi(a,b) = \frac{\sum_{k=1}^{n} p_k . F_k(a,b)}{\sum_{k=1}^{n} p_k} \tag{1.39}$$

où $F_k(a, b)$, appelée fonction de préférence, est comprise entre 0 et 1 et est d'autant plus élevée que $f_k(a)-f_k(b)$ est grand (pour f_k à maximiser). F_k peut avoir différentes formes suivant les préférences du décideur et avec plus ou moins de paramètres. Quelques formes usuellement utilisées sont présentées sur la figure 1.4.

Ces six formes sont celles qui sont le plus utilisées mais d'autres peuvent éventuellement exister. Nous pouvons remarquer que ce degré de surclassement est semblable à l'indice de concordance de ELECTRE III et qu'il n'y a pas de notion de discordance introduite ici.

Deux préordres totaux sont alors établis :

- « flux sortant » :

$$\phi^+(a) = \sum_{b \in A} \pi(a,b) \tag{1.40}$$

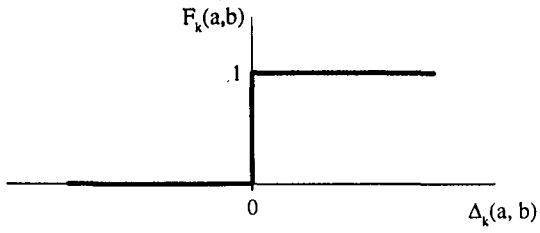
- « flux entrant » :

$$\phi^-(a) = \sum_{b \in A} \pi(b,a) \tag{1.41}$$

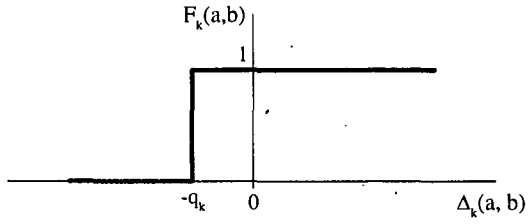
A représentant l'ensemble des actions à comparer. Un ordre total unique, avec d'éventuels *ex aequo*, est alors obtenu par un « bilan de flux » en rangeant les actions dans l'ordre décroissant des nombres $\phi(a)$:

$$\phi(a) = \phi^+(a) - \phi^-(a) \tag{1.42}$$

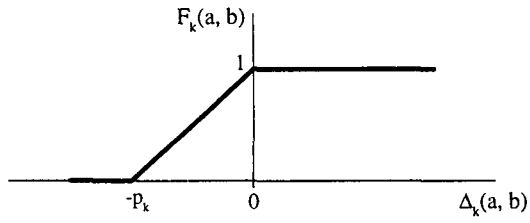
Cela revient à faire la différence entre la façon dont a surclasse toutes les autres actions et la façon dont a est surclassé par toutes les autres actions.



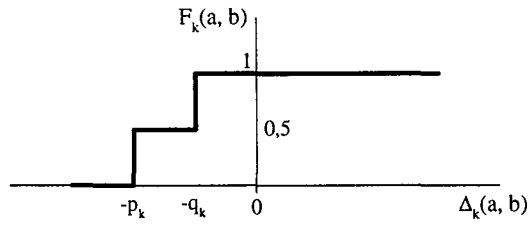
Préférence stricte immédiate sans paramètre à déterminer



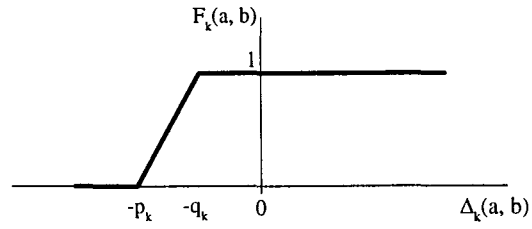
Introduction d'un seuil d'indifférence q_k



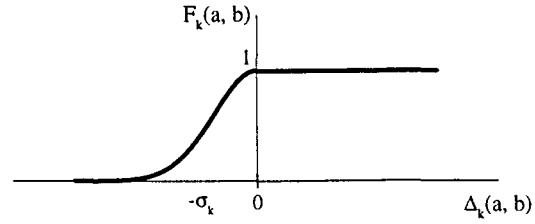
Décroissance jusqu'à un seuil de préférence p_k



Seuils d'indifférence et de préférence avec une préférence moyenne entre les deux



Seuils d'indifférence et de préférence avec une préférence décroissante entre les deux



Préférence décroissante suivant une loi gaussienne dont il faut fixer l'écart type

Figure 1.4 : fonctions de préférence usuellement utilisées dans PROMETHEE

De nombreuses autres variantes d'ELECTRE ou PROMETHEE existent suivant le type de problème traité. Mais ces méthodes montrent bien l'esprit d'ensemble de l'école européenne pour traiter des problèmes d'aide multicritère à la décision. En questionnant le décideur sur son système et par rapport aux paramètres qu'il peut, ou qu'il veut, se définir, le choix d'une méthode en découle naturellement.

6.4. Conclusion

Un éventail de méthodes d'aide à la décision a été décrit pour donner un aperçu des méthodes existantes dans ce domaine. Chacune de ces méthodes nécessite la connaissance minimale du décideur pour exprimer des préférences. Une nouvelle tendance consiste à incorporer des techniques de l'intelligence artificielle dans les systèmes d'aide à la décision pour permettre l'amélioration du processus de décision (Siskos et Spyridakos, 1999). En effet, les préférences ne sont pas toujours faciles à exprimer, et leur modélisation a parfois une structure très complexe. Le choix des méthodes dépend justement de l'expression de ces préférences. Sans prendre parti pour l'un ou l'autre de ces courants de pensée, nous pouvons dire que cette approche, appliquée à des procédés de polymérisation, est nouvelle en raison de l'éloignement entre ces deux domaines.

7. CONCLUSION

Ce chapitre introductif propose un état de l'art des différents domaines abordés dans ce mémoire. Les connexions entre les différentes parties de ce travail ne paraissent pas évidentes. L'objectif consiste donc à traiter le problème avec méthode. Avec la définition et la connaissance de notre système de polymérisation en émulsion, un modèle doit être proposé pour décrire les caractéristiques du produit obtenu. La modélisation est préalablement nécessaire avant de mettre en œuvre une procédure d'optimisation multicritère pour tenir compte de tous les objectifs que l'on peut se fixer. Enfin, de l'analyse multicritère doit sortir une solution que l'on qualifiera de « meilleur compromis ».

CHAPITRE 2

Méthodes Expérimentales et Informatiques

1. INTRODUCTION **69**

2. RÉALISATION DES EXPÉRIENCES **69**

2.1. INTRODUCTION 69
2.2. FORMULATION DES LATEX 69
2.2.1. Les monomères *69*
2.2.2. Les tensioactifs *70*
2.2.3. L'amorceur *71*
2.2.4. L'inhibiteur *71*
2.3. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ 71
2.4. MODE OPÉRATOIRE 72
2.5. CONCLUSION 72

3. TECHNIQUES D'ANALYSE DU LATEX **72**

3.1. INTRODUCTION 72
3.2. GRAVIMÉTRIE 73
3.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 73
3.4. DIFFUSION QUASI-ÉLASTIQUE DE LA LUMIÈRE 74
3.4.1. Principe de mesure *74*
3.4.2. Calcul du nombre de particules *76*
3.5. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMÉABLE 76
3.5.1. Principe général *76*
3.5.2. Diffusion de la lumière *77*
3.5.3. Etalonnage *78*
3.6. CONCLUSION 78

4. L'ALGORITHME GÉNÉTIQUE DIPLOÏDE **79**

4.1. INTRODUCTION 79
4.2. DESCRIPTION DE L'ALGORITHME 79
4.2.1. Codage *79*
4.2.2. Initialisation et évaluation des individus *80*
4.2.3. Critère d'arrêt *80*
4.2.4. Sélection *80*
4.2.5. Croisement *80*
4.2.6. Mutation *82*
4.2.7. Homozygotie *82*
4.2.8. Remplacement *82*
4.3. CONCLUSION 82

5. CONCLUSION **83**

1. INTRODUCTION

Avant d'effectuer une modélisation, il faut connaître le système étudié. La description du procédé et le mode opératoire utilisé pour élaborer des latex fournissent les indications pour décrire et suivre les réactions de polymérisation en émulsion. De plus, les méthodes analytiques qui permettent de caractériser le produit amènent à des données expérimentales sur les propriétés du polymère. Le modèle sera construit à partir des conditions opératoires pour atteindre les mesures effectuées. Ce chapitre fait donc l'objet de méthodes qui ont été développées pour le suivi d'une polymérisation en émulsion et permettant la construction d'un modèle de simulation.

Dans une première partie, la réalisation des expériences sera décrite en présentant les recettes de formulation des latex et le réacteur utilisé. Dans une seconde partie, seront exposées les différentes techniques d'analyse permettant de caractériser le produit. Enfin, un peu en marge des techniques expérimentales, nous présenterons l'algorithme génétique diploïde, comme méthode informatique d'optimisation, qui sera à la base d'autres développements dans les chapitres suivants.

2. RÉALISATION DES EXPÉRIENCES

2.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation de la mise en œuvre de l'homopolymérisation du styrène puis de la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en réacteur fermé. Les réactifs et le réacteur utilisés, ainsi que le mode opératoire, sont également décrits dans les paragraphes suivants.

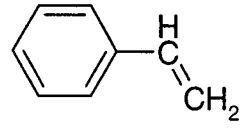
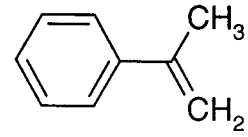
2.2. Formulation des latex

Les latex sont élaborés selon une recette classique de polymérisation en émulsion : eau, monomères, tensioactifs et amorceur. Les différents réactifs utilisés et leurs caractéristiques sont présentés.

2.2.1. Les monomères

Les monomères utilisés sont le styrène (STY) et l'α-méthylstyrène (AMS). Ils contiennent généralement une petite quantité d'inhibiteur, d'oligomères ou d'autres impuretés. Ils sont donc purifiés par distillation sous pression réduite, stockés au réfrigérateur et utilisés dans la semaine qui suit leur traitement. Les caractéristiques physico-chimiques des monomères sont présentés dans le tableau 2.1 (Brandrup et Immergut, 1989) :

Tableau 2.1 : caractéristiques physico-chimiques des monomères

	Styrène (STY)	α-méthylstyrène (AMS)
Provenance	Aldrich	Fluka
Pureté	> 99 %	> 98 %
Formule brute	C_8H_8	C_9H_{10}
Formule développée		
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	104,15	118,18
Masse volumique ($kg.m^{-3}$) à 20 °C	906	908
Température d'ébullition (°C)	145,2	163,5
Solubilité dans l'eau ($kg.m^{-3}$) à 25 °C	0,15	0,56
Masse volumique de l'homopolymère ($kg.m^{-3}$)	1 070	1 150
Température de transition vitreuse de l'homopolymère (°C)	100	177

2.2.2. Les tensioactifs

Deux systèmes d'émulsifiants seront utilisés dans ce travail sans purification préalable : le dodécyle sulfate de sodium (SDS) pour l'homopolymérisation du styrène et un mélange de Texapon (T), agent anionique, et de Genapol (G), agent non ionique, pour la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène. Les caractéristiques principales de ces émulsifiants sont présentées dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs

	SDS	Texapon	Genapol
Formule brute	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_3SO_4Na$	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_8H$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	288,5	382	553

2.2.3. L'amorceur

Le persulfate de potassium (KPS) est utilisé comme amorceur hydrosoluble sans purification préalable.

2.2.4. L'inhibiteur

L'hydroquinone est utilisé comme inhibiteur pour stopper la polymérisation dans les échantillons prélevés.

2.3. Description du procédé

La polymérisation est conduite dans un réacteur en verre d'un litre muni d'une vanne placée au fond de la cuve pour la prise d'échantillons, d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'un fluide caloporteur et d'un condenseur à reflux. Le fluide caloporteur est de l'eau provenant d'un cryothermostat auquel est relié une sonde de température. Le système d'agitation comprend une hélice et une turbine, et le réacteur est muni de quatre chicanes. L'agitation est assurée par un moteur à vitesse réglable (0 à 2 000 tours par minute). Le système est maintenu sous atmosphère inerte au cours de la réaction par une arrivée d'azote. Le procédé de polymérisation est schématisé sur la figure 2.1 :

(1) réacteur 1 litre double enveloppe

(2) chicanes

(3) prise d'échantillon

(4) cryothermostat

(5) sonde Pt 100

(6) condenseur

(7) système d'agitation

(8) inertage à l'azote

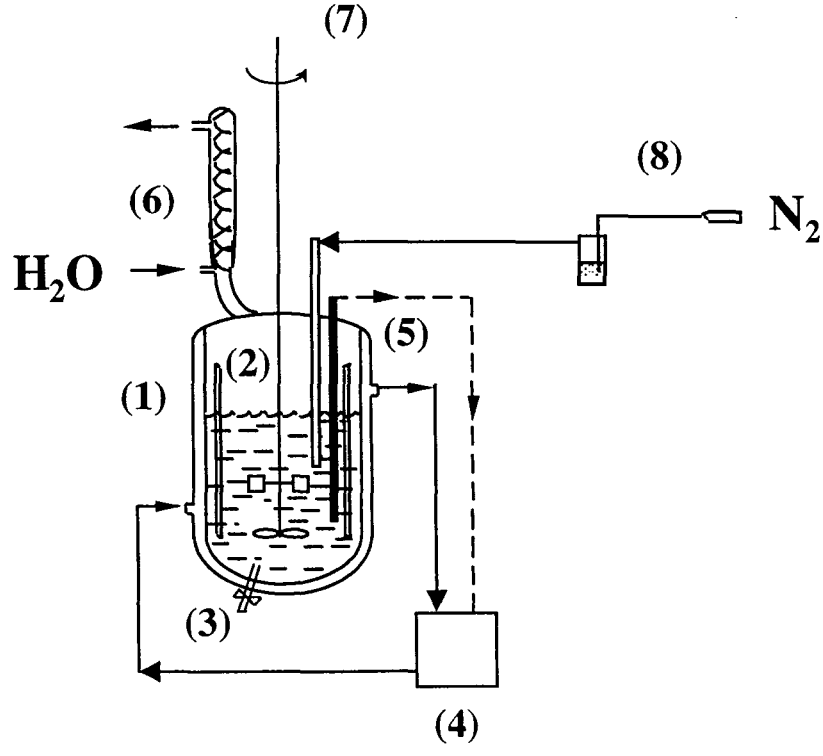


Figure 2.1 : dispositif du procédé discontinu de polymérisation en émulsion

2.4. Mode opératoire

Deux systèmes de polymérisation en émulsion sont étudiés :

- l'homopolymérisation du styrène, amorcée par KPS, en présence de SDS comme émulsifiant.
- la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène, amorcée par KPS, avec comme tensioactifs un mélange de T et G. Les quantités d'émulsifiants utilisées sont telles que le rapport massique G sur T soit égal à 2 (Castellanos, 1996).

Quel que soit le système étudié, le mode opératoire reste le même. Une pré-émulsion est préparé dans le réacteur contenant les monomères, les tensioactifs et la plus grande partie de l'eau déionisée. L'agitation, la mise en température et un bullage d'azote, qui permet de s'affranchir de toute inhibition due à l'oxygène de l'air, sont mis en route. Le temps d'inertage à l'azote est de 40 minutes. Ensuite, l'amorceur est dissout dans l'eau restante et cette solution est introduite dans le réacteur. La polymérisation démarre alors et en régulant la température à une valeur constante, des échantillons sont prélevés dans des piluliers contenant une petite quantité d'hydroquinone, puis refroidis dans un bain de glace. Ces échantillons serviront à l'analyse du polymère obtenu au cours de la réaction.

Dans le premier système, l'influence de la concentration initiale en amorceur et en tensioactif sera étudiée alors que dans le second, l'étude portera sur l'influence de la température et de la composition initiale en monomères.

2.5. Conclusion

Les latex sont élaborés de façon très classique et les résultats expérimentaux sont repris d'un travail précédent (Castellanos, 1996). Le plan des expériences effectuées est présenté en Annexe A. A partir des échantillons prélevés au cours des réactions, des analyses sont réalisées pour décrire les propriétés du polymère obtenu.

3. TECHNIQUES D'ANALYSE DU LATEX

3.1. Introduction

Afin de suivre l'évolution de la polymérisation en émulsion, des techniques d'analyse ont été mises en place pour avoir les différentes données expérimentales disponibles au cours du temps. Des échantillons sont prélevés à des temps connus dans des piluliers en verre contenant une petite quantité d'hydroquinone qui stoppe la réaction radicalaire en cours. Ces échantillons sont ensuite soumis à un certain nombre d'analyses physiques et chimiques permettant de caractériser les produits formés et la cinétique de réaction. Ces opérations peuvent être classées en deux catégories :

- analyse sur l'échantillon brut : une fois celui-ci stabilisé par l'hydroquinone, les conversions partielles peuvent être mesurées par chromatographie en phase gazeuse et la taille des particules par diffusion quasi-élastique de la lumière.

- analyse sur l'échantillon séché : celui-ci est mis à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 12 heures afin d'éliminer les composés volatils (eau, monomères résiduels) ou dans une thermobalance qui permet d'évaporer les espèces volatiles à 170 °C. L'extrait sec permet de déterminer la conversion globale par gravimétrie et les masses molaires moyennes par chromatographie sur gel perméable.

3.2. Gravimétrie

Une mesure par gravimétrie est effectuée par pesée de l'extrait sec. Une thermobalance est utilisée permettant l'évaporation des espèces volatiles à 170 °C. Quelques grammes de latex sont placés dans une coupelle en aluminium et l'extrait sec est obtenu au bout d'une dizaine de minutes. La pesée s'effectue en continu au cours du séchage de l'échantillon qui s'arrête lorsque la diminution de masse devient négligeable en un temps donné. La balance donne alors l'extrait sec ES de l'échantillon analysé. Dans le cas d'un réacteur fermé, la conversion est définie par le rapport de la masse de polymère formé m_p sur celle de monomère introduit au départ m_{M0} :

$$X = \frac{m_p}{m_{M0}} \tag{2.1}$$

La masse de polymère est relié à l'extrait sec par l'expression (2.2) qui permet de calculer la conversion globale à partir de l'extrait sec.

$$m_p = m_t.ES - m_S - m_A \tag{2.2}$$

où m_t, m_S et m_A sont respectivement la masse totale chargée dans le réacteur, la masse de tensioactif et d'amorceur initialement introduites.

L'erreur de mesure sur l'extrait sec est très faible par cette technique, de l'ordre de 0,5 %. D'autres techniques peuvent être utilisées pour le calcul de la conversion globale comme le séchage de l'échantillon puis la pesée de l'extrait sec par une balance de précision (technique plus longue) ou comme la densimétrie par mesure en ligne de la masse volumique de l'émulsion (technique moins précise).

3.3. Chromatographie en phase gazeuse

La méthode gravimétrique donne la conversion globale en polymère. Mais dans le cas de la copolymérisation, il est intéressant d'obtenir les conversions partielles à partir du dosage de la composition du mélange résiduel en monomère par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'échantillon, sous forme liquide, est vaporisé dans la chambre d'injection du chromatographe. Ce mélange gazeux est transporté par le gaz vecteur, de l'hélium, le long de la colonne. Les différents composés sont alors séparés suivant leurs différences d'affinité avec la phase stationnaire de la colonne. Un détecteur à ionisation de flamme, situé en sortie de colonne, délivre un signal électrique au passage de chaque composé carboné. Leur identification est assurée par un intégrateur qui permet de déterminer les temps de rétention dans la colonne en fonction des conditions de température et de pression. La mesure du rapport des surfaces des pics permet d'accéder aux conversions partielles des monomères. Un étalonnage préalable est effectué en injectant des mélanges connus de monomère dans le chromatographe pour pouvoir accéder aux coefficients a_{ij} :

$$\frac{S_i}{S_j} = a_{ij}.\frac{m_i}{m_j} \tag{2.3}$$

où S_i et S_j sont les surfaces des pics des monomères i et j, alors que m_i et m_j sont les masses de monomères contenues dans le mélange. Ce rapport massique couplé à la conversion globale permet d'obtenir les conversions partielles de chaque constituant.

La connaissance des conversions partielles permet également d'en déduire la composition du copolymère. Les compositions peuvent être accéssibles par d'autres méthodes telles que la résonance magnétique nucléaire du proton ou du carbone.

3.4. Diffusion quasi-élastique de la lumière

3.4.1. Principe de mesure

La diffusion quasi-élastique de la lumière est une technique permettant la mesure des tailles de particules. Elle permet de mesurer des diamètres de particules allant de 5 nm à 5 µm. 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. Plus la taille est petite et plus les particules bougent. Le mouvement est alors défini par le coefficient de diffusion d'une particule D qui est relié au diamètre hydrodynamique d_h par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B.T}{3\pi.\eta.d_h} \tag{2.4}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité de la solution. On peut noter que le diamètre hydrodynamique n'est pas équivalent à un diamètre en nombre ou en volume. L'équivalent le plus proche est sans doute un 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 :

$$d[j,k] = \left(\frac{\sum n_i.(d_i)^j}{\sum n_i.(d_i)^k} \right)^{\frac{1}{j-k}} \tag{2.5}$$

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 diffractée, un autocorrélateur digital pour traiter le signal et un ordinateur pour traiter la fonction de corrélation $G(\tau)$ pour en déduire 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 τ de l'ordre de la nanoseconde, sont fortement reliées. La fonction de corrélation s'exprime sous la forme d'une exponentielle décroissante :

$$G(\tau) = \langle I_\theta \rangle^2 . \left(1 + c.\exp(-D.q^2.\tau)\right) \tag{2.6}$$

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

$$q = \left(\frac{4\pi.m_1}{\lambda_0}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{2.7}$$

où m_1 est l'indice de réfraction de la solution et λ_0 la longueur d'onde de la lumière incidente. En traçant ln(G) en fonction de τ, la pente de la droite est reliée au coefficient de diffusion D, lui-même relié au diamètre hydrodynamique par la relation (2.4).

La fonction de corrélation donnée par l'expression (2.6) est valable dans le cas idéal de particules sphériques de tailles identiques et 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 de particules. On a au mieux 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 θ est suffisante (généralement 90°). Mais, la mesure peut se faire suivant un autre angle si l'intensité de diffusion est meilleure (pour des particules de 500 nm à 1 µm par exemple).

Pour l'analyse, les échantillons de latex sont dilués dans l'eau. Le taux de dilution est choisi de telle sorte que la solution n'ait plus l'aspect du lait. Le monomère résiduel à l'intérieur des particules diffuse alors vers la phase aqueuse ce qui induit que la mesure se fera sur le diamètre de particules de polymère non gonflées en monomère. L'échantillon est ensuite introduit dans une cuve de qualité optique, maintenue à une température constante $T = 30\,°C$. La connaissance de la viscosité et de l'indice de réfraction de la solution permet donc d'accéder au diamètre des particules. Avec toutes les précautions d'usage, l'erreur de mesure est estimée à 1 %.

D'autres techniques peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur la taille ou la distribution des tailles de particules comme la microscopie électronique (mesures précises mais longues), la chromatographie hydrodynamique, la sédimentation par gravité ou centrifugation, ou la FFF (*Field Flow Fractionation*).

3.4.2. Calcul du nombre de particules

La taille des particules mesurée correspond à celle des particules de polymère dépourvues en monomère. Le volume d'une particule v_p s'exprime alors comme le rapport de la masse en polymère sur sa masse volumique.

$$v_p = \frac{X.m_{M0}}{N_{ptot}.\rho_p} \tag{2.8}$$

où N_{ptot} est le nombre total de particules. La connaissance du diamètre moyen des particules $\bar{d}_p$ et de la conversion X permet donc d'accéder au nombre de particules N_p par unité de volume d'eau V_w.

$$N_p = \frac{6X.m_{M0}}{\pi.\bar{d}_p^{\,3}.\rho_p.V_w} \tag{2.9}$$

La précision du nombre de particules n'est pas forcément significative car celui-ci est inversement proportionnel au diamètre moyen des particules au cube, qui n'est pas la mesure la plus précise comparée à la conversion.

3.5. Chromatographie sur gel perméable

Les masses molaires moyennes et la distribution des masses molaires sont déterminées par chromatographie sur gel perméable (GPC : *Gel Permeation Chromatography*), autrement appelée chromatographie par exclusion stérique (SEC : *Size Exclusion Chromatography*), couplée en ligne à un photodiffusiomètre laser multi-angles (MALLS : *Multi-Angle Laser Light Scattering*) et à un réfractomètre différentiel (RD).

3.5.1. Principe général

Dans les colonnes chromatographiques, la séparation s'effectue selon la taille des macromolécules ou, plus exactement, selon leur volume hydrodynamique en solution. On élue une solution diluée d'un échantillon polymoléculaire dans une colonne 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 1 % massique. La séparation est basée sur la différence de pénétration des macromolécules à l'intérieur des pores du gel. Les macromolécules de masses molaires élevées sont éluées les premières. Leur taille étant supérieure à celle des pores, elles s'écoulent avec le solvant dans les interstices et contournent les grains. Les macromolécules 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 chaînes macromoléculaires qui sortent de la colonne s'effectue selon leur volume hydrodynamique décroissant. Ayant séparé ces molécules, deux détecteurs sont associés en série : RD dont l'amplitude du signal pour chaque volume d'élution est proportionnel à la concentration en polymère et MALLS dont l'amplitude du signal est proportionnelle au produit concentration par masse molaire en poids.

3.5.2. Diffusion de la lumière

Une solution de macromolécules dissoutes dans un solvant est éclairée et chacune des molécules, par suite de fluctuations liées à l'agitation thermique, diffuse dans toutes les directions de l'espace une partie de l'énergie lumineuse reçue. La lumière diffusée par la solution est plus importante que celle diffusée par le solvant pur. Le photodiffusiomètre donne alors le rapport de Rayleigh $\Delta R(\theta)$ défini par l'expression suivante :

$$\Delta R(\theta) = \frac{\Delta i(\theta).r^2}{I_0} \tag{2.10}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente et $\Delta i(\theta)$ la différence d'intensité de la lumière diffusée par la solution macromoléculaire et le solvant pur en un point de l'espace défini par ses coordonnées polaires (θ, r) :

$$\Delta i(\theta) = i(\theta)_{solution} - i(\theta)_{solvant} \tag{2.11}$$

On démontre ensuite que $\Delta R(\theta)$ est relié à la masse molaire en poids $\overline{M}_w$ par le développement limité suivant la concentration C en polymère dans le solvant :

$$\frac{K.C.\left(1+\cos^2\theta\right)}{2.\Delta R(\theta)} = \frac{1}{\overline{M}_w.P(\theta)} + 2.A_2.C + ... \tag{2.12}$$

où A_2 est le second coefficient du viriel significatif des interactions polymère-solvant, θ l'angle entre le faisceau incident et la direction d'observation, $P(\theta)$ le facteur de diffusion en relation avec la forme et la taille des macromolécules solvatées que l'on peut approcher par la formule suivante :

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi.n_0^{\ 2}}{3.\lambda_0^{\ 2}}\langle r^2\rangle.\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \tag{2.13}$$

et K une constante optique égale à :

$$K = \frac{4\pi^2.n_0^{\ 2}\left(\frac{dn}{dC}\right)^2}{\lambda_0^{\ 4}.N_a} \tag{2.14}$$

avec n_0 l'indice de réfraction du solvant, λ_0 la longueur d'onde du faisceau incident, $\frac{dn}{dC}$ l'incrément différentiel d'indice de réfraction du polymère à la concentration et à la longueur d'onde considérées et $\langle r^2 \rangle$ le carré moyen du rayon de giration des macromolécules en solution.

L'appareil utilisé permet d'effectuer les mesures d'intensité aux petits angles, donc dans ce cas :

$$1+\cos^2\theta \approx 2 \quad \text{et} \quad P(\theta) \rightarrow 1 \tag{2.15}$$

D'autre part, en solution diluée, les termes en C^2, C^3... sont négligeables, donc l'expression (2.12) devient :

$$\frac{K.C}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2.A_2.C \tag{2.16}$$

Dans ces conditions, la masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ est donnée par l'inverse de l'ordonnée à l'origine de la droite (2.16) alors que la pente permet d'accéder au second coefficient du viriel.

3.5.3. Etalonnage

L'étalonnage des colonnes s'effectue à l'aide de fractions monomolécuaires de polystyrène de masses molaires différentes et connues. Pour chaque étalon, on note V_e le volume d'élution correspondant et on obtient une courbe d'étalonnage donnant la masse molaire M :

$$\ln(M) = a - b.V_e \tag{2.17}$$

Le polystyrène étalon étant proche des macromolécules obtenues, aussi bien en homopolymérisation qu'en copolymérisation, l'étalonnage est satisfaisant dans notre cas.

3.6. Conclusion

Toutes ces techniques d'analyse permettent d'obtenir les données expérimentales nécessaires avant toute description mathématique du procédé. La modélisation portera donc sur la description des propriétés obtenues lors des réactions de polymérisation.

4. L'ALGORITHME GÉNÉTIQUE DIPLOÏDE

4.1. Introduction

Les méthodes d'optimisation utilisées sont pour la plupart basées sur un algorithme d'optimisation globale s'inspirant des algorithmes génétiques et des algorithmes à stratégie d'évolution, dont les principes ont été développés au chapitre 1 (§ 4). L'algorithme génétique diploïde a été développé au cours de plusieurs des dernières années au laboratoire. Après un modèle de représentation génétique de type haploïde (Bicking *et al.*, 1994), un modèle individuel plus évolué de type diploïde a été proposé (Perrin *et al.*, 1997). Leurs performances ont été comparées et il semble que l'algorithme diploïde présente de nombreux avantages. Il a prouvé son efficacité dans le cas, par exemple, de fonctions non dérivables à optimum multiples (Fonteix *et al.*, 1995). Très peu d'études ont jusqu'à présent utilisé un codage diploïde (Smith et Goldberg, 1992 ou Greene, 1997). Nous présentons succinctement dans cette partie l'algorithme qui servira de base pour le développement de méthodes d'optimisation.

4.2. Description de l'algorithme

4.2.1. Codage

Un individu diploïde est représenté par un génome formé de deux chromosomes possédant chacun L gènes et d'un vecteur représentant les dominances. La valeur d'un gène est appelée allèle. Chaque gène représente une variable du problème à traiter. Les dominances sont propres à chaque couple d'allèles. Elles peuvent être partagées en étant représentées par des nombres réels dans l'intervalle [0 ; 1], ou vraies en prenant les valeurs 0 ou 1. L'individu est ensuite caractérisé par son phénotype qui résulte d'une combinaison entre allèles de même rang en considérant la dominance d'un gène sur son homologue. A titre d'illustration, un individu diploïde est représenté sur la figure 2.2 en considérant un codage à dominances vraies. Dans cet exemple particulier, les variables à optimiser sont les concentrations initiales en amorceur $[A]_0$ ($mol.l^{-1}$), en monomère $[M]_0$ ($mol.l^{-1}$), en tensioactif $[S]_0$ ($g.l^{-1}$) et la température T (°C). Si $C = (c_1, c_2, \dots c_j, \dots, c_L)$ et $C' = (c_1', c_2', \dots c_j', \dots, c_L')$ représentent respectivement le premier et le second chromosome, $D = (d_1, d_2, \dots d_j, \dots, d_L)$ le vecteur des dominances, alors le vecteur phénotypique $X = (x_1, x_2, \dots x_j, \dots, x_L)$ s'écrit de la façon suivante pour $j = 1..L$:

$$x_j = d_j.c_j + (1 - d_j).c_j' \qquad (2.18)$$

	Génome		Dominances		Phénotype
$[A]_0$	$3{,}7.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-3}$	1	→	$3{,}7.10^{-3}$
$[M]_0$	2,95	2,14	0		2,14
$[S]_0$	6,62	7,28	0		7,28
T	65	80	1		65

Figure 2.2 : représentation d'un individu diploïde

4.2.2. Initialisation et évaluation des individus

La population initiale est composée de N individus créés aléatoirement dans l'espace de recherche. L'évaluation est opérée en calculant directement la valeur de la fonction à optimiser pour chaque individu. Les individus sont ensuite triés dans un ordre croissant (minimisation) ou décroissant (maximisation) suivant les valeurs de la fonction.

4.2.3. Critère d'arrêt

La fin de l'algorithme est marquée lorsqu'à la fin d'une génération, la dispersion sur la population est inférieure à la précision ε requise. La valeur de la fonction à optimiser pour le meilleur et le plus mauvais individu d'une génération doit donc être la même à une précision donnée près.

4.2.4. Sélection

Une sélection élitiste est appliquée à la population de telle sorte que les N.S premiers individus sont conservés et représentent des parents potentiels pour la phase suivante, dite phase de naissance $(0 < S < 1)$. Les individus les moins adaptés, c'est-à-dire les $N.(1-S)$ points pour lesquels la fonction est la moins optimale, sont éliminés. S représente le taux de survie et $(1-S)$ le taux de mortalité.

4.2.5. Croisement

Deux individus parmi les parents potentiels sont sélectionnés aléatoirement et leur croisement donne naissance à un enfant. Cet opérateur constitue un processus d'échange inter chromosomique qui consiste à créer un enfant pour lequel chacun des deux chromosomes est caractéristique de chacun des deux parents. Chaque gène du premier chromosome de l'enfant est déterminé par un tirage aléatoire entre les deux gènes correspondants du premier parent et le deuxième chromosome est construit à partir du deuxième parent. La figure 2.3 illustre une possibilité de croisement entre deux parents :

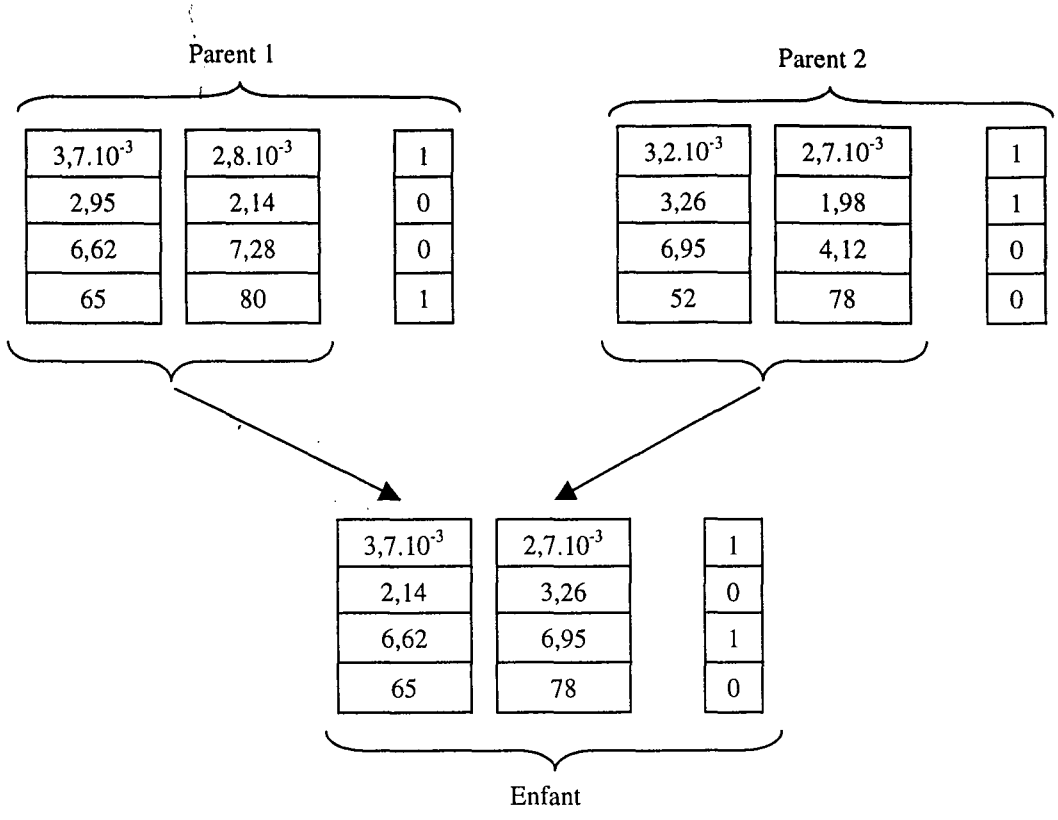


Figure 2.3 : description d'un croisement possible entre deux parents

Les dominances de l'enfant sont déterminées en comparant les dominances des gènes sélectionnés des parents. Le tableau 2.3 résume les quatre cas envisageables.

Tableau2.3 : détermination des dominances de l'enfant $d_j \in \{0 ; 1\}$

		Dominance de c_j dans le premier parent	
		Récessif	Dominant
Dominance de c_j' dans le second parent	Récessif	aléatoire	$d_j = 1$
	Dominant	$d_j = 0$	Fonction du meilleur parent

c_j et c_j' sont ici les gènes sélectionnés pour former respectivement le premier et le second chromosome de l'enfant. Cette procédure permet de garder les caractéristiques des dominances. Statistiquement, les enfants ont plus de chance d'être meilleurs que les parents, ce qui permet d'augmenter la convergence de l'algorithme. Ainsi, La mortalité infantile est moins importante. Sur l'exemple de la figure 2.3, les dominances de l'enfant ont été déterminées de cette façon : la première rentre dans le cas $d_j = 1$, la troisième est choisie aléatoirement, la deuxième et la quatrième dépendent du meilleur parent.

4.2.6. Mutation

Elle consiste, pour l'enfant sélectionné, à tirer aléatoirement la totalité des gènes des deux chromosomes et la totalité des dominances. L'opérateur de mutation est mis en œuvre avec une certaine probabilité M indiquant dans quelle proportion l'appliquer lors des naissances ($0 < M < 1$).

4.2.7. Homozygotie

Cet opérateur est caractéristique des individus codés de façon diploïde. La dominance est ici définie telle que $0 < d_j < 1$. Le phénotype est alors déduit de la même façon que dans l'équation (2.18). L'homozygotie permet alors de modifier un enfant en recopiant son phénotype x_j sur ses deux chromosomes c_j et c_j' pour $j = 1..L$:

$$c_j = c_j' = x_j \tag{2.19}$$

Un taux d'homozygotie H est appliqué lors des naissances, permettant une convergence plus rapide vers un optimum ($0 < H < 1$). Un individu dont les deux chromosomes sont différents est appelé hétérozygote.

4.2.8. Remplacement

La phase de reproduction est répétée autant de fois que nécessaire pour créer $N.(1-G)$ enfants viables. Un enfant est viable s'il est au moins aussi bon que le parent le moins performant, sinon, un autre est créé. La population contient à nouveau N individus.

4.3. Conclusion

L'utilisation de l'algorithme génétique diploïde nécessite la définition des paramètres suivants :

- L, le nombre de gènes ou le nombre de variables du problème à optimiser,
- N, la taille de la population ou le nombre d'individus à chaque génération,
- S, le taux de survie,
- M, le taux de mutation,
- H, le taux d'homozygotie,
- ε, la précision de la recherche sur le critère d'optimisation.

L'influence de ces paramètres a été étudiée sur des fonctions tests d'assez grande dimension, 25 variables (Perrin *et al.*, 1997).

Les principaux avantages de cet algorithme est que l'exploration de l'espace de recherche est augmentée du fait du codage diploïde et l'exploitation est améliorée par l'introduction de l'opérateur d'homozygotie. Il faut cependant noter que les temps de calcul sont très importants et que l'utilisation de cet algorithme doit être réservée à l'optimisation de fonctions complexes que d'autres algorithmes d'optimisation ne sont pas capables de résoudre.

5. CONCLUSION

Ce chapitre fait la synthèse des méthodes expérimentales et informatiques utilisées dans ce travail pour mener à bien la modélisation de procédés de polymérisation en émulsion. Le dispositif expérimental et le déroulement des polymérisations ont été décrits avant la présentation des techniques d'analyse permettant la caractérisation du produit obtenu. Un modèle peut alors être construit pour connaître les propriétés du polymère à partir des conditions opératoires initiales. Enfin, l'algorithme génétique diploïde à dominance vraie a été décrit avant de l'utiliser et de l'adapter à l'optimisation de nos systèmes.

PARTIE II

MODÉLISATION DE PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION EN ÉMULSION EN RÉACTEUR FERMÉ

CHAPITRE 3

Homopolymérisation du Styrène : Système STY/SDS/KPS

1. INTRODUCTION 89

2. ÉLABORATION DU MODÈLE D'HOMOPOLYMÉRISATION 89

2.1. INTRODUCTION 89
2.2. SCHÉMA CINÉTIQUE 90
2.2.1. Hypothèses générales 90
2.2.2. Phase aqueuse 90
2.2.3. Dans les particules 91
2.3. CALCUL DES VITESSES DE RÉACTION 92
2.3.1. Vitesse de décomposition de l'amorceur 92
2.3.2. Vitesse de nucléation 92
2.3.3. Vitesse de capture 94
2.3.4. Vitesse de propagation 95
2.3.5. Vitesse de transfert au monomère 95
2.3.6. Vitesse de terminaison 95
2.4. BILANS DE POPULATION 96
2.4.1. Bilans en phase aqueuse 96
2.4.2. Bilan en monomère 96
2.4.3. Nombre de particules 96
2.4.4. Distribution des masses molaires 97
2.5. SOUS-MODÈLES COMPLÉMENTAIRES 99
2.5.1. Efficacité de l'amorceur 99
2.5.2. Partage du monomère 99
2.5.3. Diamètre moyen des particules 100
2.5.4. Effets de gel et de vitrification 101
2.6. CONCLUSION 101

3. IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE 102

3.1. INTRODUCTION 102
3.2. CHOIX DU CRITÈRE 103
3.2.1. Les moindres carrés pondérés 103
3.2.2. Le maximum de vraisemblance 103
3.2.3. Conclusion 104
3.3. MÉTHODE D'OPTIMISATION 104
3.4. OBTENTION DES PARAMÈTRES 105
3.5. CONCLUSION 107

4. RÉSULTATS DE SIMULATION 108

4.1. CONVERSIONS 108
4.2. NOMBRE DE PARTICULES 110
4.3. MASSES MOLAIRES MOYENNES EN NOMBRE 112
4.4. MASSES MOLAIRES MOYENNES EN POIDS 114
4.5. NOMBRE MOYEN DE RADICAUX PAR PARTICULE 116

5. CONCLUSION 116

1. INTRODUCTION

Les objectifs de la modélisation de procédés de polymérisation en émulsion sont multiples. On peut citer les suivants :

- son utilisation permet un gain de temps non négligeable dans la production de polymère,
- il doit être capable de réduire le nombre d'expériences pour comprendre les effets dus aux changements de conditions opératoires et, de ce fait, diminuer les coûts,
- la compréhension des mécanismes peut intervenir dans la construction du modèle pour permettre la prédiction des propriétés du polymère,
- pour pouvoir contrôler un procédé de polymérisation, le modèle est une partie intégrante du système de contrôle,
- le modèle permet de concevoir un simulateur utilisable dans une procédure d'optimisation.

La construction du modèle se fera dans cette dernière perspective. Le maximum de connaissance sera utilisé pour élaborer un modèle décrivant les phénomènes physiques. Cependant, l'objectif n'est pas de retranscrire parfaitement la réalité mais de concevoir un modèle de tendance permettant l'optimisation du procédé. Le système étudié dans ce chapitre est un procédé discontinu d'homopolymérisation du styrène en émulsion, amorcé par du persulfate de potassium (KPS), le tensioactif utilisé étant le dodécyle sulfate de sodium (SDS). Ce chapitre comporte trois parties : l'élaboration du modèle d'homopolymérisation, l'identification des paramètres du modèle et les résultats de simulation.

2. ÉLABORATION DU MODÈLE D'HOMOPOLYMÉRISATION

2.1. Introduction

Nous nous proposons d'élaborer le modèle par une approche typique du génie des procédés, consistant successivement :

- en l'énoncé des hypothèses des mécanismes réactionnels et des phénomènes physico-chimiques mis en jeu,
- en l'écriture des bilans de population des espèces présentes dans le milieu réactionnel d'après les hypothèses effectuées précédemment,
- en la mise en place de sous-modèles particuliers pour évaluer certaines propriétés du polymère.

2.2. Schéma cinétique

Une première écriture consisterait à lister toutes les réactions qui se produisent dans le système. Cette approche, dite de connaissance totale, différencie les macromolécules selon leur degré de polymérisation. Un très grand nombre de constantes cinétiques existerait, qu'il serait alors impossible d'identifier si ce n'est avec un nombre d'expériences élevé. Une seconde approche consiste à simplifier l'écriture du schéma cinétique en appliquant l'hypothèse de l'équi-réactivité des radicaux et que les constantes cinétiques ne dépendent pas de leurs degrés de polymérisation.

2.2.1. Hypothèses générales

Le schéma cinétique tient compte des hypothèses générales suivantes :

- Le caractère hydrophobe du styrène (solubilité de 4.10^{-3} mol/l dans l'eau à 50 °C) amène à négliger les réactions de propagation, de transfert au monomère et de terminaison dans la phase aqueuse,
- Aucune désorption des radicaux des particules vers la phase aqueuse n'est prise en compte, toujours à cause de la faible solubilité du styrène dans l'eau.
- Le réacteur est supposé parfaitement agité et isotherme.
- Les réactions de terminaison dans les particules sont considérées comme très rapides par rapport à la capture des radicaux. On suppose donc qu'il n'y a pas plus d'un radical par particule. C'est ce qui est habituellement appelé le système zéro-un (Asua *et al.*, 1990). Le processus de terminaison est alors effectué par transfert au monomère ou par capture par particule. Cette hypothèse est énoncé en raison de la difficulté à déterminer une constante de terminaison pour l'homopolymérisation du styrène en émulsion à 60 °C : 10^4 à 10^{11} $l.mol^{-1}.s^{-1}$ suivant les auteurs (Bataille *et al.*, 1982). Ce paramètre peut donc être considéré comme très peu sensible.
- On ne prend pas en compte d'éventuelles coagulations entre les particules.

2.2.2. Phase aqueuse

L'amorceur A, soluble dans l'eau, se décompose par voie thermique pour donner deux radicaux R_w avec une constante de décomposition k_d :

$$A \xrightarrow{f, k_d} 2\, R_w \qquad (3.1)$$

Dans le cas du persulfate de potassium, $R_w = SO_4^{\bullet}$. Ce radical est très instable et réagit quasi-instantanément avec une molécule de monomère. C'est ce que l'on appelle la phase d'initiation qui précède une phase de propagation où le monomère va réagir avec les macroradicaux formés. Une terminaison bimoléculaire peut ensuite intervenir pour former une ou deux macromolécules mortes. Dans la pratique, nous ne prendrons pas en compte ces différentes réactions dans la phase aqueuse car elles sont négligeables par rapport aux autres phénomènes du système (faible solubilité du styrène dans l'eau). Le paramètre f traduit l'efficacité des radicaux issus de l'amorceur capable d'initier la polymérisation.

Les radicaux libres formés par décomposition de l'amorceur peuvent alors être nucléés en présence de tensioactif et de monomère pour créer des particules de polymère. Le radical peut entrer dans une micelle saturée en monomère ou entrer en contact avec du tensioactif et du monomère libres dans la phase aqueuse. Le radical devient alors une chaîne active de degré de polymérisation 0 dans la particule nouvellement créée. Le schéma peut s'écrire de la façon suivante avec une constante dite de capture par micelle ou de nucléation k_{cm} :

$$R_w \xrightarrow{k_{cm}} R_0 \tag{3.2}$$

Les radicaux libres R_w sont également susceptibles d'entrer dans des particules pour initier de nouvelles chaînes actives par propagation ou pour former des macromolécules par terminaison. Le schéma cinétique correspondant à ce type de capture s'écrit alors avec une constante de capture par particule k_{cp} :

$$R_w \xrightarrow{k_{cp}} R_0 \tag{3.3}$$

2.2.3. Dans les particules

Le radical R_0 est alors à l'origine des réactions de propagation suivante avec une constante de propagation k_p :

$$\begin{aligned} R_0 + M &\xrightarrow{k_p} R_1 \\ R_1 + M &\xrightarrow{k_p} R_2 \\ R_x + M &\xrightarrow{k_p} R_{x+1} \end{aligned} \tag{3.4}$$

L'hypothèse de l'équi-réactivité des radicaux quel que soit leur degré de polymérisation permet de considérer la constante de propagation indépendante de ce degré de polymérisation.

Ce radical en croissance peut donner lieu à une réaction de transfert au monomère pour former, avec une constante cinétique k_{trM}, une macromolécule et un radical primaire :

$$R_x + M \xrightarrow{k_{trM}} P_x + M^{\bullet} \tag{3.5}$$

La constante de transfert au monomère sera également considérée comme indépendante du degré de polymérisation de la chaîne en croissance. Dans ce cas, la concentration en radicaux dans la particule reste inchangée mais une macromolécule est alors créée. Par la suite, nous considérerons $M^{\bullet}$ et R_0 comme équivalents dans le calcul des masses molaires. Ainsi, on ne distingue pas si une chaîne est initiée par $M^{\bullet}$ ou par R_0. On considère que ces deux éléments ont un degré de polymérisation égal à 1. Dans notre notation, R_x a donc un degré de polymérisation égal à $(x+1)$. L'erreur engendrée en ne faisant pas la distinction entre un motif monomère et un motif amorceur est négligeable dans le calcul des masses molaires qui sont de l'ordre de celles généralement obtenues dans ce type de polymérisation (10^6 g.mol^{-1}).

Dans le cadre du système zéro-un, la phase de terminaison à l'intérieur des particules s'effectue après la capture d'un radical, dans une particule contenant déjà un radical. On considère dans ce cas-là que la terminaison a lieu instantanément et que l'étape limitante est la réaction de capture (3.3) précédemment décrite.

$$R_x + R_0 \longrightarrow P_{x+1} \tag{3.6}$$

Nous faisons l'hypothèse d'une terminaison par combinaison. Une terminaison par dismutation ferait simplement apparaître un motif amorceur ou monomère inactif, qui ne pourrait pas être considérée comme une macromolécule. L'indice (x+1) tient compte du fait que R_0 peut être une unité monomère ou un radical issu de l'amorceur.

Ces équations cinétiques sont classiques et simples, mais si le schéma réactionnel doit être modifié, les équations du modèle le seront en conséquence. Le principe de la modélisation et la méthodologie adoptée resteraient les mêmes.

2.3. Calcul des vitesses de réaction

Les différentes vitesses de réaction sont explicitées et exprimées en nombre de moles par unité de volume et de temps.

2.3.1. Vitesse de décomposition de l'amorceur

La vitesse de décomposition de l'amorceur s'écrit de manière classique en réacteur fermé, pour une concentration en amorceur [A] :

$$R_d = k_d.[A] \tag{3.7}$$

2.3.2. Vitesse de nucléation

Dans notre système, deux types de nucléation seront considérées selon la quantité de tensioactif disponible dans la phase aqueuse : la nucléation micellaire et la nucléation homogène. L'originalité de ce modèle vient de la prise en compte simultanée de trois éléments pour que la nucléation ait lieu : un radical, du monomère et du tensioactif. Si l'un des trois vient à manquer, nous considérons que la nucléation est impossible. Faisons un bilan en tensioactif :

$$S_0 = S_p + S_m + S_w + S_g \tag{3.8}$$

où S_0 est la concentration initiale en tensioactif,

$S_p = \frac{A_p}{a_s}$ est la concentration en tensioactif adsorbé sur les particules,

A_p est la surface totale des particules par unité de volume d'eau,

a_s est la surface occupée par 1 g de tensioactif,

S_m est la concentration en tensioactif sur l'ensemble des micelles,

S_w est la concentration en tensioactif soluble dans l'eau,

S_g est la concentration en tensioactif adsorbé sur les gouttelettes.

Par la suite, S_g sera négligée étant donné que l'aire interfaciale entre l'eau et les micelles est au moins 100 fois plus grande que celle entre l'eau et les gouttelettes.

Si la concentration initiale en tensioactif S_0 est inférieure à la concentration micellaire critique, aucune micelle ne se forme et la nucléation sera exclusivement homogène. Dans le cas contraire, des micelles se forment et l'eau est saturée en tensioactif. Cela se traduit mathématiquement de la façon suivante :

Si $S_{cmc} + \frac{A_p}{a_s} < S_0$, il reste assez de tensioactif pour former des micelles.

$$\text{Alors} \begin{cases} S_m' = S_0 - S_{cmc} - \frac{A_p}{a_s} \\ S_w = S_{cmc} \end{cases} \quad \text{sinon} \begin{cases} S_m = 0 \\ S_w = \max\left(S_0 - \frac{A_p}{a_s}, 0\right) \end{cases} \tag{3.9}$$

où S_{cmc} est la concentration micellaire critique.

La vitesse de nucléation micellaire est proportionnelle à la concentration en radicaux dans la phase aqueuse et à la concentration en tensioactif sur les micelles potentiellement formées :

$$R_{cmm} = k_{cm}.f_m.S_m.[R_w] \tag{3.10}$$

où f_m est un terme correcteur qui tient compte d'un éventuel manque en monomère dans les gouttelettes. On effectue donc un test sur le nombre de moles de monomère $[M]_g$ disponibles dans les gouttelettes par volume d'eau :

$$\text{Si } n_M.S_m < [M]_g \qquad f_m = 1 \qquad \text{sinon } f_m = \frac{[M]_g}{n_M.S_M} \tag{3.11}$$

où n_M est le nombre de moles de monomère par gramme de tensioactif nécessaire à une particule naissante :

$$n_M = a_s.[M]_{pc}.\left(\frac{\mathcal{M}_{STY}}{36.\pi.\mathcal{N}_a.\rho_{PSTY}.\phi_{psat}}\right)^{1/3} \tag{3.12}$$

avec $\mathcal{M}_{STY}$ la masse molaire du styrène, $\mathcal{N}_a$ le nombre d'Avogadro, ρ_{PSTY} la masse volumique du polystyrène, $[M]_{pc}$ et ϕ_{psat} respectivement la concentration en monomère et la fraction volumique en polymère dans une particule naissante, c'est-à-dire quand elle est saturée en monomère. La démonstration de l'équation (3.12) se trouve en Annexe B.

S'il y a trop peu de tensioactif dans le mélange réactionnel, il n'y a pas de nucléation. Le phénomène observé est probablement non linéaire. C'est pourquoi, nous faisons l'hypothèse d'une concentration limite S_e en dessous de laquelle il n'y a plus de nucléation possible. La vitesse de nucléation homogène est alors proportionnelle à la concentration en radicaux dans la phase aqueuse $[R_w]$ et à la concentration « efficace » en tensioactif en solution dans l'eau :

$$R_{cmh}=k_{cm}.f_h.(S_w-S_e)\ [R_w] \tag{3.13}$$

où (S_w-S_e) est appelée concentration efficace et f_h est un terme correcteur qui tient compte d'un éventuel manque en monomère dans les gouttelettes. On effectue donc un test sur le nombre de moles de monomère $[M]_g$ disponibles dans les gouttelettes par volume d'eau :

$$\text{Si } n_R.[R_w] < [M]_g \qquad f_h = 1 \qquad \text{sinon } f_h = \frac{[M]_g}{n_R.[R_w]} \tag{3.14}$$

où n_R est le nombre de moles de M par mole de R_w dans une particule naissante (la démonstration de l'équation 3.15 se trouve en Annexe B) :

$$n_R = \frac{[M]_{pc}.M_{STY}}{\rho_{PSTY}.\phi_{psat}} \tag{3.15}$$

Nous obtenons alors la vitesse de nucléation comme la somme de la vitesse de nucléation micellaire et homogène :

$$R_{cm} = R_{cmm} + R_{cmh} = k_{cm}.(f_m.S_m + f_h.(S_w - S_e)).[R_w] \tag{3.16}$$

f_m et f_h sont des termes correcteurs permettant de vérifier la présence suffisante de monomère dans les gouttelettes et ont une influence marginale dans le modèle. Ils prennent seulement en compte la possibilité d'une formulation avec peu de monomère.

2.3.3. Vitesse de capture

La capture correspond à l'adsorption d'un radical par une particule. Si la particule contient déjà un radical, une réaction de terminaison a lieu instantanément, sinon le radical peut propager. Plusieurs théories peuvent être évoquées pour l'expression de la vitesse de capture. La première consiste à considérer que l'entrée du radical est contrôlée par la diffusion (Hansen et Ugelstad, 1979). La théorie de la diffusion permet d'écrire que la vitesse de capture est proportionnelle au rayon de la particule gonflée. Une seconde théorie ne considère aucun gradient de concentration des radicaux à l'extérieur des particules (Fitch et Tsai, 1971). La théorie des collisions intervient pour traiter les radicaux comme des points rencontrant les particules. La vitesse de capture est alors exprimée en fonction de facteurs géométriques et est donc proportionnelle au rayon de la particule au carré. Une troisième théorie considère l'entrée des radicaux comme un débit de production à l'intérieur des particules (Nomura *et al.*, 1989). Ce débit dépend du volume de la particule. La vitesse de capture dépend donc dans ce cas du rayon de la particule au cube.

Il paraît difficile de choisir la théorie la mieux adaptée à notre système, ne sachant pas laquelle est la plus représentative ou si l'absorption d'un radical par une particule résulte de l'ensemble de ces phénomènes. Nous avons choisi de généraliser ces approches, étant donné que le coefficient de proportionnalité est une expression de terme constant. Nous considérerons donc que la vitesse de capture est proportionnelle au diamètre moyen de la particule gonflée en monomère $\bar{d}_{pg}$ à une puissance α que l'on identifiera. Nous exprimons la vitesse de capture en fonction du nombre de particules N_p et de la concentration en radicaux libres dans la phase aqueuse, avec une constante k_{cp} :

$$R_{cp} = k_{cp}.\left(\bar{d}_{pg}\right)^{\alpha}.\frac{N_p.[R_w]}{N_a} \tag{3.17}$$

Le coefficient de proportionnalité k_{cp} n'a pas la même signification, ni la même unité, suivant la théorie identifiée, c'est-à-dire la valeur de l'ordre de capture α.

2.3.4. Vitesse de propagation

La vitesse de propagation s'écrit de manière classique :

$$R_p = k_p.[M]_p.\frac{N_p.\bar{n}}{N_a} \tag{3.18}$$

où $[M]_p$ est la concentration en monomère dans la particule et $\bar{n}$ le nombre moyen de radicaux par particule. Ces différents termes seront explicités dans les paragraphes suivants.

2.3.5. Vitesse de transfert au monomère

La vitesse de transfert au monomère s'écrit de façon analogue à la vitesse de propagation :

$$R_{trM} = k_{trM}.[M]_p.\frac{N_p.\bar{n}}{N_a} \tag{3.19}$$

2.3.6. Vitesse de terminaison

La vitesse de terminaison est considérée comme infiniment grande dans le cas particulier de notre système. La réaction de terminaison est donc régie par le processus de capture des radicaux par les particules, pour celles contenant déjà un radical.

2.4. Bilans de population

2.4.1. Bilans en phase aqueuse

En phase aqueuse, il existe essentiellement deux composés : l'amorceur et les radicaux issus de sa décomposition.

L'amorceur se décompose sous l'effet de la température :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_d.[A] \tag{3.20}$$

Les radicaux libres efficaces sont formés par la décomposition de l'amorceur, consommés par nucléation homogène et micellaire, et capturés par les particules déjà formées :

$$\frac{d[R_w]}{dt} = 2\,k_d.f.[A] - R_{cm} - R_{cp} \tag{3.21}$$

Le paramètre f exprime l'efficacité des radicaux capables d'initier la polymérisation.

2.4.2. Bilan en monomère

Le monomère est exclusivement consommé par les réactions de propagation et de transfert au monomère :

$$\frac{d[M]}{dt} = -R_p - R_{trM} \tag{3.22}$$

En écrivant le bilan en terme de conversion, $X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$, il vient :

$$[M]_0.\frac{dX}{dt} = R_p + R_{trM} \tag{3.23}$$

2.4.3. Nombre de particules

Dans chaque particule, 0 ou 1 radical est présent. Le nombre moyen de radicaux par particule $\bar{n}$ est introduit, ce qui correspond à la proportion (probabilité) de particules ayant un radical. Deux bilans sont alors effectués :

Bilan de particules ayant 0 radical :

$$\frac{d\,N_p(1-\bar{n})/N_a}{dt} = R_{cp}.\bar{n} - R_{cp}.(1-\bar{n}) \tag{3.24}$$

Bilan de particules ayant 1 radical :

$$\frac{d\,N_p.\bar{n}/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\bar{n}) - R_{cp}.\bar{n} \tag{3.25}$$

La somme de ces deux termes donne le nombre de particules :

$$\frac{dN_p/N_a}{dt} = R_{cm} \tag{3.26}$$

La formation de particules n'est due qu'au phénomène de nucléation : c'est la définition même de cette étape. Le deuxième bilan (3.25) permet d'accéder à $\bar{n}$ qui était un terme inconnu dans l'expression des vitesses.

2.4.4. Distribution des masses molaires

L'information donnée par cette distribution traduit tous les processus chimiques ou physiques de formation des macromolécules. Nous avons vu dans les techniques d'analyse (chapitre 2, §3) que de l'hydroquinone était ajoutée à l'échantillon prélevé. La réaction radicalaire est alors stoppée de telle sorte que l'échantillon ne contienne plus que des chaînes mortes. La mesure des masses molaires concerne donc les macromolécules et les macroradicaux désactivés. Donc, pour rendre compte des masses molaires mesurées, les bilans des différents moments de la distribution seront écrits sur la somme des chaînes actives et mortes au cours de la réaction. La méthode de détermination des différents moments de la distribution est inspirée de Villermaux et Blavier (1984). Les détails de calcul sont présentés en Annexe C.

Si le cas des macroradicaux est d'abord traité, le nombre de chaînes actives correspond dans notre cas au terme $N_p.\bar{n}$. Le bilan (3.25) ayant déjà été exprimé, les bilans des différents moments de la distribution sont alors écrits :

$$\frac{d(N_p.\bar{n}.\bar{\lambda})/N_a}{dt} = R_p - (R_{cp}.\bar{n} + R_{trM})\bar{\lambda} \tag{3.27}$$

$$\frac{d(N_p.\bar{n}.\bar{\lambda}_2)/N_a}{dt} = R_p.(1+2\bar{\lambda}) - (R_{cp}.\bar{n} + R_{trM})\bar{\lambda}_2 \tag{3.28}$$

$$\frac{d(N_p.\bar{n}.\bar{\lambda}_k)/N_a}{dt} = R_p.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\bar{\lambda}_i - (R_{cp}.\bar{n} + R_{trM})\bar{\lambda}_k \tag{3.29}$$

où $\overline{\lambda}$ est la longueur moyenne de la chaîne cinétique et $\overline{\lambda}_k$ les moments normés de la distribution des longueurs de chaînes actives définis par :

$$\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.\overline{w}_i \tag{3.30}$$

$\overline{w}_i$ est la proportion de chaînes actives de degré de polymérisation i et vérifie l'équation :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \overline{w}_i = 1 \tag{3.31}$$

La longueur moyenne de la chaîne cinétique ainsi que sa distribution sont modifiées par la réaction de propagation, mais également par les réactions de terminaison des chaînes (dans notre système, ce sont le transfert au monomère et la capture par les particules contenant déjà un radical). L'écriture de ces bilans prend en compte une hypothèse sous-jacente. Nous considérons l'indépendance des distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation des chaînes actives. C'est une approximation que nous considérons comme admissible dans le cas d'un système zéro-un.

De la même façon, les bilans sur les moments de la distribution des longueurs de chaîne peuvent être écrits, mais sur le nombre total de chaînes N_c (la somme des chaînes actives et mortes) :

$$\frac{dN_c/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp}.(1-\overline{n}) \tag{3.32}$$

$$\frac{d(N_c.\lambda)/N_a}{dt} = R_p + R_{cp}.\overline{n} \tag{3.33}$$

$$\frac{d(N_c.\lambda_2)/N_a}{dt} = (R_p + R_{cp}.\overline{n})(1+2\overline{\lambda}) \tag{3.34}$$

$$\frac{d(N_c.\lambda_k)/N_a}{dt} = (R_p + R_{cp}.\overline{n})\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\overline{\lambda}_i \tag{3.35}$$

où λ est la longueur moyenne de chaîne (ou degré de polymérisation moyen) et λ_k les moments normés de la distribution des longueurs de chaînes définis par :

$$\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.w_i \tag{3.36}$$

w_i est la proportion de chaînes de degré de polymérisation i et vérifie l'équation suivante :

$$\sum_{i=0}^{\infty} w_i = 1 \tag{3.37}$$

La longueur moyenne de chaîne ainsi que sa distribution sont modifiées par la réaction de propagation et la réaction de terminaison par combinaison (dans notre système, cela correspond à la capture d'un radical par une particule en contenant déjà un). Cela traduit le changement de degré de polymérisation d'une chaîne macromoléculaire dans un processus radicalaire.

Les masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en poids $\overline{M}_w$ sont alors déduites :

$$\overline{M}_n = \lambda . \mathcal{M}_{STY} \tag{3.38}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda} . \mathcal{M}_{STY} \tag{3.39}$$

2.5. Sous-modèles complémentaires

L'écriture des bilans matière fait apparaître des expressions, comme l'efficacité de l'amorceur, la concentration en monomère dans les particules ou le diamètre moyen des particules. Il est alors nécessaire de calculer ces valeurs ainsi que de tenir compte des effets de viscosité en fin de polymérisation.

2.5.1. Efficacité de l'amorceur

L'efficacité f de l'amorceur est classiquement considérée comme une constante égale à 0,5 pour la polymérisation du styrène en émulsion. Mais d'après certains auteurs, en plus d'être fonction de la solubilité du monomère utilisé dans l'eau, l'efficacité peut également dépendre de l'amorceur et de sa concentration dans le milieu (Gilbert, 1995). Elle est exprimée en fonction d'un degré critique de polymérisation dans l'eau et des constantes cinétiques en phase aqueuse. Etant dans le cas d'un monomère très peu soluble dans l'eau, f sera identifiée et considérée comme constante.

2.5.2. Partage du monomère

La répartition du styrène, monomère très peu soluble dans l'eau, se fait en considérant deux cas distincts.

Le premier concerne le début de la polymérisation tant qu'il y a des gouttelettes de monomère. Lors de cette étape, la fraction volumique en polymère sera prise constante et égale à : ϕ_{psat}=0,4 (Gardon, 1968b). On en déduit la concentration en monomère dans les particules :

$$[M]_p = [M]_{pc} = (1 - \phi_{psat}) \frac{\rho_{STY}}{\mathcal{M}_{STY}} = 5{,}22 \text{ mol.l}^{-1} \tag{3.40}$$

et la concentration en monomère dans les gouttelettes en fonction de la conversion :

$$[M]_g = [M]_0.(1-X) - [M]_0.X.[M]_{pc}.\frac{\mathcal{M}_{STY}}{\rho_{PSTY}.\phi_{psat}} \tag{3.41}$$

où $[M]_0$ est la concentration initiale en monomère.

Le deuxième cas s'applique lorsqu'il n'y a plus de gouttelettes, c'est-à-dire lorsque l'expression (3.41) devient négative. Alors $[M]_g = 0$ et la concentration en monomère dans les particules décroît et vaut :

$$[M]_p = \frac{1-X}{(1-X)\frac{\mathcal{M}_{STY}}{\rho_{STY}} + X\frac{\mathcal{M}_{STY}}{\rho_{PSTY}}} \tag{3.42}$$

On en déduit la fraction volumique, ϕ_p, et massique, w_p, en polymère à l'intérieur des particules :

$$\phi_p = 1 - [M]_p.\frac{\mathcal{M}_{STY}}{\rho_{STY}} \tag{3.43}$$

$$w_p = \frac{\rho_{PSTY}.\phi_p}{\rho_{PSTY}.\phi_p + \rho_{STY}.(1-\phi_p)} \tag{3.44}$$

Cette dernière expression reste valable dans les deux cas de figure.

2.5.3. Diamètre moyen des particules

Le volume total de polymère V_p dans les particules par litre d'eau est donné par :

$$V_p = [M]_0.X.\frac{\mathcal{M}_{STY}}{\rho_{PSTY}} \tag{3.45}$$

On peut en déduire le volume total des particules gonflées en monomère V_{pg} (polymère et monomère dans les particules) :

$$V_{pg} = \frac{V_p}{\phi_p} \tag{3.46}$$

Le diamètre moyen des particules est alors déduit du volume total des particules par litre d'eau en considérant la particule de polymère seul ou la particule de polymère gonflée en monomère :

$$\bar{d}_p = \left(\frac{6.V_p}{\pi.N_p}\right)^{1/3} \quad \text{et} \quad \bar{d}_{pg} = \left(\frac{6.V_{pg}}{\pi.N_p}\right)^{1/3} \tag{3.47}$$

La surface totale des particules A_p utilisée pour calculer la vitesse de nucléation est donc directement déduite si on fait l'hypothèse d'un diamètre identique pour toutes les particules :

$$A_p = N_p.\pi.\bar{d}_{pg}^{\,2} \tag{3.48}$$

2.5.4. Effets de gel et de vitrification

Lorsque la fraction massique en polymère à l'intérieur des particules augmente, la viscosité intraparticulaire croît. Celle-ci peut devenir importante lors de l'étape d'épuisement du monomère. Les processus chimiques à l'intérieur des particules sont alors contrôlés par la diffusion.

L'effet de gel correspond à une augmentation rapide de la vitesse de polymérisation qui se traduit souvent de façon empirique par la diminution de la constante de terminaison. Dans le système zéro-un, cette constante est considérée comme infinie ; l'effet de gel n'a donc aucune influence dans notre modélisation.

L'effet de vitrification correspond ensuite à une chute de la vitesse de polymérisation, en toute fin de polymérisation lorsque la viscosité intraparticulaire devient très élevée. Cela peut se traduire par une diminution empirique de la constante de propagation qui peut s'exprimer en fonction de la fraction massique en polymère (Nomura et Fujita, 1994) :

$$\begin{aligned} k_p &= k_{p0} \quad \text{si } w_p \leq 0{,}8 \\ k_p &= k_{p0}.\exp\left(-a.(w_p - 0{,}8)\right) \quad \text{si } w_p > 0{,}8 \end{aligned} \tag{3.49}$$

k_{p0} étant la constante de propagation intrinsèque en l'absence d'effet de vitrification et a, un paramètre à identifier. De cette façon, la conversion globale n'atteint pas totalement les 100 %.

2.6. Conclusion

Dans la construction du modèle, nous avons mis en œuvre une méthodologie typique du génie des procédés, adaptée à notre système de polymérisation en émulsion. Celle-ci peut être résumée sur la figure 3.1. Le système d'équations non linéaires algébro-différentielles obtenu sera résolu par une méthode numérique adaptée : la méthode de Gear (Gear, 1971). La subroutine DASSL (*Differential Algebraic System Solver*), basée sur cette méthode, est utilisée dans le code de calcul (Petzold, 1982). La formulation par différences arrières d'ordre 1 à 5 permet de remplacer les termes dérivées par leur approximation par différences finies. La résolution est ensuite effectuée suivant le principe d'un prédicteur-correcteur. Une description détaillée est présentée dans le livre de Brenan *et al.* (1989).

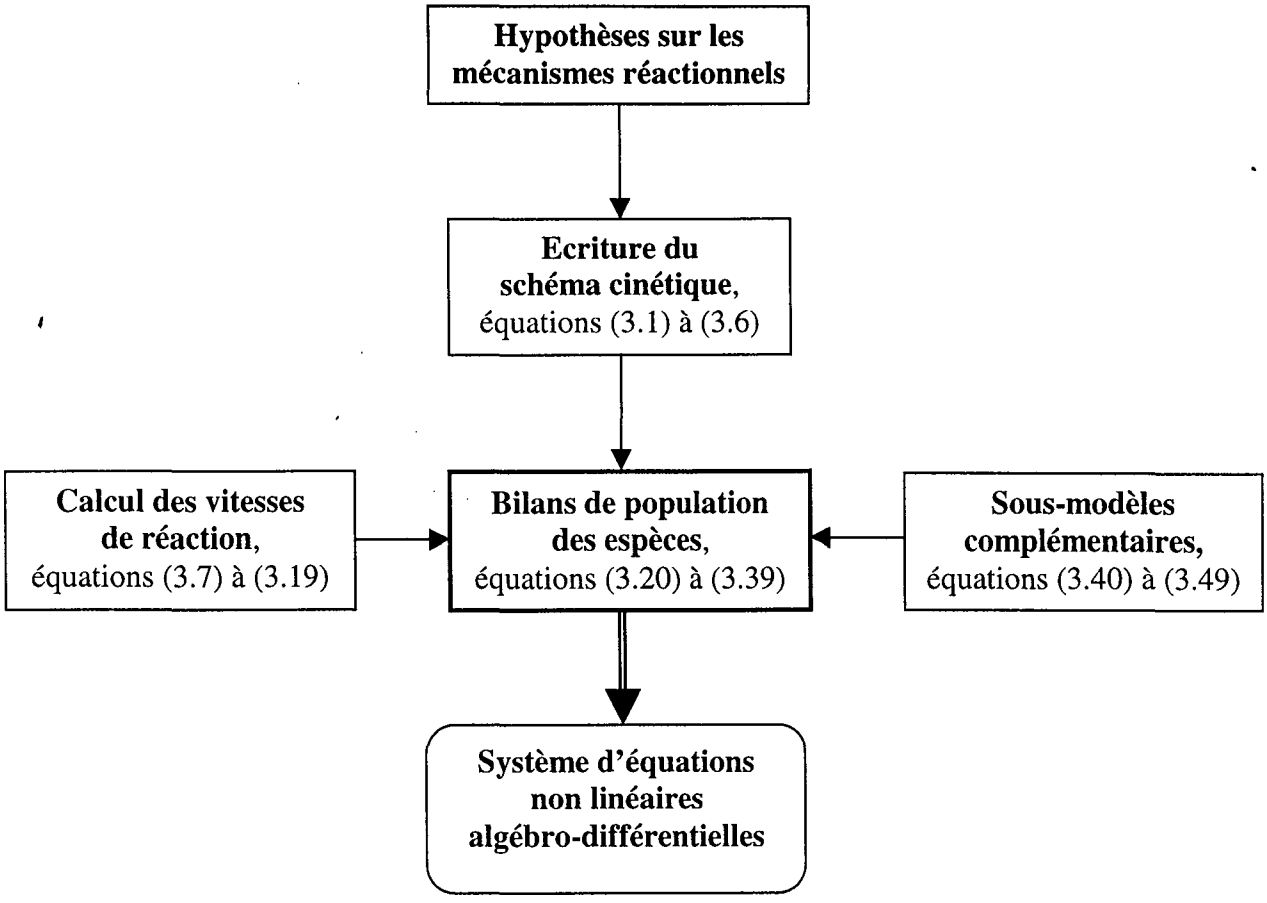


Figure 3.1 : méthodologie pour l'élaboration du modèle de polymérisation en émulsion

Le modèle ainsi écrit dépend de plusieurs paramètres, constantes cinétiques, physiques ou d'ajustement. L'objectif consiste alors à identifier ces paramètres à partir des données expérimentales disponibles. Les paramètres à optimiser sont les suivants :

$$f,\ k_d,\ k_p,\ k_{trM},\ k_{cm},\ k_{cp},\ \alpha,\ S_e,\ a_s \text{ et } a.$$

3. IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE

3.1. Introduction

Le modèle étant écrit, il convient de déterminer ses paramètres pour pouvoir ensuite l'utiliser comme simulateur. Cette étape, appelée identification paramétrique, s'effectue à partir de données expérimentales. L'obtention de ces paramètres va se faire à partir des expériences effectuées précédemment au laboratoire (Castellanos, 1996). Les données expérimentales portent sur un procédé discontinu d'homopolymérisation du styrène en émulsion. Une méthodologie est alors proposée : après la construction du modèle, la première étape consiste à définir un critère dépendant de la différence entre les données modélisées et les valeurs expérimentales. Le choix du critère est important suivant les applications et est généralement basé sur l'estimation des moindres carrés ou du maximum de vraisemblance. La seconde étape consiste en l'optimisation de ce critère pour estimer les paramètres du modèle.

3.2. Choix du critère

Quand des expressions mathématiques sont proposées pour décrire des phénomènes physico-chimiques, le but est d'obtenir le meilleur modèle possible. Cela suppose la définition d'un critère $J(\theta)$, fonction scalaire dépendant des paramètres du modèle θ, que l'on veut optimiser. La valeur optimale des paramètres dépend du choix du critère et son élaboration s'appuie sur les propriétés statistiques des erreurs de mesure. Le critère dépend de la différence entre les valeurs mesurées et calculées :

$$y_{jmod}(t_{ij},\theta) - y_{jexp}(t_{ij}) \tag{3.50}$$

pour un type de mesure j au temps de mesure t_{ij}.

3.2.1. Les moindres carrés pondérés

Une approche classique consiste à estimer les paramètres inconnus de telle sorte que la somme pondérée de la différence au carré soit minimale :

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{n_{jexp}} \omega_j.\left(y_{jmod}(t_{ij},\theta) - y_{jexp}(t_{ij})\right)^2 \tag{3.51}$$

où ω_j sont des poids positifs, généralement basés sur la précision des mesures, N est le nombre de types de mesure et n_{jexp} le nombre de mesures de type j. Ce critère des moindres carrés pondérés est généralement utilisé si l'on connaît la précision des mesures. Les poids dépendent, par exemple, des grandeurs ou des unités utilisées et peuvent s'écrire comme l'inverse des variances d'erreur. Mais, les variances d'erreur ne sont généralement pas connues ou sont simplement estimées. Un nouveau critère est alors défini pour pallier ces approximations et traiter de la même façon toutes les données expérimentales (les conversions entre 0 et 1, les nombre de particules de l'ordre de 10^{17} et les masses molaires de l'ordre de 10^6).

3.2.2. Le maximum de vraisemblance

Dans la plupart des cas, les variances d'erreurs de mesure, σ_j^2, ne sont pas connues. Le critère utilisé dans un système non linéaire dépend des hypothèses effectuées sur les erreurs expérimentales. A partir de la fonction de densité de probabilité des erreurs de mesure, $\tilde{f}$, l'estimation des paramètres par le maximum de vraisemblance s'obtient par maximisation (ou minimisation de l'opposé) du logarithme :

$$\text{MIN } J(\theta) = -\ln\left\{\prod_{j=1}^{N}\prod_{i=1}^{n_{jexp}} \tilde{f}\left(y_{jmod}(t_{ij},\theta) - y_{jexp}(t_{ij})\right)\right\} \tag{3.52}$$

Si l'on considère les erreurs de mesure comme des variables aléatoires indépendantes et suivant une distribution gaussienne $N(0,\sigma_j^2)$, le log-vraisemblance est alors déduit :

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{n_{jexp}}{2} \ln(2\pi.\sigma_j^2) + \frac{1}{2\sigma_j^2} \sum_{i=1}^{n_{jexp}} \left(y_{jmod}(t_{ij},\theta) - y_{jexp}(t_{ij}) \right)^2 \right\} \tag{3.53}$$

Pour une matrice de covariance diagonale, minimiser le critère (3.53) revient à minimiser le critère (3.54) (Walter et Pronzato, 1994) :

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^{N} n_{jexp}.\ln\left[\sum_{i=1}^{n_{jexp}} \left(y_{jmod}(t_{ij},\theta) - y_{jexp}(t_{ij}) \right)^2 \right] \tag{3.54}$$

Ce critère ne tient plus compte d'éventuels poids ou variances d'erreur. L'introduction du logarithme permet de s'affranchir du problème d'échelle engendré par les différents types de mesures disponibles. Ainsi, toutes les mesures expérimentales sont traitées de la même façon.

La variance d'erreur, σ_j^2, sur chaque type de mesure j, peut alors être déduite par la minimisation du critère (3.53) :

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{n_{jexp}} . \sum_{i=1}^{n_{jexp}} \left(y_{jmod}(t_{ij},\hat{\theta}) - y_{jexp}(t_{ij}) \right)^2 \tag{3.55}$$

où $\hat{\theta}$ est le vecteur des paramètres obtenus par optimisation du critère (3.54).

3.2.3. Conclusion

Le choix du critère est très important car c'est lui qui conditionne l'identification des paramètres. Le critère (3.54) qui sera utilisé fait appel à peu d'hypothèses, que l'on peut considérer comme raisonnables. D'autres critères pourraient également être utilisés, toujours basés sur le principe du maximum de vraisemblance mais suivant d'autres hypothèses formulées sur la distribution des erreurs de mesure (uniforme par exemple).

3.3. Méthode d'optimisation

Une fois le critère défini, il convient d'utiliser une méthode d'optimisation adaptée pour obtenir la valeur optimale des paramètres du modèle. Il existe un très grand nombre de méthodes dans le domaine de l'identification paramétrique. Une approche analytique peut être utilisée comme la méthode du gradient ou de Gauss-Newton. Celles-ci demandent généralement le calcul des dérivées premières ou secondes. D'autre part, des méthodes heuristiques ou stochastiques peuvent être utilisées. Cette dernière approche sera choisie en utilisant l'algorithme génétique diploïde décrit dans le chapitre 2 (§4). Le critère d'évaluation à introduire dans l'algorithme est tout simplement le critère J défini par l'équation (3.54).

3.4. Obtention des paramètres

Nous présentons tout d'abord dans le tableau 3.1 les paramètres constants utilisés dans le modèle.

Tableau 3.1 : paramètres constants utilisés dans le modèle

Paramètre	Signification	Valeur	Référence
S_{cmc}	concentration micellaire critique du tensioactif à 60 °C	3,0 $g.l^{-1}$	Castellanos (1996)
n_R	nombre de moles de monomère par mole de radicaux libres dans l'eau	1,2 $mol.mol^{-1}$	ce travail (3.15)
ϕ_{psat}	fraction volumique en polymère dans les particules saturées en monomère	0,4	Gardon (1968b)
$[M]_{pc}$	concentration en monomère dans les particules saturées	5,22 $mol.l^{-1}$	ce travail (3.40)

L'identification paramétrique simultanée sur les dix expériences présentées en Annexe A (§1) est effectuée sur quatre types de mesure : les conversions X, les nombres de particules N_p, les masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$, et en poids $\overline{M}_w$. Connaissant le nombre d'expériences effectuées pour chaque type de mesure, le critère d'optimisation (3.54) s'écrit alors de la façon suivante, :

$$\begin{aligned} J = {} & 80.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(X_{exp} - X_{mod}\right)^2\right) + 80.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(N_{pexp} - N_{pmod}\right)^2\right) \\ & + 72.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(\overline{M}_{nexp} - \overline{M}_{nmod}\right)^2\right) + 72.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(\overline{M}_{wexp} - \overline{M}_{wmod}\right)^2\right) \end{aligned} \tag{3.56}$$

Les nombres devant les logarithmes correspondent aux nombres de points expérimentaux disponibles pour chaque type de mesure.

L'algorithme génétique diploïde est alors utilisé pour optimiser ce critère et estimer les paramètres du modèle. Aucune étude approfondie n'a été effectuée pour le choix des paramètres de l'algorithme, mais l'expérience a permis de considérer ceux du tableau 3.2 comme un bon compromis.

Tableau 3.2 : paramètres de l'algorithme génétique diploïde pour l'identification paramétrique des paramètres du modèle

Paramètre	Signification	Valeur
L	nombre de variables	10
N	taille de la population	50
S	taux de survie	0,2
M	taux de mutation	0,01
H	taux d'homozygotie	0,4
ε	précision du critère	0,1

L'optimisation du critère (3.56) conduit alors à l'estimation des paramètres optimaux présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : valeurs optimales des paramètres du modèle à 60 °C

Paramètre	Signification	Valeur
f	efficacité de l'amorceur	0,5
k_d	constante de décomposition de l'amorceur	$7{,}35.10^{-6}$ s^{-1}
k_{p0}	constante de propagation	354 $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM}	constante de transfert au monomère	$9{,}35.10^{-3}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{cm}	constante de nucléation	$7{,}85.10^{-5}$ $l.g^{-1}.s^{-1}$
k_{cp}	constante de capture	$5{,}56.10^{-14}$ $l.mol^{-1}.m^{-\alpha}.s^{-1}$
α	ordre de capture	1,0
S_e	concentration limite en émulsifiant	0,514 $g.l^{-1}$
a_s	surface occupée par 1 g de tensioactif	$1{,}91.10^{5}$ $dm^2.g^{-1}$
a	paramètre pour la vitrification	4,9

L'efficacité de l'amorceur a été gardée constante même si des études ont montré qu'elle pouvait varier en fonction de la composition du milieu réactionnel (Gilbert, 1995). La valeur classique de 0,5 a été identifiée. La constante de décomposition pour un persulfate, k_d=7,35 10^{-6} s^{-1}, est comparable à celles trouvées dans la littérature à 60 °C : 5,3 10^{-6} s^{-1} (Gilbert, 1995), 4,6 10^{-6} s^{-1} (Brandrup et Immergut, 1989). De même, la constante de propagation pour le styrène, k_p=354 $l.mol^{-1}.s^{-1}$, reste classique à 60 °C : 345 $l.mol^{-1}.s^{-1}$ (Gilbert, 1995), 105 à 376 $l.mol^{-1}.s^{-1}$ suivant les auteurs (Bataille *et al.*, 1982). La constante de transfert au monomère, généralement de l'ordre de 10^{-2} $l.mol^{-1}.s^{-1}$ à 60 °C (Gentric, 1997), est cohérente avec celle obtenue, k_{trM}=9,35 10^{-3} $l.mol^{-1}.s^{-1}$.

En ce qui concerne les autres paramètres, peu de données existent. Ce sont des paramètres propres à nôtre modèle. Si le meilleur ordre de capture a été obtenu pour α=1, il faut souligner que d'autres valeurs ne changent pas de façon significative le critère d'optimisation, mais la constante de capture est modifiée en conséquence. Les données expérimentales ne permettent pas d'identifier correctement ces deux paramètres qui sont corrélés.

Avec les valeurs des paramètres données dans le tableau 3.3, les variances d'erreur de mesure sont calculées à partir de l'équation (3.55). Le tableau 3.4 regroupe les valeurs des écarts types, déduits des variances, déterminées pour chaque type de mesure.

Tableau 3.4 : écarts types des erreurs de mesure

Ecart type	Type de mesure	Valeur
σ_X	conversion	0,03
σ_{N_p}	Nombre de particules	$3{,}69.10^{16}$
$\sigma_{\overline{M}_n}$	masse molaire moyenne en nombre	$3{,}40.10^5$ $g.mol^{-1}$
$\sigma_{\overline{M}_w}$	masse molaire moyenne en poids	$3{,}80.10^5$ $g.mol^{-1}$

Ces valeurs d'écart type paraissent raisonnables sur dix expériences.

3.5. Conclusion

Les paramètres ont été identifiés à partir des données expérimentales disponibles sur le système d'homopolymérisation du styrène en émulsion. Cependant, pour améliorer la précision sur la détermination de certains paramètres, d'autres mesures devraient être effectuées. Par exemple, la connaissance plus précise de la distribution en nombre des tailles de particules permettrait d'accéder plus facilement à la constante et à l'ordre de capture. Pour une meilleure visualisation des résultats, nous allons tracer et comparer les mesures expérimentales et les courbes d'évolution simulées pour les différentes expériences réalisées.

4. RÉSULTATS DE SIMULATION

4.1. Conversions

Les figures 3.2 à 3.4 comparent les valeurs expérimentales et simulées des conversions pour les dix expériences présentées en Annexe A (§1). L'effet de la concentration initiale en tensioactif est vérifié : la vitesse de polymérisation diminue avec celle-ci. On peut noter en particulier que le modèle reste acceptable pour des concentrations inférieures à la cmc (figure 3.3). En ce qui concerne l'effet de la concentration initiale en amorceur, les courbes sont très proches les unes des autres si ce n'est pour la concentration la plus faible. D'une manière générale, un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience.

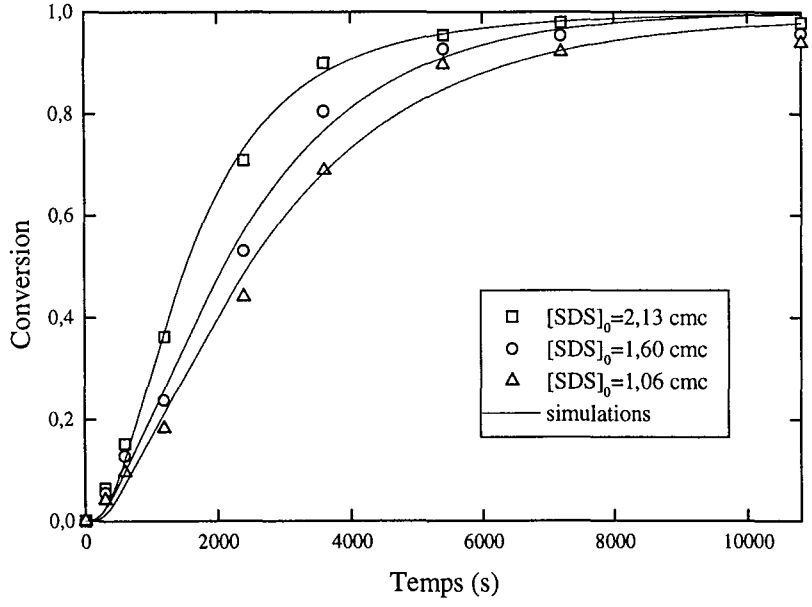


Figure 3.2 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour des concentrations initiales en tensioactif supérieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0$=3,70 10^{-3} mol.l^{-1}

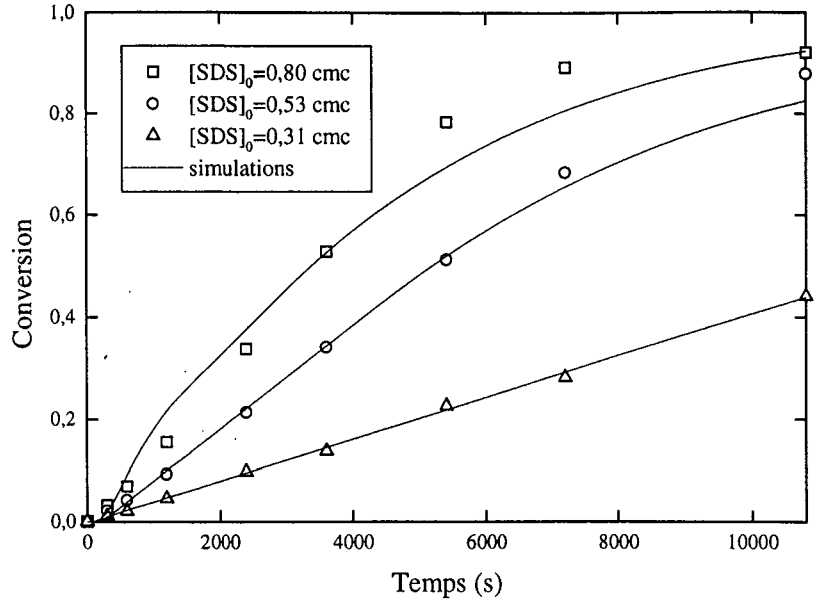


Figure 3.3 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour des concentrations initiales en tensioactif inférieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0$=3,70 10^{-3} mol.l^{-1}

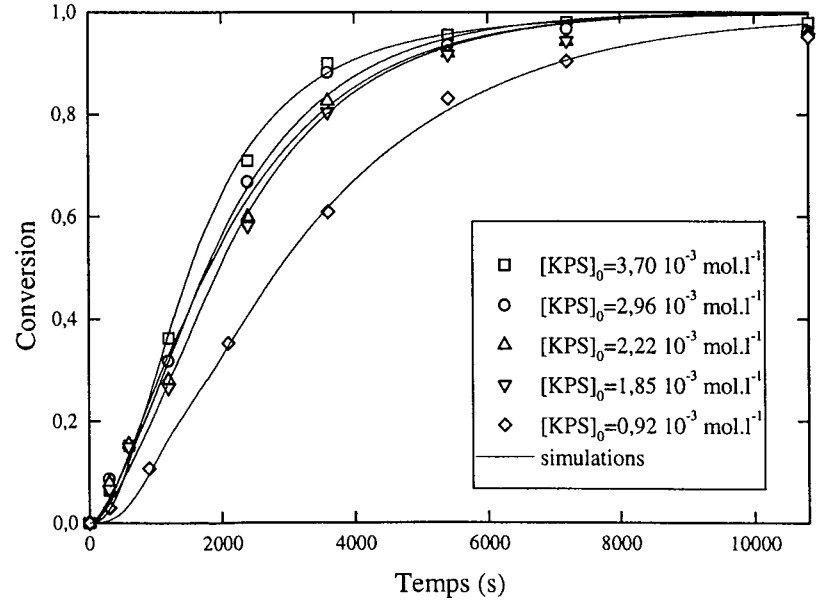


Figure 3.4 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour une concentration initiale en tensioactif fixée à $[SDS]_0$=2,13 cmc

4.2. Nombre de particules

Les figures 3.5 à 3.7 comparent les courbes expérimentales et simulées du nombre de particules. L'effet de la concentration initiale en émulsifiant est très bien simulé pour le nombre de particules final, aussi bien au-dessus qu'en-dessous de la cmc. Donc, dans le modèle, sont bien prises en compte la nucléation homogène et la nucléation micellaire. Nous avons donc considéré la nucléation comme un phénomène continu au moment du passage au dessus de la cmc. L'effet engendré par la concentration en amorceur est un peu moins bien modélisé, surtout pour la concentration la plus faible. D'une façon générale, on peut d'ailleurs remarquer que la nucléation se fait expérimentalement plus rapidement au tout début puis le nombre de particules augmente légèrement ensuite avant de se stabiliser. Les courbes simulées montrent au contraire une stabilisation plus précoce. L'effet est d'ailleurs plus accentué pour l'expérience où la concentration initiale en amorceur est la plus faible. On peut donc imaginer une nucléation en deux étapes : une très rapide et une plus lente, voire presque absente dans des conditions de concentrations élevées en amorceur et tensioactif. Les molécules d'émulsifiant relarguées par disparition des gouttelettes et contraction volumique des particules peuvent expliquer cette nucléation, dite secondaire. Cependant, ce qui nous importe le plus est le nombre final de particules qui est obtenu de façon satisfaisante par la modélisation.

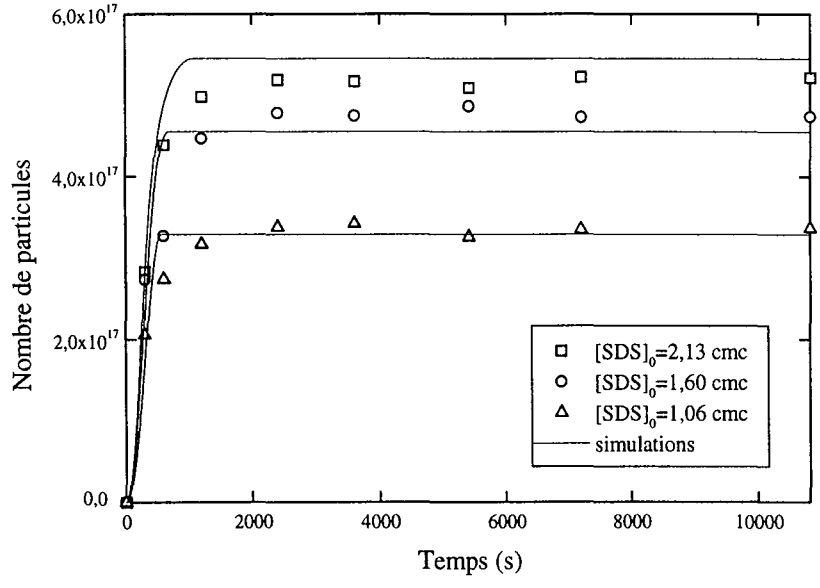


Figure 3.5 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour des concentrations initiales en tensioactif supérieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0=3,70\ 10^{-3}$ mol.l^{-1}

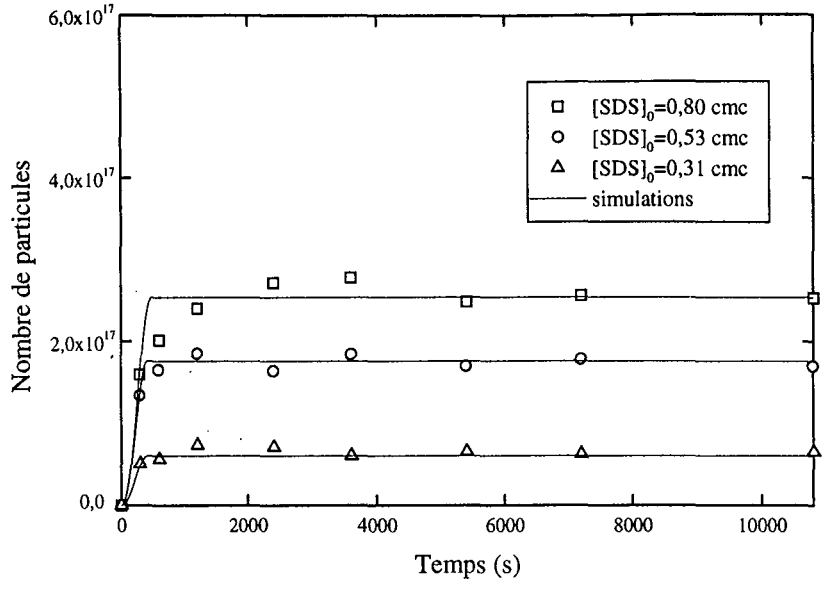


Figure 3.6 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour des concentrations initiales en tensioactif inférieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0=3,70\ 10^{-3}\ mol.l^{-1}$

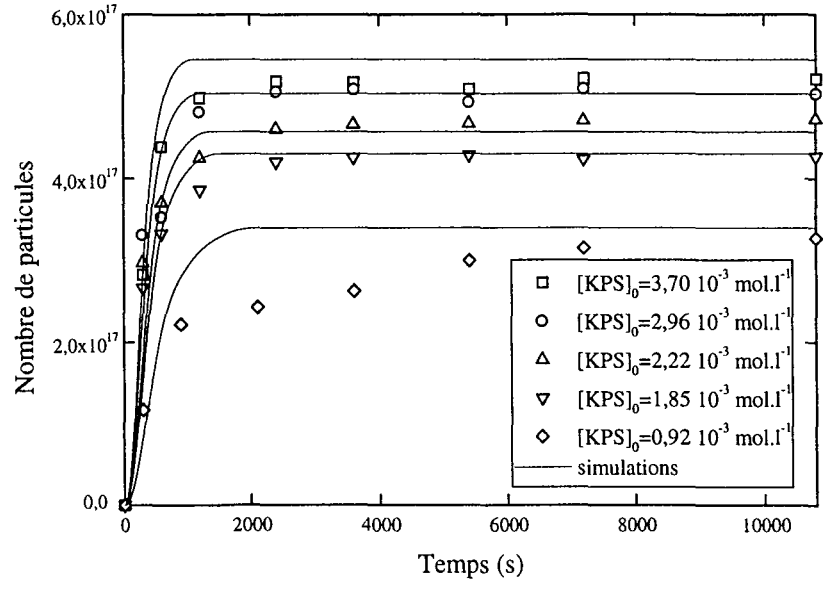


Figure 3.7 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour une concentration initiale en tensioactif fixée à $[SDS]_0=2,13$ cmc

4.3. Masses molaires moyennes en nombre

Les figures 3.8 à 3.10 montrent l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion, pour neuf expériences. D'une façon générale, les valeurs simulées sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'expérience a montré que le calcul des masses molaires moyennes en nombre est faussé car la séparation des macromolécules dans les colonnes de GPC utilisées n'est pas suffisamment efficace dans le domaine des masses molaires étudiées (Sgard, 2000). Au-dessus d'une masse molaire de l'ordre du million de $g.mol^{-1}$, les macromolécules sortent au même temps d'élution. Cependant, la baisse des masses molaires avec la concentration en tensioactif et avec l'augmentation de la concentration en amorceur est respectée. De plus, on peut remarquer, aussi bien par simulation qu'expérimentalement (figure 3.10, ◇), que la masse molaire chute assez brutalement après une certaine conversion.

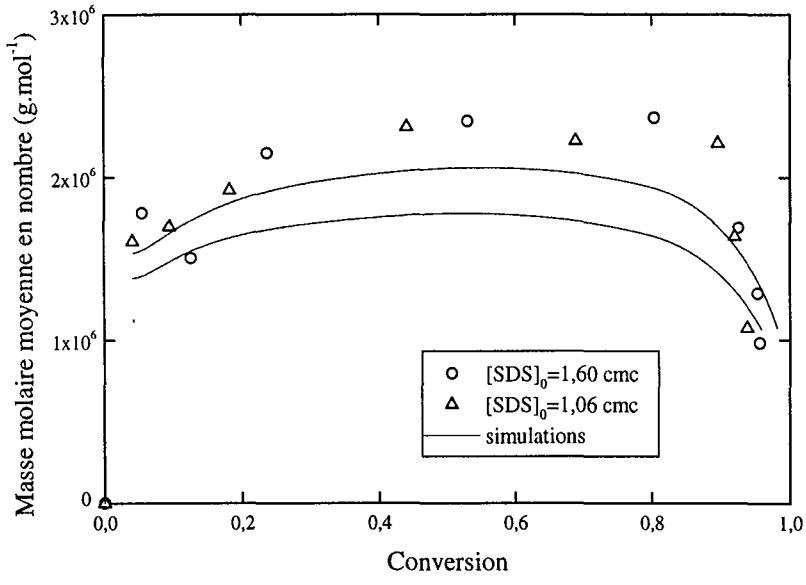


Figure 3.8 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour des concentrations initiales en tensioactif supérieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0=3,70\ 10^{-3}\ mol.l^{-1}$

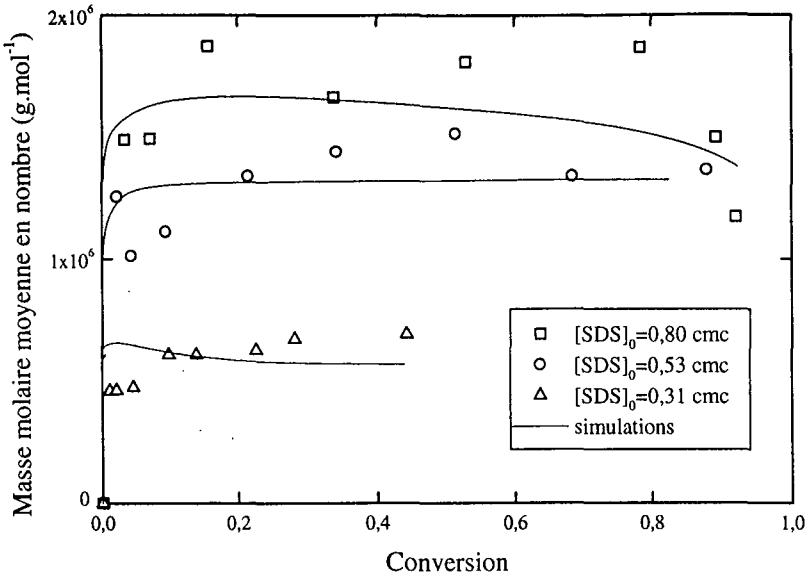


Figure 3.9 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour des concentrations initiales en tensioactif inférieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0$=3,70 10^{-3} mol.l^{-1}

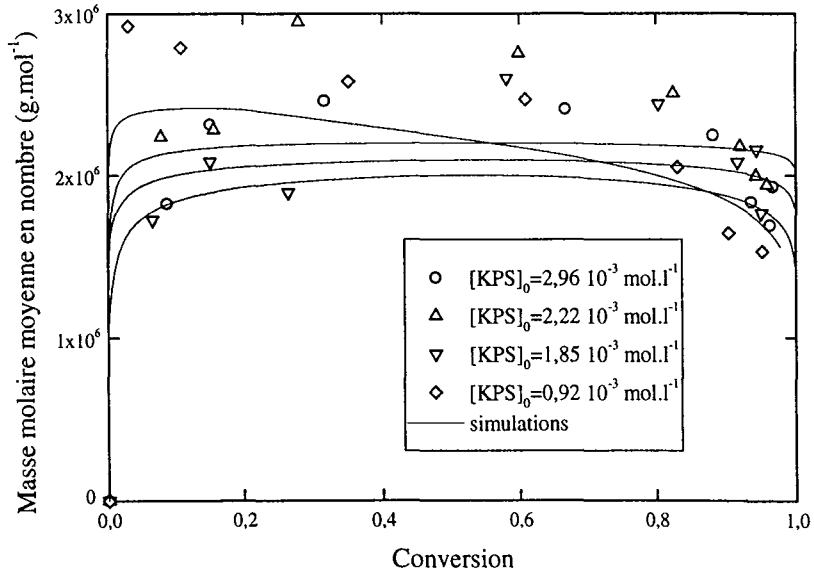


Figure 3.10 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour une concentration initiale en tensioactif fixée à $[SDS]_0$=2,13 cmc

4.4. Masses molaires moyennes en poids

Les figures 3.11 à 3.13 représentent les évolutions des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion. Ces masses molaires, déterminées par GPC, à la fois par diffusion de la lumière et par étalonnage universel, sont bien prédites par le modèle. Les mêmes tendances que pour les masses molaires moyennes en nombre sont observées. L'indice de polymolécularité reste quasiment constant et proche de 2. On peut donc affirmer que la phase de terminaison est donc essentiellement contrôlée par le transfert au monomère.

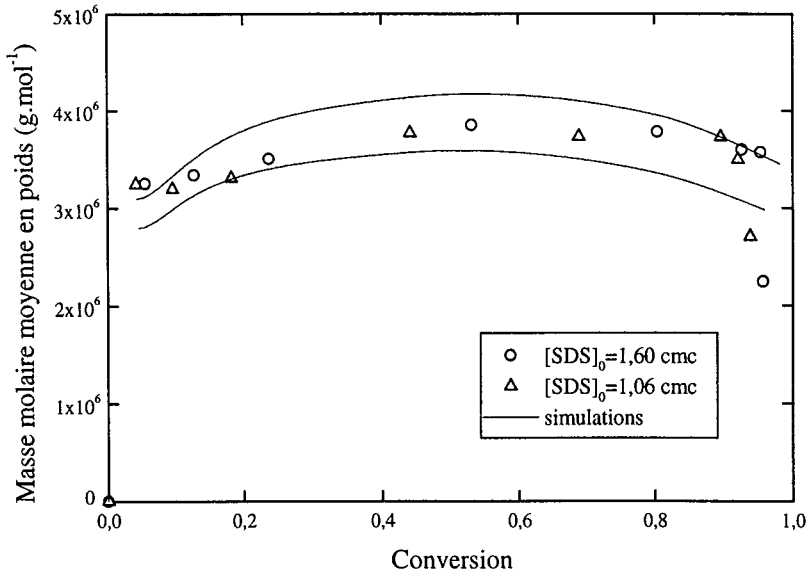


Figure 3.11 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour des concentrations initiales en tensioactif supérieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0=3,70\ 10^{-3}$ mol.l^{-1}

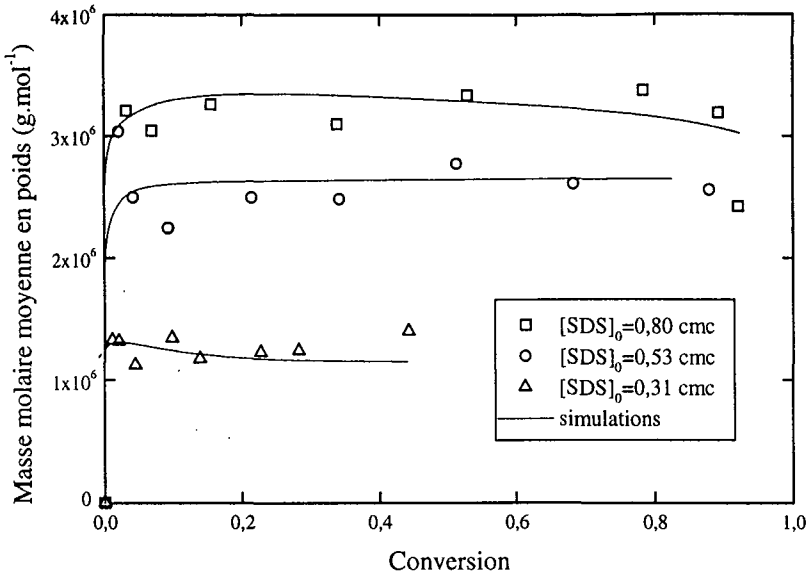


Figure 3.12 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour des concentrations initiales en tensioactif inférieures à la cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0$=3,70 10^{-3} mol.l^{-1}

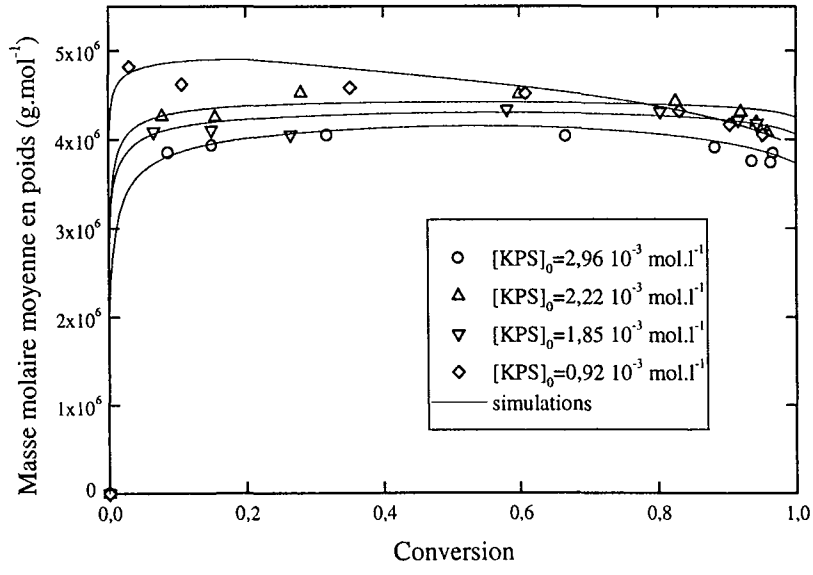


Figure 3.13 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour une concentration initiale en tensioactif fixée à $[SDS]_0$=2,13 cmc

4.5. Nombre moyen de radicaux par particule

La figure 3.14 représente l'évolution du nombre moyen de radicaux par particule simulée pour une condition particulière.

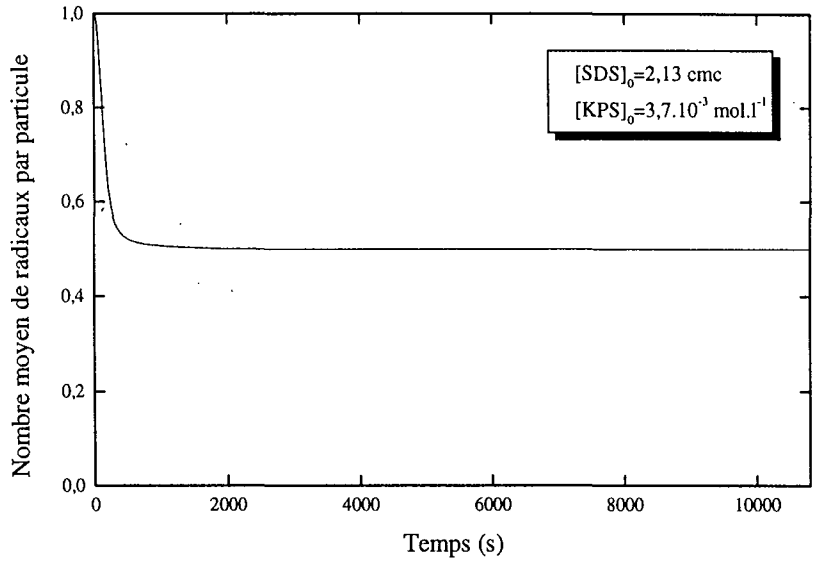


Figure 3.14 : simulation de l'évolution du nombre moyen de radicaux par particule pour une concentration initiale en tensioactif fixée à $[SDS]_0$=2,13 cmc et une concentration initiale en amorceur fixée à $[KPS]_0$=3,70 10^{-3} $mol.l^{-1}$

La courbe reste la même quelles que soient les conditions initiales. Nous vérifions ainsi l'hypothèse du modèle zéro-un qui prédit un nombre moyen de radicaux par particule : $\bar{n} \approx 0{,}5$.

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, une approche méthodologique a été développée pour construire un modèle d'homopolymérisation du styrène en émulsion. La première étape a permis d'élaborer le modèle de la façon suivante : écriture du schéma cinétique à partir des hypothèses préalablement formulées sur les mécanismes réactionnels, calcul des vitesses de réactions en fonction des constantes cinétiques, développement de sous-modèles complémentaires pour tenir compte des aspects spécifiques à la polymérisation en émulsion, et établissement des bilans de population des espèces présentes dans le milieu réactionnel. La deuxième étape a consisté à effectuer l'identification des paramètres pour minimiser l'écart entre les données expérimentales et les valeurs modélisées.

Nous considérons le modèle zéro-un comme satisfaisant pour décrire les expériences effectuées. Avec les paramètres ainsi optimisés, le modèle est capable de prédire ou de donner la tendance des propriétés mesurées suivant les conditions opératoires initiales de la polymérisation. Le simulateur, ainsi mis au point, pourra ensuite être couplé à la procédure d'optimisation multicritère.

CHAPITRE 4

Copolymérisation du Styrène et de l'α-Méthylstyrène : Système STY/AMS/G/T/KPS

1. INTRODUCTION **119**

2. COPOLYMÉRISATION AVEC L'α-MÉTHYLSTYRÈNE **119**

2.1. PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE 119
2.2. RÉACTIONS DE DÉPROPAGATION 120
2.3. CONCLUSION 121

3. ÉLABORATION DU MODÈLE DE COPOLYMÉRISATION **121**

3.1. INTRODUCTION 121
3.2. SCHÉMA CINÉTIQUE 121
3.2.1. Hypothèses générales *121*
3.2.2. Phase aqueuse *122*
3.2.3. Dans les particules *122*
3.3. CALCUL DES VITESSES DE RÉACTION 124
3.3.1. Vitesses des réactions en phase aqueuse *124*
3.3.2. Vitesses de propagation *124*
3.3.3. Vitesses de transfert au monomère *124*
3.3.4. Vitesses de désorption *124*
3.4. BILANS DE POPULATION 125
3.4.1. Bilans en phase aqueuse *125*
3.4.2. Bilans en monomères *125*
3.4.3. Nombre de particules *126*
3.4.4. Distribution des masses molaires *126*
3.5. SOUS-MODÈLES COMPLÉMENTAIRES 130
3.5.1. Effets de la température *130*
3.5.2. Efficacité de l'amorceur *130*
3.5.3. Partage des monomères *131*
3.5.4. Diamètre moyen des particules *133*
3.5.5. Effet de vitrification *133*
3.5.6. Constantes de nucléation *133*
3.5.7. Constantes de désorption *134*
3.6. CONCLUSION 134

4. HOMOPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE : SYSTÈME STY/G/T/KPS 135

4.1. INTRODUCTION 135
4.2. IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE 135
4.3. RÉSULTATS DE SIMULATION 137
4.3.1. Conversions 137
4.3.2. Nombres de particules 138
4.3.3. Masses molaires moyennes en nombre 138
4.3.4. Masses molaires moyennes en poids 139
4.4. CONCLUSION 140

5. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE : SYSTÈME STY/AMS/G/T/KPS 140

5.1. INTRODUCTION 140
5.2. IDENTIFICATION PARAMÉTRIQUE 141
5.3. RÉSULTATS DE SIMULATION 144
5.3.1. Conversion 144
5.3.2. Nombres de particules 146
5.3.3. Masses molaires moyennes en nombre 148
5.3.4. Masses molaires moyennes en poids 150
5.3.5. Compositions en α-méthylstyrène dans le copolymère 152
5.3.6. Nombre moyen de radicaux par particule 153
5.4. CONCLUSION 154

6. CONCLUSION 154

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, un second système de polymérisation est étudié. Il s'agit d'un procédé discontinu de copolymérisation en émulsion du styrène et de l'α-méthylstyrène, amorcée par le persulfate de potassium, et utilisant un mélange de génapol et de texapon comme système de tensioactifs. La construction du modèle s'effectuera suivant le même principe que celui décrit au chapitre précédent. Il s'agit d'une généralisation de la démarche au cas de la polymérisation de deux monomères. Dans une première partie, seront exposées les particularités de la copolymérisation avec l'α-méthylstyrène. L'élaboration du modèle sera présentée dans la deuxième partie en proposant un schéma cinétique, le calcul des vitesses de réaction, l'expression des bilans matière et les sous-modèles des variables complémentaires. La troisième partie traitera de l'homopolymérisation du styrène avec le nouveau système de tensioactifs pour étudier son influence et comparer les résultats avec ceux du chapitre précédent. La dernière partie présentera les résultats de la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène.

2. COPOLYMÉRISATION AVEC L'α-MÉTHYL-STYRÈNE

2.1. Principales caractéristiques de l'α-méthylstyrène

L'homopolymérisation radicalaire de l'α-méthylstyrène est très difficile. Les taux de conversion obtenus sont généralement très faibles (Golubeva *et al.*, 1961). Ceci est dû à sa faible réactivité et aux interactions stériques dues à la présence du groupement méthyle en position α. La vitesse de propagation correspondante est peu élevée. Elle est associée à des réactions de transfert importantes qui entraînent une limitation des longueurs de chaîne.

Sa basse température plafond (61 °C) est à l'origine d'une réaction de dépropagation (ou dépolymérisation). La température plafond peut être définie de façon telle que la vitesse de dépropagation soit supérieure à la vitesse de propagation au dessus de celle-ci. Il n'est alors plus possible de polymériser. Des expériences ont d'ailleurs montré que l'α-méthylstyrène ne polymérisait plus au dessus de 61 °C (McCormick, 1957). C'est pourquoi, couplé avec d'autres monomères (styrène, méthacrylate de méthyle...), ce monomère est susceptible de copolymériser.

La température de transition vitreuse de l'homopolymère, synthétisé par voie ionique par exemple, est élevée (177 °C) par rapport à celle du polystyrène (100 °C), ce qui permet d'augmenter celle des copolymères formés. Cela lui confère des propriétés de meilleure stabilité thermique. Mais, d'un autre côté, les propriétés mécaniques en sont affectées, car le copolymère devient plus cassant. Ainsi, un compromis devra être trouvé selon les applications recherchées.

2.2. Réactions de dépropagation

Pour proposer un schéma cinétique de copolymérisation radicalaire qui prenne en compte la particularité de l'α-méthylstyrène, des modèles théoriques ont été développés pour décrire les réactions de dépropagation.

Le modèle de Lowry (1960) envisage trois cas différents pour décrire ce type de copolymérisation. Désignons par M_1 ce monomère et par M_2 le second monomère utilisé.

1er cas

La dépropagation se produit sur des chaînes en croissance terminées par un motif M_1 et seules les unités M_1 peuvent dépropager. Les autres réactions de polymérisation ne sont pas concernées par la dépropagation. Ce premier cas peut se schématiser de la façon suivante avec une constante de propagation k_{p11} et une constante de dépropagation k_{dp11} :

$$\text{——}\, M_1^{\bullet} + M_1 \underset{k_{dp11}}{\overset{k_{p11}}{\rightleftarrows}} \text{——}\, M_1\text{-}M_1^{\bullet}$$

2ème cas

La dépropagation n'a lieu que sur des chaînes en croissance terminées par deux motifs M_1 consécutifs. Ce deuxième cas est schématisé comme suit :

$$\text{——}\, M_1\text{-}M_1^{\bullet} + M_1 \underset{k_{dp11}}{\overset{k_{p11}}{\rightleftarrows}} \text{——}\, M_1\text{-}M_1\text{-}M_1^{\bullet}$$

3ème cas

M_1 et M_2 peuvent dépolymériser dès lors qu'ils sont attachés à des séquences contenant au moins deux motifs M_1. Le schéma suivant illustre ce troisième cas avec deux constantes de propagation k_{p11} et k_{p12} et deux constantes de dépropagation k_{dp11} et k_{dp12}.

$$\text{——}\, M_1\text{-}M_1^{\bullet} + M_1 \underset{k_{dp11}}{\overset{k_{p11}}{\rightleftarrows}} \text{——}\, M_1\text{-}M_1\text{-}M_1^{\bullet}$$

$$\text{——}\, M_1\text{-}M_1^{\bullet} + M_2 \underset{k_{dp12}}{\overset{k_{p12}}{\rightleftarrows}} \text{——}\, M_1\text{-}M_1\text{-}M_2^{\bullet}$$

D'après ces trois schémas, la composition du copolymère est alors calculée en fonction des rapports de réactivité et de la constante d'équilibre d'homopolymérisation de l'α-méthylstyrène. Les compositions limites en α-méthylstyrène dans le copolymère sont respectivement : $F_1 = 1/2$ dans le premier cas et $F_1 = 2/3$ dans le deuxième et troisième cas.

Le modèle de Wittmer (1967) généralise l'approche de Lowry sans faire d'hypothèse sur la longueur des enchaînements des motifs monomères, en considérant que toutes les réactions de propagation peuvent être le siège de réactions de dépropagation. La composition du copolymère est alors calculée à partir des différentes constantes de vitesse de réaction. Si seul l'α-méthylstyrène dépropage, Wittmer obtient l'expression de Lowry dans le deuxième cas.

Le modèle de Fischer (1972) confirme le modèle de Wittmer pour le système STY/AMS dans l'intervalle de température compris entre 65 et 110 °C. Mais, lorsque la température de polymérisation est supérieure à 110 °C, il considère que M_1 peut également dépropager si la chaîne en croissance se termine par un motif M_2. L'effet de la température est surtout sensible pour des systèmes contenant initialement beaucoup d'α-méthylstyrène ($f_1 > 0,5$). Nous schématisons ci-après la réaction supplémentaire prise en compte par Fischer avec des constantes cinétiques k_{p21} et k_{dp21} :

$$\text{——}M_2^{\bullet} + M_1 \underset{k_{dp21}}{\overset{k_{p21}}{\longleftrightarrow}} \text{——}M_2\text{-}M_1^{\bullet}$$

2.3. Conclusion

Différentes contributions ont permis d'exposer les caractéristiques de l'α-méthylstyrène et de proposer des schémas réactionnels qui prennent en compte la possibilité de dépropager. Il en résulte une expression de la composition du copolymère en fonction des constantes cinétiques des réactions envisagées.

3. ÉLABORATION DU MODÈLE DE CO-POLYMÉRISATION

3.1. Introduction

Le modèle d'homopolymérisation présenté au chapitre 3 est complété pour décrire la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion. La même méthodologie est proposée, à savoir l'énoncé d'hypothèses permettant d'écrire le schéma cinétique, l'expression des vitesses de réaction, l'écriture des bilans des espèces présentes dans le milieu réactionnel découlant du schéma et les sous-modèles complémentaires nécessaires au calcul de certaines variables.

3.2. Schéma cinétique

3.2.1. Hypothèses générales

Avant d'écrire le schéma cinétique, il convient de tenir compte des hypothèses générales suivantes :

- Les réactions de propagation, transfert au monomère et terminaison dans la phase aqueuse sont négligées en raison de la très faible solubilité dans l'eau du styrène et de l'α-méthylstyrène.

- Le réacteur est supposé parfaitement agité et isotherme.
- Le système zéro-un est encore pris en compte ce qui implique que la réaction de terminaison soit très rapide devant la capture des radicaux par les particules.
- Les particules ne coagulent pas entre elles.
- Les constantes cinétiques ne dépendent pas du degré de polymérisation de la chaîne en croissance.
- L'ordre de capture α par les particules, identifié dans le chapitre précédent, est pris égal à 1.
- Un modèle à effet terminal est pris en compte pour décrire la copolymérisation.
- La dépropagation de l'α-méthylstyrène est prise en compte.

La principale différence avec les hypothèses du chapitre précédent, outre le système de copolymérisation, résidé dans la prise en compte d'une éventuelle désorption des radicaux des particules vers la phase aqueuse. Ce phénomène est modélisé pour voir son influence et à cause d'une solubilité en α-méthystyrène dans l'eau supérieure celle du styrène. La présence de l'α-méthylstyrène engendre de faibles nombres moyens de radicaux par particule, ce qui justifie la prise en compte de la désorption des radicaux vers la phase aqueuse (Martinet, 1997).

3.2.2. Phase aqueuse

Les réactions dans la phase aqueuse sont identiques à celles décrites dans le chapitre 3, étant donné que l'amorceur est toujours le persulfate de potassium :

- Décomposition de l'amorceur par voie thermique pour former des radicaux libres dans l'eau avec la constante k_d et le facteur d'efficacité f (cf. équation (3.1)),
- Nucléation des radicaux libres en présence de tensioactif et de monomère pour former des particules de polymère avec la constante k_{cm} (cf. équation (3.2)),
- Capture de radicaux par les particules avec une constante k_{cp} (cf. équation (3.3)).

3.2.3. Dans les particules

Le schéma cinétique dans les particules n'est plus identique à celui du chapitre 3 car nous allons maintenant prendre en compte la polymérisation de deux monomères. Dans le cas d'un modèle à effet terminal, les radicaux sont distingués suivant leur dernière unité monomère active. Par la suite, les indices 1 et 2 correspondront respectivement à l'α-méthylstyrène et au styrène. Pour décrire en détail les réactions et en déduire plus facilement les bilans de population, nous utiliserons les notations suivantes :

- ${}^{i}R_{x_1,x_2}$ est un macroradical terminé par un motif i, comprenant x_1 unités du monomère 1 et x_2 unités du monomère 2.
- P_{x_1,x_2} est une macromolécule contenant x_1 unités du monomère 1 et x_2 unités du monomère 2.
- R_0 est un radical primaire issu de la décomposition de l'amorceur.

Il faut noter le changement de notation par rapport au chapitre précédent.

La température plafond d'homopolymérisation de l'α-méthylstyrène étant de 61 °C, la vitesse de dépropagation est très élevée au dessus de celle-ci. Travaillant dans un intervalle de température de 50 à 85 °C, nous ferons l'hypothèse d'une dépropagation instantanée dès qu'il y a propagation d'un motif M_1 sur une chaîne en croissance ^1R. En d'autres termes, seules trois réactions de propagation seront considérées avec les constantes k_{p12}, k_{p21} et k_{p22} :

$$^1R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} {}^2R_{x_1,x_2+1} \tag{4.1}$$

$$^2R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} {}^1R_{x_1+1,x_2} \tag{4.2}$$

$$^2R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} {}^2R_{x_1,x_2+1} \tag{4.3}$$

Les radicaux en croissance peuvent réagir sur des molécules de monomère par transfert au monomère avec les constantes k_{trM11}, k_{trM12}, k_{trM21} et k_{trM22} :

$$^1R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{trM11}} P_{x_1,x_2} + {}^1R_{1,0} \tag{4.4}$$

$$^1R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{trM12}} P_{x_1,x_2} + {}^2R_{0,1} \tag{4.5}$$

$$^2R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{trM21}} P_{x_1,x_2} + {}^1R_{1,0} \tag{4.6}$$

$$^2R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{trM22}} P_{x_1,x_2} + {}^2R_{0,1} \tag{4.7}$$

La phase de terminaison est très rapide et a lieu instantanément après capture d'un radical par une particule contenant déjà un radical. Le système zéro-un ne nécessite donc pas la définition de constantes de terminaison. C'est pourquoi le type de terminaison, par combinaison ou dismutation, n'est pas distingué. Nous considérons que les degrés de polymérisation du macroradical et de la macromolécule sont les mêmes à une entité monomère ou amorceur près, ce qui est négligeable dans la description des masses molaires. Cette étape peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$^1R_{x_1,x_2} + R_0 \longrightarrow P_{x_1,x_2} \tag{4.8}$$

$$^2R_{x_1,x_2} + R_0 \longrightarrow P_{x_1,x_2} \tag{4.9}$$

Les radicaux libres primaires à l'intérieur de la particule, issus du transfert au monomère, sont susceptibles de désorber des particules vers la phase aqueuse. Ce phénomène peut être représenté de la façon suivante, avec les constantes de désorption k_{des1} et k_{des2} :

$$^1R_{1,0} \xrightarrow{k_{des1}} R_w \tag{4.10}$$

$$^2R_{0,1} \xrightarrow{k_{des2}} R_w \tag{4.11}$$

Si la désorption a été négligée dans le procédé d'homopolymérisation du styrène, la solubilité légèrement supérieure de l'α-méthylstyrène amène à considérer ce phénomène pour étudier son influence.

3.3. Calcul des vitesses de réaction

3.3.1. Vitesses des réactions en phase aqueuse

Les vitesses des réactions dans la phase aqueuse sont équivalentes à celles écrites dans le chapitre précédent. Nous les redonnons ici de façon succincte :

- vitesse de décomposition (3.7) : $R_d=k_d.[A]$ (4.12)

- vitesse de nucléation (3.8) à (3.16) : $R_{cm} = k_{cm}.(f_m.S_m + f_h.(S_w - S_e)).[R_w]$ (4.13)

- vitesse de capture (3.17) : $R_{cp} = k_{cp}.\bar{d}_{pg}.\frac{N_p.[R_w]}{N_a}$ (4.14)

3.3.2. Vitesses de propagation

Les vitesses de propagation s'écrivent de manière classique pour les trois réactions considérées avec les constantes k_{pij} ($\{i,j\}\neq\{1,1\}$) :

$$R_{pij} = k_{pij}.[M]_{pj}.\frac{N_p.\bar{n}_i}{N_a} \tag{4.15}$$

où $[M]_{pj}$ est la concentration en monomère M_j dans les particules et $\bar{n}_i$ le nombre moyen de radicaux se terminant par un motif M_i dans les particules. Ces termes seront calculés par la suite.

3.3.3. Vitesses de transfert au monomère

De la même façon, nous pouvons écrire les quatre équations de vitesses de transfert au monomère avec les constantes k_{trMij} :

$$R_{trMij} = k_{trMij}.[M]_{pj}.\frac{N_p.\bar{n}_i}{N_a} \tag{4.16}$$

3.3.4. Vitesses de désorption

Une vitesse de désorption est généralement proportionnelle au nombre total de radicaux dans les particules et à une constante de désorption. Les deux vitesses de désorption sont donc exprimées suivant que le radical considéré est une unité monomère de type 1 ou 2 :

$$R_{desi} = k_{desi}.\frac{N_p.\bar{n}_i}{N_a} \tag{4.17}$$

où k_{desi} désigne les constantes de désorption et seront explicitées par la suite. Ces constantes tiennent compte, en particulier, du fait que seuls les radicaux de degré de polymérisation 1 peuvent désorber.

3.4. Bilans de population

3.4.1. Bilans en phase aqueuse

Les bilans des composés en phase aqueuse, l'amorceur et les radicaux issus de sa décomposition, sont exprimés. L'amorceur se décompose sous l'effet de la température :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_d.[A] \tag{4.18}$$

Les radicaux libres efficaces sont formés par la décomposition de l'amorceur, sont capturés par les micelles ainsi que par les particules déjà formées et réapparaissent par désorption des particules vers la phase aqueuse :

$$\frac{d[R_w]}{dt} = 2\,k_d.f.[A] - R_{cm} - R_{cp} + R_{des} \tag{4.19}$$

Le terme R_{des} correspond ici à la somme des vitesses de désorption.

3.4.2. Bilans en monomères

Les monomères sont exclusivement consommés par les réactions de propagation et de transfert au monomère. Si l'on écrit les bilans pour chacun des monomères :

$$\frac{d[M]_1}{dt} = -R_{trM11} - R_{p21} - R_{trM21} \tag{4.20}$$

$$\frac{d[M]_2}{dt} = -R_{p12} - R_{trM12} - R_{p22} - R_{trM22} \tag{4.21}$$

Les conversions partielles de chaque monomère sont alors déduites :

$$[M]_{01}.\frac{dX_1}{dt} = R_{trM11} + R_{p21} + R_{trM21} \tag{4.22}$$

$$[M]_{02}.\frac{dX_2}{dt} = R_{p12} + R_{trM12} + R_{p22} + R_{trM22} \tag{4.23}$$

où les $[M]_{0i}$ sont les concentrations initiales en monomère i. La conversion globale s'écrit alors simplement :

$$[M]_0.\frac{dX}{dt} = R_p + R_{trM} \tag{4.24}$$

où R_p, R_{trM} et $[M]_0$ sont respectivement les sommes des vitesses de propagation, de transfert au monomère et des concentrations initiales en monomères.

A partir des conversions partielles, on peut également déduire la composition F_1 en α-méthylstyrène dans le copolymère :

$$F_1 = \frac{[M]_{01}.X_1}{[M]_0.X} \tag{4.25}$$

3.4.3. Nombre de particules

Le nombre de particules créées est déterminé par la vitesse de nucléation :

$$\frac{dN_p/N_a}{dt} = R_{cm} \tag{4.26}$$

Les bilans des nombres de radicaux par particule sont également effectués en distinguant trois types de radicaux : les radicaux libres primaires R_0 issus de la décomposition de l'amorceur, les radicaux ^1R se terminant par un motif M_1 et les radicaux ^2R se terminant par un motif M_2.

$$\frac{dN_p.\bar{n}_0/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\bar{n}) - R_{cp}.\bar{n}_0 \tag{4.27}$$

$$\frac{dN_p.\bar{n}_1/N_a}{dt} = R_{p21} + R_{trM21} - R_{p12} - R_{trM12} - R_{cp}.\bar{n}_1 - R_{des1} \tag{4.28}$$

$$\frac{dN_p.\bar{n}_2/N_a}{dt} = R_{p12} + R_{trM12} - R_{p21} - R_{trM21} - R_{cp}.\bar{n}_2 - R_{des2} \tag{4.29}$$

où les $\bar{n}_i$ correspondent respectivement aux nombres moyens de radicaux par particule des trois types définis ci-dessus. En sommant les trois équations (4.27) à (4.29), nous retrouvons l'expression du nombre moyen de radicaux par particule $\bar{n}$ qui, à la vitesse de désorption près, est équivalente à celle déterminée au chapitre précédent (3.25). La présence de l'α-méthylstyrène engendre de faibles nombres moyens de radicaux par particule, ce qui justifie la prise en compte de la désorption des radicaux vers la phase aqueuse (Martinet, 1997).

3.4.4. Distribution des masses molaires

Pour calculer la distribution des masses molaires, nous allons distinguer, comme au chapitre précédent, les bilans pour les chaînes actives et pour l'ensemble des chaînes. De plus, nous allons calculer le nombre de motifs de chaque monomère, pour chacune de ces distributions. Cela revient donc à écrire quatre types de bilan différents. Les calculs intermédiaires sont présentés en Annexe D.

On peut écrire dans un premier temps, sur le nombre de chaînes actives $N_p.\overline{n}$, les bilans des différents moments de la distribution en nombre des motifs de type M_1 :

$$\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^1\overline{\lambda})/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21} - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^1\overline{\lambda} - R_{des1} \tag{4.30}$$

$$\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^1\overline{\lambda}_2)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.(1+2.{}^1\overline{\lambda}) - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^1\overline{\lambda}_2 - R_{des1} \tag{4.31}$$

$$\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^1\overline{\lambda}_k)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^1\overline{\lambda}_i - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^1\overline{\lambda}_k - R_{des1} \tag{4.32}$$

où C_k^i est le nombre de combinaisons i dans un ensemble à k éléments, ${}^1\overline{\lambda}$ est le nombre moyen de motifs M_1 dans la chaîne cinétique et ${}^1\overline{\lambda}_k$ les moments normés de la distribution correspondante définis par :

$${}^1\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.{}^1\overline{w}_i \tag{4.33}$$

${}^1\overline{w}_i$ est la proportion de chaînes actives de degré de polymérisation i pour le monomère 1 et vérifie l'équation suivante :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^1\overline{w}_i = 1 \tag{4.34}$$

Les bilans des moments de la distribution en nombre des degrés de polymérisation des motifs M_2 sur l'ensemble des chaînes actives sont déterminés de façon similaire :

$$\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^2\overline{\lambda})/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + R_{p12} + R_{p22} - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^2\overline{\lambda} - R_{des2} \tag{4.35}$$

$$\begin{aligned}\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^2\overline{\lambda}_2)/N_a}{dt} &= R_{trM12} + R_{trM22} + (R_{p12} + R_{p22})(1+2.{}^2\overline{\lambda}) \\ &\quad - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^2\overline{\lambda}_2 - R_{des2}\end{aligned} \tag{4.36}$$

$$\begin{aligned}\frac{d(N_p.\overline{n}.{}^2\overline{\lambda}_k)/N_a}{dt} &= R_{trM12} + R_{trM22} + (R_{p12} + R_{p22})\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^2\overline{\lambda}_i \\ &\quad - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^2\overline{\lambda}_k - R_{des2}\end{aligned} \tag{4.37}$$

où ${}^{2}\overline{\lambda}$ est le nombre moyen de motifs M_2 dans la chaîne cinétique et ${}^{2}\overline{\lambda}_k$ les moments normés de la distribution correspondante définis par :

$$ {}^{2}\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k . {}^{2}\overline{w}_i \tag{4.38} $$

${}^{2}\overline{w}_i$ est la proportion de chaînes actives de degré de polymérisation i pour le monomère 2 et vérifie l'équation suivante :

$$ \sum_{i=0}^{\infty} {}^{2}\overline{w}_i = 1 \tag{4.39} $$

La même démarche est utilisée pour déterminer les moments des degrés de polymérisation de l'ensemble des chaînes de polymère N_c. Les bilans des moments de la distribution en nombre des motifs de type M_1 sont exprimés par :

$$ \frac{dN_c / \mathcal{N}_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{des} \tag{4.40} $$

$$ \frac{d(N_c . {}^{1}\lambda)/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21} - R_{des1} \tag{4.41} $$

$$ \frac{d(N_c . {}^{1}\lambda_2)/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.(1 + 2.{}^{1}\overline{\lambda}) - R_{des1} \tag{4.42} $$

$$ \frac{d(N_c . {}^{1}\lambda_k)/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i . {}^{1}\overline{\lambda}_i - R_{des1} \tag{4.43} $$

où ${}^{1}\lambda$ est le nombre moyen de motifs M_1 dans la chaîne de polymère et ${}^{1}\lambda_k$ les moments normés de la distribution correspondante définis par :

$$ {}^{1}\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k . {}^{1}w_i \tag{4.44} $$

${}^{1}w_i$ est la proportion de chaînes de degré de polymérisation i pour le monomère 1 et vérifie l'équation suivante :

$$ \sum_{i=0}^{\infty} {}^{1}w_i = 1 \tag{4.45} $$

Les bilans des différents moments de la distribution en nombre des degrés de polymérisation des motifs de type M_2 sur l'ensemble des chaînes sont déterminés de façon similaire :

$$\frac{d(N_c.{}^2\lambda)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + R_{p12} + R_{p22} - R_{des2} \tag{4.46}$$

$$\frac{d(N_c.{}^2\lambda_2)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + (R_{p12} + R_{p22})(1 + 2.{}^2\overline{\lambda}) - R_{des2} \tag{4.47}$$

$$\frac{d(N_c.{}^2\lambda_k)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + (R_{p12} + R_{p22})\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^2\overline{\lambda}_i - R_{des2} \tag{4.48}$$

où ${}^2\lambda$ est le nombre moyen de motifs M_2 dans la chaîne de polymère et ${}^2\lambda_k$ les moments normés de la distribution correspondante définis par :

$${}^2\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.{}^2w_i \tag{4.49}$$

${}^2w_i$ est la proportion de chaînes de degré de polymérisation i pour le monomère 2 et vérifie l'équation suivante :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^2w_i = 1 \tag{4.50}$$

Nous pouvons en déduire l'expression des masses molaires moyennes en nombre et en poids :

$$\overline{M}_n = {}^1\lambda.M_1 + {}^2\lambda.M_2 \tag{4.51}$$

$$\begin{aligned}\overline{M}_w &= \frac{{}^1\lambda_2.M_1^2 + 2.M_1.M_2.({}^1\lambda.{}^2\lambda + \mathrm{cov}({}^1\lambda, {}^2\lambda)) + {}^2\lambda_2.M_2^2}{{}^1\lambda.M_1 + {}^2\lambda.M_2} \\ &= \frac{{}^1\lambda_2.M_1.(M_1 - M_2) + M_1.M_2.\lambda_2 + {}^2\lambda_2.M_2.(M_2 - M_1)}{{}^1\lambda.M_1 + {}^2\lambda.M_2}\end{aligned} \tag{4.52}$$

où λ_2 est le moment d'ordre deux de la distribution en nombre des degrés de polymérisation des motifs de type M_1 et M_2. Le calcul de ce dernier terme est présenté en Annexe D.

3.5. Sous-modèles complémentaires

3.5.1. Effets de la température

Les constantes cinétiques dépendent de la température de réaction. Nous utilisons des lois de type Arrhénius pour décrire l'effet de la température. L'identification paramétrique devra donc déterminer les constantes à 50 °C et les énergies d'activation correspondantes. Le choix des lois d'Arrhénius pour les constantes de décomposition de l'amorceur, de propagation et de transfert au monomère est classique et représente relativement bien le phénomène.

$$k_d(T) = k_d(323{,}15\,°K).\exp\left(-\frac{E_{ad}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{323{,}15}\right)\right) \tag{4.53}$$

$$k_{p0ij}(T) = k_{p0ij}(323{,}15\,°K).\exp\left(-\frac{E_{apij}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{323{,}15}\right)\right) \tag{4.54}$$

$$k_{trMij}(T) = k_{trMij}(323{,}15\,°K).\exp\left(-\frac{E_{atrMij}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{323{,}15}\right)\right) \tag{4.55}$$

où T est la température exprimée en Kelvin, R la constante des gaz parfaits et E_a les énergies d'activation des vitesses de réaction correspondantes. Dans notre système, il faudra déterminer les énergies d'activation relatives respectivement à la réaction de décomposition de l'amorceur, aux trois réactions de propagation et aux quatre réactions de transfert au monomère. La notation k_{p0ij} correspond aux constantes de propagation en absence d'effet de vitrification.

3.5.2. Efficacité de l'amorceur

Dans le cadre de la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion, il a été impossible de considérer l'efficacité de l'amorceur comme constante. En particulier, l'évolution des conversions était très mal représentée. Une étude de ce paramètre a permis de voir comment celui-ci pouvait évoluer. Dans les systèmes à haute viscosité, l'efficacité de l'amorceur peut diminuer de façon significative. En polymérisation en émulsion, seule la viscosité intraparticulaire est élevée, mais on peut tout de même considérer qu'elle joue un rôle dans l'initiation des chaînes. D'autre part, la variation de l'efficacité peut être due aux impuretés solubles dans l'eau (Dubé *et al.*, 1997). S'il est admis que l'efficacité peut dépendre du type et de la concentration en amorceur et en monomère, celle-ci peut évoluer en fonction de la concentration en monomère résiduel dans le réacteur (Gilbert, 1995). Nous proposons alors de définir l'efficacité de l'amorceur comme une fonction exponentielle décroissante de la fraction molaire résiduelle en α-méthylstyrène. Cette forme de courbe est généralement proposée par les auteurs cités ci-dessus et peut s'appliquer à notre système.

$$f = f_0.\exp\left(-b.\frac{[M]_1}{[M]}\right) \tag{4.56}$$

où f_0 est l'efficacité en absence d'α-méthylstyrène et b un paramètre d'ajustement.

3.5.3. Partage des monomères

La répartition des monomères entre les différentes phases du milieu réactionnel doit être déterminée, en particulier les concentrations en monomères dans les particules. Le bilan en nombre de moles de monomère i s'écrit de la façon suivante :

$$M_{0i}.(1-X_i) = M_{gi} + M_{pi} + M_{wi} \tag{4.57}$$

où M_{0i}, M_{gi}, M_{pi} et M_{wi} correspondent au nombre de moles de monomère i respectivement à l'état initial, dans les gouttelettes, dans les particules et dans la phase aqueuse. Par la suite, le nombre de moles de monomère dans la phase aqueuse sera négligé, étant donnée la faible solubilité du styrène et de l'α-méthylstyrène, dans l'eau. La concentration en monomère i dans les particules est alors déduite :

$$[M]_{pi} = \frac{M_{0i}.(1-X_i) - M_{gi}}{V_{pg}} \tag{4.58}$$

où V_{pg} est le volume total des particules gonflées en monomère qui peut s'exprimer comme le volume des phases organiques (les monomères résiduels et les monomères polymérisés) auquel on a retranché le volume des gouttelettes V_g :

$$\begin{aligned} V_{pg} &= \sum_i \left(M_{0i}.\frac{\mathcal{M}_i}{\rho_i}.(1-X_i) + M_{0i}.\frac{\mathcal{M}_i}{\rho_{pi}}.X_i - \phi_{Mi,g}.V_g \right) \\ &= V_0 - V_g \end{aligned} \tag{4.59}$$

avec $\phi_{Mi,g}$ la fraction volumique du monomère i dans les gouttelettes. Le volume V_0 est calculable *a priori* et à chaque instant, sans connaître V_g. Le nombre de moles dans les gouttelettes peut alors s'exprimer en fonction du volume des gouttelettes et de cette fraction volumique :

$$M_{gi} = \frac{\rho_i}{\mathcal{M}_i}.\phi_{Mi,g}.V_g \tag{4.60}$$

L'équilibre thermodynamique permet de relier les fractions volumiques en monomère i dans les gouttelettes et dans les particules moyennant quelques hypothèses (Maxwell *et al.*, 1992) :

- les volumes molaires de chaque monomère sont souvent très proches, ce qui permet de considérer les rapports de volumes molaires égaux à l'unité. Dans notre cas, les volumes molaires du styrène et de l'α-méthylstyrène étant très proches, l'hypothèse est vérifiée.
- l'énergie libre engendrée par le mélange de monomères est négligeable devant celle créée par la présence de monomère dans les gouttelettes.
- Les paramètres d'interaction de chaque monomère avec le polymère sont considérés comme égaux.

Toutes ces hypothèses permettent de simplifier l'approche thermodynamique et de considérer la relation suivante :

$$\phi_{Mi,p} = \phi^*_{Mi,p}.\phi_{Mi,g} \tag{4.61}$$

où $\phi_{Mi,p}$ et $\phi^*_{Mi,p}$ sont les fractions volumiques du monomère i dans les particules, respectivement en présence d'autres monomères et en homopolymérisation.

D'autre part, la fraction volumique du monomère i s'exprime comme le rapport du volume en monomère dans la particule sur le volume total des particules :

$$\phi_{Mi,p} = \frac{M_{0i}.\frac{\mathcal{M}_i}{\rho_i}.(1-X_i) - \phi_{Mi,g}.V_g}{V_0 - V_g} \tag{4.62}$$

L'égalité des expressions (4.61) et (4.62) permet d'exprimer la fraction volumique en monomère i dans les gouttelettes en fonction du volume des gouttelettes :

$$\phi_{Mi,g} = \frac{M_{0i}.\frac{\mathcal{M}_i}{\rho_i}.(1-X_i)}{V_0.\phi^*_{Mi,p} - V_g.(1-\phi^*_{Mi,p})} \tag{4.63}$$

Or, la somme des fractions volumiques en monomère dans les gouttelettes est égale à 1, ce qui a déjà été utilisé pour l'expression (4.59) et permet d'écrire l'égalité suivante pour calculer le volume total des gouttelettes :

$$\sum_i \phi_{Mi,g} = 1 = \sum_i \frac{M_{0i}.\frac{\mathcal{M}_i}{\rho_i}.(1-X_i)}{V_0.\phi^*_{Mi,p} - V_g.(1-\phi^*_{Mi,p})} \tag{4.64}$$

Cette équation est générale pour la polymérisation en émulsion de plusieurs monomères faiblement solubles dans l'eau. Dans le cas particulier de deux monomères, l'équation (4.64) peut être ramenée à un polynôme du second degré que l'on résout directement si l'on connaît, en homopolymérisation en émulsion, les fractions volumiques de chaque monomère dans les particules. La démarche de calcul est alors la suivante : le volume des gouttelettes V_g est déterminé par l'équation (4.64), la fraction volumique de chaque monomère dans les gouttelettes $\phi_{Mi,g}$ est alors déduite par l'équation (4.63) ainsi que le volume total des particules V_p par l'expression (4.59), le nombre de moles de chaque monomère dans les gouttelettes est déterminé par (4.60), et la concentration de chaque monomère dans les particules est enfin calculée par l'expression (4.58).

Nous pouvons ensuite en déduire les fractions volumique, ϕ_p, et massique, w_p, du polymère à l'intérieur des particules :

$$\phi_p = 1 - \phi_{M1,p} - \phi_{M2,p} \tag{4.65}$$

$$w_p = \frac{\rho_P.\phi_p}{\rho_P.\phi_p + \rho_1.\phi_{M1,p} + \rho_2.\phi_{M2,p}} \tag{4.66}$$

On considérera dans cette dernière expression une valeur moyenne de la masse volumique du copolymère ρ_p.

3.5.4. Diamètre moyen des particules

Le volume total des particules de polymère V_p par litre d'eau s'exprime par :

$$V_p = [M]_{01}.X_1.\frac{M_1}{\rho_{p1}} + [M]_{02}.X_2.\frac{M_2}{\rho_{p2}} \tag{4.67}$$

Le volume total des particules gonflées en monomère V_{pg} a déjà été exprimé par l'équation (4.59), et les diamètres moyens, $\overline{d}_{pg}$ et $\overline{d}_p$, des particules gonflées ou non en monomère et la surface totale des particule A_p sont alors déduits avec les mêmes expressions qu'au chapitre 3 (équations 3.47 à 3.48).

3.5.5. Effet de vitrification

L'effet de vitrification correspond à la diminution de la vitesse de la polymérisation en fin de réaction. Les expressions des trois constantes de propagation sont alors modifiées empiriquement comme suit (Nomura et Fujita, 1994) :

$$\begin{aligned} k_{pij} &= k_{p0ij} \quad \text{si } w_p \leq 0{,}8 \\ k_{pij} &= k_{p0ij}.\exp\left(-a.(w_p - 0{,}8)\right) \quad \text{si } w_p > 0{,}8 \end{aligned} \tag{4.68}$$

où a est un paramètre d'ajustement à identifier. Nous faisons l'hypothèse que ce paramètre de vitrification est le même pour toutes les constantes de propagation.

3.5.6. Constantes de nucléation

Expérimentalement, le nombre de particules est plus élevé dans le cas où de l'α-méthylstyrène est ajouté. Par contre, la concentration initiale en monomères reste constante sur les expériences effectuées. On peut donc penser que la constante de nucléation, ou de capture par micelle k_{cm}, dépend de la composition en monomères dans les micelles, c'est-à-dire de la composition initiale du mélange réactionnel. Les valeurs de la constante de nucléation pour chaque homopolymère peuvent alors être très différentes. Ce phénomène a déjà été observé et une combinaison linéaire des constantes pour chaque homopolymère est alors proposée (Nomura *et al.*, 1989) :

$$k_{cm} = f_{1,0}.k_{cm1} + f_{2,0}.k_{cm2} \tag{4.69}$$

où $f_{i,0}$ sont les fractions molaires initiales du monomère i, k_{cm1} et k_{cm2} les deux constantes de nucléation pour chaque homopolymère à identifier.

3.5.7. Constantes de désorption

Les constantes de désorption peuvent être reliées aux phénomènes cinétiques et de transfert durant l'étape de désorption. Le processus de désorption peut être décrit de la façon suivante : transfert au monomère d'une longue chaîne de polymère en croissance, diffusion du radical formé vers l'interface particule - phase aqueuse, et désorption du radical de la particule vers la phase aqueuse. De nombreux auteurs ont exprimé cette constante. Le point commun est de la considérer inversement proportionnelle au diamètre de la particule au carré :

$$k_{desi} = \frac{\delta_{desi}}{\bar{d}_{pg}^{\,2}} \tag{4.70}$$

où δ_{desi} sont les coefficients de désorption qui peuvent dépendre : du coefficient de diffusion des espèces désorbées vers la phase aqueuse et d'un coefficient de partage du monomère entre la particule et la phase aqueuse (Ugelstad et Hansen, 1976), ainsi que du coefficient de transfert de chaîne au monomère (Nomura et Harada, 1981), et du coefficient de diffusion du radical monomèrique à l'intérieur de la particule gonflée (Rawlings et Ray, 1988). Toutes ces théories peuvent se rejoindre en considérant l'équation (4.70) et en identifiant le terme constant δ_{desi}. Dans notre cas, la proportion de radicaux, de degré de polymérisation égal à 1, dans les particules et de type $M_i^{\bullet}$, entre dans ce terme constant.

3.6. Conclusion

Le modèle de copolymérisation est alors obtenu sous la forme d'un système d'équations non linéaires algébro-différentielles. Il dépend des paramètres suivants qui seront identifiés à partir des données expérimentales disponibles ($i=\{1,2\}$ et $j=\{1,2\}$, sauf pour les constantes et les énergies d'activation de propagation où $\{i,j\}\neq\{1,1\}$) :

$$f_0,\ b,\ k_d,\ k_{pij},\ k_{trMij},\ k_{cmi},\ k_{cp},\ \delta_{desi},\ S_e,\ a_s,\ a,\ E_{ad},\ E_{apij},\ E_{atrMij}.$$

On pourrait penser que certaines valeurs communes au système d'homopolymérisation du styrène en émulsion pourraient être reprises. Mais, le changement d'agents tensioactifs a amené à estimer de nouveau ces paramètres pour voir l'influence de ce nouveau système.

4. HOMOPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE : SYSTÈME STY/G/T/KPS

4.1. Introduction

Dans un premier temps, nous allons identifier les paramètres qui concernent l'homopolymérisation du styrène avec le système de tensioactifs comprenant du genapol et du texapon. Une comparaison pourra être faite avec le système comprenant du SDS comme tensioactif. Ces paramètres d'homopolymérisation serviront de base pour le modèle de copolymérisation. Le tableau 4.1 présente les constantes utilisées dans le modèle :

Tableau 4.1 : paramètres constants utilisés dans le modèle d'homopolymérisation

Paramètre	Signification	Valeur	Référence
S_{cmc}	concentration micellaire critique du mélange de tensioactifs à 50 °C à 65 °C à 85 °C	 2,0 $g.l^{-1}$ 2,2 $g.l^{-1}$ 2,3 $g.l^{-1}$	Castellanos (1996)
ϕ_{psat}	fraction volumique du polymère dans les particules saturées en monomère	0,4	Gardon (1968b)

4.2. Identification paramétrique

L'identification paramétrique est effectuée sur les trois expériences présentées en Annexe A (§2) et sur quatre types de mesure : la conversion, le nombre de particules, les masses molaires moyennes en nombre et en poids. Le critère d'optimisation utilisé est celui du chapitre précédent, c'est-à-dire l'équation (3.54). Les paramètres optimisés par l'algorithme génétique diploïde sont présentés dans le tableau 4.2. Les paramètres de l'algorithme sont les mêmes sauf pour le nombre de variables qui change ($L = 13$).

Les constantes cinétiques obtenues sont légèrement différentes de celles obtenues au chapitre précédent. Outre le changement d'agents tensioactifs, on peut invoquer les conditions d'expérimentation entre les deux séries d'expériences. Les grandeurs obtenues restent cependant dans l'intervalle des valeurs de la littérature. Les énergies d'activation restent comparables à celles de la littérature : 135 $kJ.mol^{-1}$ pour la décomposition d'un persulfate, 32,5 $kJ.mol^{-1}$ pour la propagation et 55,9 $kJ.mol^{-1}$ pour le transfert au monomère (Gilbert, 1995). Les paramètres qui diffèrent le plus sont ceux qui dépendent directement du tensioactif (k_{cm2}, k_{cp}, S_e et a_s). Ces nouvelles valeurs caractérisent donc le nouveau système de tensioactifs utilisés. Ces paramètres évoluent certainement en fonction de la température, mais leur variation a été considérée comme négligeable. Enfin, on peut remarquer que la constante de désorption obtenue est très faible, ce qui est dû à la prise en compte, dans ce terme, de la proportion de radicaux de degré de polymérisation égal à 1, dans les particules.

Tableau 4.2 : valeurs optimales des paramètres du modèle d'homopolymérisation

Paramètre	Signification	Valeur
f_0	efficacité de l'amorceur	0,46
k_d	constante de décomposition de l'amorceur à 50 °C	$8,50.10^{-7}$ s^{-1}
k_{p022}	constante de propagation STY/STY à 50 °C	314 $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM22}	constante de transfert au monomère STY/STY à 50 °C	$6,89.10^{-3}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{cm2}	constante de nucléation du STY	$3,51.10^{-3}$ $l.g^{-1}.s^{-1}$
k_{cp}	constante de capture	$4,84.10^{-12}$ $l.mol^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$
S_e	concentration limite en émulsifiant	0,564 $g.l^{-1}$
a_s	surface occupée par 1 g de tensioactif	$2,28.10^{5}$ $dm^2.g^{-1}$
a	paramètre pour la vitrification	6,3
δ_{des2}	constante de désorption du STY	$1,0.10^{-19}$ $dm^2.s^{-1}$
E_{ad}	énergie d'activation de la vitesse de décomposition de l'amorceur	112 900 $J.mol^{-1}$
E_{ap22}	énergie d'activation de la vitesse de propagation STY/STY	31 900 $J.mol^{-1}$
E_{atrM22}	énergie d'activation de la vitesse de transfert au monomère STY/STY	69 100 $J.mol^{-1}$

Les variances d'erreur peuvent alors être déduites à partir de l'équation (3.55), ainsi que les écarts types qui sont présentés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : écarts types des erreurs de mesure

Ecart type	Type de mesure	Valeur
σ_X	conversion	0,02
σ_{N_p}	Nombre de particules	$3{,}31.10^{16}$
$\sigma_{\overline{M}_n}$	masse molaire moyenne en nombre	$3{,}63.10^5$ g.mol^{-1}
$\sigma_{\overline{M}_w}$	masse molaire moyenne en poids	$7{,}03.10^5$ g.mol^{-1}

L'écart type pour la masse molaire moyenne en poids est un peu plus élevé que celle du chapitre précédent, mais les autres valeurs restent semblables à celles trouvées précédemment.

4.3. Résultats de simulation

4.3.1. Conversions

La figure 4.1 montre les évolutions des conversions expérimentales et simulées des expériences d'homopolymérisation aux trois températures différentes présentées en Annexe A (§2). Un bon accord est observé entre les données expérimentales et les courbes simulées. On peut simplement remarquer qu'à haute température (85 °C), l'effet de vitrification n'est pas très bien pris en compte et devrait être plus fort. Les tendances sont cependant respectées.

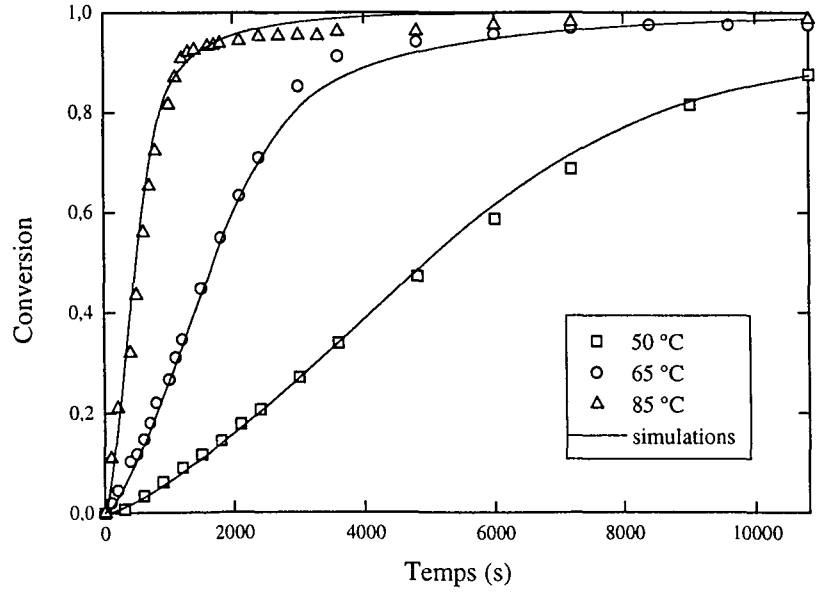


Figure 4.1 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour différentes températures

4.3.2. Nombres de particules

Les nombres de particules expérimentaux et simulés sont présentés sur la figure 4.2. L'étape de nucléation est bien modélisée, surtout pour les deux premières températures, ce qui est dû en grande partie à l'identification de l'aire moléculaire plus élevée pour ce système de tensioactifs. Nous pouvons cependant remarquer qu'un problème est sans doute survenu lors de la mesure du nombre de particules de l'expérience à 85 °C, au vu de la courbe formée par les points expérimentaux. Le nombre final est tout de même bien respecté.

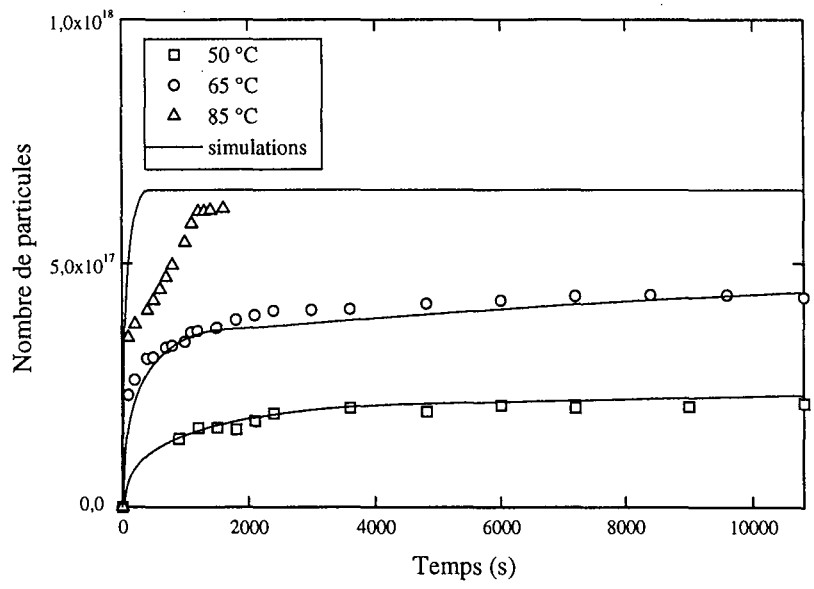


Figure 4.2 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour différentes températures

4.3.3. Masses molaires moyennes en nombre

La figure 4.3 représente les masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées. La tendance entre les deux évolutions est bien respectée.

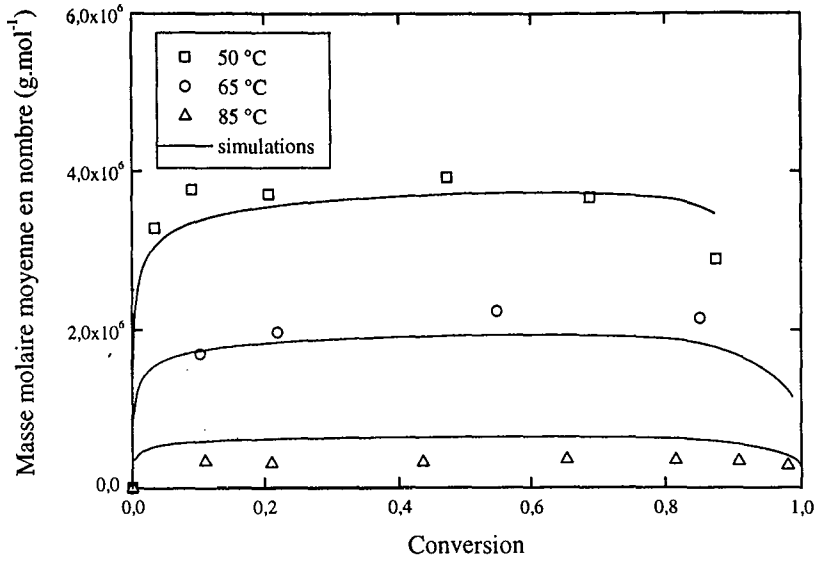


Figure 4.3 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes températures

4.3.4. Masses molaires moyennes en poids

La figure 4.4 compare les masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées. Les ordres de grandeur sont respectés, même si les simulations ne suivent pas parfaitement l'évolution des grandeurs expérimentales.

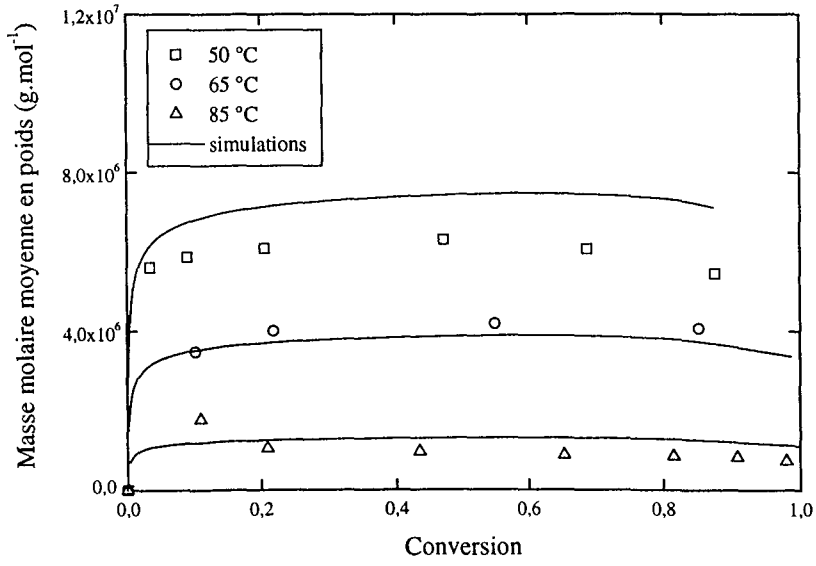


Figure 4.4 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes températures

4.4. Conclusion

Ces résultats d'homopolymérisation confirment ceux obtenus au chapitre précédent avec un nouveau système d'agents tensioactifs. L'influence de la température a été étudiée, en particulier pour permettre la détermination des énergies d'activation. On peut regretter la précision moindre obtenue sur les masses molaires moyennes en poids et la difficulté de bien simuler l'expérience effectuée à 85 °C. Les valeurs des paramètres obtenues dans le cadre de l'homopolymérisation seront utilisées dans la suite de ce travail. Seuls les paramètres ayant trait à la copolymérisation seront identifiés dans la partie suivante.

5. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE : SYSTÈME STY/AMS/G/T/KPS

5.1. Introduction

Cette partie présente les résultats d'identification et de simulation de la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion. Les paramètres d'homopolymérisation déterminés précédemment sont utilisés comme constantes dans le modèle de copolymérisation. Les concentrations micellaires critiques en fonction de la température ont été données précédemment (tableau 4.1). Il ne reste qu'à définir les fractions volumiques en monomère dans les particules dans le cas de l'homopolymérisation de chacun des monomères considérés. Celles-ci sont présentées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : paramètres constants utilisés dans le modèle de copolymérisation

Paramètre	Signification	Valeur	Référence
$\phi^*_{M2,p} = 1 - \phi_{psat}$	fraction volumique en styrène dans les particules saturées en monomère en homopolymérisation	0,6	Gardon (1968b)
$\phi^*_{M1,p}$	fraction volumique en α-méthylstyrène dans les particules saturées en monomère en homopolymérisation	0,6	ce travail

La fraction volumique en styrène dans les particules est déjà connue et directement déduite de la fraction volumique en polystyrène dans les particules, ϕ_{psat}. Nous n'avons pas de valeur référencée dans la littérature pour l'α-méthylstyrène, et pour cause, son homopolymérisation radicalaire est impossible. Nous avons donc considéré les fractions volumiques égales pour le styrène et l'α-méthylstyrène. L'équation (6.64) est alors simplifiée en un polynôme du premier degré et a une solution analytique simple.

5.2. Identification paramétrique

L'identification paramétrique est effectuée sur les quinze expériences présentées en Annexe A (§2) et sur cinq types de mesure : la conversion, le nombre de particules, les masses molaires moyennes en nombre et en poids, et la composition en α-méthylstyrène dans le copolymère. Le critère d'optimisation utilisé est semblable à celui de la partie précédente en ajoutant les termes de composition :

$$J = 322.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(X_{exp} - X_{mod}\right)^2\right) + 267.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(N_{pexp} - N_{pmod}\right)^2\right)$$
$$+ 87.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(\overline{M}_{nexp} - \overline{M}'_{nmod}\right)^2\right) + 87.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(\overline{M}_{wexp} - \overline{M}_{wmod}\right)^2\right) + 68.\ln\left(\sum_{\text{données}}\left(F_{1exp} - F_{1mod}\right)^2\right) \quad (4.71)$$

Le nombre devant chaque logarithme correspond au nombre de données disponibles pour chaque type de mesure.

Les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau 4.5. Les paramètres de l'algorithme génétique diploïde sont les mêmes que précédemment ($L = 13$).

L'identification du paramètre d'efficacité de l'amorceur, b, permet de diminuer l'efficacité de l'amorceur en fonction de la concentration résiduelle en α-méthylstyrène. La présence d'AMS diminue considérablement l'efficacité de l'amorceur. Celle-ci peut, dans certains cas, décroître jusqu'à 0,01. Nous avons observé que le fait de conserver l'efficacité de l'amorceur comme une constante a une conséquence catastrophique sur les courbes de simulation des conversions. L'écart entre les mesures et le modèle pouvait dépasser 100 % en début de polymérisation. Cela confirme la théorie selon laquelle l'efficacité de l'amorceur n'a pas la même valeur suivant les monomères en présence, même si l'amorceur ne change pas (Gilbert, 1995).

L'identification des constantes de propagation permet de déterminer un rapport de réactivité à 50 °C : $r_{21} = 1{,}15$, conforme à ceux trouvés dans la littérature et compris entre 0,9 et 1,3 (Greenley, 1980). Le deuxième rapport de réactivité, r_{12}, ne peut être calculé, car nous avons considéré une vitesse de dépropagation de l'AMS très grande devant celle de propagation. Les valeurs de la littérature donnant ce rapport entre 0,1 et 0,6 (Greenley, 1980), permettent de déduire que la constante de propagation de l'AMS, k_{p011}, serait très faible. Les énergies d'activation des vitesses de propagation permettent alors de calculer le rapport de réactivité aux autres températures ($r_{21} = 1{,}21$ à 65 °C et $r_{21} = 1{,}29$ à 85 °C).

L'identification paramétrique permet d'accéder aux différentes constantes de vitesse de transfert au monomère ainsi qu'à leur énergie d'activation correspondante.

La constante de nucléation de l'α-méthylstyrène est bien plus élevée que celle du styrène (environ 3 fois), montrant que le nombre de particules dépend de la quantité d'AMS présente dans le milieu. Cette identification confirme les résultats expérimentaux relatifs aux tailles de particule. En effet, le diamètre moyen des particules est d'autant plus petit qu'il y a plus d'AMS introduit initialement.

La constante de désorption de l'AMS est très supérieure à celle du styrène (de l'ordre de 1000 fois). Ces résultats confirment le fait que les radicaux se terminant par un motif AMS ont tendance à désorber hors de la particule (Martinet, 1997). Cette identification justifie l'introduction du phénomène de désorption pour modéliser la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène. Le nombre moyen de radicaux par particule devient bien inférieur à 0,5.

Tableau 4.5 : valeurs optimales des paramètres du modèle de copolymérisation

Paramètre	Signification	Valeur
b	paramètre d'efficacité de l'amorceur	7,4
k_{p012}	constante de propagation AMS/STY à 50 °C	41 $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{p021}	constante de propagation STY/AMS à 50 °C	273 $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM11}	constante de transfert au monomère AMS/AMS à 50 °C	$1,51.10^{-2}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM12}	constante de transfert au monomère AMS/STY à 50 °C	$4,1.10^{-3}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{trM21}	constante de transfert au monomère STY/AMS à 50 °C	$2,09.10^{-2}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{cm1}	constante de nucléation de l'AMS	$1,03.10^{-2}$ $l.g^{-1}.s^{-1}$
δ_{des1}	constante de désorption de l'AMS	$3,0.10^{-16}$ $dm^2.s^{-1}$
E_{ap12}	énergie d'activation de la vitesse de propagation AMS/STY	15 500 $J.mol^{-1}$
E_{ap21}	énergie d'activation de la vitesse de propagation STY/AMS	28 700 $J.mol^{-1}$
E_{atrM11}	énergie d'activation de la vitesse de transfert au monomère AMS/AMS	65 900 $J.mol^{-1}$
E_{atrM12}	énergie d'activation de la vitesse de transfert au monomère AMS/STY	117 700 $J.mol^{-1}$
E_{atrM21}	énergie d'activation de la vitesse de transfert au monomère STY/AMS	69 100 $J.mol^{-1}$

Les variances d'erreur peuvent alors être déduites pour les cinq types de mesure, à partir de l'équation (3.55). Les écarts types correspondants sont présentés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : écarts types des erreurs de mesure

Ecart type	Type de mesure	Valeur
σ_X	conversion	0,028
σ_{N_p}	Nombre de particules	$1,72.10^{17}$
$\sigma_{\overline{M}_n}$	masse molaire moyenne en nombre	$1,92.10^5$ g.mol^{-1}
$\sigma_{\overline{M}_w}$	masse molaire moyenne en poids	$4,59.10^5$ g.mol^{-1}
σ_{F_1}	composition en AMS dans le copolymère	0,019

On remarque des écarts types raisonnables pour chaque type de mesure, sauf pour le nombre de particules. Ce dernier paraît un peu élevé. Nous allons tracer les courbes de simulation des différentes évolutions pour visualiser les différents phénomènes.

5.3. Résultats de simulation

5.3.1. Conversion

Les figures 4.5 à 4.7 comparent les valeurs expérimentales et simulées des conversions pour les quinze expériences de copolymérisation présentées en Annexe A (§2). L'effet de la composition massique initiale en α-méthylstyrène et l'effet de la température sont vérifiés. La vitesse de polymérisation est d'autant plus faible que la concentration initiale en AMS est élevée. Cela confirme la faible réactivité de l'AMS, couplée à sa tendance à dépropager. Par contre, la vitesse de polymérisation augmente avec la température. D'une façon générale, un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience.

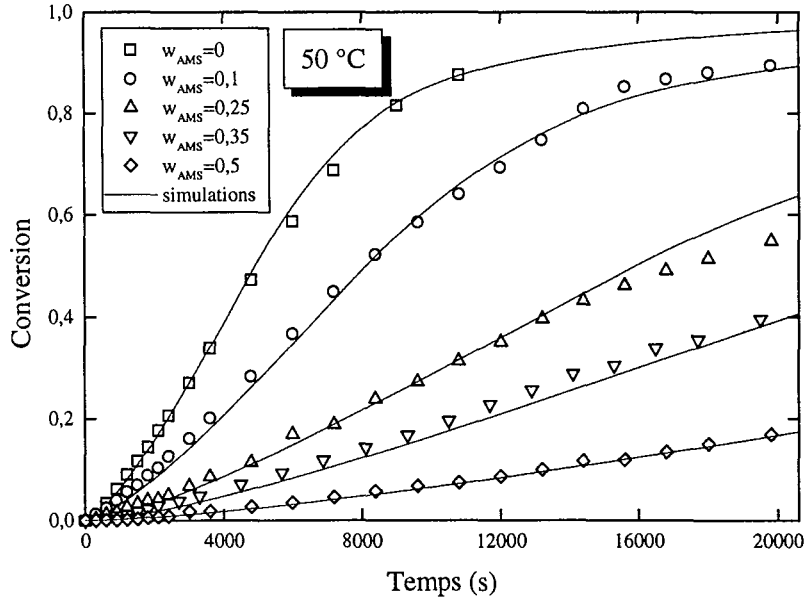


Figure 4.5 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 50 °C

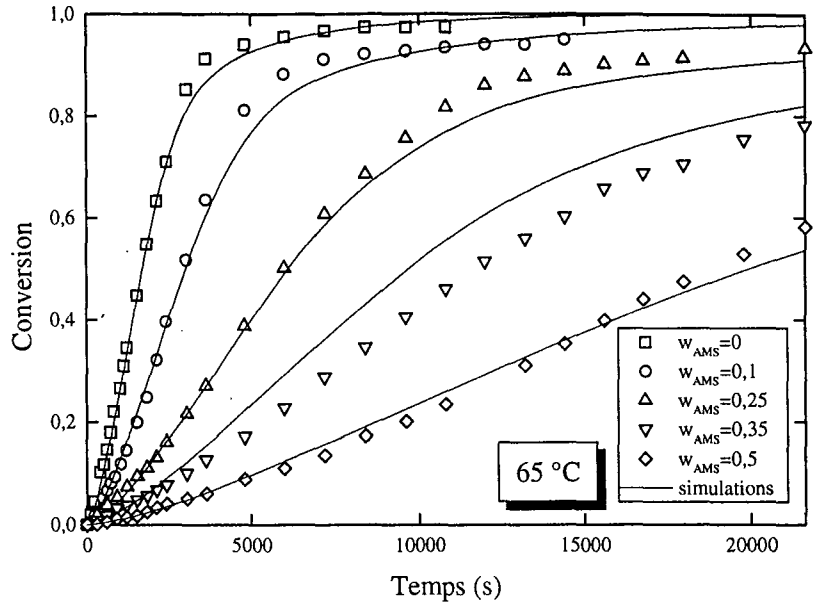


Figure 4.6 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 65 °C

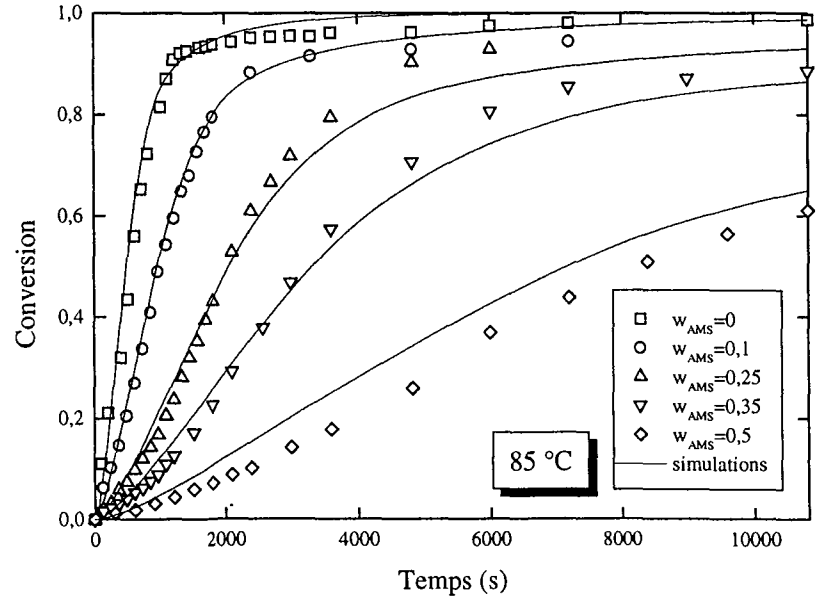


Figure 4.7 : comparaison de l'évolution des conversions expérimentales et simulées en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 85 °C

5.3.2. Nombres de particules

Les nombres de particules expérimentaux et simulés sont présentés sur les figures 4.8 à 4.10. La présentation de ces résultats est trompeuse, car si les courbes de simulation suivent un ordre logique en fonction de la fraction massique initiale en α-méthylstyrène, il n'en est pas de même pour les points expérimentaux. En effet, l'évolution des nombres de particules expérimentaux pour une fraction donnée peut être au dessus ou en dessous de l'évolution des nombres de particules pour une autre fraction, suivant les températures. Cela explique la valeur élevée de la variance d'erreur pour le nombre de particules. Le problème vient du fait que l'identification paramétrique est effectuée sur les nombres de particules et non sur les diamètres des particules. L'identification des constantes de nucléation est effectuée directement à partir de l'équation bilan du nombre de particules (4.26). L'erreur paraît importante sur les courbes des nombres de particules, mais celle-ci est atténuée en les convertissant en diamètres de particules. Même si les évolutions ne sont pas bien respectées, surtout à 85 °C, le nombre final de particules est prédit de façon acceptable.

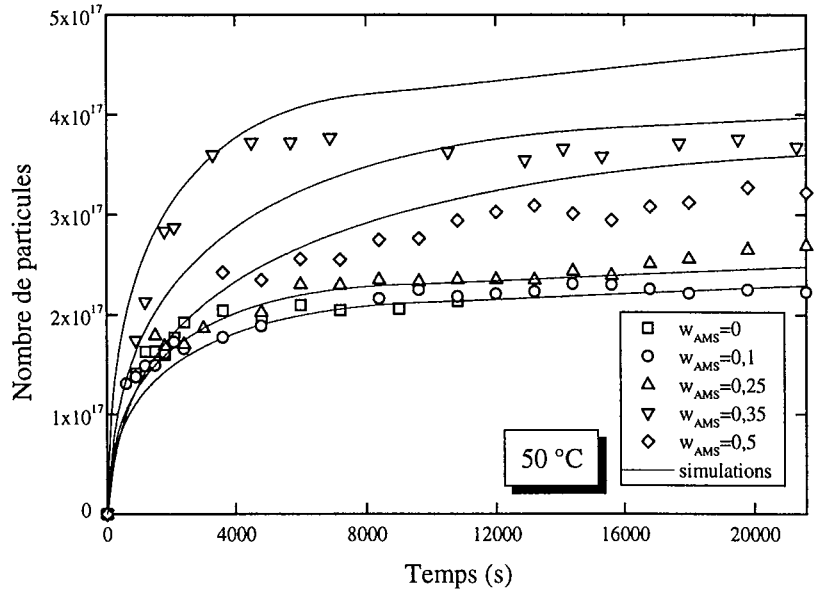


Figure 4.8 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 50 °C

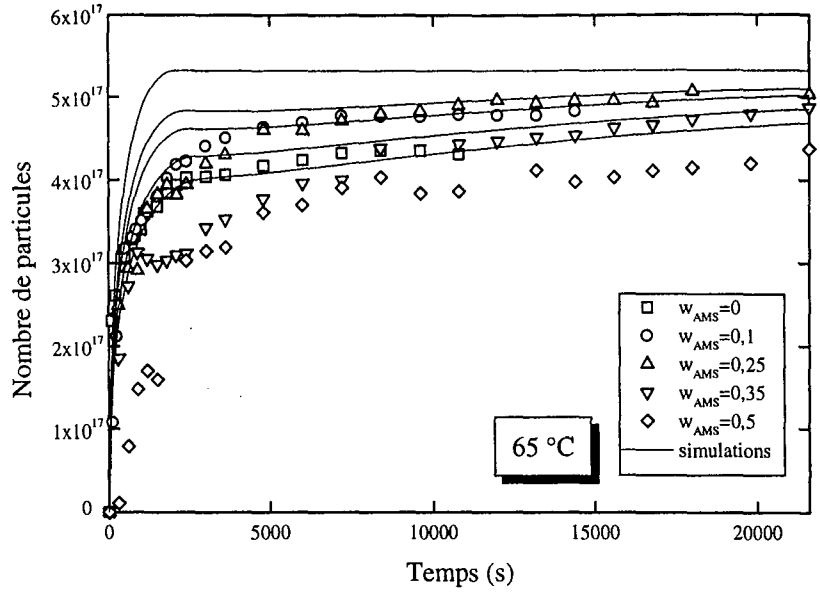


Figure 4.9 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 65 °C

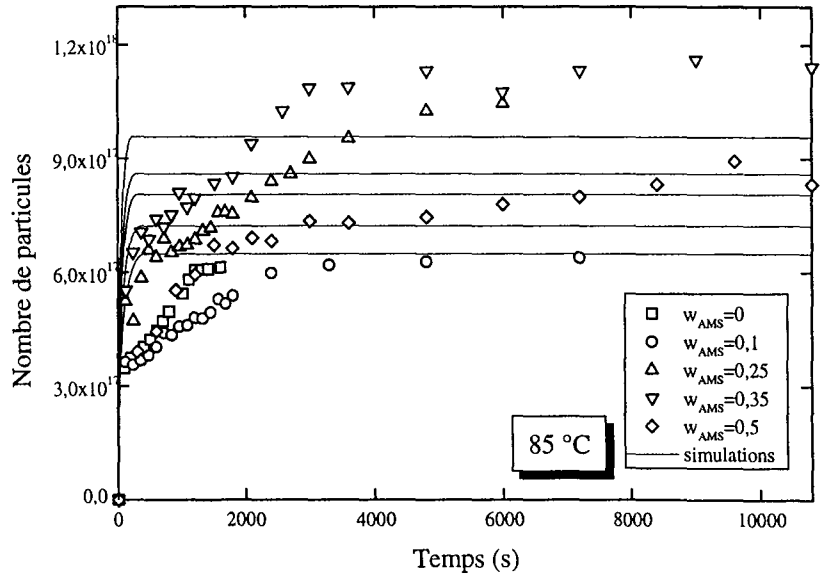


Figure 4.10 : comparaison de l'évolution des nombres de particules expérimentaux et simulés en fonction du temps pour différentes compositions initiales en AMS à 85 °C

5.3.3. Masses molaires moyennes en nombre

Les figures 4.11 à 4.13 montrent l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion. Les effets de la température et de la concentration initiale en AMS sont simulées de façon satisfaisante. On peut cependant faire une remarque sur la courbe d'homopolymérisation à 85 °C (figure 4.13). L'écart entre le modèle et l'expérience paraît plus importante que sur la figure 4.3 où la même courbe est tracée, mais sur une échelle différente. A 85 °C, nous sommes au dessus de la température plafond d'homopolymérisation de l'α-méthylstyrène (61 °C). Il est alors naturel de penser qu'à partir de cette température, un grand écart existe entre les masses molaires de l'homopolymère et celles du copolymère, ceci étant dû à la prise en compte de la dépropagation de l'AMS. C'est ce que nous pouvons observer sur la figure 4.12 à 65 °C, aussi bien pour les valeurs expérimentales que pour les valeurs simulées. Nous observons également ce phénomène sur les courbes simulées de la figure 4.13. Mais les valeurs expérimentales ne semblent pas suivre les valeurs simulées. L'importance du phénomène de dépropagation de l'AMS, surtout à 85 °C, laisse émettre l'hypothèse d'un problème expérimental lors de cette expérience d'homopolymérisation à 85 °C. Nous remarquons que le phénomène de dépropagation de l'AMS est moins marqué pour les expériences à 50 °C (figure 4.11), car nous nous trouvons en dessous de la température plafond. Le phénomène est donc bien simulé avec l'identification des trois constantes de propagation et des énergies d'activation correspondantes. D'une façon plus générale, l'incorporation d'AMS dans les chaînes de polymère permet d'obtenir des masses molaires moyennes en nombre plus faibles.

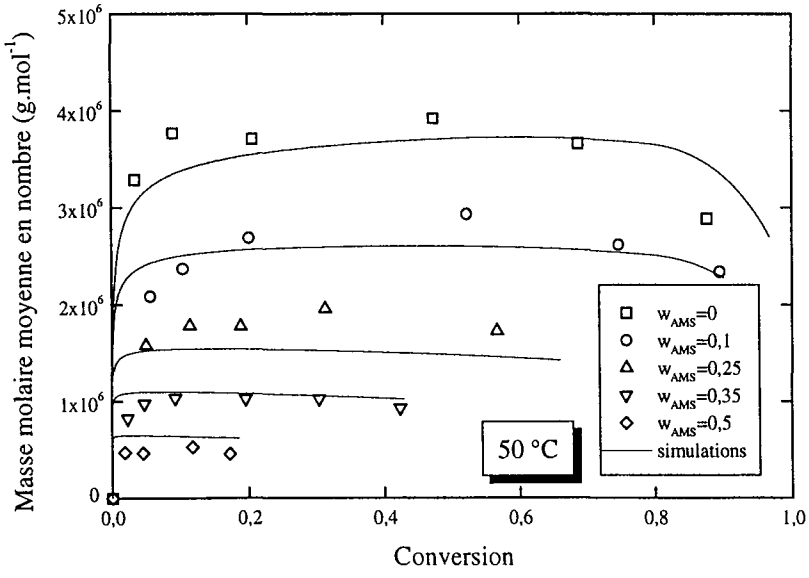


Figure 4.11 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 50 °C

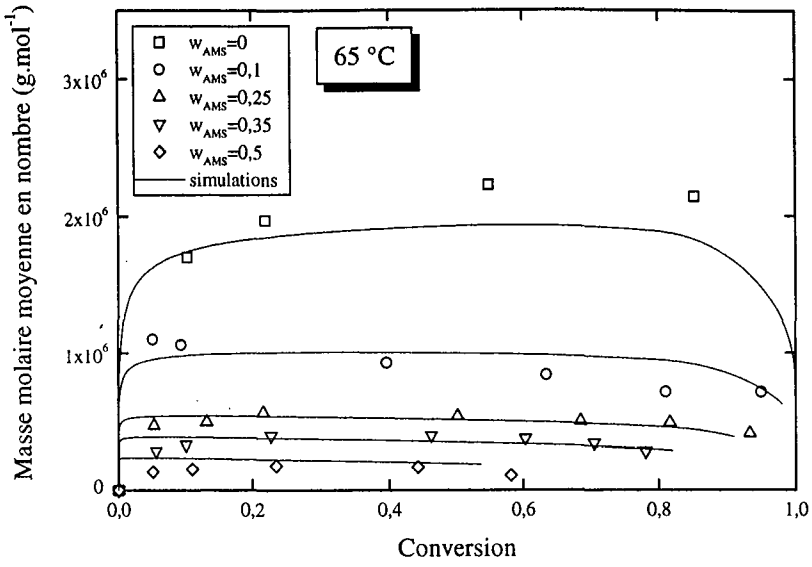


Figure 4.12 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 65 °C

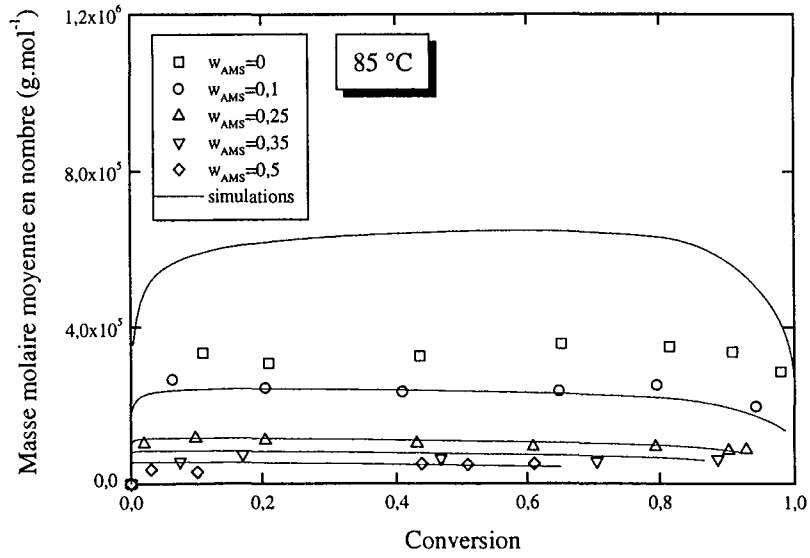


Figure 4.13 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 85 °C

5.3.4. Masses molaires moyennes en poids

Les figures 4.14 à 4.16 représentent les évolutions des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion. Les mêmes tendances que pour les masses molaires moyennes en nombres sont observées. Les mêmes remarques à propos de la prise en compte de la dépropagation de l'AMS restent valables pour les masses molaires moyennes en poids.

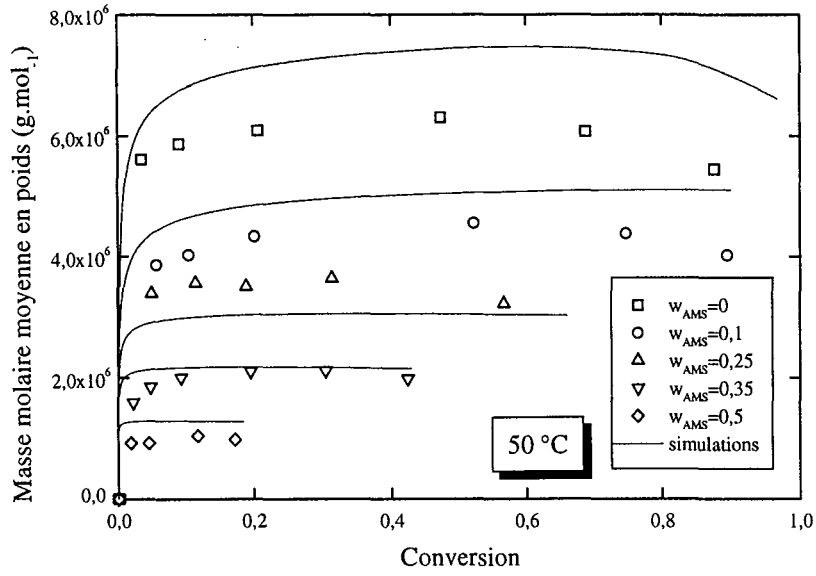


Figure 4.14 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 50 °C

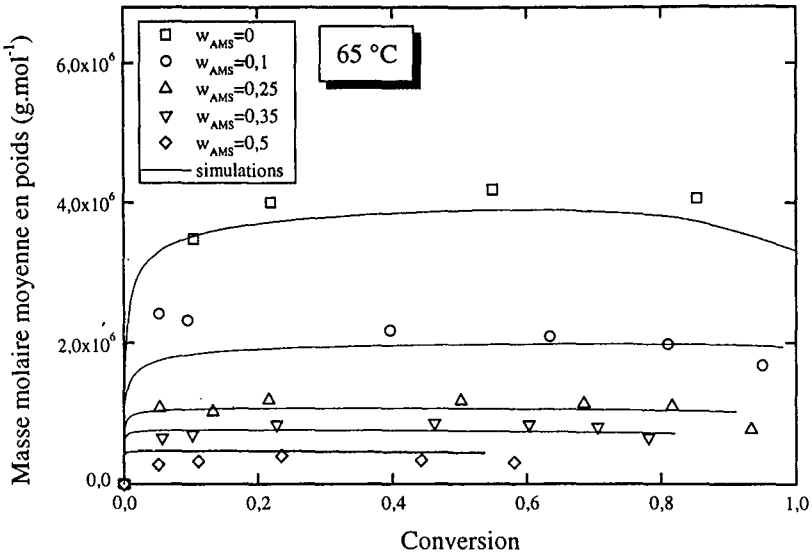


Figure 4.15 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 65 °C

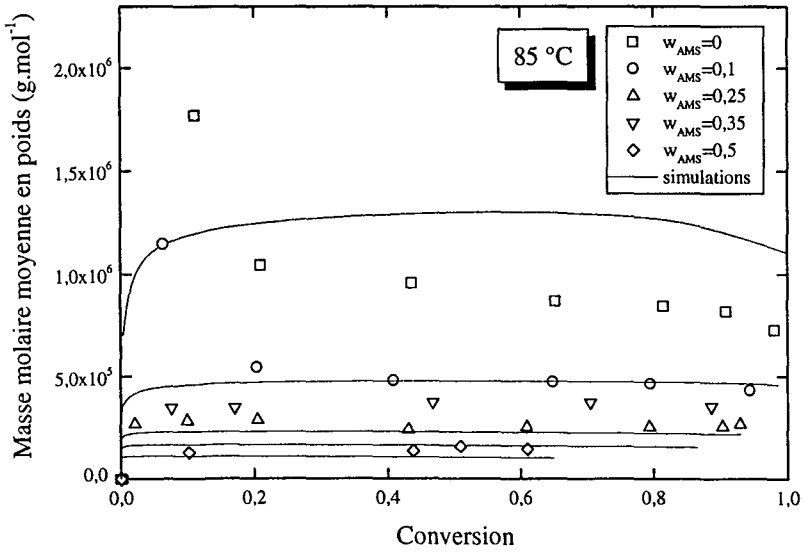


Figure 4.16 : comparaison de l'évolution des masses molaires moyennes en poids expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes compositions initiales en AMS à 85 °C

5.3.5. Compositions en α-méthylstyrène dans le copolymère

Le tracé des évolutions expérimentales et simulées des compositions en α-méthylstyrène dans le copolymère en fonction du temps est effectué sur les figures 4.17 à 4.19. Un bon accord est observé entre le modèle et l'expérience. On remarque une dérive de composition de l'α-méthylstyrène dans le copolymère par rapport à sa concentration initiale. En d'autres termes, la fraction massique résiduelle en AMS est plus importante que la fraction initiale.

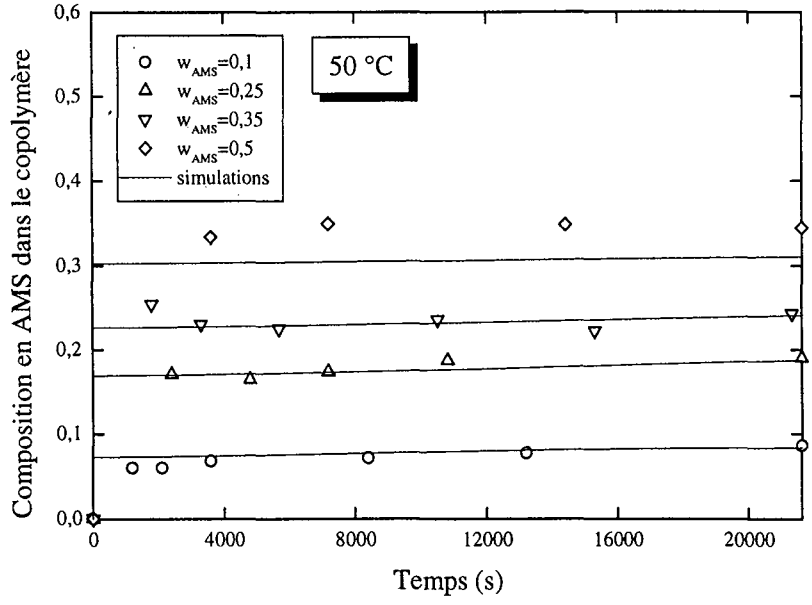


Figure 4.17 : comparaison de l'évolution des compositions en AMS dans le copolymère expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes composition initiales en AMS à 50 °C

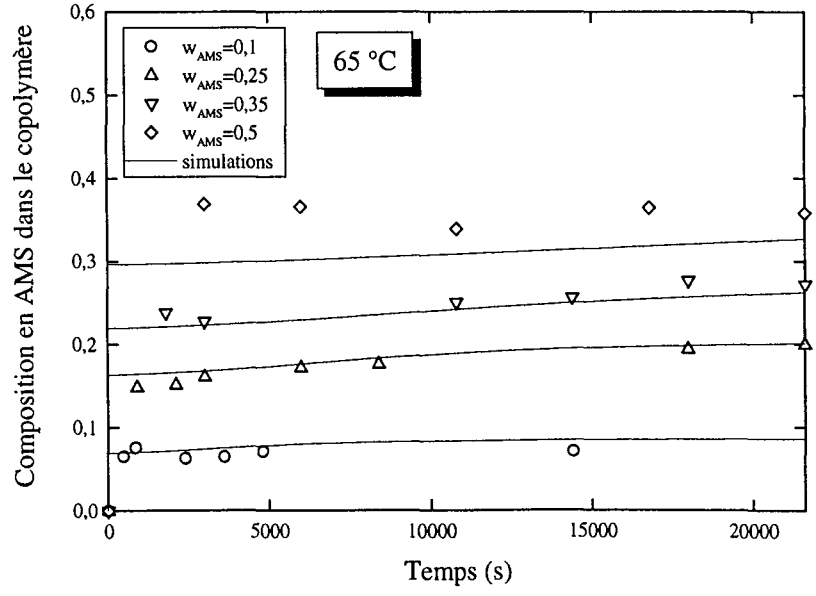


Figure 4.18 : comparaison de l'évolution des compositions en AMS dans le copolymère expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes composition initiales en AMS à 65 °C

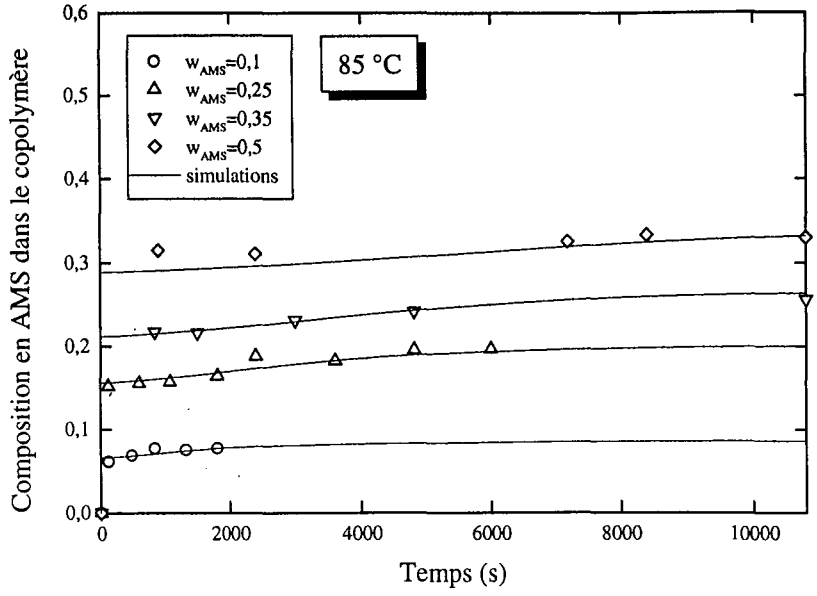


Figure 4.19 : comparaison de l'évolution des compositions en AMS dans le copolymère expérimentales et simulées en fonction de la conversion pour différentes composition initiales en AMS à 85 °C

5.3.6. Nombre moyen de radicaux par particule

Pour illustrer la désorption des radicaux, nous présentons une courbe de simulation du nombre moyen de radicaux par particule, pour la fraction massique initiale en α-méthylstyrène égale à 0,5 à 50 °C, sur la figure 4.20. On peut remarquer que la courbe descend bien en dessous de 0,5 puis remonte légèrement. Cette figure illustre donc bien la prise en compte de la désorption des radicaux des particules vers la phase aqueuse, en particulier pour ceux dont le dernier motif est un AMS.

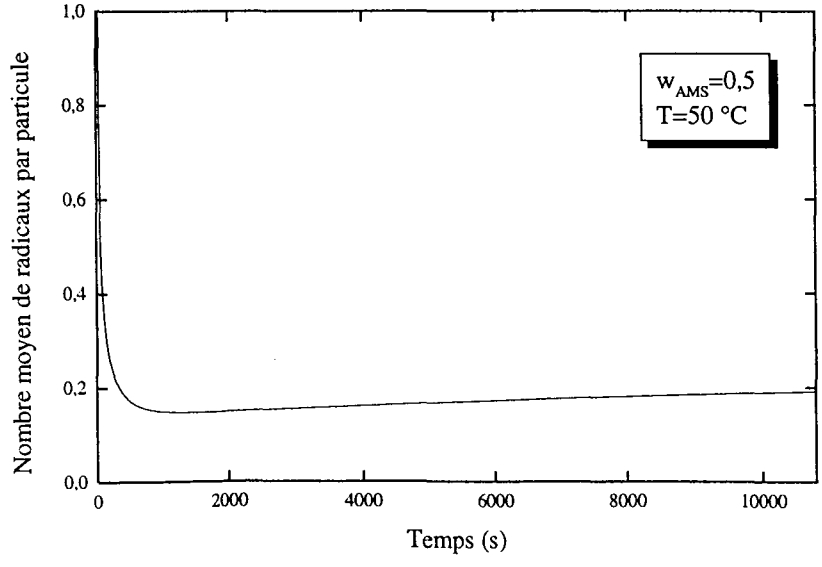


Figure 4.20 : simulation de l'évolution du nombre moyen de radicaux par particule pour une fraction massique initiale en AMS égale à 0,5 et à 50 °C.

5.4. Conclusion

Les résultats issus de la simulation du système de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, après identification des paramètres du modèle. A partir de l'écriture du premier modèle, adapté pour décrire l'homopolymérisation du styrène en émulsion, celui-ci a été complété pour pouvoir prendre en compte notre système de copolymérisation. La spécificité de l'α-méthylstyrène a été introduite dans le modèle en considérant le phénomène de dépropagation. L'efficacité de l'amorceur a été considérée comme pouvant varier avec la composition du milieu réactionnel, le phénomène de désorption a été ajouté et la composition du copolymère est convenablement corrélée en fonction du temps.

6. CONCLUSION

Dans cette étude, l'approche méthodologique du chapitre précédent a été reprise et étendue à la copolymérisation du styrène et de l'α-méthystyrène en émulsion. La première étape a consisté à prendre en compte la spécificité de l'α-méthylstyrène en intégrant dans le schéma cinétique la possibilité d'une réaction de dépropagation. Une fois le schéma cinétique proposé par un modèle à effet terminal, les bilans matière des différents constituants ont été écrits pour rendre compte des évolutions des différentes grandeurs mesurées. Le développement de sous-modèles supplémentaires est très important pour calculer les différents paramètres ou variables complémentaires. Le modèle tient compte d'une efficacité de l'amorceur variable selon les concentrations en monomères résiduels. Un modèle pour le partage de deux monomères entre les différentes phases a été développé pour calculer les concentrations en monomères dans les particules. Enfin, le phénomène de désorption a été introduit pour tenir compte d'une baisse éventuelle du nombre moyen de radicaux par particule. L'identification des divers paramètres permet de simuler les différentes mesures expérimentales.

L'hypothèse du modèle zéro-un reste encore satisfaisante pour modéliser notre système de copolymérisation. Les différentes grandeurs expérimentales, conversions, masses molaires et composition du copolymère, sont simulées de façon satisfaisante. On peut simplement remarquer un léger écart entre le modèle et les mesures pour certaines expériences effectuées à 85 °C. D'autre part, la modélisation des nombres de particules n'est pas satisfaisante. Une identification paramétrique sur les diamètres de particules serait peut-être préférable, même si l'on sait que l'incertitude sur les nombres de particules expérimentaux est assez grande. La prédiction du nombre final de particules reste malgré tout acceptable en vue de l'utilisation du modèle comme un simulateur dans une procédure d'optimisation multicritère.

PARTIE III

ANALYSE MULTICRITÈRE

CHAPITRE 5

Optimisation Multicritère

1. INTRODUCTION 159

2. MÉTHODOLOGIE 159

2.1 INTRODUCTION 159
2.2 DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE 160
2.2.1. Concepts de domination et d'optimalité 160
2.2.2. Algorithme d'évolution 161
2.2.3. Fonction d'évaluation 162
2.2.4. Sélection 163
2.2.5. Critère d'arrêt 164
2.3. APPLICATION À UN EXEMPLE DIDACTIQUE 164
2.3.1. Description du procédé 164
2.3.2. Détermination de la zone optimale multicritère 166
2.4. CONCLUSION 168

3. APPLICATION A L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE 168

3.1. INTRODUCTION 168
3.2. ENONCÉ DU PROBLÈME 168
3.2.1. Définition des critères 168
3.2.2. Couplage du modèle et de la procédure d'optimisation multicritère 169
3.3. RÉSULTATS 170
3.4. CONCLUSION 172

4. APPLICATION A LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'ALPHA-MÉTHYLSTYRÈNE 172

4.1. INTRODUCTION 172
4.2. ENONCÉ DU PROBLÈME 173
4.3. RÉSULTATS 174
4.4. CONCLUSION 175

5. CONCLUSION 176

1. INTRODUCTION

De plus en plus d'applications industrielles sont concernées par l'optimisation multicritère car il paraît naturel d'optimiser simultanément la productivité et la qualité du produit tout en minimisant les coûts d'investissement et de fabrication. Dans le cas particulier des procédés de polymérisation en émulsion, nous avons vu précédemment que le produit obtenu est un latex formé de particules contenant de longues chaînes de polymère. Les latex peuvent être utilisés directement pour des applications de colles ou de peintures, ou le polymère peut être extrait pour d'autres applications. Plusieurs propriétés d'usage peuvent alors être définies pour caractériser le produit final comme la stabilité thermique, la température de transition vitreuse, la résistance à la chaleur, l'élasticité et la dureté du film par exemple. Selon les applications recherchées, nous sommes confrontés à un problème de décision multicritère si l'objectif est d'optimiser simultanément plusieurs propriétés du polymère. Cependant, les critères sont souvent contradictoires, de telle sorte que les propriétés optimales ne peuvent être obtenues en même temps. L'objectif est alors de déterminer le meilleur compromis parmi tous les critères définis.

Les propriétés d'usage dépendent des caractéristiques du polymère telles que les masses molaires, le nombre de particules, la conversion et la composition du copolymère. Les relations qui peuvent exister entre ces caractéristiques et les propriétés applicatives ne font pas l'objet de ce travail. Nous allons cependant rechercher les conditions opératoires qui permettent d'obtenir ces caractéristiques. A cette fin, une procédure d'optimisation multicritère est alors proposée, à partir des modèles de simulation élaborés dans la partie précédente, pour obtenir un ensemble de solutions optimales au sens multicritère du terme. Ce chapitre présente d'abord la méthodologie adoptée et le logiciel est validé sur un exemple didactique. L'optimisation multicritère est ensuite appliquée, d'une part, à l'homopolymérisation du styrène en émulsion, et d'autre part, à la copolymérisation en émulsion du styrène et de l'α-méthylstyrène.

2. MÉTHODOLOGIE

2.1 Introduction

L'approche méthodologique développée est présentée dans cette partie avant de l'appliquer sur un exemple didactique. Un problème d'optimisation multicritère peut être représenté mathématiquement de la façon suivante :

$$\begin{aligned} &\text{OPT } \left(f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x)\right) \text{ avec } x \in \Re^k \\ &\text{Soumis aux contraintes : } g_i(x) \leq 0 \text{ pour } i=1..l \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\quad h_i(x) = 0 \text{ pour } i=1..q \end{aligned} \tag{5.1}$$

x représente un vecteur de variables d'action ou de décision de dimension k, f_i les fonctions à optimiser simultanément, g_i et h_i respectivement des contraintes inégalités et égalités qui peuvent limiter le domaine des variables d'action.

De façon standard, l'optimisation multicritère peut se ramener à la minimisation simultanée de plusieurs fonctions, une maximisation étant équivalente à la minimisation de l'opposé du critère. La solution optimale d'un problème d'optimisation multicritère, celle où toutes les fonctions atteignent l'optimum global, n'existe pratiquement jamais. Chaque critère a généralement un optimum différent. Les techniques classiques d'optimisation d'un seul critère ne sont donc pas adaptées à notre problème. La définition de concepts introduits par Pareto (Pareto, 1896) va permettre de déterminer un ensemble de solutions appelées optimales multicritères ou optimales au sens de Pareto.

2.2 Développement théorique

2.2.1. Concepts de domination et d'optimalité

Nous allons définir puis illustrer les concepts de domination et d'optimalité introduits par Pareto. La domination de Pareto est définie telle qu'une solution, ou un vecteur, x_1 domine une autre x_2 si et seulement si elle est aussi bonne pour tous les critères et si elle est strictement meilleure pour au moins un critère. Dans le cas de n minimisations simultanées, la définition mathématique est la suivante :

$$x_1 \text{ domine } x_2 \text{ (noté } x_1 \prec x_2) \text{ si et seulement si :}$$
$$\begin{cases} \forall i \in \{1,..,n\}, f_i(x_1) \leq f_i(x_2) \\ \exists j \in \{1,..,n\}, f_j(x_1) < f_j(x_2) \end{cases} \tag{5.2}$$

Une solution x_1 est dite optimale au sens de Pareto si et seulement si aucun point x de l'espace de recherche ne domine x_1 :

$$x_1 \text{ est optimal au sens de Pareto dans l'espace } \Omega \text{ si et seulement si :}$$
$$\forall x \in \Omega, x \text{ (non } \prec) \, x_1 \text{ (x ne domine pas } x_1) \tag{5.3}$$

L'espace des variables d'action Ω correspond, dans notre cas, à l'ensemble des réels $\Re^k$ ou à une partie de celui-ci. La zone optimale de Pareto ZP* du problème d'optimisation multicritère (5.1) est alors définie par l'ensemble des solutions optimales au sens de Pareto :

$$ZP^* = \{x_1 \in \Omega \,/\, \text{non } \exists x \in \Omega, x \prec x_1\} \tag{5.4}$$

On parle également de front de Pareto FP* pour définir la zone de Pareto, mais dans l'espace des critères d'optimisation :

$$FP^* = \{(f_1(x_1), f_2(x_1), ..., f_n(x_1)) \,/\, x_1 \in ZP^*\} \tag{5.5}$$

Pour illustrer ces définitions, prenons le cas de la minimisation simultanée de deux fonctions f_1 et f_2 d'une variable x, représentées sur la figure 5.1. Le concept d'optimalité au sens de Pareto permet de déterminer la zone de Pareto sur cet exemple. Nous remarquons d'une part que les deux minima globaux appartiennent à la zone de Pareto (par définition) et que d'autre part la zone optimale multicritère se trouve entre ces deux points dans ce cas particulier. Les points à l'extérieur de la zone sont toujours dominés par au moins un point optimal au sens de Pareto.

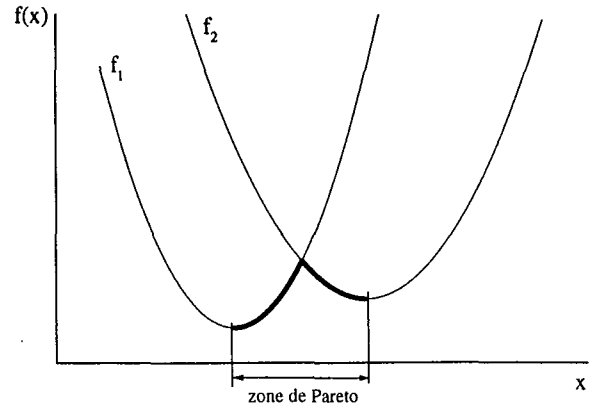


Figure 5.1 : exemple de détermination de la zone de Pareto (–) en minimisant simultanément deux fonctions f_1 et f_2 (–)

Si le front de Pareto est tracé, c'est-à-dire f_2 en fonction de f_1, on remarque aisément que les deux branches extérieures sont dominées par au moins un point optimal au sens de Pareto de la branche du milieu. Une représentation est donnée sur la figure 5.2 ainsi que le tracé d'un point que l'on appelle point utopique. En effet, c'est un point que l'on ne peut pas atteindre et qui correspond au minimum pour les deux fonctions.

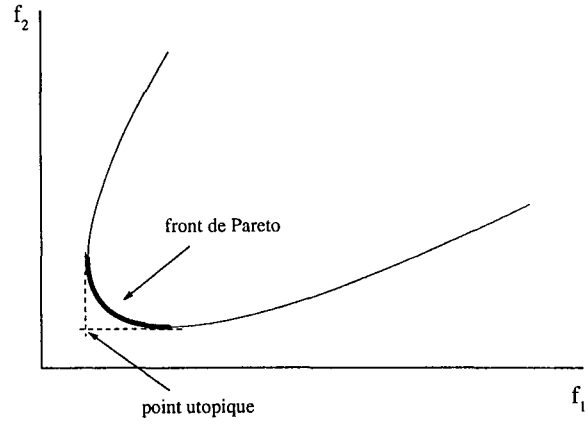


Figure 5.2 : exemple de détermination du front de Pareto (–) en minimisant simultanément deux fonctions f_1 et f_2 (–) et du point utopique

2.2.2. Algorithme d'évolution

La définition du concept de domination est basée sur la comparaison entre deux solutions potentielles et celui d'optimalité sur l'obtention de l'ensemble des points optimaux au sens de Pareto. La méthode d'optimisation utilisée devra pouvoir obtenir l'ensemble de ces solutions optimales. La zone de Pareto peut être un domaine continu, mais sa définition analytique n'est possible que dans des cas très simples. La notion de domination suppose donc de pouvoir discrétiser l'espace de recherche. Les algorithmes d'évolution sont des méthodes adaptées au traitement simultané de plusieurs solutions potentielles. Cette méthode d'optimisation « multipoint » permet d'accéder au résultat sous une forme discrétisée, d'un nuage de points.

Si le principe des algorithmes d'évolution est basée sur le traitement d'une population d'individus, ce qui correspond au résultat que l'on veut obtenir, il doit être légèrement modifié pour pouvoir prendre en compte la particularité de l'optimisation multicritère. Si nous rappelons brièvement le principe déjà décrit au chapitre 1 (§4) : une population initiale de plusieurs individus est générée aléatoirement dans l'espace de recherche, chacun est évalué par une fonction d'optimisation, les meilleurs sont sélectionnés puis subissent des opérations génétiques telles que croisement, mutation ou homozygotie, et les meilleurs enfants remplacent les plus mauvais parents. Cette procédure est effectuée jusqu'à un critère d'arrêt indiquant la convergence de l'algorithme.

Nous allons développer notre algorithme d'optimisation multicritère à partir de l'algorithme génétique diploïde décrit au chapitre 2 (§4). Celui-ci doit être adapté pour résoudre des problèmes d'optimisation multicritère. Pour cela, une nouvelle fonction d'évaluation va être définie à partir du concept de domination. En effet, un algorithme génétique optimise une seule fonction, donc une nouvelle doit être construite pour prendre en compte la spécificité de tous les critères. Un nouveau mode de sélection sera alors proposé en fonction de ce critère d'évaluation. Enfin, un critère d'arrêt sera décrit pour obtenir la zone de Pareto recherchée. Les autres opérateurs restent adaptés et peuvent être utilisés tels quels dans la procédure d'optimisation multicritère.

2.2.3. Fonction d'évaluation

L'objectif consiste à définir une fonction d'évaluation F à optimiser par l'algorithme génétique diploïde. Celle-ci s'inspire de celle utilisée dans MOGA (Fonseca et Fleming, 1995). Initialement, un ensemble de m points est généré aléatoirement. Le calcul de chaque critère f_i (i=1..n) est effectué pour chacun des individus. Pour chaque point x_j, la fonction $F(x_j)$ est déterminée par le nombre de points qui domine x_j dans la génération courante.

$$F(x_j) = \sum_{p=1}^{m} h_{jp} \quad \text{où} \quad \begin{cases} h_{jp} = 1 \text{ si } x_p \text{ domine } x_j \\ h_{jp} = 0 \text{ sinon} \end{cases} \tag{5.6}$$

F est appelée fonction de domination et h_{jp} est l'indice de domination entre le point x_j et le point x_p. L'indice de domination, entre deux points x_j et x_p de la même population, est déterminé en comparant d'abord tous les critères i (i=1..n) :

$$\begin{aligned} &\text{Si } \gamma_i.f_i(x_j) < \gamma_i.f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = 0 \\ &\text{Si } \gamma_i.f_i(x_j) > \gamma_i.f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = n+1 \\ &\text{Si } \gamma_i.f_i(x_j) = \gamma_i.f_i(x_p) \text{ alors } c_{ijp} = 1 \end{aligned} \tag{5.7}$$

où c_{ijp} est une variable intermédiaire et γ_i un indice qui définit le type d'optimisation (γ_i=-1 : minimisation, γ_i=1 : maximisation). L'indice de domination est alors déduit à partir du calcul des variables intermédiaires :

$$\begin{aligned} &\text{Si } \sum_{i=1}^{n} c_{ijp} < n \text{ alors } h_{jp} = 1 \text{ et } h_{pj} = 0 \\ &\text{Si } \sum_{i=1}^{n} c_{ijp} \geq n \text{ et } \sum_{i=1}^{n} c_{ipj} \geq n \text{ alors } h_{jp} = h_{pj} = 0 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Dans le premier cas, x_j est dominé par x_p, et dans le deuxième cas, aucun point ne domine l'autre. Ce second cas prend en compte le cas particulier $h_{jj} = 0$.

A chaque point correspond une valeur F en appliquant le critère de domination de Pareto (0 si il est non dominé dans sa génération). A titre d'illustration, prenons par exemple deux fonctions f_1 et f_2 à minimiser et considérons les points A à G sur la figure 5.3.

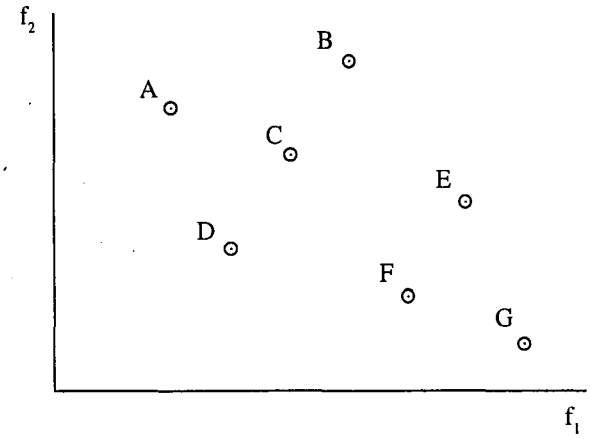


Figure 5.3 : exemple d'illustration pour le calcul de la fonction d'évaluation

$F(A) = 0$, $F(B) = 3$, $F(C) = 1$, $F(D) = 0$, $F(E) = 2$, $F(F) = 0$ et $F(G) = 0$. Les points A, D, F et G forment donc les solutions non dominées de cette population de sept points.

2.2.4. Sélection

A partir du calcul de la fonction de domination pour chaque point, un classement peut être effectué suivant les valeurs croissantes. Les individus classés dans la génération k sont alors représentés dans le tableau 5.1 :

Tableau 5.1 : classement des individus de la génération k suivant leur fonction de domination

X	x_1	x_2	x_3	.....	x_s	x_{s+1}	.....	x_t	x_{t+1}	.....	x_m
F	0	0	0	.....	0	$F(x_{s+1})$	.....	$F(x_t)$	$F(x_{t+1})$	.....	$F(x_m)$

Les s premiers individus sont non dominés dans la génération courante k et sont choisis pour être les parents de la génération suivante (k+1). Les (m–s) plus mauvais individus sont donc éliminés pour la génération (k+1) mais servent pour l'évaluation de la fonction de domination des enfants. Chaque nouvel individu créé est évalué en le comparant aux m individus de la génération k. Un seuil t, appelé seuil de mortalité infantile, est alors défini :

$$t = s + E[p_t.(m - s)] \tag{5.9}$$

où E[ ] est la fonction partie entière et p_t un paramètre de mortalité infantile (nous prendrons par la suite $p_t = 0{,}3$).

L'enfant x_j est alors viable s'il vérifie l'inégalité suivante :

$$F(x_j) \leq F(x_t) \tag{5.10}$$

Si l'enfant ne vérifie pas l'inégalité (5.10), il ne sera pas pris en compte pour former la génération (k+1) et un autre sera créé. Ce seuil de mortalité infantile est introduit pour accroître la convergence de l'algorithme. Quand toute la population est reformée, c'est-à-dire qu'elle contient de nouveau m éléments, une nouvelle évaluation de chaque point est effectuée avec un nouveau classement correspondant.

Sur l'exemple de la figure 5.3, le classement serait le suivant :

1er : A, D, F et G
5ème : C
6ème : E
7ème : B

Les quatre premiers points sont choisis pour être les parents de la génération suivante, alors que les trois derniers disparaissent de celle-ci pour être remplacés par des nouveaux.

2.2.5. Critère d'arrêt

La procédure évaluation, sélection, remplacement est effectuée jusqu'à ce que les m points d'une génération soient non dominés. En d'autres termes, le critère d'arrêt s'applique lorsque la fonction de domination a une valeur nulle pour les m individus. Le nuage de points obtenu n'est pas à proprement parler la zone de Pareto mais une approximation de celle-ci. En effet, tous les points considérés sont non dominés, mais rien ne prouve qu'ils soient optimaux au sens de Pareto. Cependant, on peut considérer que les points obtenus sont d'une part intéressants et approchent de façon convenable la zone de Pareto. Par la suite et par abus de langage, nous appellerons zone de Pareto ou zone optimale multicritère la région formée par le nuage de points obtenu. Un exemple didactique va permettre de visualiser les résultats obtenus en appliquant cet algorithme et de valider cette approche.

2.3. Application à un exemple didactique

2.3.1. Description du procédé

Une application industrielle est présentée : la production d'aliments granulés pour bétail. L'objectif est d'optimiser les conditions opératoires d'un procédé d'extrusion (Courcoux *et al.*, 1995). Un produit pulvérulent est converti en granulés grâce aux effets conjugués de la chaleur, de l'humidité et de la pression. L'industriel voudrait alors minimiser simultanément la friabilité et l'humidité de son produit, ainsi que la consommation énergétique du procédé. La modélisation de ces trois critères a nécessité la construction d'un plan d'expériences composite centré (Courcoux *et al.*,1995). Les facteurs ayant une influence sur le procédé sont le débit d'alimentation, la vitesse de rotation du malaxeur, la température

de la farine, la vitesse de rotation et le diamètre de la vis. Dans cette étude, seuls deux facteurs sont pris en compte : la température de la farine T comprise entre 35 et 75 °C, et le diamètre de la vis D comprise entre 2 et 6 cm. Les critères sont représentés par un modèle simple : des polynômes du second degré.

$$f_1 = 27{,}854 - 6{,}046.D - 0{,}46.T + 0{,}42.D^2 + 0{,}0023.T^2 + 0{,}044.D.T \qquad (5.11)$$

$$f_2 = 12{,}025 + 1{,}115.D - 0{,}33.T - 0{,}067.D^2 + 0{,}00167.T^2 - 0{,}0337.D.T \qquad (5.12)$$

$$f_3 = 30{,}156 - 4{,}0.D - 0{,}94.T + 0{,}00625.T^2 \qquad (5.13)$$

où f_1, f_2 et f_3 sont les trois critères à minimiser, respectivement l'indice de friabilité, l'humidité des granulés et la consommation énergétique du procédé. Ces fonctions sont le point de départ de l'étude et la figure 5.4 montre les évolutions de ces critères en fonction de la température et du diamètre de vis.

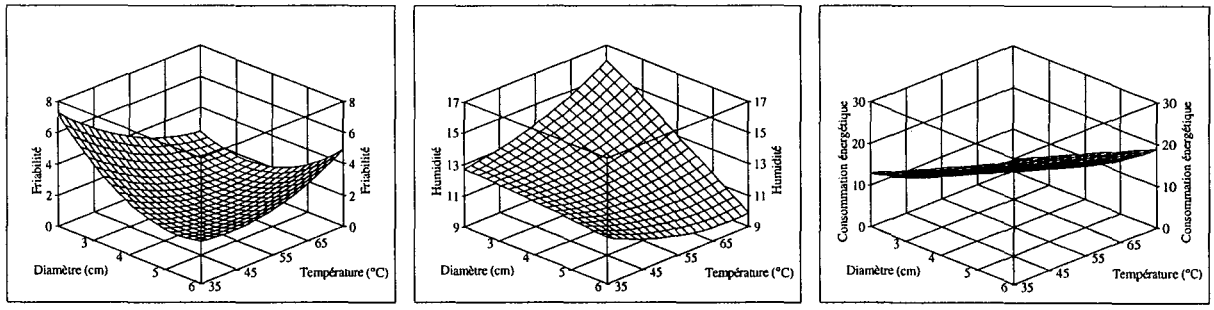


Figure 5.4 : évolution des trois critères, friabilité, humidité et consommation énergétique en fonction du diamètre de vis et de la température de la farine

A partir de ces modèles, on peut remarquer que l'optimum n'est pas placé au même endroit pour les trois critères. Le tableau 5.2 présente l'optimum pour chacun des critères avec la valeur du critère correspondante.

Tableau 5.2 : point optimal de chaque critère

	D (cm)	T (°C)	Valeur du critère
Indice de friabilité	3,9	62	1,62
Humidité	6	70	9,83
Consommation énergétique	2	75	2,81

2.3.2. Détermination de la zone optimale multicritère

La zone optimale de Pareto est représentée sur la figure 5.5 par 5 000 points gris et l'optimum obtenu par combinaison linéaire des critères par le carré blanc ($D = 4\,cm$ et $T = 60\,°C$). On peut remarquer que les conditions supposées optimales sont placées sur le bord de la zone de Pareto. Par conséquent, une légère variation négative de la température de la farine peut provoquer une dégradation de la qualité du produit. En effet, le point sortirait de la zone de Pareto dans ce cas là. La zone en blanc représente ce qu'il ne faut pas faire et on est sûr que les points de cette zone ne sont pas optimaux.

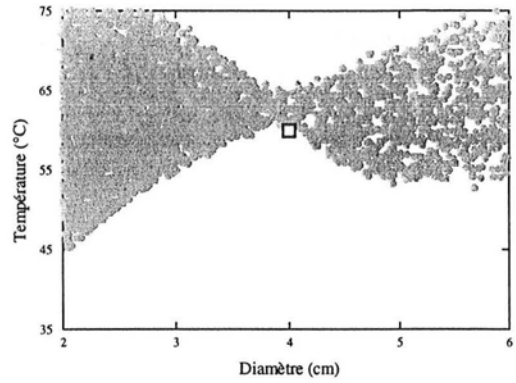


Figure 5.5 : zone de Pareto (●)
et point optimal obtenu par combinaison linéaire des critères (□)

Les trois critères sont représentés par des polynômes du second degré. La zone de Pareto théorique peut alors être déterminée en calculant sa frontière. Il s'agit de calculer les trois branches non dominées, c'est-à-dire le lieu des points où les isocritères des fonctions sont tangentes deux à deux. Les trois équations suivantes sont alors obtenues pour définir les frontières de la zone de Pareto :

$$D = \frac{0{,}0055.T^2 - 0{,}135335.T + 7{,}52324}{0{,}9656 - 0{,}0105.T} \quad \text{pour } D \leq 3{,}91\,cm \text{ et } T \geq 62{,}6\,°C \qquad (5.14)$$

$$D = \frac{4{,}2125.10^{-4}.T^2 - 0{,}0322555.T + 0{,}9161}{0{,}166196 - 4{,}175.10^{-4}.T} \quad \text{pour } 2 \leq D \leq 6\,cm \text{ et } 35 \leq T \leq 75\,°C \qquad (5.15)$$

$$\begin{aligned} &3{,}0198.10^{-4}.T^2 + (-0{,}04227664 + 0{,}00295924.D).T \\ &+ (0{,}712418 + 0{,}1116062.D - 0{,}0268384.D^2) = 0 \end{aligned} \quad \text{pour } D \geq 3{,}91\,cm \text{ et } T \leq 62{,}6\,°C \qquad (5.16)$$

La figure 5.6 montre alors la zone de Pareto avec sa frontière théorique définie par les équations (5.14) à (5.16).

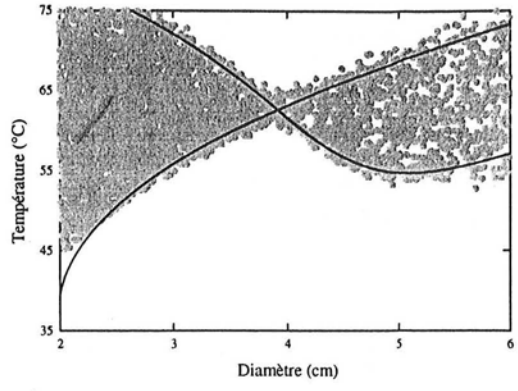


Figure 5.6 : zone de Pareto (⁘) et frontière théorique de la zone de Pareto (–)

On peut remarquer que le nuage de points donne une bonne approximation de la zone de Pareto dans l'espace des variables d'action, même si le bord n'est pas parfaitement défini. De plus, les points non dominés ne sont pas uniformément distribués dans la zone. Pour comprendre comment est effectuée l'approximation, la figure 5.7 fait un zoom de la figure 5.6 proche de la frontière de Pareto.

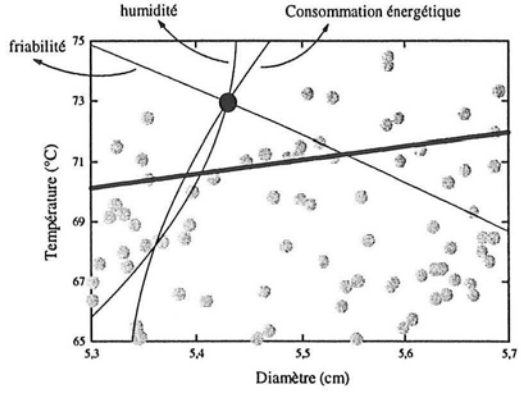


Figure 5.7 : zoom sur la zone de Pareto (⁘), frontière théorique de la zone de Pareto (–) et isocritères (–) passant par un point à l'extérieur de la zone de Pareto (●)

La zone de Pareto est située dans la partie inférieure au bord théorique tracé en gras et nous considérons le point noir qui se trouve à l'extérieur de la zone. Les trois courbes représentent les isocritères passant par ce point. Si on applique le concept de domination à ce point, on s'aperçoit qu'il ne peut être dominé que par un point se trouvant à l'intérieur du petit espace formé par les trois courbes, c'est-à-dire la sorte d'ovale. N'ayant aucun point dans cette zone, la solution a été considérée comme non dominée même si elle n'est pas optimale au sens de Pareto. Il est donc difficile d'obtenir parfaitement la zone de Pareto dans cet exemple. La région sera définie d'autant plus précisément qu'il y a de points. La détermination de la zone de Pareto par nuage de points reste tout de même satisfaisante.

2.4. Conclusion

La méthodologie présentée a permis de donner une approximation satisfaisante de la zone optimale multicritère recherchée. L'utilisation simultanée d'un algorithme d'évolution et du concept de domination est adaptée aux problèmes d'optimisation multicritère. Cependant, il faut noter qu'un assez grand nombre de points est nécessaire pour définir la zone continue de Pareto. La région est alors aussi bien définie qu'elle est représentée par un grand nombre de pixels. L'exemple des granulés nous a permis de valider l'approche considérée.

3. APPLICATION A L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE

3.1. Introduction

Nous allons maintenant tester l'applicabilité de la méthode d'optimisation multicritère à l'homopolymérisation du styrène en émulsion étudiée au chapitre 3. Il s'agit de définir les critères que l'on souhaite optimiser et de les exprimer à partir du modèle élaboré précédemment. Le but est d'obtenir simultanément plusieurs caractéristiques du polymère obtenu. Le modèle doit donc pouvoir s'inscrire dans la procédure d'optimisation multicritère afin d'obtenir la zone de Pareto de notre système.

3.2. Enoncé du problème

3.2.1. Définition des critères

Dans ce problème, nous pouvons proposer d'optimiser la production du polymère, tout en essayant d'atteindre certaines caractéristiques du produit. Ces propriétés, que l'on qualifiera de « qualités » du produit, ne peuvent pas forcément être obtenues toutes en même temps. Il s'agit donc de trouver l'ensemble des compromis de tous ces critères.

Le modèle élaboré au chapitre 3 donne l'évolution au cours du temps des conversions X, du nombre de particules N_p, des masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en poids $\overline{M}_w$, à partir des conditions opératoires initiales, qui sont ici les concentrations initiales en amorceur $[A]_0$, monomère $[M]_0$ et tensioactif S_0, en un temps de polymérisation donné t_f. Les entrées et les sorties du modèle de simulation sont donc définies. La figure 5.8 représente schématiquement ce module de simulation.

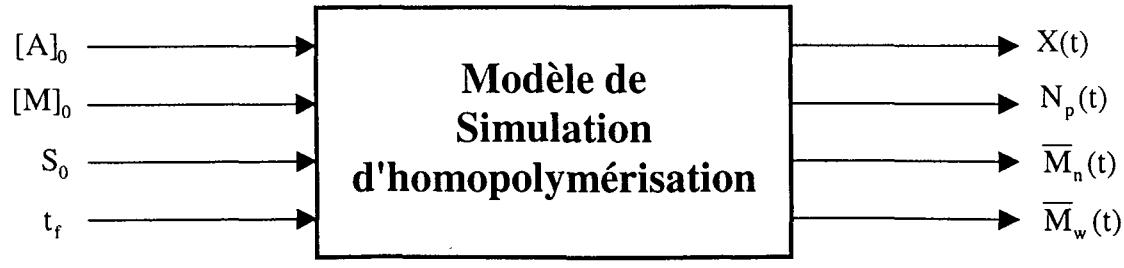


Figure 5.8 : représentation schématique des entrées-sorties du modèle d'homopolymérisation

A partir des sorties décrites ci-dessus, nous pouvons définir un critère de production f_1 à maximiser :

$$f_1 = X(t_f) \tag{5.17}$$

Nous définissons également deux critères de « qualité » f_2 et f_3 :

$$f_2 = \left|N_p(t_f) - N_{pd}\right| \tag{5.18}$$

$$f_3 = \left|\overline{M}_w(t_f) - \overline{M}_{wd}\right| \tag{5.19}$$

où les termes N_{pd} et $\overline{M}_{wd}$ désignent respectivement les valeurs désirées du nombre de particules et de la masse molaire moyenne en poids. Ces deux derniers critères sont à minimiser et correspondent à des valeurs à atteindre de façon la plus proche possible. Si le temps final de polymérisation est fixé, la concentration initiale en monomère l'est également dans la recette proposée au chapitre 3. L'objectif est donc de déterminer les variables d'entrée, $[A]_0$ et S_0, telles que ces trois critères soient optimisés simultanément.

3.2.2. Couplage du modèle et de la procédure d'optimisation multicritère

Le modèle de simulation peut alors directement s'inscrire dans la procédure d'optimisation multicritère. Si nous reprenons le principe de l'algorithme d'évolution décrit dans le chapitre 1 (cf. figure 1.1), le couplage entre le modèle et l'optimiseur est schématisé sur la figure 5.9 :

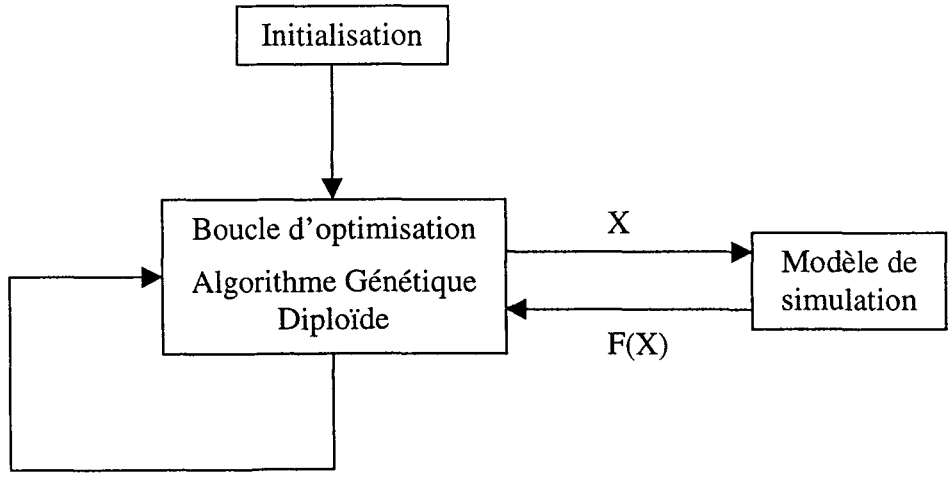


Figure 5.9 : schématisation du couplage entre le modèle et la procédure d'optimisation

L'initialisation propose aléatoirement plusieurs vecteurs d'entrée X avant d'entrer dans la boucle d'optimisation. Ces vecteurs d'entrée sont composés de $[A]_0$, $[M]_0$, S_0 et t_f. A partir de ceux-ci, le modèle de simulation calcule en sortie les valeurs $X(t)$, $N_p(t)$, $\overline{M}_n(t)$ et $\overline{M}_w(t)$. On peut ensuite en déduire les valeurs des trois critères f_1 à f_3 (équations 5.17 à 5.19), puis la fonction de domination F, pour chaque vecteur d'entrée, définie par l'équation (5.6). La boucle d'optimisation est alors effectuée jusqu'à ce que tous les vecteurs d'entrée soient non dominés.

3.3. Résultats

Pour définir plus précisément les deux critères de « qualité », nous proposons les valeurs désirées suivantes :

$$N_{pd} = 5.10^{17} \text{ particules.l}_{eau}^{-1} \tag{5.20}$$

$$\overline{M}_{wd} = 3.10^{6} \text{ g.mol}^{-1} \tag{5.21}$$

Nous définissons, de plus, le domaine de recherche des variables d'entrée et les valeurs constantes propres à la recette utilisée, à partir du plan d'expériences proposé en annexe A (§1) :

$$0 \leq [A]_0 \leq 4.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \tag{5.22}$$

$$0 \leq S_0 \leq 7 \text{ g.l}^{-1} \tag{5.23}$$

$$[M]_0 = 2{,}184 \text{ mol.l}^{-1} \tag{5.24}$$

$$t_f = 10\,800 \text{ s} \tag{5.25}$$

La figure 5.10 présente le résultat de la zone de Pareto pour les variables d'entrée $[A]_0$ et S_0. On observe que la zone est très petite et est située au bord supérieur de l'intervalle de la concentration initiale en amorceur. Les trois critères ne peuvent être optimisés simultanément qu'avec beaucoup d'amorceur et suivant une gamme de concentrations en tensioactif allant de 3,5 à 7 $g.l^{-1}$. La zone de Pareto étant obtenue sur le bord du domaine de validité du modèle, on pourrait être amené à élargir l'intervalle de recherche. Cette figure donne une première indication quant aux conditions initiales à utiliser pour pouvoir atteindre les caractéristiques fixées. Il est également intéressant de tracer le front de Pareto dans l'espace des critères. La figure 5.11 représente ce front en trois dimensions par projection d'un critère sur deux autres.

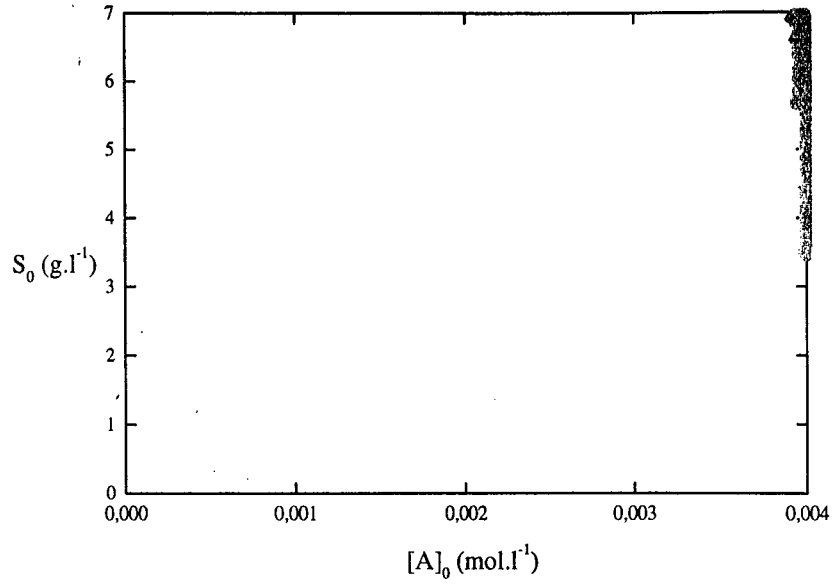


Figure 5.10 : zone de Pareto obtenue pour le système d'homopolymérisation pour les concentrations initiales en amorceur et en tensioactif

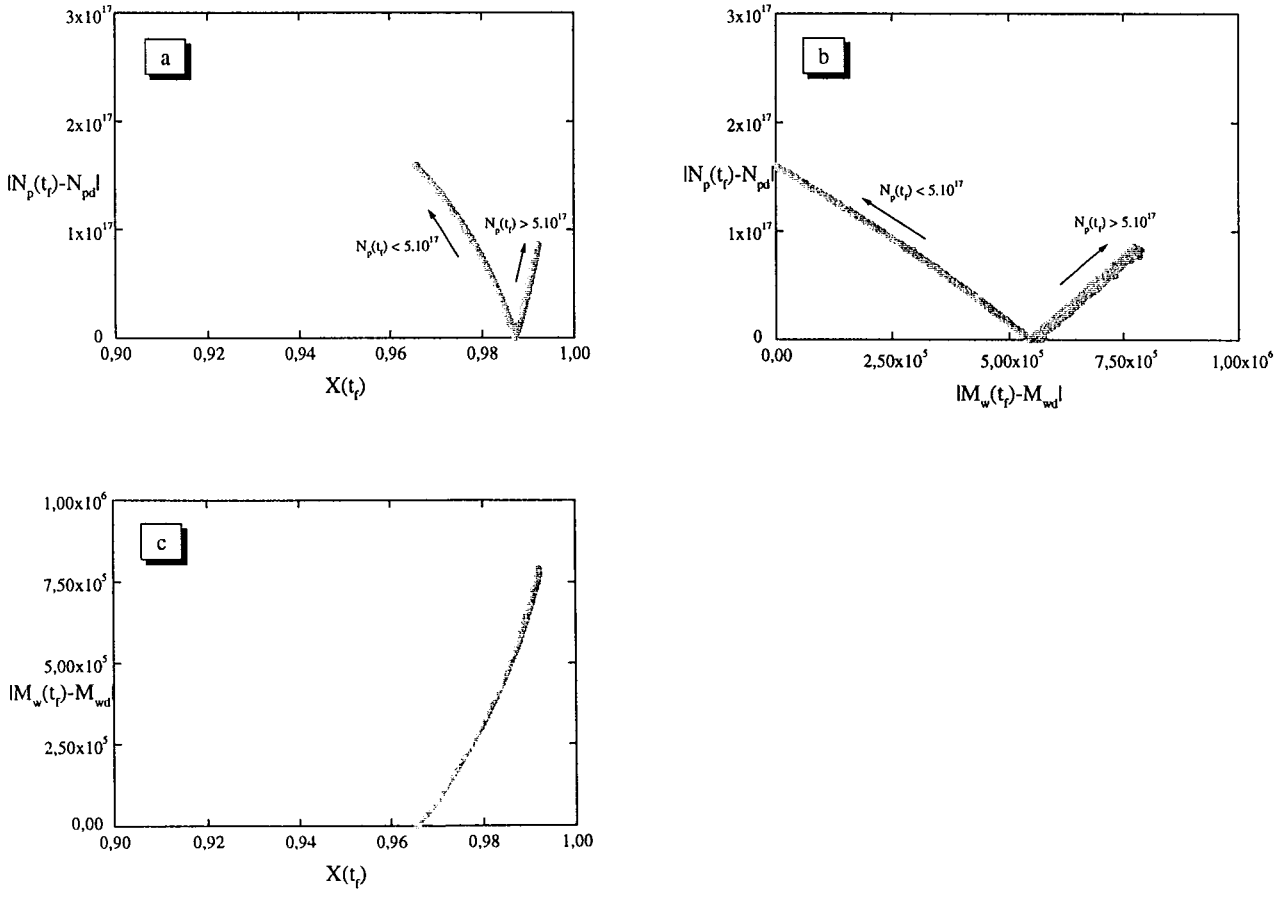


Figure 5.11 : front de Pareto obtenu pour le système d'homopolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3, représentés deux par deux

Le front de Pareto représente une surface dans un espace à trois dimensions. On remarque tout d'abord que le front en forme de V est dû aux critères mis sous la forme de valeurs absolues. La figure (a) montre que la valeur désirée du nombre de particules est atteinte avec un taux de conversion proche de 99 %. Mais d'autres valeurs sont déterminées pour que le taux de conversion dépasse les 99 %. Les résultats sont très proches en terme de conversion (> 96 %). Par contre, sur la figure (b), on note que les valeurs désirées pour le nombre de particules et la masse molaire moyenne en poids ne sont jamais obtenues en même temps (le point utopique est à l'origine). Une zone de compromis est donc déterminée. Enfin, sur la figure (c), les deux critères sont contradictoires.

Le résultat de l'optimisation multicritère sur le système d'homopolymérisation en émulsion a permis d'éliminer bon nombre de solutions dans l'espace de recherche des variables d'entrée. Celles-ci sont considérées comme inintéressantes vis à vis des objectifs que l'on s'est fixé et représentent ce qu'il ne faut pas faire. L'optimisation multicritère a été lancée plusieurs fois (une dizaine de fois) afin de voir si l'approximation obtenue est suffisante. Ces exécutions sont nécessaires en raison du caractère aléatoire de l'initialisation et de la reproduction des solutions. Il s'avère qu'à chaque fois le résultat reste similaire en terme de visualisation de la zone et du front de Pareto.

3.4. Conclusion

L'optimisation multicritère a été appliquée au système d'homopolymérisation en émulsion par couplage avec le modèle de simulation. Cette procédure a permis d'obtenir les solutions optimales au sens multicritère des objectifs fixés, sans définir de préférences au préalable. Il ne reste dans la zone de Pareto que les points susceptibles d'être intéressants. Par la suite, un choix devra être effectué suivant des préférences que l'on peut se fixer.

4. APPLICATION A LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'ALPHA-MÉTHYLSTYRÈNE

4.1. Introduction

La procédure d'optimisation multicritère est appliquée au système de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion. Le principe reste le même que précédemment par la définition de critères de « qualité », tout en optimisant la production. L'évaluation des solutions est faite ici par couplage avec le modèle de simulation de copolymérisation élaboré au chapitre 4.

4.2. Enoncé du problème

Le modèle de copolymérisation donne l'évolution au cours du temps des conversions X, du nombre de particules N_p, des masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en poids $\overline{M}_w$, et la composition en α-méthylstyrène dans le copolymère F_1, à partir des conditions opératoires initiales, qui sont ici les concentrations initiales en amorceur $[A]_0$, en monomères $[M]_0$ et en tensioactif S_0, la température T et la fraction massique initiale en α-méthylstyrène w_{AMS}, en un temps de polymérisation donné t_f. Les entrées et les sorties du modèle de simulation sont donc définies et représentées schématiquement sur la figure 5.12.

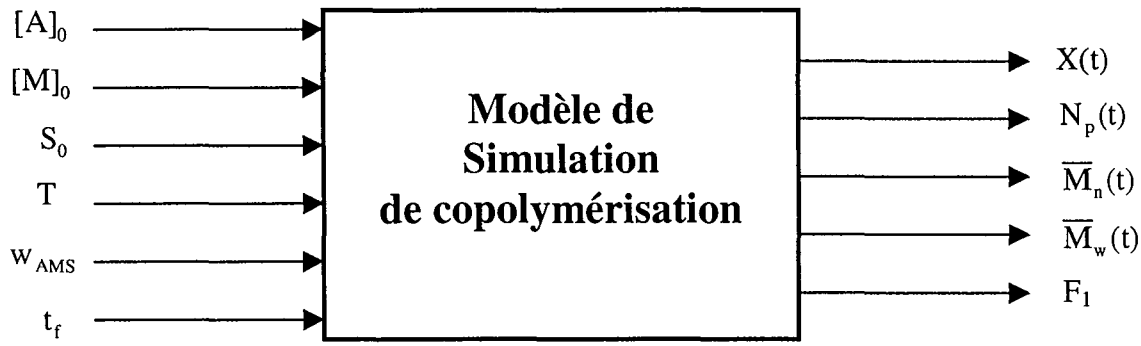


Figure 5.12 :représentation schématique des entrées-sorties du modèle de copolymérisation

La recette utilisée dans ce système de copolymérisation ne fait varier, plus précisément, que deux variables : T et w_{AMS}. A partir des sorties du modèle de copolymérisation, nous définissons un critère de production f_1 identique à celui du système d'homopolymérisation (cf. équation 5.17) :

$$f_1 = X(t_f) \tag{5.26}$$

En ce qui concerne les critères de « qualité », nous allons chercher à valoriser au maximum l'emploi d'α-méthylstyrène, sachant qu'il s'utilise essentiellement en copolymérisation. Nous avons choisi de maximiser la fraction molaire d'incorporation de l'α-méthylstyrène dans le copolymère, F_1, tout en essayant d'atteindre une masse molaire élevée. Les deux critères de « qualité », f_2 (à minimiser) et f_3 (à maximiser), sont donc définis par :

$$f_2 = \left|\overline{M}_w(t_f) - \overline{M}_{wd}\right| \tag{5.27}$$

$$f_3 = F_1(t_f) \tag{5.28}$$

où $\overline{M}_{wd}$ désigne la valeur désirée pour la masse molaire moyenne en poids. Nous n'avons pas choisi de critère décrivant le nombre de particules, estimant que le modèle ne le prédisait pas avec suffisamment de précision. L'objectif consiste à déterminer les deux variables d'entrée telles que ces trois critères soient optimisés simultanément.

4.3. Résultats

Pour définir plus précisément le critère de « qualité », nous proposons la valeur désirée suivante :

$$\overline{M}_{wd} = 3.10^6 \text{ g.mol}^{-1} \tag{5.29}$$

Nous définissons également le domaine de recherche des variables d'entrée ainsi que les valeurs constantes propres à la recette utilisée, à partir du plan d'expériences proposé en Annexe A (§2) :

$$323{,}15 \leq T \leq 358{,}15 \text{ K} \tag{5.30}$$

$$0 \leq w_{AMS} \leq 1 \tag{5.31}$$

$$[A]_0 = 3{,}7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \tag{5.32}$$

$$[M]_0 = 2{,}184 \text{ mol.l}^{-1} \tag{5.33}$$

$$S_0 = 3 \text{ cmc} \tag{5.34}$$

$$t_f = 21\,600 \text{ s} \tag{5.35}$$

La figure 5.13 présente le résultat de la zone de Pareto pour les variables d'entrée T et w_{AMS}.

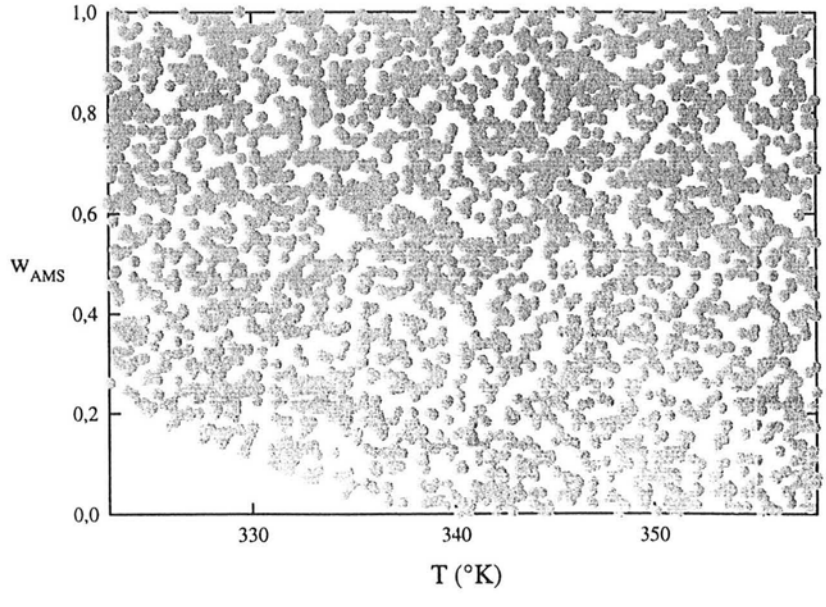


Figure 5.13 : zone de Pareto obtenue pour le système de copolymérisation pour la température et la fraction massique initiale en α-méthylstyrène

On peut remarquer dans ce cas que la zone de Pareto est très grande et qu'elle constitue pratiquement tout l'espace de recherche. Nous allons tracer le front de Pareto sur la figure 5.14 pour mieux visualiser le phénomène. Il représente une surface dans un espace à trois dimensions. Sur la figure (a), nous remarquons qu'il est absolument impossible de maximiser simultanément la fraction molaire d'incorporation de l'α-méthylstyrène dans le copolymère et d'obtenir la masse molaire moyenne en poids désirée. Ces deux critères sont donc très contradictoires et le front de Pareto présente l'ensemble des compromis. Le même constat est observé sur la figure (b) entre X et F_1. Par contre, nous pouvons voir sur la figure (c) que la zone est plus étendue et qu'il est possible d'optimiser X et $\overline{M}_w$.

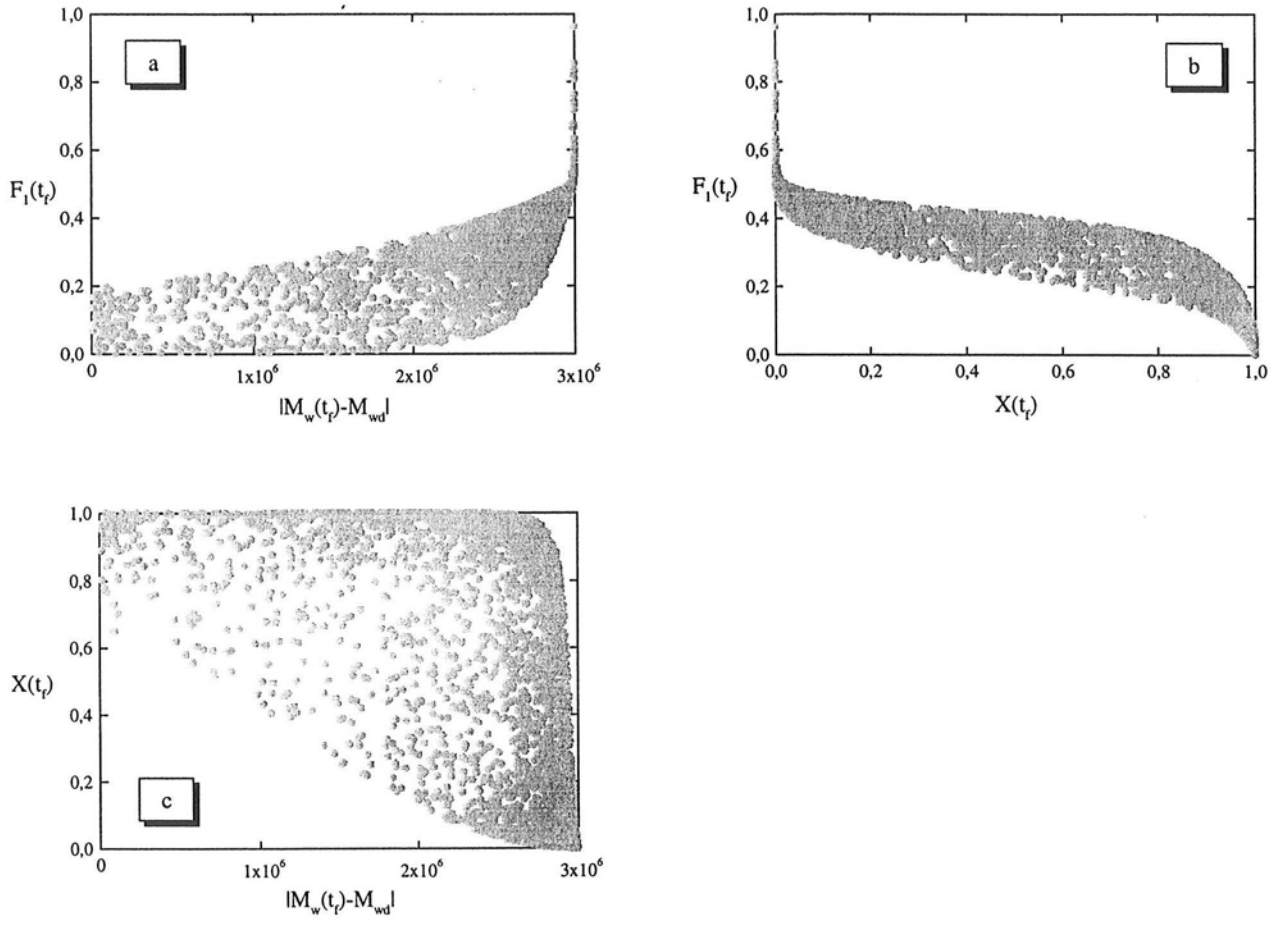


Figure 5.14 : front de Pareto obtenu pour le système de copolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3, représentés deux par deux

4.4. Conclusion

La procédure d'optimisation multicritère a été appliquée au système de copolymérisation par couplage avec le modèle construit. L'optimisation multicritère n'a pas permis de répondre précisément au problème posé étant donné le nombre des solutions qui conviennent. Des explications peuvent être avancées avec le tracé du front de Pareto. Si la première phase de l'analyse multicritère donne un résultat mitigé, l'utilisation d'un système d'aide à la décision devra pouvoir proposer des solutions.

5. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de développer une procédure d'optimisation multicritère capable de tenir compte simultanément de plusieurs objectifs. La méthodologie est basée sur le concept de domination et l'utilisation de l'algorithme génétique diploïde, afin d'obtenir une zone d'intérêt. La procédure est directement couplée au modèle de simulation de la polymérisation qui évalue les différentes caractéristiques du polymère au cours du temps. A partir des sorties calculées du modèle, plusieurs propriétés du produit peuvent être définies comme des critères à optimiser. Nous avons opté pour des valeurs de propriétés au temps final de polymérisation, mais d'autres valeurs au cours du temps peuvent être imaginées suivant l'application recherchée. Nous avons donc obtenu une zone optimale multicritère pour chaque système de polymérisation en émulsion, en optimisant simultanément les différents objectifs que l'on s'est fixé. L'importance de cette phase d'optimisation multicritère réside dans le fait que toutes les solutions non optimales ont été rejetées. Nous connaissons donc par cette approche ce qu'il ne faut pas faire. Nous avons pu remarquer qu'une zone de Pareto pouvait avoir des formes et des grandeurs très différentes suivant les applications : très petite pour l'homopolymérisation, très grande pour la copolymérisation et intermédiaire pour les granulés. A partir de chaque zone d'intérêt, il convient ensuite d'introduire ses préférences selon les critères à optimiser.

CHAPITRE 6

Systèmes d'Aide à la Décision

1. INTRODUCTION **179**

2. LES BILANS DE FLUX **179**

2.1. INTRODUCTION 179
2.2. DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE 180
2.2.1. Définition des paramètres *180*
2.2.2. Indice de concordance *180*
2.2.3. Indice de discordance *181*
2.2.4. Degrés de surclassement et bilans de flux *182*
2.3. APPLICATION À UN EXEMPLE DIDACTIQUE 184
2.3.1. Définition des préférences *184*
2.3.2. Résultats *184*
2.4. CONCLUSION 185

3. LES « ROUGH SETS » **186**

3.1. INTRODUCTION 186
3.2. DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE 186
3.2.1. Relation indiscernable et construction de la table de décision *186*
3.2.2. Approximations hautes et basses *188*
3.2.3. Précision de l'approximation *189*
3.2.4. Qualité de l'approximation *189*
3.2.5. Règles de décision et règles déterministes *189*
3.2.6. Classement final *190*
3.3. APPLICATION À UN EXEMPLE DIDACTIQUE 190
3.3.1. Définition des préférences *190*
3.3.2. Résultats *193*
3.4. CONCLUSION 195

4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA ROBUSTESSE **195**

4.1. DÉFINITION 195
4.2. CAS DE L'EXEMPLE DIDACTIQUE 196
4.3. LES BILANS DE FLUX 196
4.4. LES « ROUGH SETS » 197
4.5. CONCLUSION 198

5. APPLICATION A L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE 199

5.1. INTRODUCTION 199
5.2. LES BILANS DE FLUX 199
5.2.1. Définition des préférences 199
5.2.2. Résultats 199
5.3. LES « ROUGH SETS » 201
5.3.1. Définition des préférences 201
5.3.2. Résultats 202
5.4. CONCLUSION 203

6. APPLICATION A LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'ALPHA-MÉTHYLSTYRÈNE 203

6.1. INTRODUCTION 203
6.2. LES BILANS DE FLUX 203
6.2.1. Définition des préférences 203
6.2.2. Résultats 204
6.3. LES « ROUGH SETS » 206
6.3.1. Définition des préférences 206
6.3.2. Résultats 206
6.3.3. Définition de contraintes 208
6.4. CONCLUSION 211

7. CONCLUSION 211

1. INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'optimisation simultanée de plusieurs critères amenait à considérer plusieurs solutions, formant ainsi une zone de compromis. La zone de Pareto est obtenue sans donner d'indication préalable quant à la préférence d'un critère par rapport à un autre ou d'un point par rapport à un autre. Cependant, parmi les nombreuses solutions possibles, il est intéressant de mettre en avant la meilleure solution. Pour effectuer ce choix, la définition de préférences par un être humain, appelé décideur, doit permettre d'élaborer un système d'aide à la décision. La solution dépendra donc des paramètres de décision du décideur. De nombreuses méthodes d'agrégation multicritère existent (cf. chapitre 1, §6) pour traiter des exemples dont le nombre de solutions à classer est généralement assez faible (une cinquantaine au maximum). Nous avons choisi de développer deux méthodes différentes permettant de classer un grand nombre de solutions potentielles (de l'ordre de plusieurs milliers).

La première partie présente une méthode d'agrégation partielle, appelée bilans de flux, qui est élaborée à partir de poids et de seuils de préférence définis par le décideur. Une deuxième approche, par « rough sets », est développée dans la seconde partie à partir d'un classement préalable d'un petit nombre de points. Pour chacun de ces systèmes d'aide à la décision, la méthodologie est exposée avant de les illustrer sur la zone de Pareto obtenue pour le procédé de fabrication d'aliments granulés. Enfin, les deux dernières parties sont consacrées à l'applicabilité de ces deux méthodes sur, respectivement, les procédés d'homoplymérisation du styrène et de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion.

2. LES BILANS DE FLUX

2.1. Introduction

En génie des procédés, les réponses du système ont des significations physiques bien particulières. C'est pourquoi nous avons choisi de développer un modèle de préférences basé sur une méthode d'agrégation partielle (Roy et Bouyssou, 1993). Toutes les solutions non dominées peuvent être comparées deux à deux pour définir des surclassements éventuels entre celles-ci. Un système d'aide à la décision est alors développé en collaboration avec le Professeur Kiss de l'Université Laval au Québec. Celui-ci s'inspire d'une structure ELECTRE pour agréger les préférences d'un décideur, à partir de la connaissance de la valeur de chacun des critères pour tous les points. La méthode, dite des « bilans de flux », est également inspirée du procédé PROMETHEE et permet ensuite de faire la synthèse des surclassements définis auparavant. Cette approche relie les préférences de la façon la plus réaliste possible.

2.2. Développement théorique

2.2.1. Définition des paramètres

Cet algorithme d'analyse multicritère est développé par la comparaison des solutions potentielles deux à deux. Le décideur doit alors exprimer plusieurs paramètres pour définir ses préférences. Des poids, w_k, pour chaque critère k, sont d'abord introduits pour décrire l'importance relative de chaque objectif. Ces coefficients sont choisis de telle sorte qu'ils soient normés :

$$\sum_{k=1}^{n} w_k = 1 \tag{6.1}$$

De plus, différents seuils sont également définis pour chaque critère k : indifférence q_k, préférence p_k et veto v_k. Le seuil d'indifférence est défini de telle sorte qu'aucune différentiation notable ne permette de ressortir une solution par rapport à une autre. Le seuil de préférence marque une réelle préférence d'un point par rapport à un autre. Enfin, le seuil de veto intervient quand on compare deux points et qu'un est trop mauvais par rapport à l'autre pour un critère. Dans ce cas, on ne se préoccupe plus des autres critères. Etre au dessus du seuil de veto pour un critère est accablant pour un point, même s'il est très bon pour les autres critères. Les trois seuils sont définis, pour chaque critère k, de telle sorte qu'ils vérifient l'inégalité :

$$0 \le q_k \le p_k \le v_k \tag{6.2}$$

2.2.2. Indice de concordance

Le point de départ de cette méthode, outre la définition des différents poids et seuils, est l'ensemble des solutions non dominées avec la connaissance de chacun des critères correspondants. Le calcul de la différence des critères pour chaque paire d'alternatives [i, j] et pour chaque critère k s'effectue alors facilement (le terme alternative correspond ici à une solution potentielle) :

$$\begin{gathered} \Delta_k[i,j] = f_k(i) - f_k(j) \\ \text{pour } i = 1..m,\ j = 1..m \text{ et } k = 1..n \end{gathered} \tag{6.3}$$

où m est le nombre total de solutions potentielles à classer et n le nombre de critères. Un indice de concordance global C[i,j] est déterminé pour chaque paire d'alternatives ($i = 1..m$ et $j = 1..m$), de la même façon que dans la méthode ELECTRE III (Roy, 1978) :

$$C[i,j] = \sum_{k=1}^{n} w_k . c_k[i,j] \quad \text{où} \quad c_k[i,j] = \begin{cases} 1 & \text{si } -\Delta_k[i,j] \le q_k \\ \dfrac{\Delta_k[i,j] + p_k}{p_k - q_k} & \text{si } q_k < -\Delta_k[i,j] \le p_k \\ 0 & \text{si } p_k < -\Delta_k[i,j] \end{cases} \tag{6.4}$$

Pour une meilleure compréhension de cet indice de concordance, nous représentons graphiquement sur la figure 6.1, l'indice de concordance local $c_k[i,j]$ pour le critère k.

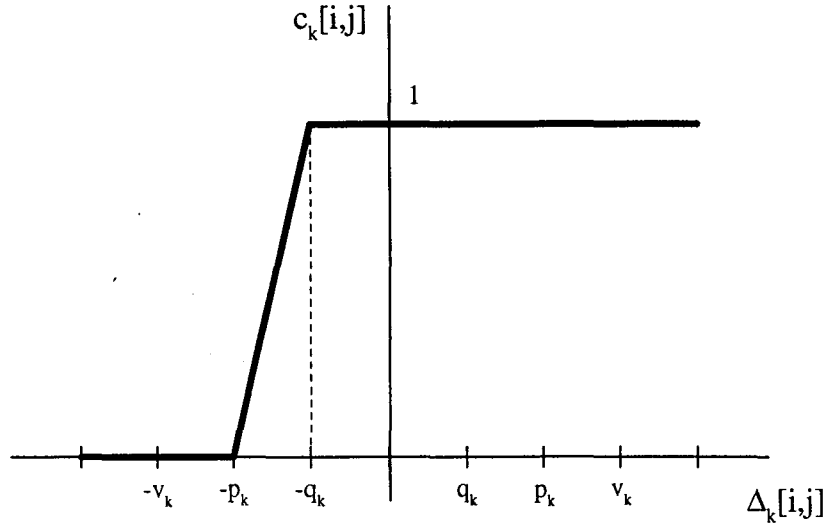


Figure 6.1 : représentation graphique de l'indice de concordance local $c_k[i,j]$ en fonction de la différence des critères $\Delta_k[i,j]$

L'objectif consiste à comparer le point i par rapport au point j, dans le cas du critère k à maximiser. Si i est meilleur que j, l'indice de concordance local vaut 1. Si i est moins bon que j, mais pour une valeur inférieure au seuil d'indifférence q_k, l'indice de concordance local vaut également 1. Par contre, si i est moins bon que j au delà du seuil de préférence p_k, l'indice de concordance local vaut 0. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est utilisée pour définir l'indice de concordance local. La définition (6.4) n'est valable que dans le cas de la maximisation du critère k. Pour une minimisation, les formules symétriques ou la maximisation de son opposé peuvent être utilisées.

2.2.3. Indice de discordance

Pour tenir compte d'une valeur d'un critère très faible, un indice de discordance $D_k[i,j]$ est également calculé pour chaque critère k ($k = 1..n$) et chaque paire d'alternatives ($i = 1..m$ et $j = 1..m$), comme dans la méthode ELECTRE III (Roy, 1978) :

$$D_k[i,j] = \begin{cases} 0 & \text{si } -\Delta_k[i,j] \le p_k \\ \dfrac{-\Delta_k[i,j] - p_k}{v_k - p_k} & \text{si } p_k < -\Delta_k[i,j] \le v_k \\ 1 & \text{si } v_k < -\Delta_k[i,j] \end{cases} \tag{6.5}$$

Cet indice est défini pour déclasser un point dont sa différence de valeur d'un critère avec un autre point est supérieure au seuil de veto. La figure 6.2 montre graphiquement l'indice de discordance $D_k[i,j]$ pour le critère k.

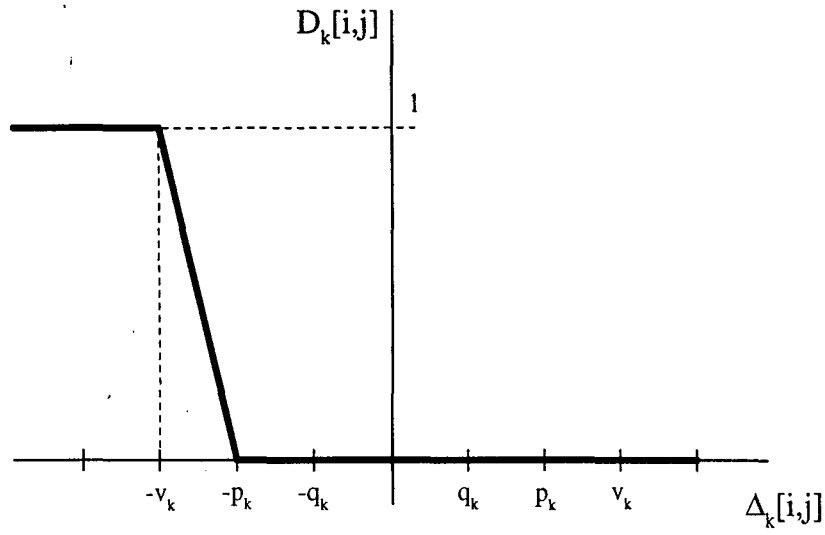


Figure 6.2 : représentation graphique de l'indice de discordance local $D_k[i,j]$ en fonction de la différence des critères $\Delta_k[i,j]$

La préférence d'un point i par rapport à un point j est dite discordante au dessus du seuil de veto v_k, et l'indice de discordance vaut 1. A l'inverse, elle est non discordante en dessous du seuil de préférence p_k, et l'indice de discordance est nul. Entre ces deux seuils, une approximation linéaire est utilisée pour calculer l'indice de discordance. Comme pour le calcul de l'indice de concordance, l'expression (6.5) n'est valable que dans le cas de la maximisation du critère k.

2.2.4. Degrés de surclassement et bilans de flux

Les indices de concordance et de discordance sont utilisés pour introduire ce que l'on appelle des degrés de surclassement $\sigma[i,j]$ pour chaque paire d'alternatives [i,j]. Ceux-ci sont obtenus à partir de la formule suivante ($i = 1..m$ et $j = 1..m$), (Rousseau et Martel, 1994) :

$$\sigma[i,j] = C[i,j].\prod_{k=1}^{n}\left[1-(D_k[i,j])^3\right] \tag{6.6}$$

Le point i surclasse d'autant plus le point j que leur degré de surclassement est proche de 1 ($0 \leq \sigma[i,j] \leq 1$). Par contre, si le point i est bien meilleur que le point j pour la plupart des critères, mais qu'il est bien plus mauvais pour un seul critère, leur degré de surclassement sera proche de 0. Le degré de surclassement étant sous la forme d'un produit d'une fonction de l'indice de discordance, il suffit qu'un seul critère soit beaucoup moins bon pour le point i pour que le degré de surclassement deviennent nul. Le seuil de veto agit donc comme une contrainte à ne pas dépasser sur chaque critère. La forme cubique permet d'accentuer cet effet de contraintes en considérant que juste avant le seuil de veto, la discordance n'est pas trop élevée. La figure 6.3 représente cette forme cubique, $1-(D_k[i,j])^3$, pour le critère k.

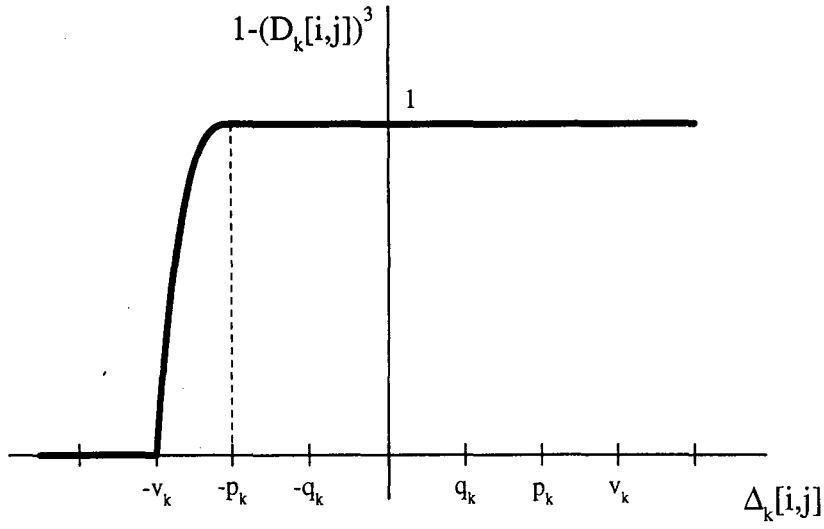


Figure 6.3 : représentation graphique de l'indice de discordance local $D_k[i,j]$ sous sa forme cubique en fonction de la différence des critères $\Delta_k[i,j]$

L'ensemble des relations de surclassement obtenu peut être représenté par une matrice de surclassement. On compare chaque point avec tous les autres formant l'ensemble des solutions non dominées. A partir des degrés de surclassement, deux ordres préalables sont établis de façon similaire à la méthode PROMETHEE (Brans et Vincke, 1985), en calculant ce que l'on appelle un flux sortant σ_i^+ et un flux entrant σ_i^- pour chaque point i (i = 1..m) :

$$\sigma_i^+ = \sum_{j=1}^{m} \sigma[i,j] \tag{6.7}$$

$$\sigma_i^- = \sum_{j=1}^{m} \sigma[j,i] \tag{6.8}$$

Le flux sortant correspond à la façon dont le point i surclasse tous les points j, alors que le flux entrant correspond à la façon dont le point i est surclassé par tous les points j. Finalement, le classement total est déduit du bilan de flux σ_i, pour chaque point i (i = 1..m) :

$$\sigma_i = \sigma_i^+ - \sigma_i^- \tag{6.9}$$

Le point qui a le plus grand bilan de flux est considéré comme la meilleure solution et celui qui a le plus petit bilan de flux, comme la plus mauvaise, autrement appelée « nadir ». D'éventuels *ex-æquo* peuvent également être obtenus dans le classement final.

2.3. Application à un exemple didactique

2.3.1. Définition des préférences

Le système d'aide à la décision par bilans de flux est appliqué sur l'ensemble des solutions non dominées obtenu au chapitre précédent, pour l'exemple du procédé de fabrication d'aliments granulés pour bétail. La connaissance du procédé et de ses réponses permet à un décideur de proposer des poids et des seuils comme paramètres de l'algorithme d'analyse multicritère. La définition des préférences du décideur est alors présentée dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : définition des poids et seuils de l'algorithme par bilan de flux pour le procédé de fabrication des granulés

	w_k	q_k	p_k	v_k
Indice de friabilité	1/3	0,2	0,5	0,8
Humidité	1/3	0,5	1,5	3
Consommation énergétique	1/3	1	3	6

Ces valeurs peuvent être considérées comme totalement subjectives.

2.3.2. Résultats

A partir de la définition des préférences, un classement total est obtenu pour toutes les solutions non dominées par valeurs des bilans de flux décroissantes. Une visualisation des résultats est présentée sur la figure 6.4. Nous avons choisi une représentation par *quintile* pour une meilleure compréhension. La meilleure et la plus mauvaise solutions sont également tracées.

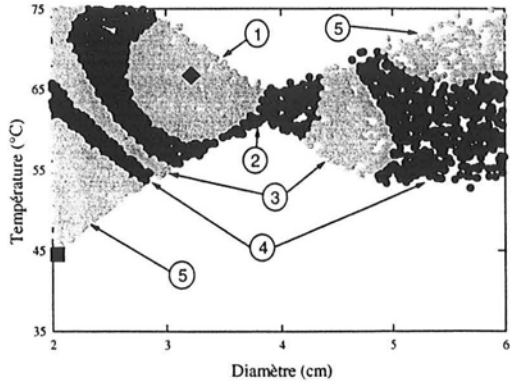


Figure 6.4 : classement total de la zone de Pareto représenté *quintile* par *quintile*, meilleure (◆) et plus mauvaise (■) conditions données par les bilans de flux

Les *quintiles* sont représentés en zones concentriques (● : première zone avec les 20 % premières solutions dont la meilleure, ● : deuxième zone, ● : troisième zone, ● : quatrième zone, ● : cinquième zone dont le « nadir »). Sur la figure 6.4, nous pouvons remarquer que le meilleur point obtenu est robuste vis à vis d'une variation éventuelle de la température. Cela n'était pas le cas pour la solution optimale obtenue par combinaison linéaire (cf. figure 5.5), qui se trouve de plus dans le second *quintile*. La meilleure solution obtenue par le système d'aide à la décision n'est pas altérée par une légère variation des conditions opératoires. Elle resterait non seulement optimale au sens de Pareto, mais également dans le premier *quintile* défini. Le tableau 6.2 présente les caractéristiques du meilleur et du plus mauvais points.

Tableau 6.2 : caractéristiques du meilleur point et du « nadir » obtenus par bilans de flux

	Meilleur point	« Nadir »
Diamètre (cm)	3,22	2,04
Température (°C)	66,7	44,5
Indice de friabilité	1,74	5,34
Humidité	13,44	13,01
Consommation énergétique	8,13	8,84

Sachant que les trois critères sont à minimiser, le choix entre les deux points paraît évident (deux critères semblables et un indice de friabilité bien meilleur pour la première solution).

2.4. Conclusion

La méthode des bilans de flux a été développée comme système d'aide à la décision, inspirée des méthodes d'agrégation partielles. Elle a permis de classer toutes les solutions potentielles à partir des préférences du décideur. Les préférences sont définies par l'introduction de poids, de seuils d'indifférence, de préférence et de veto pour chaque critère. Un bilan de flux entre les degrés de surclassement croisés permet de proposer une solution, considérée comme la meilleure. Celle-ci dépend fortement des paramètres du modèle de préférence définis par le décideur. Une bonne connaissance du procédé est alors nécessaire pour pouvoir les spécifier de façon satisfaisante. Une part de subjectivité intervient donc dans le choix des poids et des seuils.

3. LES « ROUGH SETS »

3.1. Introduction

Les « rough sets » sont un nouveau concept mathématique que l'on peut traduire par ensembles vagues ou imprécis. Cette approche a été introduite au début des années 80 et peut être considérée comme originale vis-à-vis des autres méthodes d'aide à la décision (Pawlak, 1982). Le but est de traiter de l'information vague ou imparfaite, inhérente aux situations de décision, pour en retirer une classification. Au départ, des différences peuvent être perçues entre divers objets pour former des classes d'objets n'ayant pas de différences fondamentales. Cette indiscernabilité à l'intérieur des classes permet de construire une connaissance du système. Dernièrement, le concept des « rough sets » a été utilisé pour traiter des problèmes de décision multicritère (Pawlak et Slowinski, 1994). Un modèle de préférence est alors construit à partir de lois déduites d'un sous-ensemble d'exemples significatifs en terme d'objectifs.

Prenons comme exemple d'application les vérifications d'indications pour traiter une maladie d'estomac (Slowinski, 1992). L'utilisation de la théorie des « rough sets », sur un ensemble de 122 patients décrits par onze caractéristiques, a permis de réduire le problème à cinq critères prépondérants pour obtenir une qualité de classification satisfaisante. Ceux-ci ont été obtenus à partir de tests entraînant des effets négatifs sur les patients. Les lois de décision ont alors été appliqués lors de l'opération de 70 nouveaux patients, conduisant à une amélioration des résultats de réussite de 82 % à 93 %. D'autres applications utilisent cette philosophie basée sur l'analyse de l'information disponible avant de prendre une décision. Nous allons utiliser cette théorie pour traiter nos problèmes de génie des procédés après avoir présenté les différents concepts de base.

3.2. Développement théorique

3.2.1. Relation indiscernable et construction de la table de décision

Le point de départ de la théorie des « rough sets » est la définition d'une relation indiscernable. A cause d'un certain manque d'information, cette relation montre le fait que nous sommes incapables de discerner certains objets à partir de l'information disponible. Cela implique l'utilisation de plusieurs objets plutôt que d'un seul pour pouvoir faire des comparaisons. Une table de décision est alors construite pour un nombre restreint de solutions potentielles, choisies dans la zone de Pareto. Cette table comporte trois éléments : chaque paire d'actions parmi l'échantillon restreint choisi, une valeur de fonction $u_k(x,y)$ pour chaque paire (x,y) et chaque fonction k ($k = 1..n$), et un indicateur de préférence ou de non préférence de x par rapport à y. La table de décision générale est illustrée par le tableau 6.3.

Tableau 6.3 : présentation générale d'une table de décision

		f_1	f_2	.....	f_n	D
H_P	(a_i,a_j)	$u_1(a_i,a_j)$	$u_2(a_i,a_j)$	.....	$u_n(a_i,a_j)$	P
H_N	(a_j,a_i)	$u_1(a_j,a_i)$	$u_2(a_j,a_i)$	.....	$u_n(a_j,a_i)$	N

Un classement préalable est effectué pour l'échantillon restreint d'actions a_i. Celui-ci va donc du premier, a_1, au dernier, a_{nr}, où nr est le nombre restreint d'actions choisis. Les sous-ensembles des paires d'actions sont alors définis de la façon suivante :

$$H_P = \{(a_i,a_j) \ / \ i \in [1..nr], j \in [1..nr] \text{ et } i < j\} \tag{6.10}$$

$$H_N = \{(a_j,a_i) \ / \ i \in [1..nr], j \in [1..nr] \text{ et } i < j\} \tag{6.11}$$

Les sous-ensembles de paires d'actions H_P et H_N forment l'ensemble des paires d'actions H. Les valeurs des fonctions u_k sont calculées à partir des relations de dominance, en considérant que les critères sont à minimiser (Greco *et al.*, 1999) :

$$u_k(a_i,a_j) = \begin{cases} 1 \text{ si } f_k(a_i) < f_k(a_j) \\ 0 \text{ sinon} \end{cases} \quad \forall k \in [1..n], \forall i \in [1..nr], \forall j \in [1..nr] \text{ et } i \neq j \tag{6.12}$$

L'indicateur D de préférence ou de non préférence peut prendre les deux valeurs suivantes :

$$D(a_i,a_j) = \begin{cases} P \text{ si } a_i \text{ est préféré à } a_j \\ N \text{ si } a_i \text{ n'est pas préféré à } a_j \end{cases} \quad \forall i \in [1..nr], \forall j \in [1..nr] \text{ et } i \neq j \tag{6.13}$$

La construction de la table de décision suppose que le décideur est capable d'exprimer ses préférences en classant un petit nombre de points. A partir de celle-ci, la relation indiscernable de l'ensemble H des paires d'actions choisies est défini par (Pawlak, 1997) :

$$\begin{aligned} I(H) = \{&(a_i,a_j), i \in [1..nr], j \in [1..nr] \text{ et } i \neq j \ / \\ &u_k(x) = u_k(y) \ \forall k \in [1..n], x \in H \text{ et } y \in H\} \end{aligned} \tag{6.14}$$

3.2.2. Approximations hautes et basses

A partir de la construction de la table de décision, il est intéressant de connaître les caractéristiques des paires d'actions ayant un indicateur de préférence (ou de non préférence). La question est de savoir si l'on peut décrire un ensemble de paires d'actions en termes de critères f_k. Par exemple, un élément de H_P peut avoir les mêmes caractéristiques qu'un élément de H_N vis à vis de leurs valeurs de fonctions de dominance. Pour rendre compte de ces observations, deux sous-ensembles sont définis, appelés approximation haute Q^* et approximation basse Q_* de l'ensemble H_P.

$$Q^*(H_P) = \{(a_i, a_j) \in H \ / \ I(H) \cap H_P \neq \varnothing\} \tag{6.15}$$

$$Q_*(H_P) = \{(a_i, a_j) \in H \ / \ I(H) \subseteq H_P\} \tag{6.16}$$

L'approximation haute de H_P contient toutes les paires d'actions (a_i,a_j) de H_P ou H_N dont les relations de dominance sont toutes dans H_P. L'approximation basse de H_P contient toutes les paires d'actions (a_i,a_j) de H_P ayant des relations de dominance que l'on ne retrouve pas dans H_N. Les approximations hautes et basses de l'ensemble H_N se déterminent de façon similaire.

Un nouvel ensemble, $BQ(H_P)$, est ensuite défini, appelé région bornée de H_P.

$$BQ(H_P) = Q^*(H_P) - Q_*(H_P) \tag{6.17}$$

Si la région bornée de H_P est un ensemble vide, *i.e.* $BQ(H_P) = \varnothing$, l'ensemble de H_P sera appelé ensemble précis de l'ensemble H. Par contre, si la région bornée de H_P n'est pas vide, *i.e.* $BQ(H_P) \neq \varnothing$, l'ensemble de H_P sera appelé ensemble imprécis (« rough ») de l'ensemble H.

Pour illustrer schématiquement ces concepts d'approximation, nous proposons un tracé graphique sur la figure 6.5 inspirée de Walczak et Massart (1999). Un ensemble X est symbolisé par un ovale. L'approximation basse est représentée par les rectangles blancs à l'intérieur de l'ovale alors qu'il faut ajouter les rectangles gris pour représenter l'approximation haute. Les rectangles gris seuls correspondent à la région bornée, ou frontière, de l'ensemble X.

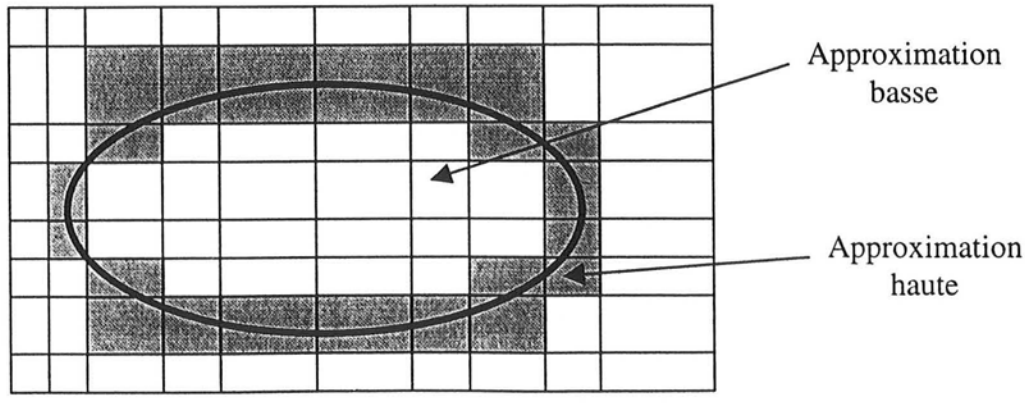


Figure 6.5 : représentation graphique des approximations haute et basse d'un ensemble X

La base de la théorie des « rough sets » repose donc sur la définition de la région bornée d'un ensemble de paires d'actions. En résumé, nous sommes dans le cas d'un ensemble imprécis lorsqu'une même série de relations de dominance se retrouve à la fois pour une paire d'actions de l'ensemble H_P et pour une dans l'ensemble H_N.

3.2.3. Précision de l'approximation

Les « rough sets » peuvent également être caractérisés numériquement par un coefficient, appelé précision de l'approximation.

$$\alpha_Q(H_P) = \frac{|Q_*(H_P)|}{|Q^*(H_P)|} \tag{6.18}$$

où |X| est le cardinal de l'ensemble X. La précision de l'approximation est comprise entre 0 et 1. Avec un raisonnement similaire à la région bornée, l'ensemble H_P est précis si $\alpha_Q(H_P) = 1$ et imprécis si $\alpha_Q(H_P) < 1$.

3.2.4. Qualité de l'approximation

Une qualité de l'approximation de l'ensemble H peut également être définie (Zaras, 1999) :

$$\gamma_Q(H) = \frac{|Q_*(H_P) \cup Q_*(H_N)|}{|H|} \tag{6.19}$$

Elle correspond au rapport du nombre d'éléments des approximations basses de H_P et H_N sur le nombre d'éléments de H.

3.2.5. Règles de décision et règles déterministes

A partir de la table de décision, les relations de dominances pour chaque paire d'actions forment ce que l'on appelle les règles de décision. Pour une paire d'actions, une relation de dominance est calculée pour chaque critère k (fonction u_k) et un indicateur de préférence ou de non préférence est noté suivant le classement préalable que l'on s'est donné. Une synthèse des différentes règles permet de générer les règles de décision valables pour chaque paire d'actions et du type :

SI (comparaison des fonctions entre a_i et a_j) ALORS indicateur (6.20)

Le terme de comparaison peut concerner une ou plusieurs des fonctions à optimiser. L'indicateur peut aussi bien être de préférence, de non préférence ou les deux. Parmi toutes ces règles, on peut retenir les règles déterministes, c'est-à-dire celles qui entraînent un indicateur de préférence ou de non préférence.

3.2.6. Classement final

La dernière étape de la méthode consiste à appliquer les règles déterministes à l'ensemble des points de la zone de Pareto. La détermination du classement final est adapté des relations de dominance obtenues par approximation imprécise (Greco *et al.* 1999). Comparons deux points b_i et b_j. Si cette comparaison ne vérifie pas de règle déterministe, on ne peut rien déduire sur la préférence entre ces deux points. Par contre, si elle vérifie une règle déterministe, un indicateur de préférence ou de non préférence peut être appliqué entre b_i et b_j. Les relations de préférence et de non préférence sont respectivement noté $\succ$ et $N\succ$. La traduction mathématique peut s'écrire de la façon suivante :

$$\text{Si } (b_i, b_j) \text{ ne vérifie pas de règle déterministe : } S_j^+(b_i) = 0 \text{ et } S_i^-(b_j) = 0$$

$$\text{Sinon } S_j^+(b_i) = 2\mathcal{P} - 1 \text{ et } S_i^-(b_j) = 1 - 2\mathcal{P} \text{ où } \begin{cases} \mathcal{P} = 1 \text{ si } b_i \succ b_j \\ \mathcal{P} = 0 \text{ si } b_i \, N\succ b_j \end{cases} \tag{6.21}$$

où S_j^+ et S_i^- sont des fonctions de préférence locale par comparaison de deux points b_i et b_j, respectivement pour le comparant b_i et le comparé b_j. Ces fonctions valent 1 ou –1 suivant les cas de préférence si une règle déterministe est vérifiée. Dans le cas contraire, ces fonctions sont nulles. La détermination des fonctions de préférence locale est appliquée pour toutes les paires de solutions de la zone de Pareto (b_i, b_j) $(i = 1..m,\ j = 1..m \text{ et } j \neq i)$. Par un bilan des fonctions préférence locale, une fonction de préférence globale, S, est définie pour chaque point de la zone de Pareto.

$$S(b_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{m} S_j^+(b_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{m} S_j^-(b_i) \tag{6.22}$$

Cette expression peut s'apparenter au bilan de flux décrit précédemment. Chaque action est ensuite classée suivant les valeurs de leur fonction de préférence globale décroissantes.

3.3. Application à un exemple didactique

3.3.1. Définition des préférences

Les différentes définitions de la théorie des « rough sets » vont être illustrées sur l'exemple du procédé de fabrication des granulés, ainsi que la méthode de classement sur tous les points de la zone de Pareto obtenus dans le chapitre précédent. Les préférences du décideur sont définies par le choix d'un nombre restreint de points de la zone de Pareto et du classement de ceux-ci. Le choix des points, du nombre et du classement peut se faire de façon arbitraire. Les caractéristiques des points choisis par un expert humain, ainsi que leur classement sont présentés dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 : définition et classement des points choisis de la méthode des « rough sets » pour le procédé de fabrication des granulés

Points	D (cm)	T (°C)	f_1	f_2	f_3	Position
a_1	3,00	63,1	2,05	13,4	7,9	1ère
a_2	2,62	74,4	2,09	15,0	5,5	2ème
a_3	2,10	60,3	3,31	14,1	4,7	3ème
a_4	5,96	57,0	2,98	10,1	20,9	4ème
a_5	5,73	74,4	4,32	10,2	17,9	5ème

Les fonctions f_1, f_2 et f_3 correspondent respectivement à l'indice de friabilité, à l'humidité et à la consommation énergétique. Le classement de cinq points est fait d'une façon subjective à partir des valeurs des critères.

Les paramètres de la méthode ayant été définis, la table de décision est construite et présentée dans le tableau 6.5. Cette table de décision est découpée en deux parties : une de préférence H_P et une de non préférence H_N. Par exemple, développons la règle de la première ligne :

$$(110) : f_1(a_1) < f_1(a_2), f_2(a_1) < f_2(a_2) \text{ et } f_3(a_1) \geq f_3(a_2) \text{ alors } a_1 \succ a_2 \tag{6.23}$$

De la même façon, la règle de la première ligne de la table de non préférence est la suivante :

$$(001) : f_1(a_2) > f_1(a_1), f_2(a_2) > f_2(a_1) \text{ et } f_3(a_2) \leq f_3(a_1) \text{ alors } a_2 \; N \succ a_1 \tag{6.24}$$

Cette table de décision permet de définir la relation indiscernable de l'ensemble des paires d'actions choisies :

$$I(H) = \left\{ \begin{array}{l} \{(a_1,a_2),(a_1,a_3),(a_4,a_5),(a_4,a_3)\}, \\ \{(a_1,a_4),(a_1,a_5),(a_2,a_4),(a_2,a_5),(a_3,a_5)\}, \\ \{(a_2,a_3)\}, \\ \{(a_3,a_4),(a_2,a_1),(a_3,a_1),(a_5,a_4)\}, \\ \{(a_4,a_1),(a_5,a_1),(a_4,a_2),(a_5,a_2),(a_5,a_3)\}, \\ \{(a_3,a_2)\} \end{array} \right\} \tag{6.25}$$

Tableau 6.5 : construction de la table de décision pour le procédé de fabrication des granulés

		f_1	f_2	f_3	Indicateur
H_P	(a_1,a_2)	1	1	0	P
	(a_1,a_3)	1	1	0	P
	(a_1,a_4)	1	0	1	P
	(a_1,a_5)	1	0	1	P
	(a_2,a_3)	1	0	0	P
	(a_2,a_4)	1	0	1	P
	(a_2,a_5)	1	0	1	P
	(a_3,a_4)	0	0	1	P
	(a_3,a_5)	1	0	1	P
	(a_4,a_5)	1	1	0	P
H_N	(a_2,a_1)	0	0	1	N
	(a_3,a_1)	0	0	1	N
	(a_4,a_1)	0	1	0	N
	(a_5,a_1)	0	1	0	N
	(a_3,a_2)	0	1	1	N
	(a_4,a_2)	0	1	0	N
	(a_5,a_2)	0	1	0	N
	(a_4,a_3)	1	1	0	N
	(a_5,a_3)	0	1	0	N
	(a_5,a_4)	0	0	1	N

Les paires d'actions $\{(a_1,a_2),(a_1,a_3),(a_4,a_5),(a_4,a_3)\}$ engendrent la même règle (110) sur les trois critères. On peut en déduire les approximations hautes et basses de l'ensemble H_P :

$$Q^*(H_P) = \left\{ \begin{array}{l} \{(a_1,a_2),(a_1,a_3),(a_4,a_5),(a_4,a_3)\}, \\ \{(a_1,a_4),(a_1,a_5),(a_2,a_4),(a_2,a_5),(a_3,a_5)\}, \\ \{(a_2,a_3)\}, \\ \{(a_3,a_4),(a_2,a_1),(a_3,a_1),(a_5,a_4)\} \end{array} \right\} \tag{6.26}$$

$$Q_*(H_P) = \begin{Bmatrix} \{(a_1,a_4),(a_1,a_5),(a_2,a_4),(a_2,a_5),(a_3,a_5)\} \\ \{(a_2,a_3)\} \end{Bmatrix} \tag{6.27}$$

Nous pouvons remarquer que l'ensemble H_P peut être défini comme imprécis. Le coefficient de précision de l'approximation de l'ensemble H_P est calculé à partir de l'expression (6.18) :

$$\alpha_Q(H_P) = \frac{6}{14} \approx 0{,}43 \tag{6.28}$$

Les approximations hautes et basses de l'ensemble H_N et la précision correspondante se déterminent de façon similaire. La qualité de l'approximation de l'ensemble H est alors déduite à partir de l'expression (6.19) :

$$\gamma_Q(H) = \frac{12}{20} = 0{,}6 \tag{6.29}$$

Ces différents résultats montrent que les ensembles H_P et H_N sont imprécis (« rough ») et que la décision ne peut être parfaitement approchée.

3.3.2. Résultats

A partir de la table de décision, le tableau 6.6 récapitule les règles associées à leur conclusion : P (préféré) ou N (non préféré).

Tableau 6.6 : récapitulatif des règles associées aux conclusions

P	N
110	001
101	010
100	011
001	110

On s'aperçoit alors qu'il y a des règles contradictoires (110 et 001) qui entraînent les deux types de conclusion. Celles-ci sont éliminées pour ne conserver que les règles déterministes (101, 100, 010 et 011). Le développement de ces quatre règles déterministes est décrit par les quatre lois de décision suivantes :

Loi N°1 (101) : Si $f_1(a_i) < f_1(a_j), f_2(a_i) \geq f_2(a_j)$ et $f_3(a_i) < f_3(a_j)$ alors $a_i \succ a_j$ (6.30)

Loi N°2 (100) : Si $f_1(a_i) < f_1(a_j), f_2(a_i) \geq f_2(a_j)$ et $f_3(a_i) \geq f_3(a_j)$ alors $a_i \succ a_j$ (6.31)

Loi N°3 (010) : Si $f_1(a_i) \geq f_1(a_j), f_2(a_i) < f_2(a_j)$ et $f_3(a_i) \geq f_3(a_j)$ alors $a_i \; N \succ a_j$ (6.32)

Loi N°4 (011) : Si $f_1(a_i) \geq f_1(a_j), f_2(a_i) < f_2(a_j)$ et $f_3(a_i) < f_3(a_j)$ alors $a_i \; N \succ a_j$ (6.33)

On s'aperçoit que les deux premières lois, (6.30) et (6.31), peuvent être agrégées en une seule, car le troisième critère n'est pas pris en compte par l'utilisateur. Quelles que soient les relations de dominance sur f_3, la conclusion reste la préférence. La même remarque est mise en évidence sur les deux dernières lois, (6.32) et (6.33), où les règles entraîne une conclusion de non préférence quelque soient les relations de dominance sur f_3. Les règles déterministes sont alors représentées par les deux lois de décision suivantes :

$$\text{Loi N°1 (101 ou 100) : Si } f_1(a_i) < f_1(a_j) \text{ et } f_2(a_i) \geq f_2(a_j) \text{ alors } a_i \succ a_j \tag{6.34}$$

$$\text{Loi N°2 (010 ou 011) : Si } f_1(a_i) \geq f_1(a_j) \text{ et } f_2(a_i) < f_2(a_j) \text{ alors } a_i \text{ N} \succ a_j \tag{6.35}$$

Tous les points de la zone de Pareto sont maintenant comparés deux à deux. Les fonctions de préférence sont alors calculées pour chaque action. Si un couple vérifie une règle déterministe de conclusion P, 1point est ajouté à la fonction de la première action et 1 point est retranché à la fonction de la deuxième action. Pour les règles déterministes de conclusion N, 1 point est retranché à la fonction de la première action et 1 point est ajouté à la fonction de la deuxième action. Si le couple ne vérifie pas de règle déterministe (contradictoire ou non définie) aucun point n'est ajouté ou retranché. Chaque action est couplée à toutes les autres, en étant d'une part, le comparé, et d'autre part, le comparant. Le bilan (6.22) est effectué sur l'ensemble des comparaisons pour obtenir la fonction de préférence globale pour chaque solution. Le classement final du procédé de fabrication des granulés est présenté sur la figure 6.6 *quintile* par *quintile*, suivant les valeurs décroissante de la fonction globale de préférence.

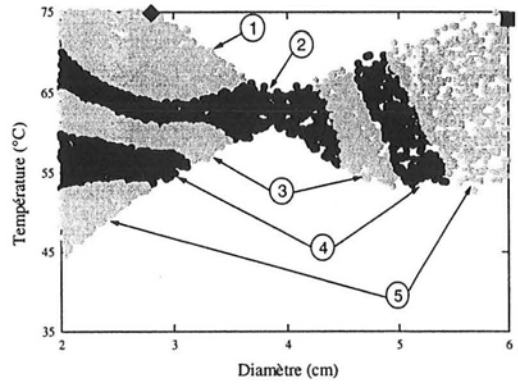


Figure 6.6 : classement total de la zone de Pareto représenté *quintile* par *quintile*, meilleure (◆) et plus mauvaise (■) conditions données par les « rough sets »

La représentation du classement final, par *quintile*, est similaire à celle effectuée par bilans de flux. Par contre, les résultats sont sensiblement différents quant à la forme des *quintile* obtenus. Le tableau 6.6 présente les caractéristiques du meilleur et du plus mauvais points. Le meilleur point a des caractéristiques, en termes de variables d'entrée, assez proches de celui obtenu par bilans de flux, même s'il se trouve sur le bord de la zone de Pareto. Le classement obtenu dépend des cinq points choisis et de leur classement. Un autre classement ou un autre choix de points entraînerait de nouvelles règles déterministes, donc un nouveau classement total.

Tableau 6.6 : caractéristiques du meilleur point et du « nadir » obtenus par « rough sets »

	Meilleur point	« Nadir »
Diamètre (cm)	2,80	5.99
Température (°C)	74,9	74,1
Indice de friabilité	1,89	4,79
Humidité	14,84	9,86
Consommation énergétique	6,02	18,80

3.4. Conclusion

La méthode des « rough sets » a été développée comme méthode d'aide à la décision, pour tenir compte d'une information disponible et définie comme imprécise. Cette incertitude peut provenir du modèle utilisé d'une part, celui-ci ne décrivant pas forcément parfaitement la réalité physique, et de l'approximation lors de l'obtention de la zone de Pareto d'autre part. Cette théorie a permis de classer toutes les solutions potentielles à partir des préférences du décideur. Celles-ci sont définies par le choix d'un petit nombre de points et de leur classement d'après leurs caractéristiques. Une table de décision est ensuite construite avant de déduire les règles de décision déterministes. L'applicabilité de ces règles sur les comparaisons des actions deux à deux permet de proposer un classement total des solutions. Celui-ci va dépendre des paramètres du modèle de préférence définis par le décideur. Une part de connaissance du procédé est nécessaire et une part de subjectivité va intervenir dans le choix des points et du classement.

4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA ROBUSTESSE

4.1. Définition

Le but de l'aide à la décision consiste à trouver une bonne solution, sinon la meilleure, au problème de décision multicritère, par rapport aux préférences du décideur. Plus modestement, on peut penser que cette discipline permet de répondre partiellement à des questions posées par un ou plusieurs décideurs (Roy, 1998). Le but du concept de robustesse est de prendre en compte les aspects de la réalité afin de proposer des solutions viables. Cela peut concerner en particulier les imprécisions au niveau des grandeurs mesurées ou les approximations engendrées par l'écriture d'un modèle. Plusieurs concepts de robustesse peuvent être définis. Nous nous attacherons, dans cette étude préliminaire, à mettre en place ce que l'on peut appeler une robustesse technique. Il s'agit de prendre en compte les fluctuations éventuelles du procédé, tant au niveau stabilité, grandeurs mesurées ou modélisées.

4.2. Cas de l'exemple didactique

Nous traitons le cas particulier du procédé de fabrication des aliments granulés pour bétail. Nous avons obtenus une zone de Pareto qui dépend essentiellement du modèle décrivant les réponses du système. L'une des remarques que nous avons formulées dans le chapitre précédent est qu'il n'est pas souhaitable de choisir un point sur le bord de la zone car une légère variation des conditions opératoires entraînerait une dégradation du produit final. C'est malheureusement le cas du résultat obtenu par « rough sets ». Même si ce n'est pas le cas du résultat obtenu par bilans de flux, des solutions bien classées, dans le premier *quintile*, sont placées sur le bord de la zone. Le problème vient essentiellement du fait que si la température est mal contrôlée ou mal mesurée, le résultat obtenu ne peut plus être considéré comme optimal multicritère.

Nous proposons alors de définir un quatrième critère qui va prendre en compte la précision sur la température. Comme nous connaissons analytiquement les équations du bord de la zone de Pareto, nous définissons un critère comme la distance minimale d'un point à la frontière.

$$f_4 = \underset{i}{\mathrm{Min}} \left| T - T_{bi} \right| \tag{6.36}$$

où T_{bi} est la température d'un des trois bords i de la zone de Pareto (définis par les équations 5.14 à 5.16) pour un même diamètre de vis. Ce critère vaut donc zéro pour un point du bord, ou légèrement à l'extérieur. Nous cherchons à maximiser ce critère f_4, que nous appelons de robustesse technique, en même temps que minimiser les trois critères f_1, f_2 et f_3 (définis par les équations 5.11 à 5.13).

4.3. Les bilans de flux

Nous définissons des nouveaux poids pour chaque critère et des seuils pour le critère de robustesse technique. Le tableau 6.7 présente ou rappelle les préférences du décideur sur les quatre critères.

Tableau 6.7 : définition des poids et seuils de l'algorithme par bilan de flux pour le procédé de fabrication des granulés en tenant compte de la robustesse technique

	w_k	q_k	p_k	v_k
Indice de friabilité	0,25	0,2	0,5	0,8
Humidité	0,25	0,5	1,5	3
Consommation énergétique	0,25	1	3	6
Robustesse technique	0,25	1	2	4

Les seuils des trois premiers critères sont gardés identiques. Un nouveau classement total est obtenu et représenté sur la figure 6.7 *quintile* par *quintile*. On s'aperçoit que le critère de robustesse technique a bien été pris en compte car les premiers *quintile* sont au centre de la zone de Pareto. Le premier est au centre de la zone de gauche alors que le deuxième entoure le premier et est au centre de la zone de droite. Ainsi de suite, les *quintile* suivants entourent les précédents.

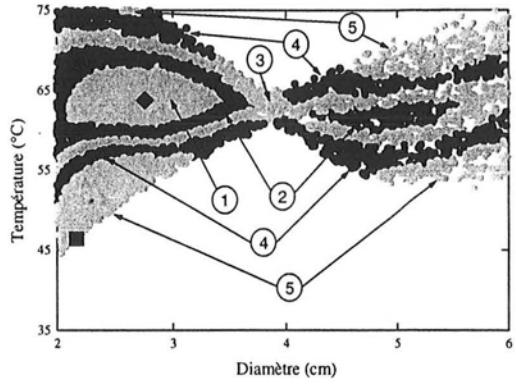


Figure 6.7 : classement total de la zone de Pareto représenté *quintile* par *quintile*, meilleure (◆) et plus mauvaise (■) conditions données par les bilans de flux en tenant compte de la robustesse technique

4.4. Les « rough sets »

Les préférences du décideur sont définies de la même façon qu'au tableau 6.4 auquel on a rajouté le critère de robustesse. Les caractéristiques des cinq points choisis et leur classement sont présentées ou rappelées dans le tableau 6.8.

Tableau 6.8 : définition et classement des points choisis de la méthode des « rough sets » pour le procédé de fabrication des granulés en tenant compte de la robustesse technique

Points	D (cm)	T (°C)	f_1	f_2	f_3	f_4	Position
a_1	3,00	63,1	2,05	13,4	7,9	7,23	1ère
a_2	2,62	74,4	2,09	15,0	5,5	0,67	2ème
a_3	2,10	60,3	3,31	14,1	4,7	16,67	3ème
a_4	5,96	57,0	2,98	10,1	20,9	0,06	4ème
a_5	5,73	74,4	4,32	10,2	17,9	0,0	5ème

Cette définition des préférences permet de construire la table de décision et de générer les lois de décision déterministes. A partir des règles déterministes, la fonction de préférence globale est calculée et le nouveau classement est proposé sur la figure 6.8.

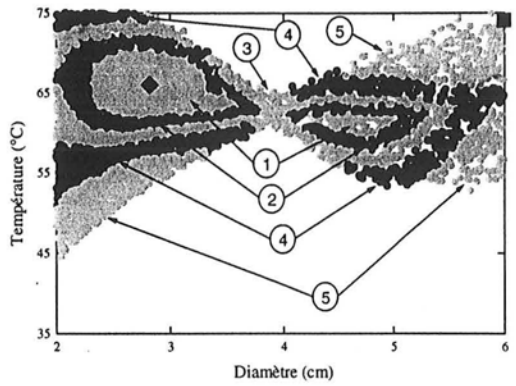


Figure 6.8 : classement total de la zone de Pareto représenté *quintile* par *quintile*, meilleure (◆) et plus mauvaise (■) conditions données par les « rough sets » en tenant compte de la robustesse technique

Le même principe de représentation *quintile* par *quintile* est proposé. Le premier est positionné au centre de la partie de gauche et au centre de la partie de droite. Les *quintile* suivants entourent le précédent de la même façon que la figure 6.7.

4.5. Conclusion

Cette étude préliminaire a permis d'obtenir un point que l'on peut considérer comme robuste au sens technique du terme. Le tableau 6.9 donne ses caractéristiques en fonction de la méthode utilisée.

Tableau 6.9 : caractéristiques du meilleur point obtenu par bilans de flux et par « rough sets » en tenant compte de la robustesse technique

	Meilleure solution	
	Bilans de flux	« Rough sets »
Diamètre (cm)	2,73	2,82
Température (°C)	63,7	66,0
Indice de friabilité	2,13	1,99
Humidité	13,73	13,86
Consommation énergétique	6,66	6,62
Robustesse technique	10,2	7,53

On s'aperçoit que ces deux points sont très proches. Le fait d'introduire un nouveau critère, la robustesse technique, a permis d'obtenir des résultats semblables par deux méthodes différentes. Il faut tout de même mentionner que ceux-ci dépendent toujours de la définition des préférences faite par le décideur. Nous ne pousserons pas plus loin cette étude préliminaire sur la robustesse et ne l'appliquerons pas par la suite. En effet, celle-ci suppose la connaissance du bord de la zone de Pareto, qui n'est pas toujours facile à évaluer.

5. APPLICATION A L'HOMOPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE

5.1. Introduction

A partir des solutions non dominées obtenues dans le chapitre 5 pour le problème d'optimisation multicritère appliqué au système d'homopolymérisation du styrène en émulsion, les systèmes d'aide à la décision vont permettre de proposer une solution. Les deux systèmes d'aide à la décision, les bilans de flux et les « rough sets », seront testés. Les résultats dépendront du choix des préférences effectué par un être humain.

5.2. Les Bilans de flux

5.2.1. Définition des préférences

Il s'agit de définir des poids et des seuils pour chacun des trois critères considérés. Le tableau 6.10 présente les préférences données par un décideur.

Tableau 6.10 : définition des poids et seuils de l'algorithme par bilans de flux pour le système d'homopolymérisation du styrène en émulsion

	w_k	q_k	p_k	v_k
f_1 (production)	1/3	0,005	0,01	0,02
f_2 (qualité N_p)	1/3	5.10^{14}	5.10^{15}	5.10^{16}
f_3 (qualité $\overline{M}_w$)	1/3	10^4	10^5	5.10^5

Ces valeurs résultent du choix d'un « expert ».

5.2.2. Résultats

Un classement total est généré à partir de la définition des préférences. La figure 6.9 représente le meilleur résultat ainsi que les 1000 premiers points obtenus (sur 5000 au total). La valeur des critères correspondants pour ces points est représentée par une partie du front de Pareto sur la figure 6.10.

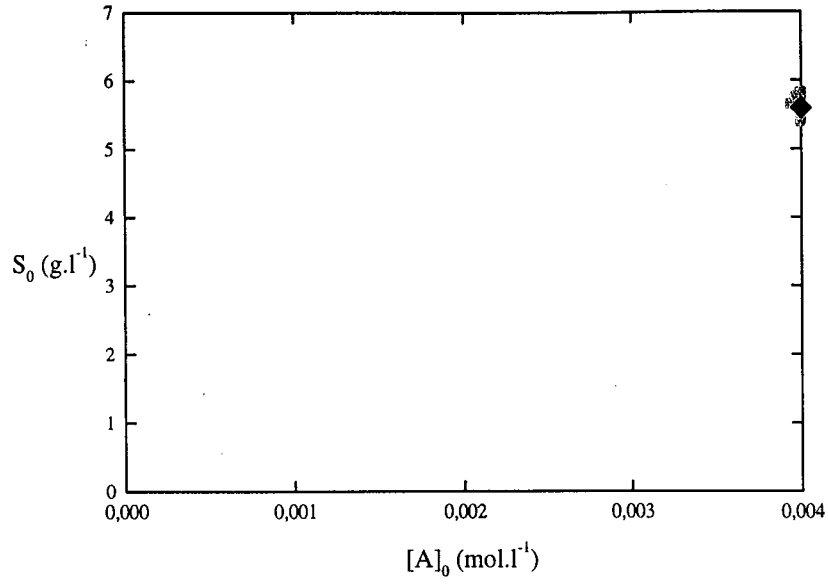


Figure 6.9 : meilleure (◆) et 1000 premières solutions obtenues par bilans de flux pour le système d'homopolymérisation pour les concentrations initiales en amorceur et en tensioactif

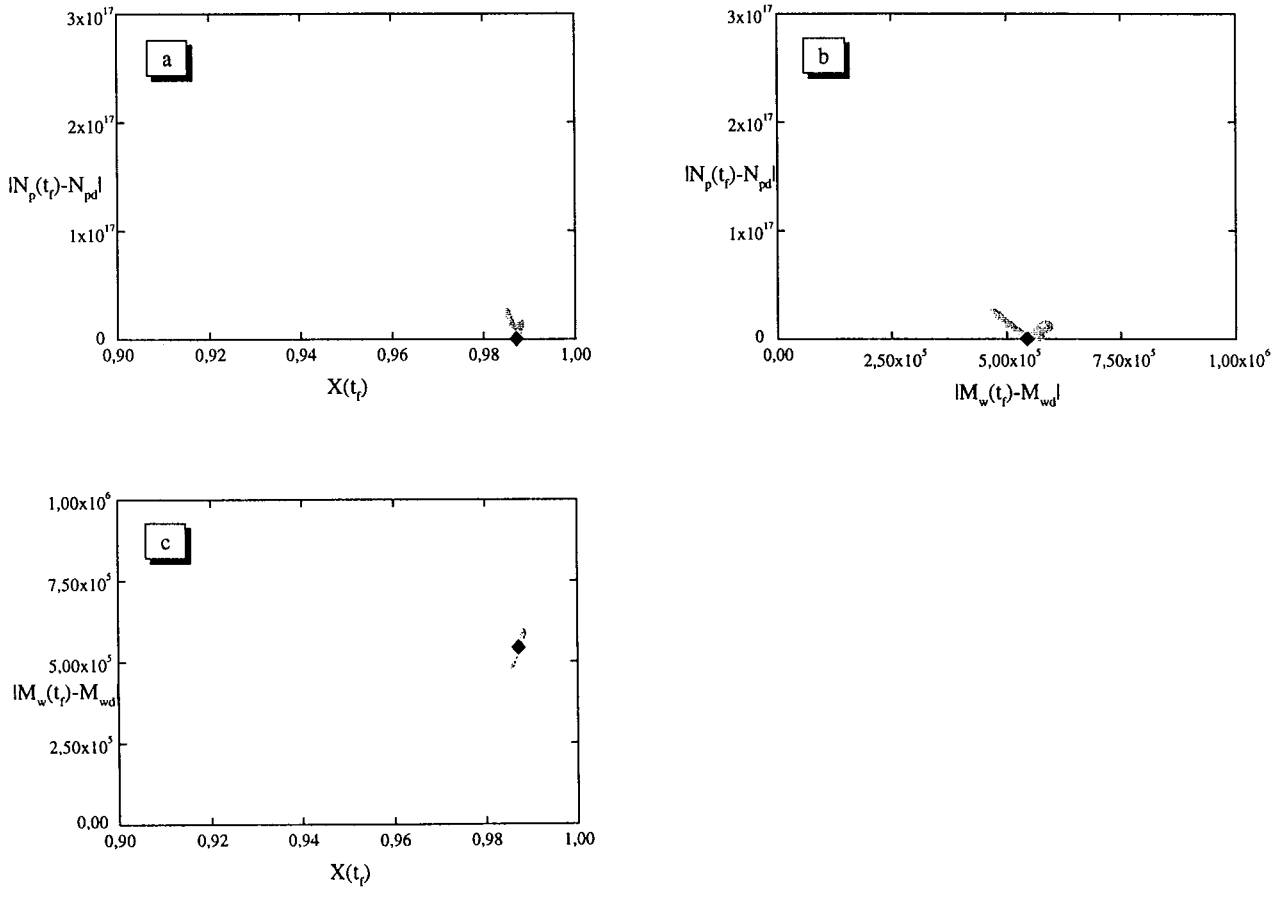


Figure 6.10 : meilleure (◆) et 1000 premières solutions du front de Pareto obtenues par bilans de flux pour le système d'homopolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3

Le meilleur point obtenu est considéré comme le meilleur compromis du problème fait à partir des préférences définies par le décideur. Celui-ci est placé au centre de la zone de Pareto et correspond presque au nombre optimal de particules. Le tableau 6.11 présente les caractéristiques de celle-ci.

Tableau 6.11 : caractéristiques du meilleur point obtenu par bilans de flux pour le système d'homopolymérisation

	Meilleure solution
$[A]_0$ (mol.l^{-1})	4.10^{-3}
S_0 (g.l^{-1})	5,59
$X(t_f)$	0,987
$\lvert N_p(t_f) - N_{pd} \rvert$	$4{,}9.10^{13}$
$\lvert \overline{M}_w(t_f) - \overline{M}_{wd} \rvert$ (g.mol^{-1})	$5{,}4.10^{5}$

5.3. Les « Rough sets »

5.3.1. Définition des préférences

Les préférences pour l'utilisation des « rough sets » sont définies à partir du choix d'un nombre restreint de points de la zone de Pareto et de leur classement. Ce choix peut être fait plus ou moins aléatoirement, mais nous avons choisi les points situés aux extrêmes (minimum et maximum) pour chaque critère. Nous avons ensuite demandé à un « expert » de proposer un classement suivant ses préférences. A noter que l'« expert » a été le même suivant les méthodes, sans qu'il est connaissance des techniques, pour éviter de biaiser le résultat. Le tableau 6.12 présente ces choix.

Tableau 6.12 : définition et classement des points choisis de la méthode des « rough sets » pour le système d'homopolymérisation en émulsion

Points	Caractéristique	$[A]_0$ (mol.l^{-1})	S_0 (g.l^{-1})	f_1	f_2	f_3	Position
a_1	Min f_2	$3{,}99.10^{-3}$	5,60	0,987	$1{,}21.10^{13}$	$5{,}48.10^{5}$	1ère
a_2	Max f_1	4.10^{-3}	6,97	0,9922	$8{,}53.10^{16}$	$7{,}71.10^{5}$	2ème
a_3	Max f_3	$3{,}93.10^{-3}$	6,97	0,992	$8{,}22.10^{16}$	$7{,}90.10^{5}$	3ème
a_4	Min f_1, Max f_2 et Min f_3	$3{,}99.10^{-3}$	3,43	0,966	$1{,}59.10^{17}$	8,41	4ème

Seuls quatre points sont pris en compte car a_4 correspond à une extrême pour chaque critère.

5.3.2. Résultats

Un classement total est généré à partir de la construction de la table de décision et de la détermination des règles déterministes. Les figures 6.11 et 6.12 représentent respectivement les mille premiers points de la zone et du front de Pareto.

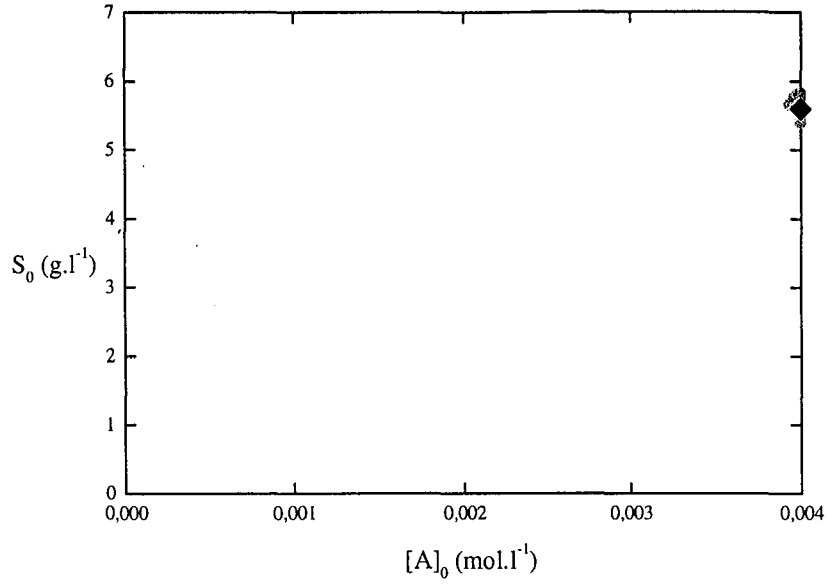


Figure 6.11 : meilleure (◆) et 1000 premières solutions obtenues par « rough sets » pour le système d'homopolymérisation pour les concentrations initiales en amorceur et en tensioactif

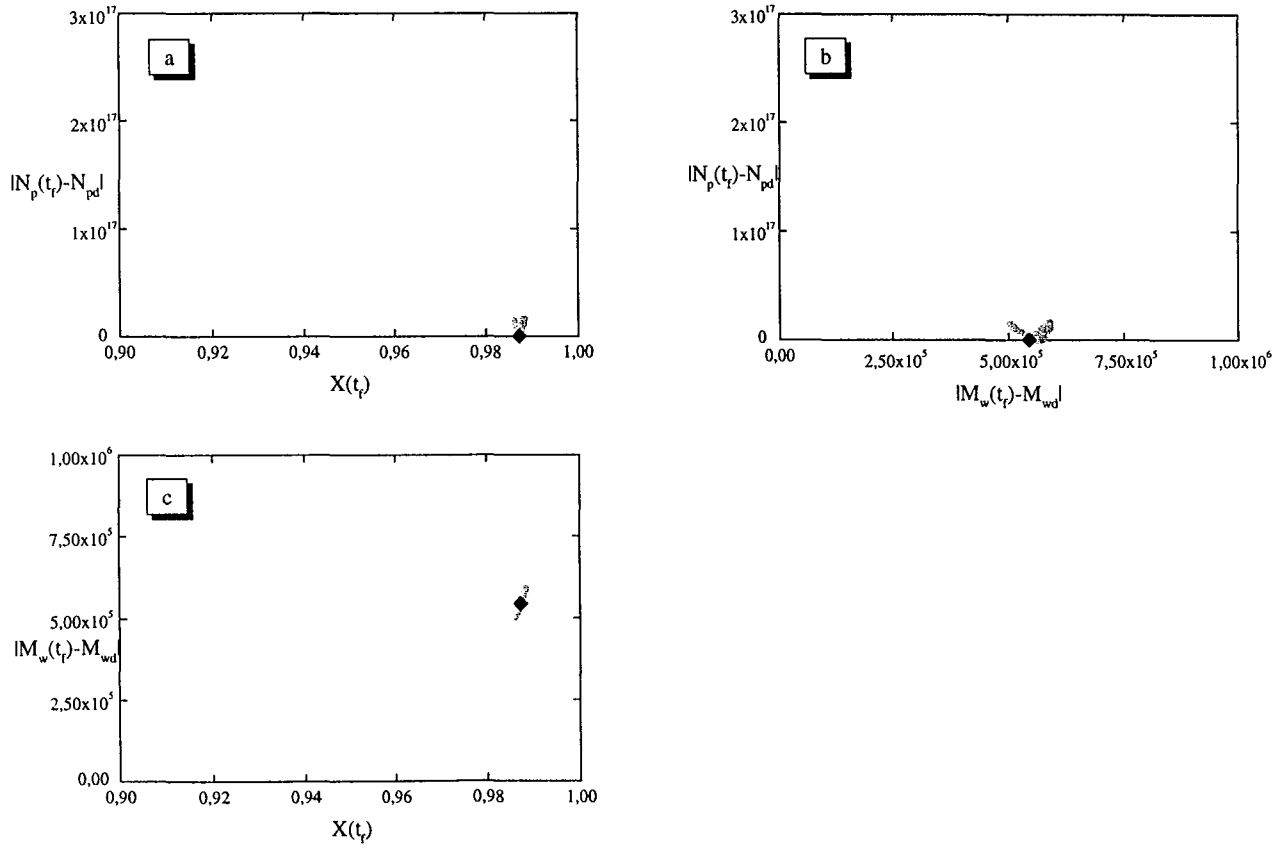


Figure 6.12 : meilleure (◆) et 1000 premières solutions du front de Pareto obtenues par « rough sets » pour le système d'homopolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3

La meilleure solution obtenue par « rough sets » est exactement la même que par les bilans de flux (cf. tableau 6.11). Par contre, la zone formée par les mille premiers points est très légèrement différente.

5.4. Conclusion

Les deux systèmes d'aide à la décision ont été appliqués au système d'homopolymérisation et ont donné des résultats équivalents. L'optimisation multicritère a fourni une indication quant à la quantité d'amorceur qu'il fallait utiliser alors que le système d'aide à la décision a précisé la quantité de tensioactif. Notons que la zone de Pareto traitée étant très petite, le résultat aurait pu être anticipé sans prendre de grands risques. La solution proposée est d'ailleurs peu sensible au choix de la méthode dans ce problème particulier.

6. APPLICATION A LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DU STYRÈNE ET DE L'ALPHA-MÉTHYLSTYRÈNE

6.1. Introduction

Les deux systèmes d'aide à la décision vont être testés sur le système de copolymérisation pour déterminer un classement des solutions de la zone de Pareto obtenue au chapitre 5. Le problème de décision est dans ce cas beaucoup plus délicat étant donné le nombre élevé de solutions non dominées. Le choix des préférences du décideur sera donc d'autant plus important.

6.2. Les Bilans de flux

6.2.1. Définition des préférences

Le tableau 6.13 présente les poids et les seuils associés au trois critères à optimiser.

Tableau 6.13 : définition des poids et seuils de l'algorithme par bilan de flux pour le système de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion

	w_k	q_k	p_k	v_k
f_1 (production)	1/3	0,03	0,05	0,1
f_2 (qualité $\overline{M}_w$)	1/3	10^4	10^5	5.10^5
f_3 (qualité F_1)	1/3	0,1	0,2	0,3

Nous avons gardé les mêmes seuils qu'en homopolymérisation pour le critère de qualité $\overline{M}_w$. Par contre, ceux du critère de production ont changé, étant donné que les solutions non dominées se trouvent dans des intervalles différents. L'« expert » assume ses choix selon ses préférences.

6.2.2. Résultats

La figure 6.13 présente les 600 premiers points (sur 3000 au total) du classement obtenu par bilans de flux à partir des préférences définies précédemment. L'équivalent dans l'espace des critères est représenté sur la figure 6.14.

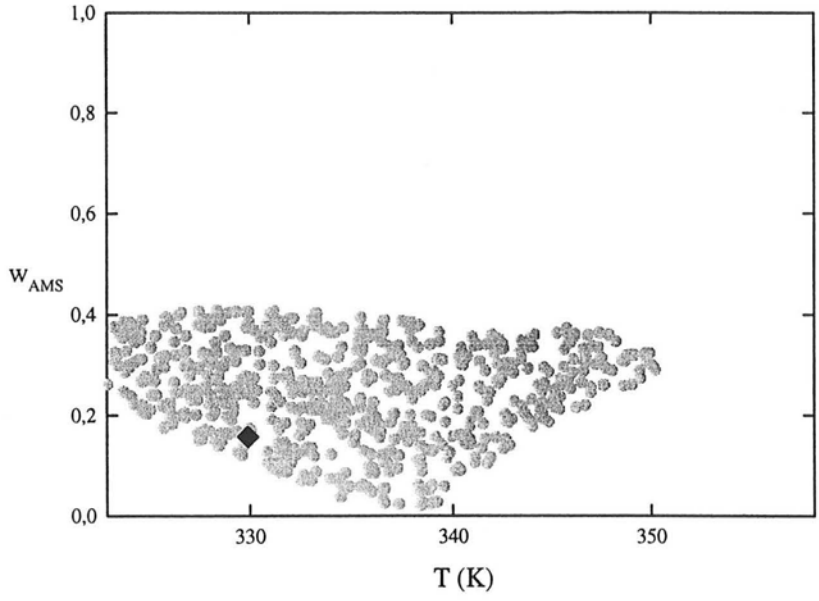


Figure 6.13 : meilleure (◆) et 600 premières solutions obtenues par bilans de flux pour le système de copolymérisation pour la température et la fraction massique initiale en α-méthylstyrène

Les meilleures solutions, et en particulier la meilleure, sont déterminées pour des valeurs, relativement faibles en température et non nulles en fraction massique initiale en α-méthylstyrène. L'objectif de valorisation de l'α-méthylstyrène, pour obtenir une masse molaire assez élevée et un taux de conversion suffisant, est donc atteint. La conséquence sur les critères est l'obtention de la masse molaire moyenne en poids désirée, avec un taux de conversion élevé et une fraction d'incorporation de l'α-méthylstyrène un peu faible mais non nulle. C'est ce que l'on peut appeler un bon compromis. Les caractéristiques de celui-ci sont présentées dans le tableau 6.14.

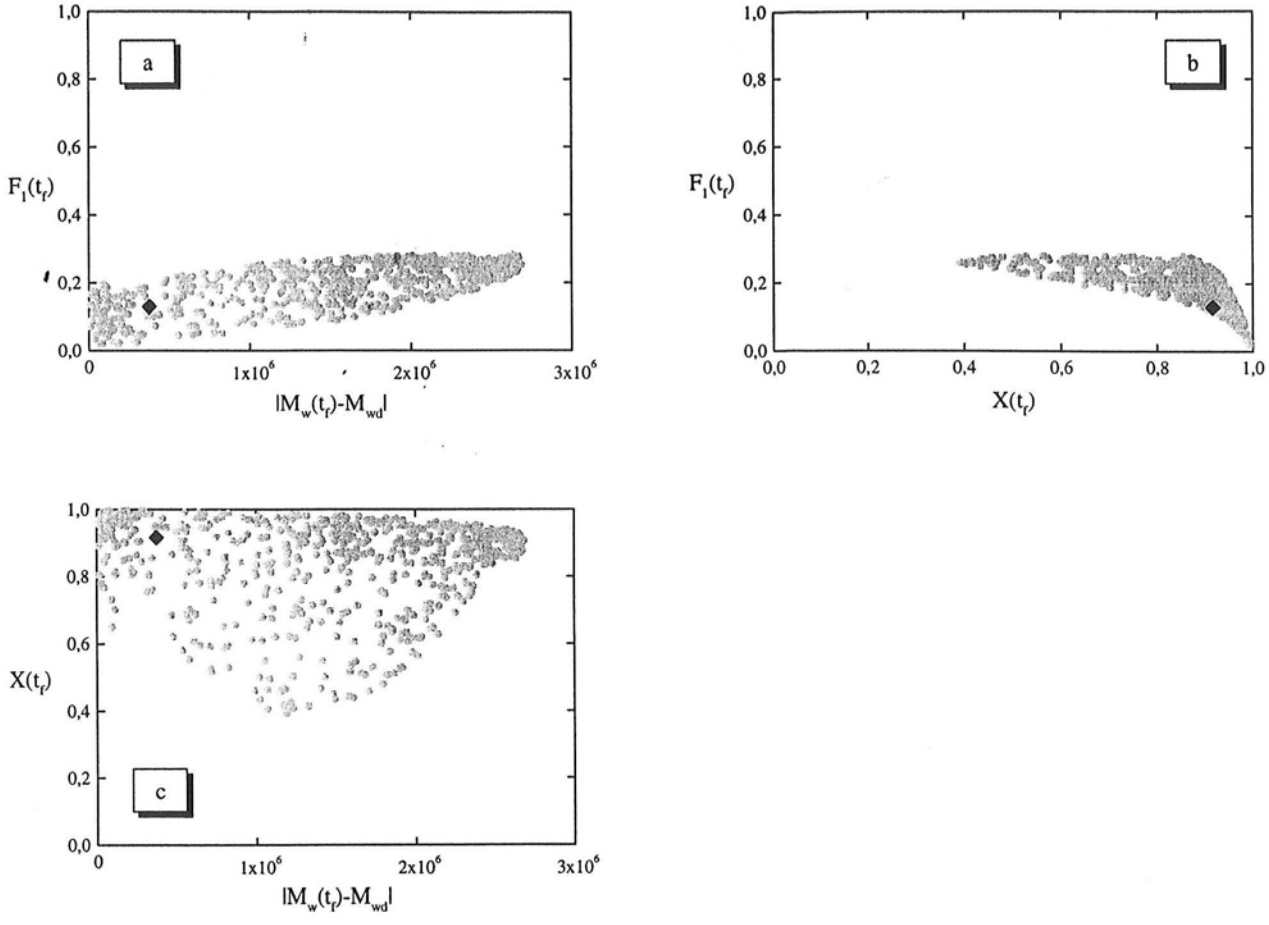


Figure 6.14 : meilleure (◆) et 600 premières solutions du front de Pareto obtenues par bilans de flux pour le système de copolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3

Tableau 6.14 : caractéristiques du meilleur point obtenu par bilans de flux pour le système de copolymérisation

	Meilleure solution
T (°C)	56,8
w_{AMS}	0,16
$X(t_f)$	0,92
$\left\|\overline{M}_w(t_f)-\overline{M}_{wd}\right\|$ (g.mol^{-1})	$3{,}7.10^5$
$F_1(t_f)$	0,13

6.3. Les « Rough sets »

6.3.1. Définition des préférences

Comme dans le cas précédent, les points vont être choisis aux extrêmes de chacun des trois critères et un « expert » humain va proposer un classement. Le tableau 6.15 présente les préférences choisie.

Tableau 6.15 : définition et classement des points choisis de la méthode des « rough sets » pour le système de copolymérisation en émulsion

Points	Caractéristique	T (°C)	w_{AMS}	f_1	f_2	f_3	Position
a_1	Min f_2	54,4	0,16	0,892	10^4	0,13	1ère
a_2	Max f_1	84,5	0,01	1	$1,77.10^6$	0,01	2ème
a_3	Min f_3	75,0	0,00	0,999	$7,3.10^5$	0,00	3ème
a_4	Min f_1	51,6	0,99	4.10^{-5}	$2,99.10^6$	0,82	4ème
a_5	Max f_3	56,3	0,99	4.10^{-5}	$3,00.10^6$	0,96	5ème
a_6	Max f_2	81,6	0,99	5.10^{-4}	$3,00.10^6$	0,76	6ème

6.3.2. Résultats

Les préférences définies ci-dessus engendre des règles déterministes de décision, puis un classement total des solutions non dominées. La figure 6.15 présente les 600 premières solutions obtenues de la zone de Pareto, alors que la figure 6.16 trace les points correspondants dans l'espace des critères.

Cette zone des 600 premières solutions est comparable à celle obtenue par les bilans de flux. Cependant, la meilleure solution obtenue est sensiblement différente. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 6.16.

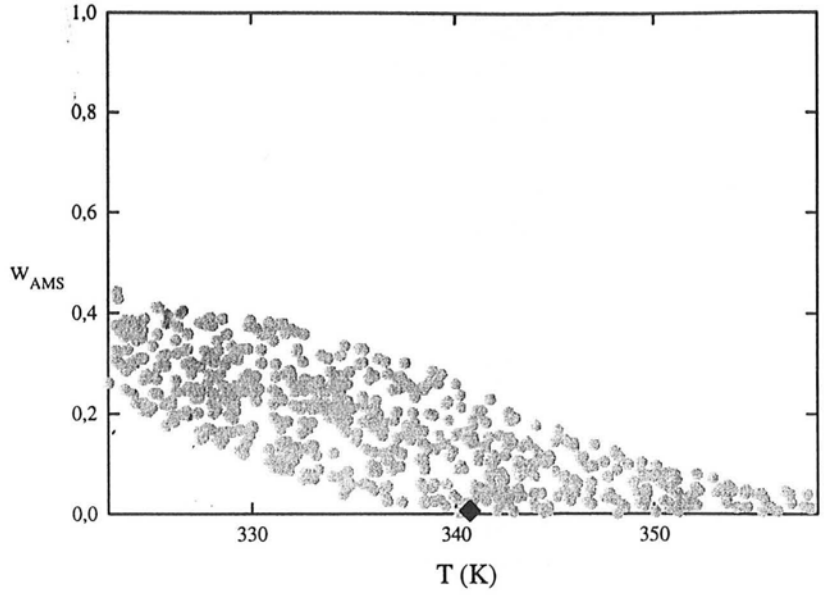


Figure 6.15 : meilleure (◆) et 600 premières solutions obtenues par « rough sets » pour le système de copolymérisation pour la température et la fraction massique initiale en α-méthylstyrène

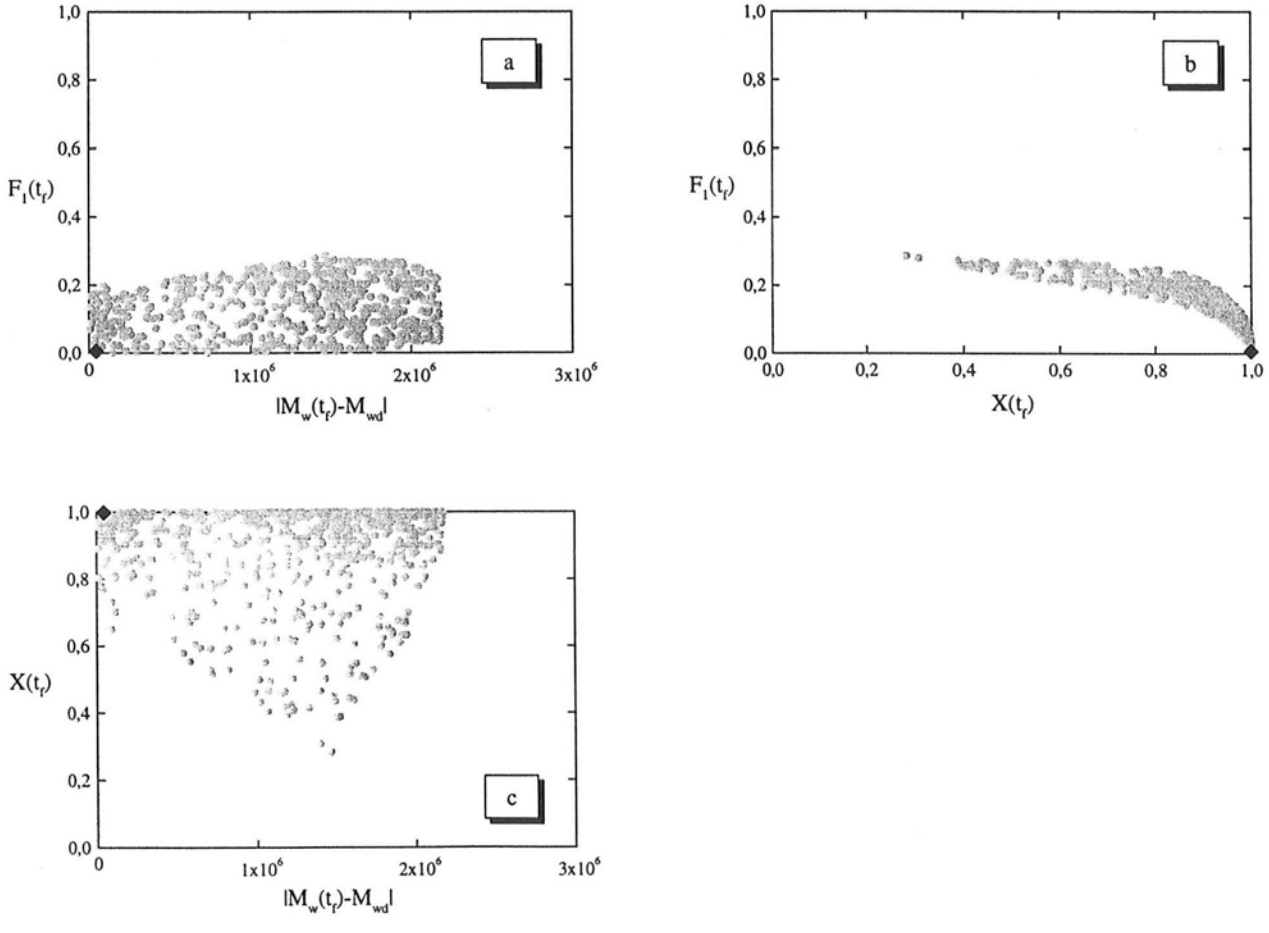


Figure 6.14 : meilleure (◆) et 600 premières solutions du front de Pareto obtenues « rough sets » pour le système de copolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3

Tableau 6.16 : caractéristiques du meilleur point obtenu par « rough sets » pour le système de copolymérisation

	Meilleure solution
T (°C)	67,5
w_{AMS}	0,006
$X(t_f)$	0,998
$\left\|\overline{M}_w(t_f) - \overline{M}_{wd}\right\|$ (g.mol^{-1})	4.10^4
$F_1(t_f)$	0,005

Si la solution obtenue par les bilans de flux semblait nous convenir, celle-ci est moins acceptable car nous sommes pratiquement ramenés au cas du système d'homopolymérisation du styrène, étant donnée la faible valeur de la fraction massique initiale en α-méthylstyrène utilisée. Cela provient sans doute du choix des points et de leur caractéristiques extrêmes. Il n'existe pas de méthode théorique pour choisir ces points et une méthode aléatoire ne résoudrait pas forcément le problème. La difficulté vient du fait du caractère très contradictoire des critères, en particulier la conversion et la fraction molaire d'incorporation de l'α-méthylstyrène dans le copolymère. La majorité des points sont donc très bons en X et très mauvais en F_1, ou le contraire.

6.3.3. Définition de contraintes

La zone de Pareto étant assez importante, nous proposons de la réduire en lui appliquant des contraintes. Il s'agit d'éliminer les points qui sont trop éloignés d'un critère optimal ou qui sont absolument inintéressants pour notre problème. Par exemple, produire un polymère avec un taux de conversion proche de zéro n'est pas acceptable, même si cette solution est non dominée. Nous proposons de réduire la zone de Pareto en appliquant les contraintes suivantes :

$$X(t_f) > 0{,}8 \tag{6.37}$$

$$F_1(t_f) > 0{,}1 \tag{6.38}$$

Ces contraintes semblent raisonnables pour notre problème et réduisent la zone à 694 points (au lieu de 3000). Cette nouvelle zone est représentée sur la figure 6.15. De nouvelles préférences sont alors définies dans le tableau 6.17.

Tableau 6.17 : définition et classement des points choisis de la méthode des « rough sets » en tenant compte de contraintes pour le système de copolymérisation en émulsion

Points	Caractéristique	T (°C)	w_{AMS}	f_1	f_2	f_3	Position
a_1	Min f_2	54,4	0,16	0,892	10^4	0,13	1ère
a_2	Max f_1	84,7	0,125	0,99	$2{,}61.10^6$	0,108	2ème
a_3	Min f_3	71,0	0,117	0,98	$1{,}8.10^6$	0,100	3ème
a_4	Max f_2 et Max f_3	84,6	0,48	0,81	$2{,}89.10^6$	0,34	4ème
a_5	Min f_1	80,0	0,46	0,80	$2{,}84.10^6$	0,33	5ème

Le classement total en est déduit. Le meilleur point est tracé sur les figures 6.17 et 6.18 représentant respectivement la zone et le front de Pareto réduits après application des contraintes.

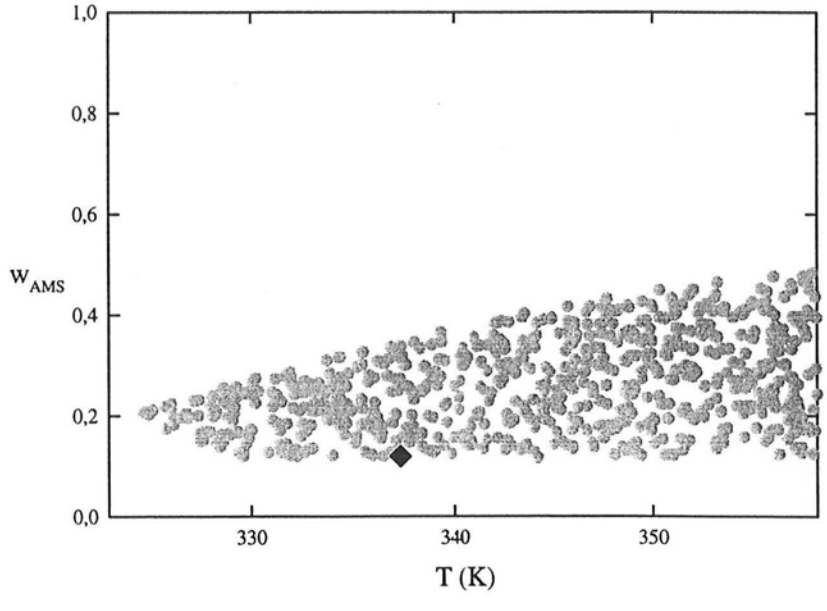


Figure 6.17 : meilleure solution (◆) obtenue par « rough sets » et les 694 solutions restantes après les contraintes pour le système de copolymérisation pour la température et la fraction massique initiale en α-méthylstyrène

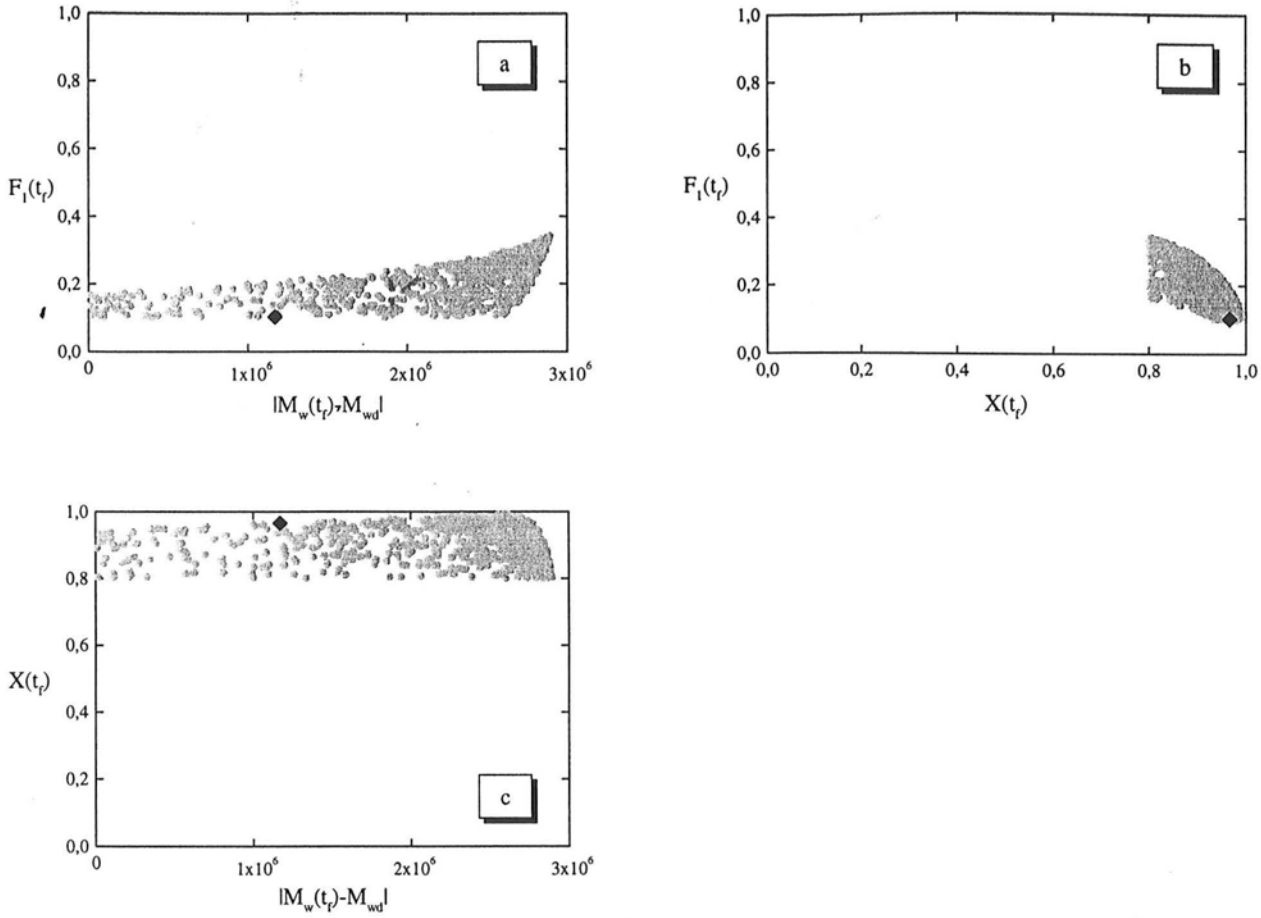


Figure 6.18 : meilleure solution (◆) obtenues « rough sets » et les 694 solutions restantes du front de Pareto après les contraintes pour le système de copolymérisation pour les trois critères f_1, f_2 et f_3

La meilleure solution obtenue reste différente de celle déterminée par bilans de flux mais semble tout de même acceptable. Les caractéristiques de ce compromis sont présentées dans le tableau 6.18.

Tableau 6.18 : caractéristiques du meilleur point obtenu par « rough sets » après contraintes pour le système de copolymérisation

	Meilleure solution
T (°C)	64,2
w_{AMS}	0,119
$X(t_f)$	0,97
$\left\|\overline{M}_w(t_f)-\overline{M}_{wd}\right\|$ (g.mol^{-1})	$1{,}2.10^6$
$F_1(t_f)$	0,102

6.4. Conclusion

Les systèmes d'aide à la décision ont été appliqués au système de copolymérisation en émulsion. Les solutions non dominées étant nombreuses, il est parfois difficile de traiter l'information correctement si un grand nombre de points ne correspond pas à nos attentes. Il est alors préférable d'éliminer les solutions qui sont trop éloignées de la valeur optimale de chaque critère. La zone réduite restante permet de mieux définir ses préférences. La méthode par bilans de flux s'affranchit de ces problèmes car la définition des préférences par des seuils s'apparente à l'utilisation de contraintes.

L'utilisation de la méthode des « rough sets » demande donc quelques précautions. Si le résultat n'est pas celui attendu, cela peut être dû à plusieurs explications. Nous les formulerons simplement sous forme de questions ouvertes. D'abord, la densité de la population n'est pas uniforme tout au long du front de Pareto : la comparaison deux par deux des points non dominés est alors biaisée si la concentration de solutions est plus élevée dans une partie de la zone. De plus, une méthode de détermination des points choisis pour construire la table de décision devrait sans doute être développée.

7. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de conclure l'analyse multicritère en développant des systèmes d'aide à la décision. Le but était de dégager la meilleure solution possible parmi la zone d'intérêt déterminée dans une première phase. Cette solution est obtenue avec la définition de préférences d'un décideur. C'est une part de subjectivité qui intervient dans cette seconde phase. Les deux méthodes développées sont basées sur le principe de comparaison de tous les points deux à deux. Les préférences pour la méthode des bilans de flux sont définies par l'introduction de poids et de seuils de préférence pour chaque critère alors qu'il faut le classement préalable d'un nombre restreint de points pour la méthode des « rough sets ». Nous avons appliqué les deux méthodes à nos différents systèmes, mais suivant la connaissance du système, l'une ou l'autre méthode sera plus adaptée pour répondre à nos attentes. Il ne suffit donc pas de définir des préférences, mais également de commenter le résultat obtenu pour voir s'il répond aux attentes.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de recherche consistait à mettre en place une méthodologie permettant de traiter des problèmes de décision multicritère sur des procédés discontinus de polymérisation en émulsion. L'étude a été basée sur la prise en compte :

- d'une part du développement d'outils de modélisation, d'optimisation et de décision pour traiter les informations relatives à ces procédés,
- et d'autre part de l'utilisation efficace de ces outils dans le cas de procédés particuliers de polymérisation en émulsion.

Le problème de décision multicritère peut être formulé de la façon suivante : à partir d'un procédé discontinu de polymérisation en émulsion, comment choisir les conditions opératoires et initiales permettant d'obtenir un produit ayant des qualités requises, tout en optimisant la production. Le but est d'optimiser simultanément plusieurs critères, même s'ils peuvent être en contradiction. L'apport du génie décisionnel à l'optimisation multicritère de procédés de polymérisation en émulsion a permis de répondre de manière cohérente à la question. La résolution a nécessité l'organisation des recherches en plusieurs étapes.

Dans la première partie, nous avons rappelé et défini les principes à la base de la polymérisation en émulsion, ainsi que les différents concepts mathématiques utilisés pour résoudre des problèmes de décision multicritère. Les aspects expérimentaux ont été exposés pour pouvoir suivre une polymérisation et analyser le produit obtenu. Le principe de techniques d'optimisation, en particulier de type algorithmes d'évolution, a été approfondi en vue d'une utilisation ultérieure.

La deuxième partie a reposé sur l'élaboration d'un modèle de simulation permettant de décrire les caractéristiques du produit. Cette phase a constitué le point névralgique du problème. A partir de la connaissance des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, un schéma cinétique a été proposé. L'écriture des bilans de population a ensuite été effectuée pour toutes les espèces présentes dans le réacteur. En particulier, les deux premiers moments de la distribution des masses molaires ont été calculés. Le modèle global a pris également en compte les aspects thermodynamiques, les effets de la viscosité et de la température. Les paramètres du modèle ont ensuite été identifiés simultanément sur des données expérimentales de nature différente : conversions, nombres de particules, masses molaires moyennes en nombre et en poids, composition du copolymère. L'identification paramétrique, basée sur la technique du maximum de vraisemblance, a permis d'obtenir les paramètres optimaux des systèmes de polymérisation en émulsion considérés. Nous avons ainsi obtenu un modèle de tendance, qui ne décrit pas de façon détaillée les nombreux phénomènes intervenant dans ces procédés au demeurant très complexes. Il est cependant capable de prédire certaines caractéristiques des polymères et des latex obtenus avec suffisamment de précision. Dans notre cas, l'hypothèse d'un modèle zéro-un a prédit correctement les caractéristiques mesurées. Deux simulateurs ont alors été mis au point pour deux systèmes différents de polymérisation en émulsion :

- l'homopolymérisation à 60 °C du styrène en émulsion en présence de dodécyle sulfate de sodium et de persulfate de potassium, pour un extrait sec d'environ 20 %,
- la copolymérisation à différentes températures du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion en présence de genapol, de texapon et de persulfate de potassium, également pour un extrait sec d'environ 20 %.

Ces modèles de simulation ont été élaborés pour être utilisés dans la procédure d'optimisation multicritère.

Dans la troisième partie, une méthodologie complète d'analyse multicritère a été développée. Celle-ci comprend deux phases. La première a consisté à éliminer les solutions ne satisfaisant pas les différents critères fixés. Aucune préférence *a priori* n'a été introduite dans cette étape. La procédure d'optimisation multicritère a été construite à partir d'un algorithme génétique pour faire évoluer les solutions vers la zone optimale multicritère. Une zone d'intérêt a alors été obtenue pour chacun des systèmes de polymérisation en émulsion étudiés. La seconde phase de l'analyse a permis de faire ressortir la meilleure solution, à partir d'éléments subjectifs donnés par un être humain. Des préférences ont alors été définies suivant la connaissance du procédé ou l'objectif fixé par un décideur. Deux systèmes d'aide à la décision ont alors été développés pour prendre en compte ces préférences. Une technique par bilans de flux a permis de proposer un classement des solutions à partir de la définition de poids et de seuils pour chaque critère. Une autre méthode, appelée « rough sets », a proposé également un classement à partir de préférences données sur un nombre restreint de solutions. Le domaine du génie décisionnel a permis d'apporter une information supplémentaire et plus approfondie dans l'optimisation multicritère de procédés. L'optimisation multicritère a éliminé ce qu'il ne faut pas faire et l'aide à la décision a proposé une solution considérée comme la meilleure. L'applicabilité de ces méthodes a été testée avec succès sur les deux systèmes de polymérisation en émulsion. A partir des critères de production ou de qualité fixés, le meilleur compromis a été proposé pour atteindre ces objectifs. Enfin, la solution finale a été donnée en termes de conditions opératoires et initiales pour effectuer la réaction de polymérisation en émulsion de la meilleure façon possible.

Ce travail, qui n'est pas une fin en soi, peut s'inscrire dans un projet plus global pour lequel quelques perspectives de recherche peuvent être proposées. La méthodologie étant mise en place, il serait, dans un premier temps, très intéressant de l'appliquer à des systèmes déjà mis en œuvre industriellement. A cette fin, le procédé dans son ensemble et la formulation utilisée devront être pris en compte dans un modèle beaucoup plus complet. Des produits peuvent être obtenus malgré la présence de traces d'inhibiteurs, et avec l'ajout d'additifs ou d'agents de transfert pour des extraits sec bien plus élevés que ceux que nous avons utilisés ici. L'utilisation de procédés continus ou semi-continus permettrait une flexibilité plus grande au niveau des propriétés obtenues. La détermination de propriétés d'usage serait alors importante car ce sont elles qui intéressent le consommateur. L'optimisation multicritère devrait être appliquée pour obtenir des propriétés d'usage désirées, par exemple la flexibilité ou la dureté d'un film, la stabilité thermique et colloïdale, ou la résistance à la chaleur. Cela nécessitera d'établir des corrélations entre ces propriétés et le procédé, ainsi que l'élaboration d'un modèle pour pouvoir les prédire.

En terme de modélisation, de nombreuses recherches peuvent encore être menées pour améliorer la connaissance des phénomènes de polymérisation en émulsion. Nous avons vu en particulier la difficulté de modéliser correctement le nombre de particules dans notre système de copolymérisation. A partir d'une mesure plus précise du diamètre et de la distribution des tailles des particules, une information supplémentaire serait disponible pour la description des mécanismes. Nous pensons en particulier qu'une étude approfondie des phénomènes de nucléation et de capture des radicaux par les particules serait absolument indispensable. Un travail important d'analyse devra être effectué pour modéliser correctement la distribution des tailles de particules. Les différentes caractéristiques du polymère, tirées de la distribution des masses molaires ou de celle des tailles de particules, pourront alors être reliées aux propriétés d'usage visées.

Dans un autre ordre d'idée, il serait souhaitable d'élargir le domaine de validité du modèle. Pour cela, la mise en place d'une stratégie expérimentale optimale est nécessaire pour choisir les expériences à effectuer. Le but serait de réaliser un minimum d'expériences dans un domaine aussi large que possible, afin d'acquérir un maximum de connaissances. Une étude de sensibilité des paramètres du modèle devra être également réalisée. Le but sera d'obtenir le domaine de confiance des paramètres dans un système non linéaire pour étudier l'incertitude sur leur estimation. Le modèle serait alors validé avec des incertitudes minimes sur les données expérimentales et les erreurs numériques. Un des dangers, outre le fait qu'un paramètre n'ait aucune signification et qu'il puisse prendre n'importe quelle valeur sans trop affecter le résultat, est que deux paramètres soient corrélés. Dans ce cas, il manque une information pour pouvoir déterminer ces deux paramètres avec plus de précision. Le problème global d'identification paramétrique dans des systèmes non linéaires n'est donc pas trivial.

La procédure d'optimisation multicritère devra être améliorée sur divers points. Tout d'abord, il conviendrait d'obtenir une densité uniforme de points non dominés. Le fait d'avoir plusieurs solutions au même endroit n'améliore pas la qualité de la représentation de la zone de Pareto. De plus, nous avons pu remarquer que les méthodes d'aide à la décision ne supportaient pas toujours bien ces agrégats. L'amélioration de l'approximation de la zone peut également être envisagée dans certains cas. Le but serait d'accroître la convergence vers la zone optimale en utilisant moins de points que nous ne l'avons fait. On peut imaginer le couplage de l'algorithme génétique avec une autre méthode d'optimisation de type gradient par exemple. Une autre perspective pourrait consister à coupler la procédure d'optimisation multicritère avec une procédure d'optimisation dynamique. Si l'optimisation dynamique permet d'obtenir des profils de température ou des profils de débits d'alimentation pour minimiser le temps de polymérisation final par exemple, une optimisation dynamique multicritère devrait permettre d'obtenir un faisceau de profils pour optimiser simultanément plusieurs caractéristiques du polymère. Une décision interviendrait ensuite pour choisir le meilleur profil et mettre en place la commande adaptée.

La perspective principale dans le domaine du génie décisionnel est à notre avis l'approfondissement de l'étude de la robustesse des solutions obtenues. Nous avons défini une robustesse technique qui a permis de prendre en compte les fluctuations éventuelles d'un procédé. Mais, à un autre échelon, qu'elle peut être la sensibilité des paramètres de la méthode d'aide à la décision ? En d'autres termes, il s'agit d'étudier l'influence du changement de paramètres sur le classement final. C'est ce que nous pouvons appeler la robustesse décisionnelle dans le cas où le contexte (politique, économique,...) peut changer du jour au lendemain. Les objectifs peuvent alors être différents et de nouvelles préférences sont formulées par un autre décideur. Une solution finale est dite robuste au sens décisionnel, si elle est moins sensible à un éventuel changement. Enfin, on pourrait parler de robustesse procédurale en étudiant l'influence de la méthode choisie pour accéder à un classement final. Une solution est dite robuste au sens procédural, si elle est bonne quelle que soit la méthode utilisée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ARZAMENDI, G., FORCADA, J. and ASUA, J. M. (1994)
Kinetics of Long-Chain Branching in Emulsion Polymerization.
Macromol., **27**, 21, 6068-6079.

ASUA, J. M., ADAMS, M. E. and SUDOL, E. D. (1990)
A New Approach for the Estimation of Kinetic Parameters in Emulsion Polymerization Systems.
I. Homopolymerization under Zero-One Conditions.
J. Appl. Polym. Sci., **39**, 1183-1213.

AZZARO-PANTEL, C., BERNAL-HARO, L., BAUDET, P., DOMENECH, S. and PIBOULEAU, L. (1998)
A Two-stage Methodology for Short-term Batch Plant Scheduling: Discrete-event Simulation and Genetic Algorithm.
Computers Chem. Engng, **22**, 10, 1461-1481.

BALLARD, M. J., GILBERT, R. G. and NAPPER, D. H. (1981)
Improved Methods for Solving the Smith-Ewart Equations in the Steady State.
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **19**, 533-537.

BATAILLE, P., VAN, B. T. and PHAM, Q. B. (1982)
Emulsion Polymerization of Styrene. I. Review of Experimental Data and Digital Simulation.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 795-810.

BÄCK, T., HOFFMEISTER, F. and SCHWEFEL, H. P. (1991)
A Survey of Evolution Strategies.
Proc. of the 4th Int. Conf. on Genetic Algorithms, San Diego, California, 2-9.

BHASKAR, V., GUPTA, S. K. and RAY, A. K. (2000)
Applications of Multiobjective Optimization in Chemical Engineering.
Reviews in Chemical Engineering., **16**, 1, 1-54.

BICKING, F., FONTEIX, C., CORRIOU, J. P. and MARC, I. (1994)
Global Optimization by Artificial Life: a New Technique using Genetic Population Evolution.
RAIRO-Operation Research, **1**, 28, 1994.

BICKING, F. (1994)
Définition et Mise au Point d'un Nouvel Algorithme de Type Génétique - Application à la Conduite d'un Bioprocédé Semi-Continu.
Thèse INPL.

BLACKLEY, D. C. (1975)
Emulsion Polymerization.
London: Applied Science.

BLEGER, F. (1994)
Etude des Facteurs d'Extrapolation Associés à Différents Systèmes de Polymérisation en Emulsion.
Thèse INPL.

BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E. H. (1989)
Polymer Handbook, Third Edition.
New York: Wiley Interscience.

BRANS, J. P. and VINCKE, P. (1985)
A Preference Ranking Organisation Method (The PROMETHEE Method for Multiple Criteria Decision-Making).
Management Science, **31**, 6, 647-656.

BRENAN, K. E., CAMPBELL, S. L. and PETZOLD, L. R. (1989)
Numerical Solution of Initial Value Problems in Differential-Algebraic Equations.
Elsevier Science Publishing.

CASTELLANOS ORTEGA, J. R. (1996)
Contribution à la Modélisation du Procédé de Copolymérisation en Emulsion de l'α-méthylstyrène et du Styrène.
Thèse INPL.

CHAKRAVARTHY, S. S. S., SARAF, D. N. and GUPTA, S. K. (1997)
Use of Genetic Algorithms in the Optimization of Free Radical Polymerizations Exhibiting the Trommsdorff Effect.
J. Appl. Polym. Sci., **63**, 529-548.

CHERN, C. S. and LIN, C. H. (1998)
Using a Water-insoluble Dye to Probe the Particle Nucleation Loci in Styrene Emulsion Polymerization.
Polymer, **40**, 139-147.

CHERN, C. S. and LIN, C. H. (2000)
Particle Nucleation Loci in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate.
Polymer, **41**, 12, 4473-4481.

COELLO COELLO, C. A. and CHRISTIANSEN, A. D. (1999)
MOSES: A Multiobjective Optimization Tool for Engineering Design.
Engineering Optimization, **31**, 3, 337-368.

COELLO COELLO, C. A. (2000)
List of References on Evolutionary Multiobjective Optimization.
http://www.lania.mx/~ccoello/EMOO/.

COURCOUX, P., QANNARI, E. M., MELCION, J. P. and MORAT, J. L. (1995)
Optimisation Multiréponse : Application à un Procédé de Granulation d'Aliments.
Récents Progrès en Génie des Procédés : Stratégie Expérimentale et Procédés Biotechnologiques, **36**, 9, 41-47.

COVAS, J. A., CUNHA, A. G. and OLIVEIRA, P. (1999)
An Optimization Approach to Practical Problems in Plasticating Single Screw Extrusion.
Polym. Eng. Sci., **39**, 3, 443-456.

CUNHA, A. G. and OLIVEIRA, P. (1997)
Use of Genetic Algorithms in Multicriteria Optimization to Solve Industrial Problems.
Proc. of the 7th Int. Conf. on Genetic Algorithms, 682-688.

DARWIN, C. (1859)
Sur l'Origine des Espèces.

DEB, K. and GOLDBERG, D. E. (1989)
An Investigation of Niche and Species Formation in Genetic Formation Optimization.
Proc. of the 3rd Int. Conf. on Genetic Algorithms, 4-7 juin 1989, San Mateo, California, 42-50.

DEJONG, K. (1975)
An Analysis of the Behavior of a Class of Genetic Adaptive Systems.
Thèse University of Michigan.

DUBE, M. A., SOARES, J. B. P., PENLIDIS, A. and HAMIELEC, A. E. (1997)
Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review.
Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 966-1015.

FEENEY, P. J., NAPPER, D. H. and GILBERT, R. G. (1984)
Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization.
Macromolecules, **17**, 2520-2529.

FISCHER, J. P. (1972)
Kinetic der Radikalischen Copolymerisation α-Substituierter Styrole mit Styrole.
Makromoleculare Chemie, **155**, 211-225.

FITCH, R. M. and TSAI, C. H. (1970)
Polymer Colloids: Particle Formation in Nonmicellar Systems.
Polym. Lett., **8**, 703-710.

FITCH, R. M. and TSAI, C. H. (1971)
Particle Formation in Polymer Colloids. III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory.
New York: Plenum Press.

FOGEL, L. J., OWENS, A. J. and WALSH, M. J. (1966)
Artificial Intelligence through Simulated Evolution.
New York: John Wiley.

FOGEL, D. B. (1992)
An Analysis of Evolutionary Programming.
Proceedings of the First Annual Conference on Evolutionary Programming, La Jolla, 43-51.

FONSECA, C. M. and FLEMING, P. J. (1993)
Genetic Algorithms for Multiobjective Optimization : Formulation, Discussion and Generalisation.
Proc. of the 5th Int. Conf. on Genetic Algorithms, 416-423.

FONSECA, C. M. and FLEMING, P. J. (1995)
An Overview of Evolutionary Algorithms in Multiobjective Optimization.
Evolutionary Computation, **3**, 1, 1-16.

FONSECA, C. M. and FLEMING, P. J. (1998)
Multiobjective Optimization and Multiple Constraint Handling with Evolutionary Algorithms-Part I: A Unified Formulation.
IEEE Trans. Syst., Man., Cybern.-Part A: Syst. Humans, **28**, 1, 26-37.

FONTEIX, C., BICKING, F., PERRIN, E. and MARC, I. (1995)
Haploid and Diploid Algorithms, a New Approach for Global Optimization: Compared Performances.
Int. J. of Systems Science, **26**, 10, 1919-1933.

FONTEIX, C. (1997)
Application de Techniques Informatiques Avancées à la Maîtrise et l'Optimisation de Bioprocédés.
Habilitation à Diriger des Recherches, INPL.

FONTENOT, K. and SCHORK, F. J. (1992)
Simulation of Mini/Macro Emulsion Polymerizations. I. Development of the Model.
Polym. Reac. Eng., **1**, 1, 75-109.

FORREST, S. (1985)
Documentation for Prisoners Dilemma and Norms Programs that Use the Genetic Algorithm
Unpublished Manuscript, University of Michigan.

GARDON, J. L. (1968a)
Emulsion Polymerization. I. Recalculation and Extension of the Smith-Ewart Theory.
J. Polym. Sci. : Part. A1, **6**, 623-641.

GARDON, J. L. (1968b)
Emulsion Polymerization. II. Review of Experimental Data in the Context of the Revised Smith-Ewart Theory.
J. Polym. Sci. : Part. A1, **6**, 643-664.

GARG, S. and GUPTA, S. K. (1999)
Multiobjective Optimization of a Free Radical Bulk Polymerization Reactor Using Genetic Algorithm.
Macromol. Theory Simul., **8**, 1, 46-53.

GEAR, C. W. (1971)
Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations.
IEEE Transactions on Circuit Theory, **CT 18**, 1, 89-95.

GENTRIC, C. (1997)
Optimisation Dynamique et Commande non Linéaire d'un Réacteur de Polymérisation en Emulsion.
Thèse INPL.

GIANNETTI, E. (1993)
Nucleation Mechanisms and Particle Size Distributions of Polymer Colloids.
AIChE Journal, **39**, 7, 1210-1227.

GILBERT, R. G. (1995)
Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach.
San Diego: Academic Press.

GOLDBERG, D. E. and RICHARDSON, J. (1987)
Genetic Algorithms with Sharing for Multimodal Function Optimization.
Proc. of the 2nd Int. Conf. on Genetic Algorithms, Princeton, 41-49.

GOLDBERG, D. E. (1989)
Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning.
Reading: Addison-Wesley Publishing Company.

GOLUBEVA, A. V., USMANOVA, N. F. and VANSHEIDT, A. A. (1961)
Copolymers of α-Methylstyrene and Vinylnaphthalene with Other Vinyl Compounds.
Journal of Polymer Science, **52**, 63-69.

GRECO, S., MATARAZZO, B. and SLOWINSKI, R. (1999)
Rough Approximation of a Preference Relation by Dominance Relations.
European Journal of Operational Research, **117**, 63-83.

GREENE, F. B. (1997)
Performance of Diploid Dominance with Genetically Synthesized Signal Processing Networks.
Proc. of the 7th Int. Conf. on Genetic Algorithms, 615-622.

GREENLEY, R. Z. (1980)
Recalculation of Some Reactivity Ratios.
J. Macromol. Sci.-Chem., **A14**, 4, 445-515.

HANSEN, F. K. and UGELSTAD, J. (1978)
Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16**, 1953-1979.

HANSEN, F. K. and UGELSTAD, J. (1979)
Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. IV. Nucleation in Monomer Droplets.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17**, 3069-3082.

HARKINS, W. D. (1947)
A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization.
J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428-1444.

HOLLAND, J. H. (1975)
Adaptation in Natural and Artificial Systems.
Ann Arbor: University of Michigan Press.

HOLLAND, J. (1992)
Adaptation in Natural and Artificial Systems (Second Edition).
Ann Arbor: M. I. T. Press.

HORN, J., NAFPLIOTIS, N. and GOLDBERG, D. E. (1994)
A Niched Pareto Genetic Algorithm for Multiobjective Optimization.
Proc. of the 1st IEEE Conf. on Evolutionary Computation, 1, 82-87.

HUI, A. W. and HAMIELEC, A. E. (1972)
J. Appl. Polym. Sci., 16, 749.

HWANG, C. L. and YOON, K. (1981)
Multiple Attribute Decision Making Methods and Applications, a State of the Art Survey.
Berlin: Springer-Verlag.

IGNIZIO, J. P. (1981)
The Determination of a Subset of Efficient Solutions via Goal Programming.
Computing and Operations Research, **3**, 9-16.

JACQUET-LAGREZE, E. and SISKOS, J. (1982)
Assessing a Set of Additive Utility Functions for Multicriteria Decision-Making, the UTA Method.
European Journal of Operational Research, **10**, 151-164.

KAUFMAN, A. (1973)
Introduction à la Théorie des Sous-Ensembles Flous.
Paris : Masson.

KEENEY, R. and RAIFFA, H. (1976)
Decisions with Multiple Objectives: Preferences and Value Tradeoffs.
New York: Wiley.

KITA, H., YABUMOTO, Y., MORI, N. and NISHIKAWA, Y. (1996)
Multi-Objective Optimization by Means of the Thermodynamical Genetic Algorithm.
Parallel Problem Solving from Nature - PPSN IV, Berlin, Allemagne, 504-512.

KNOWLES, J. D. and CORNE, D. W. (2000)
Approximating the Nondominated Front Using the Pareto Archived Evolution Strategy.
Evolutionary Computation, **8**, 2, 149-172.

KOZA, J. (1992)
Genetic Programming.
MIT Press.

KURSAWE, F. (1992)
Evolution Strategies for Vector Optimization.
Proc. of the 10th Int. Conf. on Multiple Criteria Decision Making, Taipei, Chine, 187-193.

LEFEVRE, J. (1996)
Pareto Optimisation of the Control of a Cardiac Assist Device Using Multicriteria, Rank and Niche-based Genetic Algorithms Hybridised with Breeding and Gradient Methods.
Symposium on Control Optimization and Supervision CESA '96, 1141-1145.

LI, B. G. and BROOKS, B. W. (1993)
Prediction of the Average Number of Radicals per Particle for Emulsion Polymerization.
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., **31**, 2397-2402.

LICHTI, G., GILBERT, R. G. and NAPPER, D. H. (1977)
The Growth of Polymer Colloids.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **15**, 1957-1971.

LICHTI, G., GILBERT, R. G. and NAPPER, D. H. (1983)
The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate.
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **21**, 269-291.

LIM, Y. I., FLOQUET, P., JOULIA, X. and KIM, S. D. (1999)
Multiobjective Optimization in Terms of Economics and Potential Environment Impact for Process Design and Analysis in a Chemical Process Simulator.
Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 12, 4729-4741.

LIS, J. and EIBEN, A. E. (1996)
Multi-Sexual Genetic Algorithm for Multiobjective Optimization.
Proc. Int. Conf. on Evolutionary Computation, Nagoya, Japon, 59-64.

LOUGHLIN, D. H. and RANJITHAN, S. (1997)
The Neighborhood Constraint Method: A Genetic Algorithm-Based Multiobjective Optimization Technique.
Proc. of the 7th Int. Conf. on Genetic Algorithms, 666-673.

LOVELL, P. A. (1997)
Free-radical Polymerization
In Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, P. A. LOVELL and M. S. EL-AASSER (ed.), Chichester: John Wiley and Sons, 3-35.

LOWRY, G. G. (1960)
The Effect of Depropagation on Copolymer Composition. I. General Theory for One Depropagating Monomer.
Journal of Polymer Science, **42**, 463-477.

MARIANO, C. E. and MORALES, E. (1999)
MOAQ an Ant-Q Algoritm for Multiple Objective Optimization Problems.
Technical Report HC-9904, Instituto Mexicano de Tecnologia del Agua, 1-8.

MARTEN, F. L. and HAMIELEC, A. E. (1979)
High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization.
In Polymerization Reactors and Processes, J. N. HENDERSON and T. C. BOUTON (ed.), 43-70.

MARTINET, F. (1997)
Etude et Modélisation du Greffage de Mélanges α-Méthylstyrène/Méthacrylate de Méthyle sur des Semences de Polybutadiène comme Modification des MBS.
Thèse Université Claude Bernard.

MAXWELL, I. A., KURJA, J., VAN DOREMAELE, H. J. and GERMAN, A. L. (1992)
Thermodynamics of Swelling of Latex Particles with Two Monomers.
Makromol. Chem., **193**, 2065-2080.

MC CORMICK, H. W. (1957)
Ceiling Temperature of α-Methylstyrene.
Journal of Polymer Science, **25**, 111, 488-490.

MICHALEWICZ, Z. (1992)
Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs.
Springer-Verlag.

MIN, K. W. and RAY, W. H. (1974)
On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors.
J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem., **C11**, 2, 177-255.

MITRA, K., DEB, K. and GUPTA, S. K. (1998)
Multiobjective Dynamic Optimization of an Industrial Nylon 6 Semibatch Reactor Using Genetic Algorithm.
J. Appl. Polym. Sci., **69**, 69-87.

MORRISON, B. R., MAXWELL, I. A., GILBERT, R. G. and NAPPER, D. H. (1992)
Testing Nucleation Models for Emulsion Polymerization Systems
In Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications, E. S. Daniels, E. D. Sudol and M. El-Aasser (ed.), Washington: American Chemical Society, 28-44.

MORTON, M., KAIZERMAN, S. and ALTIER, M. W. (1954)
Swelling of Latex Particles.
J. Colloid and Inter. Science, **9**, 300-312.

MULYONO, K. E. (1996)
Polymérisation par Voie Radicalaire en Masse et en Emulsion du Méthacrylate de Méthyle : Modélisation cinétique, Suivi des Procédés à l'aide de Sondes Moléculaires Fluorescentes.
Thèse INPL.

NOMURA, M. and HARADA, M. (1981)
Rate Coefficient for Radical Desorption in Emulsion Polymerization.
J. Appl. Polym. Sci., **26**, 17-26.

NOMURA, M., HORIE, I., KUBO, M. and FUJITA, K. (1989)
Kinetics and Mechanisms of Emulsion Copolymerization. IV. Kinetic Modeling of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate.
J. Appl. Polym. Sci., **37**, 1029-1050.

NOMURA, M. and FUJITA, K. (1994)
Kinetics and Mechanisms of Unseeded Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate.
Polym. Reac. Eng., **2**, 4, 317-345.

O'TOOLE, J. T. (1965)
Kinetics of Emulsion Polymerization.
J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1291-1297.

OBAYASHI, S., TAKAHASHI, S. and TAKEGUCHI, Y. (1998)
Niching and Elitist Models for MOGAs.
Parallel Problem Solving from Nature - PPSN V, Amsterdam, Hollande, 260-269.

OLIVEIRA, A. T. M., BISCAIA, E. C. and PINTO, J. C. (1998)
Optimization of Batch Solution Polymerizations: Simulation Studies Using an Inhibitor and a Chain-Transfer Agent.
J. Appl. Polym. Sci., **69**, 1137-1152.

OMI, S., YUYAMA, H. and MA, G. H. (1998)
Nqte on the Numerical Solution of the Smith-Ewart Equation of $\bar{n}$ Modified for the Isolated Monomer Droplets in a Particular Suspension Polymerization.
J. Polym. Sci. : Part. A : Polym. Chem., **36**, 367-369.

PARETO, V. (1896)
Cours d'Economie Politique.
Lausanne : F. Rouge.

PARKS, G. T. and MILLER, I. (1998)
Selective Breeding in a Multiobjective Genetic Algorithm.
Parallel Problem Solving from Nature - PPSN V, Amsterdam, Hollande, 250-259.

PAWLAK, Z. (1982)
Rough Sets.
International Journal of Computer and Information Sciences, **11**, 5, 341-356.

PAWLAK, Z. and SLOWINSKI, R. (1994)
Rough Set Approach to Multi-attribute Decision Analysis.
European Journal of Operational Research, **72**, 443-459.

PAWLAK, Z. (1997)
Rough Set Approach to Knowledge-based Decision Support.
European Journal of Operational Research, **99**, 48-57.

PERRIN, E. (1996)
Stratégie Intégrée Utilisant des Outils de l'Intelligence Artificielle pour la Maîtrise d'un Bioprocédé : Instrumentation, Modélisation, Commande.
Thèse INPL.

PERRIN, E., MANDRILLE, A., OUMOUN, M., FONTEIX, C. and MARC, I. (1997)
Optimisation Globale par Stratégie d'Evolution : Technique Utilisant la Génétique des Individus Diploïdes.
Recherche Opérationnelle, **31**, 2, 161-201.

PETZOLD, L. R. (1982)
Differential-Algebraic Equations are not ODE'S.
SIAM J. Sci. Stat. Comput., **3**, 3, 367-384.

PRIEST, W. J. (1952)
Particle Growth in Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate.
J. Phys. Chem., **56**, 1077-1082.

RAWLINGS, J. B. and RAY, W. H. (1988)
The Modeling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors. Part I: Model Formulation and Sensitivity to Parameters.
Polymer Engineering and Science, **28**, 5, 237-253.

RECHENBERG, I. (1973)
Evolutionsstrategie: Optimierung Technischer Systeme nach Prinzipien der Biologischen Evolution.
Stuttgart: Frommann-Holzboog.

ROE, C. P. (1968)
Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization.
Ind. Eng. Chem., **60**, 20-33.

ROUSSEAU, A. and MARTEL, J. M. (1994)
Environmental Assessment of on Electric Transmission Line Project: A MCDM Method.
In Applying Multiple Criteria Aid for Decision to Environmental Management, Kluwer Academic Publishers ed., 163-165.

ROY, B. (1968)
Classement et Choix en Présence de Points de Vue Multiples, la Méthode ELECTRE.
Revue Française d'Informatique et de Recherche Opérationnelle, **2**, 8, 57-75.

ROY, B. and BERTIER, P. (1973)
La Méthode ELECTRE II - Une Application au Media-Planning.
Proceedings of OR'72, Ross North Holland ed., 291-302.

ROY, B. (1978)
ELECTRE III : Algorithme de Classement Basé sur une Représentation Floue des Préférences en Présence de Critères Multiples.
Cahier du CERO, **20**, 1, 3-24.

ROY, B. and HUGONNARD, J. (1982)
Ranking of Suburban Line Extension Projects for the Paris Metro System by a Multicriteria Method.
Transportation Research, **16A**, 301-312.

ROY, B. and BOUYSSOU, D. (1993)
Aide Multicritère à la Décision : Méthodes et Cas.
Paris : Economica.

ROY, B. (1998)
A Missing Link in Operational Research - Decision Aiding: Robustness Analysis.
Foundations of Computing and Decision Sciences, **23**, 3, 141-160.

SAATY, T. L. (1988)
The Analytic Hierarchy Process.
University of Pittsburg.

SCHAFFER, J. D. (1985)
Multiple Objective Optimization with Vector Evaluated Genetic Algorithms.
Proc. Int. Conf. on Gentic Algorithms and their Applications, 93-100.

SCHÄRLIG, A. (1985)
Décider sur Plusieurs Critères, Panorama de l'Aide à la Décision Multicritère.
Lausanne : Presses Polytechniques Romandes.

SCHWEFEL, H. P. (1965)
Kybernetische Evolution als Strategie der Experimentellen Forschung in der Strömungstechnik.
Thèse Université Technique de Berlin.

SEN, P. and YANG, J.-B. (1998)
Multiple Criteria Decision Support in Engineering Design.
Springer-Verlag.

SGARD, A. (2000)
Modélisation de Procédés Discontinus et Semi-Continus de Polymérisation en Emulsion.
Thèse INPL.

SHAW, K. J. and FLEMING, P. J. (1996)
Initial Study of Multi-Objective Genetic Algorithms for Scheduling the Production of Chilled Ready Meals.
Proc. of the 2nd Int. Mendel Conf. on Genetic Algorithms, Technical University of Brno, République Tchèque, 1-6.

SISKOS, Y. and SPYRIDAKOS, A. (1999)
Intelligent Multicriteria Decision Support: Overview and Perspectives.
European Journal of Operational Research, **113**, 2, 236-246.

SLOWINSKI, R. (1992)
Intelligent Decision Support: Handbook of Applications and Advances of the Rough Sets Theory.
Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SMITH, W. V. and EWART, R. H. (1948)
Kinetics of Emulsion Polymerization.
J. Chem. Phys., **16**, 6, 592-599.

SMITH, R. E. and GOLDBERG, D. E. (1992)
Diploidy and Dominance in Artificial Genetic Search.
Complex Systems, **6**, 251-285.

SRINIVAS, N. and DEB, K. (1995)
Multiobjective Optimization Using Nondominated Sorting in Genetic Algorithm.
Evolutionary Computation, **2**, 3, 221-248.

STOCKMAYER, W. H. (1957)
Note on the Kinetics of Emulsion Polymerization.
J. Polym. Sci., **24**, 314-317.

SURRY, P. D., RADCLIFFE, N. J. and BOYD, I. D. (1995)
A Multi-objective Approach to Constrained Optimization of Gas Supply Networks: The COMOGA Method.
Evolutionary Computing, AISB Workshop, Sheffield, U. K., 166-180.

SYSWERDA, G. (1989)
Uniform Crossover in Genetic Algorithms.
Proc. of the 3rd Int. Conf. on Genetic Algorithms, San Mateo, California, 2-9.

TROMMSDORFF, E., KOHLE, E. and LAGALLY, P. (1948)
Makromol. Chem., **1**, 169.

UGELSTAD, J. and HANSEN, F. K. (1976)
Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization.
Rubber Chem. Techn., **49**, 536-609.

VIENNET, R., FONTEIX, C. and MARC, I. (1996)
Multicriteria Optimization Using a Genetic Algorithm for Determining a Set Pareto.
Int. J. of Systems Science, **27**, 2, 255-260.

VIENNET, R. (1997)
Nouvel outil de Planification Expérimentale pour l'Optimisation Multicritère de Procédés.
Thèse INPL.

VILLERMAUX, J. and BLAVIER, L. (1984)
Free Radical Polymerization Engineering. I. A New Method for Modeling Free Radical Homogeneous Polymerization Reactions.
Chem. Eng. Sci., **39**, 1, 87-99.

WALCZAK, B. and MASSART, D. L. (1999)
Rough Sets Theory.
Chenometrics and Intelligent Laboratory Systems, **47**, 1, 1-16.

WALTER, E. and PRONZATO, L. (1994)
Identification de Modèles Paramétriques à partir de Données Expérimentales.
Paris : Masson.

WHITE, C. C., SAGE, A. P. and DOZONO, S. (1984)
A Model of Multiattribute Decision Making and Tradeoff Weight Determination Under Uncertainty.
IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics, **14**, 2, 223-229.

WITTMER, P. (1967)
Copolymerisation in Systemen mit Einem Polymerisations Depolymerisations Gleichgewicht.
Makromoleculare Chemie, **103**, 188-213.

ZARAS, K. (1999)
Rough Approximation of Pairwise Comparisons Described by Multi-Attribute Stochastic Dominance.
Journal of Multi-Criteria Decision Analysis, **8**, 291-297.

ZITZLER, E. and THIELE, L. (1999)
Multiobjective Evolutionary Algorithms: A Comparative Case Study and the Strength Pareto Approach.
IEEE Transactions on Evolutionary Computation, **3**, 4, 257-271.

ANNEXES

Plan des Expériences réalisées

Dans cette annexe, nous présentons le plan des différentes expériences réalisées. Il s'agit d'expériences exploratoires sur des procédés de polymérisation en émulsion : homopolymérisation du styrène et copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène.

1. HOMOPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé d'un litre en utilisant de l'eau, du styrène (STY), du dodécyle sulfate de sodium (SDS) et du persulfate de potassium (KPS). Les conditions opératoires gardées constantes sont les suivantes :

$$T = 60\,°C \tag{A.1}$$

$$[STY]_0 = 2{,}184\ mol.l^{-1} \tag{A.2}$$

La concentration initiale en monomère correspond à une fraction volumique de 20 % du mélange réactionnel. Les expériences réalisées sont regroupées dans le tableau A.1 :

Tableau A.1 : expériences effectuées pour l'homopolymérisation du styrène

$[KPS]_0$ (mol.l^{-1}) / $[SDS]_0$ (cmc)	0,92 10^{-3}	1,85 10^{-3}	2,22 10^{-3}	2,96 10^{-3}	3,70 10^{-3}
0,31					X
0,53					X
0,80					X
1,06					X
1,60					X
2,13	X	X	X	X	X

La concentration initiale en tensioactif est définie en fonction de la concentration micellaire critique (cmc). A 60 °C, la CMC vaut :

$$[SDS]_{cmc} = 3\ g.l^{-1} \tag{A.3}$$

2. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE ET DE L'α-MÉTHYLSTYRÈNE

Le deuxième système étudié correspond à la copolymérisation du styrène (STY) et de l'α-méthylstyrène (AMS) en réacteur fermé d'un litre avec de l'eau, du persulfate de potassium (KPS), un mélange de tensioactifs comprenant du texapon (T) et du génapol (G). Les conditions opératoires constantes sont :

$$[KPS]_0 = 1\ g.l^{-1} = 3{,}7.10^{-3}\ mol.l^{-1} \tag{A.4}$$

$$[G]_0 + [T]_0 = 3\ cmc = 6{,}648\ g.l^{-1} \tag{A.5}$$

$$\frac{[G]_0}{[T]_0} = 2 \tag{A.6}$$

$$[STY]_0 + [AMS]_0 = 20\ \%\ \text{en volume} \tag{A.7}$$

Les expériences en fonction de la température et de la fraction massique w_{AMS} ou molaire f_{AMS} en α-méthylstyrène sont notées dans le tableau A.2 :

Tableau A.2 : expériences effectuées pour la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène

w_{AMS} / f_{AMS} / T (°C)	0 / 0	0,1 / 0,089	0,25 / 0,227	0,35 / 0,322	0,50 / 0,468
50	X	X	X	X	X
65	X	X	X	X	X
85	X	X	X	X	X
Concentration totale en monomère ($mol.l^{-1}$)	2,184	2,159	2,120	2,094	2,055

Détails de Calcul dans la Modélisation de la Vitesse de Nucléation

Dans cette annexe, nous présentons les détails de calcul permettant d'obtenir l'expression des termes correcteurs n_R et n_M (cf. Chapitre 3).

1. n_R

n_R est le nombre de moles de monomère par mole de radicaux nécessaire pour former une nouvelle particule. Le nombre de moles de monomère nécessaire est la solubilité du monomère dans la particule gonflée multipliée par son volume. Nous considérons de plus une molécule de radical par particule crée. On obtient alors l'expression suivante :

$$n_R = [M]_{pc}.v_p.\mathcal{N}_a \tag{B.1}$$

où $\mathcal{N}_a$ est le nombre d'Avogadro, $[M]_{pc}$ la concentration en monomère dans une particule naissante (*i. e.* saturée en monomère) et v_p le volume d'une particule naissante :

$$v_p = \frac{\mathcal{M}_R}{\mathcal{N}_a.\rho_p.\phi_{psat}} \tag{B.2}$$

avec $\mathcal{M}_R$ la masse molaire d'un radical, ρ_p la masse volumique du polymère et ϕ_{psat} la fraction volumique en polymère dans une particule naissante.

Nous posons l'hypothèse simplificatrice suivante :

$$\mathcal{M}_R = \mathcal{M}_M \tag{B.3}$$

Cette hypothèse permet de s'affranchir de la distinction entre un radical de type amorceur et un de type monomère. L'erreur engendrée par cette hypothèse est négligeable.

L'expression de n_R est alors déduite (cf. équation 3.15) :

$$n_R = \frac{[M]_{pc}.\mathcal{M}_M}{\rho_p.\phi_{psat}} \tag{B.4}$$

2. n_M

n_M est le nombre de moles de monomère par gramme de tensioactif nécessaire à une particule naissante. Le nombre de moles de monomère nécessaire est la solubilité du monomère dans la particule gonflée multipliée par son volume. La masse de tensioactif pour former une particule correspond au rapport de la surface d'une particule, a_p, sur la surface occupée par un gramme de tensioactif, a_s. On obtient alors l'expression suivante :

$$n_M = \frac{[M]_{pc}.v_p}{\frac{a_p}{a_s}} \tag{B.5}$$

Or :

$$a_p = \pi.d_p^{\ 2} = \pi.\left(\frac{6.v_p}{\pi}\right)^{2/3} \tag{B.6}$$

Donc :

$$n_M = a_s.[M]_{pc}.\frac{v_p}{a_p} = a_s.[M]_{pc}.\frac{v_p}{\pi}.\left(\frac{\pi}{6.v_p}\right)^{2/3} = a_s.[M]_{pc}.\left(\frac{v_p}{36.\pi}\right)^{1/3} \tag{B.7}$$

On retrouve alors l'expression (3.12) utilisée au chapitre 3 :

$$n_M = a_s.[M]_{pc}.\left(\frac{M_M}{36.\pi.N_a.\rho_p.\phi_{psat}}\right)^{1/3} \tag{B.8}$$

Démonstration pour la Détermination de la Distribution des Masses Molaires en Homopolymérisation

Dans cette annexe, nous présentons une démonstration permettant d'exprimer les bilans des différents moments de la distribution des masses molaires pour le système d'homopolymérisation en émulsion (cf. Chapitre 3). Après avoir rappelé le schéma cinétique global utilisé, les bilans sont écrits sur chacun des constituants présents dans le milieu réactionnel selon leur degré de polymérisation. Le schéma cinétique faisant intervenir aussi bien des macromolécules que des macroradicaux, nous distinguerons les deux cas dans l'écriture des bilans.

1. SCHÉMA CINÉTIQUE

Nous rappelons ici, de façon condensée, le schéma cinétique utilisé pour notre système d'homopolymérisation du styrène en émulsion. Le tableau C.1 présente les différentes réactions prises en compte lors de la polymérisation.

Tableau C.1 : schéma cinétique de l'homopolymérisation du styrène en émulsion

Phase aqueuse	Phase particule
Amorçage : $A \xrightarrow{f, k_d} 2\,R_w$	Propagation : $R_x + M \xrightarrow{k_p} R_{x+1}$
Nucléation : $R_w \xrightarrow{k_{em}} R_0$	Transfert au monomère : $R_x + M \xrightarrow{k_{trM}} P_x + R_0$
Capture par les particules : $R_w \xrightarrow{k_{cp}} R_0$	Terminaison : $R_x + R_0 \longrightarrow P_{x+1}$

Ce schéma tient compte des différentes hypothèses et simplifications d'écriture exprimées au chapitre 3. La mesure des masses molaires par GPC concerne les chaînes mortes. Au moment de la mesure, toutes les chaînes présentes dans l'échantillon sont des macromolécules. Les chaînes susceptibles d'être actives au moment de la prise d'échantillon sont donc ensuite désactivées par la présence d'hydroquinone. La mesure de la distribution des masses molaires est effectuée sur l'ensemble des chaînes (P_x et R_x) du milieu réactionnel. C'est pourquoi, avant d'écrire les bilans des moments de la distribution des masses molaires (l'ensemble P_x et R_x), nous allons déterminer les moments de la distribution des degrés de polymérisation des macroradicaux (R_x).

2. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION DES MACRORADICAUX (R_x)

Soit $\overline{w}_i$ la proportion de particules ayant un radical de degré de polymérisation i, *i. e.* la proportion de chaînes actives de degré i (R_i). Les bilans de population sont écrits pour chaque degré de polymérisation :

i = 0
$$R_{cm} + R_{cp}'.(1-\overline{n}) + R_{trM} = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right)\overline{w}_0 + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_0\right)/N_a}{dt} \qquad (C.1)$$

i = 1
$$R_p.\overline{w}_0 = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right)\overline{w}_1 + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_1\right)/N_a}{dt} \qquad (C.2)$$

i
$$R_p.\overline{w}_{i-1} = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right)\overline{w}_i + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_i\right)/N_a}{dt} \qquad (C.3)$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation des chaînes actives sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre de particules ayant un radical (cf. équation 3.25) :

$$\frac{d\, N_p.\overline{n}/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{cp}.\overline{n} \qquad (C.4)$$

où la proportion $\overline{w}_i$ des chaînes actives de degré de polymérisation i vérifie l'équation (cf. équation 3.31) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \overline{w}_i = 1 \qquad (C.5)$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne de la chaîne cinétique dans les particules ayant un radical (cf. équation 3.27) :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}\right)/N_a}{dt} = R_p - \left(R_{cp}.\overline{n} + R_{trM}\right)\overline{\lambda} \qquad (C.6)$$

où la longueur moyenne de la chaîne cinétique $\overline{\lambda}$ est donnée par :

$$\overline{\lambda} = \sum_{i=0}^{\infty} i.\overline{w}_i \qquad (C.7)$$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^{\infty} i.\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i.\overline{w}_i = 1 \tag{C.8}$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes actives (cf. équation 3.28) :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}_2\right)/N_a}{dt} = R_p.\left(1+2\overline{\lambda}\right) - \left(R_{cp}.\overline{n} + R_{trM}\right)\overline{\lambda}_2 \tag{C.9}$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution $\overline{\lambda}_2$ est donné par :

$$\overline{\lambda}_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.\overline{w}_i \tag{C.10}$$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2.\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^2.\overline{w}_i = 1 + 2\overline{\lambda} \tag{C.11}$$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes actives (cf. équation 3.29) :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}_k\right)/N_a}{dt} = R_p.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\overline{\lambda}_i - \left(R_{cp}.\overline{n} + R_{trM}\right)\overline{\lambda}_k \tag{C.12}$$

où le moment d'ordre k de la distribution $\overline{\lambda}_k$ est donné par :

$$\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.\overline{w}_i \tag{C.13}$$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^k.\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^k.\overline{w}_i = \sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\overline{\lambda}_i \tag{C.14}$$

3. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION DES MACROMOLÉCULES ($P_x + R_x$)

Le même principe est utilisé pour déterminer les bilans des moments de la distribution des degrés de polymérisation des macromolécules. Soit w_i la proportion des chaînes ($P_i + R_i$) de degré de polymérisation i dans l'ensemble des particules. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

i = 0
$$R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) + R_{trM} = (R_p + R_{cp}.\overline{n})\overline{w}_0 + \frac{d(N_c.w_0)/N_a}{dt} \qquad (C.15)$$

i = 1
$$(R_p + R_{cp}.\overline{n})\overline{w}_0 = (R_p + R_{cp}.\overline{n})\overline{w}_1 + \frac{d(N_c.w_1)/N_a}{dt} \qquad (C.16)$$

i
$$(R_p + R_{cp}.\overline{n})\overline{w}_{i-1} = (R_p + R_{cp}.\overline{n})\overline{w}_i + \frac{d(N_c.w_i)/N_a}{dt} \qquad (C.17)$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation de l'ensemble des chaînes sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre total de chaînes (cf. équation 3.32) :

$$\frac{dN_c/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp}.(1-\overline{n}) \qquad (C.18)$$

où la proportion w_i des chaînes de degré de polymérisation i vérifie l'équation (cf. équation 3.37) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} w_i = 1 \qquad (C.19)$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne de chaîne dans les particules (cf. équation 3.33) :

$$\frac{d(N_c.\lambda)/N_a}{dt} = R_p + R_{cp}.\overline{n} \qquad (C.20)$$

où la longueur moyenne de chaîne λ est donnée par :

$$\lambda = \sum_{i=0}^{\infty} i.w_i \qquad (C.21)$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes (cf. équation 3.34) :

$$\frac{d(N_c.\lambda_2)/N_a}{dt} = (R_p + R_{cp}.\bar{n})(1 + 2\bar{\lambda}) \tag{C.22}$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution λ_2 est donné par :

$$\lambda_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.w_i \tag{C.23}$$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes (cf. équation 3.35) :

$$\frac{d(N_c.\lambda_k)/N_a}{dt} = (R_p + R_{cp}.\bar{n})\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\bar{\lambda}_i \tag{C.24}$$

où le moment d'ordre k de la distribution λ_k est donné par :

$$\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.w_i \tag{C.25}$$

Démonstration pour la Détermination de la Distribution des Masses Molaires en Copolymérisation

Dans cette annexe, nous présentons une démonstration permettant d'exprimer les bilans des différents moments de la distribution des masses molaires pour le système de copolymérisation en émulsion (cf. Chapitre 4). Après avoir rappelé le schéma cinétique global utilisé, les bilans sont écrits sur chacun des constituants présents dans le milieu réactionnel selon leur degré de polymérisation. Le schéma cinétique faisant intervenir aussi bien des macromolécules que des macroradicaux, nous distinguerons les deux cas dans l'écriture des bilans. De plus, nous distinguerons l'incorporation dans le polymère du monomère AMS (noté 1) et du monomère STY (noté 2).

1. SCHÉMA CINÉTIQUE

Nous rappelons ici, de façon condensée, le schéma cinétique utilisé pour notre système de copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion. Le tableau D.1 présente les différentes réactions prises en compte lors de la polymérisation. Ce schéma tient compte des différentes hypothèses et simplifications d'écriture exprimées au chapitre 4.

La mesure des masses molaires par GPC concerne les chaînes mortes. Au moment de la mesure, toutes les chaînes présentes dans l'échantillon sont des macromolécules. Les chaînes susceptibles d'être actives au moment de la prise d'échantillon sont donc ensuite désactivées par la présence d'hydroquinone. La mesure de la distribution des masses molaires est effectuée sur l'ensemble des chaînes (P_x et R_x) du milieu réactionnel. C'est pourquoi, avant d'écrire les bilans des moments de la distribution des masses molaires (l'ensemble P_x et R_x), nous allons déterminer les moments de la distribution des degrés de polymérisation des macroradicaux (R_x). De plus, pour être plus précis, les moments de la distribution des degrés de polymérisation seront calculés pour chaque monomère séparément. Ainsi, quatre types de bilan seront écrits.

Tableau D.1 : schéma cinétique de la copolymérisation du styrène et de l'α-méthylstyrène en émulsion

Phase aqueuse	Phase particule
Amorçage :	Propagation :
$A \xrightarrow{f,k_d} 2\,R_w$	${}^1R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} {}^2R_{x_1,x_2+1}$
Nucléation :	${}^2R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} {}^1R_{x_1+1,x_2}$
$R_w \xrightarrow{k_{cm}} R_0$	${}^2R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} {}^2R_{x_1,x_2+1}$
Capture par les particules :	Transfert au monomère :
$R_w \xrightarrow{k_{cp}} R_0$	${}^1R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{trM11}} P_{x_1,x_2} + {}^1R_{1,0}$
	${}^1R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{trM12}} P_{x_1,x_2} + {}^2R_{0,1}$
	${}^2R_{x_1,x_2} + M_1 \xrightarrow{k_{trM21}} P_{x_1,x_2} + {}^1R_{1,0}$
	${}^2R_{x_1,x_2} + M_2 \xrightarrow{k_{trM22}} P_{x_1,x_2} + {}^2R_{0,1}$
	Terminaison :
	${}^1R_{x_1,x_2} + R_0 \longrightarrow P_{x_1,x_2}$
	${}^2R_{x_1,x_2} + R_0 \longrightarrow P_{x_1,x_2}$
	Désorption :
	${}^1R_{1,0} \xrightarrow{k_{des1}} R_w$
	${}^2R_{0,1} \xrightarrow{k_{des2}} R_w$

2. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION EN MONOMÈRE 1 DES MACRORADICAUX

Soit ${}^{1}\overline{w}_i$ la proportion de particules ayant un radical contenant i motifs de type 1, *i. e.* la proportion de chaînes actives de degré i en monomère 1. Les bilans de population sont écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$i = 0 \qquad R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) + R_{trM12} + R_{trM22} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{w}_0\right)/N_a}{dt} + R_{des2} + \left(R_{p21} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{1}\overline{w}_0 \tag{D.1}$$

$$i = 1 \qquad R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_0 + R_{trM11} + R_{trM21} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{w}_1\right)/N_a}{dt} + R_{des1} + \left(R_{p21} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{1}\overline{w}_1 \tag{D.2}$$

$$i \qquad R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_{i-1} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{w}_i\right)/N_a}{dt} + \left(R_{p21} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{1}\overline{w}_i \tag{D.3}$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation en monomère 1 des chaînes actives sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre de particules ayant un radical, à la vitesse de désorption près (cf. équation 3.25) :

$$\frac{d\, N_p.\overline{n}/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{cp}.\overline{n} - R_{des} \tag{D.4}$$

où la proportion ${}^{1}\overline{w}_i$ des chaînes actives de degré de polymérisation i en monomère 1 vérifie l'équation (cf. équation 4.34) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^{1}\overline{w}_i = 1 \tag{D.5}$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne en monomère 1 dans la chaîne cinétique et dans les particules ayant un radical (cf. équation 4.30) :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{\lambda}\right)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21} - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{1}\overline{\lambda} - R_{des1} \tag{D.6}$$

où la longueur moyenne en monomère 1 dans la chaîne cinétique ${}^{1}\overline{\lambda}$ est donnée par :

$$ {}^{1}\overline{\lambda} = \sum_{i=0}^{\infty} i.{}^{1}\overline{w}_i \qquad (D.7) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i.{}^{1}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i.{}^{1}\overline{w}_i = 1 \qquad (D.8) $$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 1 des chaînes actives (cf. équation 4.31) :

$$ \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{\lambda}_2\right)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.(1+2.{}^{1}\overline{\lambda}) - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{1}\overline{\lambda}_2 - R_{des1} \qquad (D.9) $$

où le moment d'ordre 2 de la distribution ${}^{1}\overline{\lambda}_2$ est donné par :

$$ {}^{1}\overline{\lambda}_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.{}^{1}\overline{w}_i \qquad (D.10) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i^2.{}^{1}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^2.{}^{1}\overline{w}_i = 1 + 2.{}^{1}\overline{\lambda} \qquad (D.11) $$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 1 des chaînes actives (cf. équation 4.32) :

$$ \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{1}\overline{\lambda}_k\right)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^{1}\overline{\lambda}_i - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{1}\overline{\lambda}_k - R_{des1} \qquad (D.12) $$

où le moment d'ordre k de la distribution ${}^{1}\overline{\lambda}_k$ est donné par :

$$ {}^{1}\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.{}^{1}\overline{w}_i \qquad (D.13) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i^k.{}^{1}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^k.{}^{1}\overline{w}_i = \sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^{1}\overline{\lambda}_i \qquad (D.14) $$

3. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION EN MONOMÈRE 2 DES MACRORADICAUX

Soit ${}^{2}\overline{w}_i$ la proportion de particules ayant un radical contenant i motifs de type 2, *i. e.* la proportion de chaînes actives de degré i en monomère 2. Les bilans de population sont écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$i = 0 \qquad R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) + R_{trM11} + R_{trM21} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{w}_0\right)/N_a}{dt} + R_{des1} + \left(R_{p12} + R_{p22} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{2}\overline{w}_0 \tag{D.15}$$

$$i = 1 \qquad \left(R_{p12} + R_{p22}\right).{}^{2}\overline{w}_0 + R_{trM12} + R_{trM22} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{w}_1\right)/N_a}{dt} + R_{des2} + \left(R_{p12} + R_{p22} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{2}\overline{w}_1 \tag{D.16}$$

$$i \qquad \left(R_{p12} + R_{p22}\right){}^{2}\overline{w}_{i-1} = \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{w}_i\right)/N_a}{dt} + \left(R_{p12} + R_{p22} + R_{trM11} + R_{trM12} + R_{trM21} + R_{trM22} + R_{cp}.\overline{n}\right).{}^{2}\overline{w}_i \tag{D.17}$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation en monomère 2 des chaînes actives sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre de particules ayant un radical, à la vitesse de désorption près (cf. équation 3.25) :

$$\frac{d\, N_p.\overline{n}/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{cp}.\overline{n} - R_{des} \tag{D.18}$$

où la proportion ${}^{2}\overline{w}_i$ des chaînes actives de degré de polymérisation i en monomère 2 vérifie l'équation (cf. équation 4.39) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^{2}\overline{w}_i = 1 \tag{D.19}$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne en monomère 2 dans la chaîne cinétique et dans les particules ayant un radical (cf. équation 4.35) :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{\lambda}\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + R_{p12} + R_{p22} - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{2}\overline{\lambda} - R_{des2} \tag{D.20}$$

où la longueur moyenne en monomère 2 dans la chaîne cinétique ${}^{2}\overline{\lambda}$ est donnée par :

$$ {}^{2}\overline{\lambda} = \sum_{i=0}^{\infty} i.{}^{2}\overline{w}_i \qquad (D.21) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i.{}^{2}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i.{}^{2}\overline{w}_i = 1 \qquad (D.22) $$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 2 des chaînes actives (cf. équation 4.36) :

$$ \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{\lambda}_2\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + \left(R_{p12} + R_{p22}\right).(1 + 2.{}^{2}\overline{\lambda}) - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{2}\overline{\lambda}_2 - R_{des2} \qquad (D.23) $$

où le moment d'ordre 2 de la distribution ${}^{2}\overline{\lambda}_2$ est donné par :

$$ {}^{2}\overline{\lambda}_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.{}^{2}\overline{w}_i \qquad (D.24) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i^2.{}^{2}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^2.{}^{2}\overline{w}_i = 1 + 2.{}^{2}\overline{\lambda} \qquad (D.25) $$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 2 des chaînes actives (cf. équation 4.37) :

$$ \frac{d\left(N_p.\overline{n}.{}^{2}\overline{\lambda}_k\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + \left(R_{p12} + R_{p22}\right).\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^{2}\overline{\lambda}_i - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).{}^{2}\overline{\lambda}_k - R_{des2} \qquad (D.26) $$

où le moment d'ordre k de la distribution ${}^{1}\overline{\lambda}_k$ est donné par :

$$ {}^{2}\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.{}^{2}\overline{w}_i \qquad (D.27) $$

Et l'équation suivante est vérifiée :

$$ \sum_{i=1}^{\infty} i^k.{}^{2}\overline{w}_{i-1} - \sum_{i=1}^{\infty} i^k.{}^{2}\overline{w}_i = \sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^{2}\overline{\lambda}_i \qquad (D.28) $$

4. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION DES MACRORADICAUX

Calculons les moments de la distribution en nombre des degrés de polymérisation des macroradicaux des motifs de type M_1 et M_2 qui sont nécessaires dans le calcul de la masse molaire moyenne en poids (en particulier le moment d'ordre 2, cf. équation 4.52). Soit $\overline{w}_i$ la proportion des chaînes actives de degré de polymérisation i. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

i = 0
$$R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right).\overline{w}_0 + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_0\right)/\mathcal{N}_a}{dt} \tag{D.29}$$

i = 1
$$R_{trM} + R_p.\overline{w}_0 = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right).\overline{w}_1 + R_{des} + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_1\right)/\mathcal{N}_a}{dt} \tag{D.30}$$

i
$$R_p.\overline{w}_{i-1} = \left(R_p + R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}\right).\overline{w}_i + \frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{w}_i\right)/\mathcal{N}_a}{dt} \tag{D.31}$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation de l'ensemble des chaînes actives sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre total de chaînes actives :

$$\frac{dN_p.\overline{n}/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{cp}.\overline{n} - R_{des} \tag{D.32}$$

où la proportion $\overline{w}_i$ des chaînes actives de degré de polymérisation i vérifie l'équation :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \overline{w}_i = 1 \tag{D.33}$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne de la chaîne cinétique dans les particules ayant un radical :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}\right)/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{trM} + R_p - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).\overline{\lambda} - R_{des} \tag{D.34}$$

où la longueur moyenne de la chaîne cinétique $\overline{\lambda}$ est donnée par :

$$\overline{\lambda} = \sum_{i=0}^{\infty} i.\overline{w}_i \tag{D.35}$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes actives :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}_2\right)/N_a}{dt} = R_{trM} + R_p.\left(1 + 2.\overline{\lambda}\right) - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).\overline{\lambda}_2 - R_{des} \tag{D.36}$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution $\overline{\lambda}_2$ est donné par :

$$\overline{\lambda}_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.\overline{w}_i \tag{D.37}$$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes actives :

$$\frac{d\left(N_p.\overline{n}.\overline{\lambda}_k\right)/N_a}{dt} = R_{trM} + R_p.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\overline{\lambda}_i - (R_{trM} + R_{cp}.\overline{n}).\overline{\lambda}_k - R_{des} \tag{D.38}$$

où le moment d'ordre k de la distribution $\overline{\lambda}_k$ est donné par :

$$\overline{\lambda}_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.\overline{w}_i \tag{D.39}$$

5. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION EN MONOMÈRE 1 DES MACROMOLÉCULES

Le même principe est utilisé pour déterminer les bilans des moments de la distribution des degrés de polymérisation des macromolécules. Soit ${}^1w_i$ la proportion des chaînes de degré de polymérisation i en monomère 1 dans l'ensemble des particules. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$i = 0 \qquad R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) + R_{trM12} + R_{trM22} = R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_0 + R_{des2} + \frac{d(N_c.{}^{1}w_0)/N_a}{dt} \qquad (D.40)$$

$$i = 1 \qquad R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_0 = R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_1 + R_{des1} + \frac{d(N_c.{}^{1}w_1)/N_a}{dt} \qquad (D.41)$$

$$i \qquad R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_{i-1} = R_{p21}.{}^{1}\overline{w}_i + \frac{d(N_c.{}^{1}w_i)/N_a}{dt} \qquad (D.42)$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation en monomère 1 de l'ensemble des chaînes sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre total de chaînes (cf. équation 4.40) :

$$\frac{dN_c/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{des} \qquad (D.43)$$

où la proportion ${}^{1}w_i$ des chaînes de degré de polymérisation i en monomère 1 vérifie l'équation (cf. équation 4.45) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^{1}w_i = 1 \qquad (D.44)$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne en monomère 1 dans la chaîne et dans les particules (cf. équation 4.41) :

$$\frac{d(N_c.{}^{1}\lambda)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21} - R_{des1} \qquad (D.45)$$

où la longueur moyenne en monomère 1 dans la chaîne ${}^{1}\lambda$ est donnée par :

$${}^{1}\lambda = \sum_{i=0}^{\infty} i.{}^{1}w_i \qquad (D.46)$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 1 des chaînes (cf. équation 4.42) :

$$\frac{d(N_c.{}^{1}\lambda_2)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21}.(1 + 2.{}^{1}\overline{\lambda}) - R_{des1} \qquad (D.47)$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution ${}^1\lambda_2$ est donné par :

$$ {}^1\lambda_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2 . {}^1w_i \qquad (D.48) $$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 1 des chaînes (cf. équation 4.43) :

$$ \frac{d\left(N_c . {}^1\lambda_k\right)/N_a}{dt} = R_{trM11} + R_{trM21} + R_{p21} . \sum_{i=0}^{k-1} C_k^i . {}^1\overline{\lambda}_i - R_{des1} \qquad (D.49) $$

où le moment d'ordre k de la distribution ${}^1\lambda_k$ est donné par :

$$ {}^1\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k . {}^1w_i \qquad (D.50) $$

6. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION EN MONOMÈRE 2 DES MACROMOLÉCULES

Soit ${}^2w_i$ la proportion des chaînes de degré de polymérisation i en monomère 2 dans l'ensemble des particules. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$ i = 0 \quad R_{cm} + R_{cp} . (1 - \overline{n}) + R_{trM11} + R_{trM21} = \left(R_{p12} + R_{p22}\right) . {}^2\overline{w}_0 + R_{des1} + \frac{d\left(N_c . {}^2w_0\right)/N_a}{dt} \qquad (D.51) $$

$$ i = 1 \quad R_{trM12} + R_{trM22} + \left(R_{p12} + R_{p22}\right) . {}^2\overline{w}_0 = \left(R_{p12} + R_{p22}\right) . {}^2\overline{w}_1 + R_{des2} + \frac{d\left(N_c . {}^2w_1\right)/N_a}{dt} \qquad (D.52) $$

$$ i \qquad \left(R_{p12} + R_{p22}\right) . {}^2\overline{w}_{i-1} = \left(R_{p12} + R_{p22}\right) . {}^2\overline{w}_i + \frac{d\left(N_c . {}^2w_i\right)/N_a}{dt} \qquad (D.53) $$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation en monomère 2 de l'ensemble des chaînes sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre total de chaînes (cf. équation 4.40) :

$$ \frac{dN_c/N_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp} . (1 - \overline{n}) - R_{des} \qquad (D.54) $$

où la proportion ${}^2w_i$ des chaînes de degré de polymérisation i en monomère 2 vérifie l'équation (cf. équation 4.50) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} {}^2w_i = 1 \tag{D.55}$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne en monomère 2 dans la chaîne et dans les particules (cf. équation 4.46) :

$$\frac{d\left(N_c'.{}^2\lambda\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + R_{p12} + R_{p22} - R_{des2} \tag{D.56}$$

où la longueur moyenne en monomère 2 dans la chaîne ${}^2\lambda$ est donnée par :

$${}^2\lambda = \sum_{i=0}^{\infty} i.{}^2w_i \tag{D.57}$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 2 des chaînes (cf. équation 4.47) :

$$\frac{d\left(N_c.{}^2\lambda_2\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + \left(R_{p12} + R_{p22}\right).\left(1 + 2.{}^2\overline{\lambda}\right) - R_{des2} \tag{D.58}$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution ${}^2\lambda_2$ est donné par :

$${}^2\lambda_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.{}^2w_i \tag{D.59}$$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation en monomère 2 des chaînes (cf. équation 4.48) :

$$\frac{d\left(N_c.{}^2\lambda_k\right)/N_a}{dt} = R_{trM12} + R_{trM22} + \left(R_{p12} + R_{p22}\right).\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.{}^2\overline{\lambda}_i - R_{des2} \tag{D.60}$$

où le moment d'ordre k de la distribution ${}^2\lambda_k$ est donné par :

$${}^2\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.{}^2w_i \tag{D.61}$$

7. BILANS DES MOMENTS DE LA DISTRIBUTION DES DEGRÉS DE POLYMÉRISATION DES MACROMOLÉCULES

Calculons les moments de la distribution en nombre des degrés de polymérisation des motifs de type M_1 et M_2 qui sont nécessaires dans le calcul de la masse molaire moyenne en poids (en particulier le moment d'ordre 2, cf. équation 4.52). Soit w_i la proportion des chaînes de degré de polymérisation i dans l'ensemble des particules. Les bilans sont donc écrits pour chaque degré de polymérisation :

$$i = 0 \qquad R_{cm} + R_{cp}.(1-\overline{n}) = R_p.\overline{w}_0 + \frac{d(N_c.w_0)/\mathcal{N}_a}{dt} \qquad \text{(D.62)}$$

$$i = 1 \qquad R_{trM} + R_p.\overline{w}_0 = R_p.\overline{w}_1 + R_{des} + \frac{d(N_c.w_1)/\mathcal{N}_a}{dt} \qquad \text{(D.63)}$$

$$i \qquad R_p.\overline{w}_{i-1} = R_p.\overline{w}_i + \frac{d(N_c.w_i)/\mathcal{N}_a}{dt} \qquad \text{(D.64)}$$

L'écriture de ces bilans tient compte de l'hypothèse selon laquelle les distributions du nombre de radicaux par particule et du degré de polymérisation de l'ensemble des chaînes sont considérées comme indépendantes. La somme de ces équations pour i allant de 0 à l'infini donne le nombre total de chaînes :

$$\frac{dN_c/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{cm} + R_{trM} + R_{cp}.(1-\overline{n}) - R_{des} \qquad \text{(D.65)}$$

où la proportion w_i des chaînes de degré de polymérisation i vérifie l'équation :

$$\sum_{i=0}^{\infty} w_i = 1 \qquad \text{(D.66)}$$

La multiplication par i de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent la longueur moyenne de chaîne dans les particules :

$$\frac{d(N_c.\lambda)/\mathcal{N}_a}{dt} = R_{trM} + R_p - R_{des} \qquad \text{(D.67)}$$

où la longueur moyenne de chaîne λ est donnée par :

$$\lambda = \sum_{i=0}^{\infty} i.w_i \qquad \text{(D.68)}$$

La multiplication par i^2 de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre 2 de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes :

$$\frac{d(N_c.\lambda_2)/N_a}{dt} = R_{trM} + R_p.(1+2.\bar{\lambda}) - R_{des} \qquad (D.69)$$

où le moment d'ordre 2 de la distribution λ_2 est donné par :

$$\lambda_2 = \sum_{i=0}^{\infty} i^2.w_i \qquad (D.70)$$

De la même façon, la multiplication par i^k de chacune des équations, puis la somme de celles-ci, pour i allant de 0 à l'infini, donnent le moment d'ordre k de la distribution des degrés de polymérisation des chaînes :

$$\frac{d(N_c.\lambda_k)/N_a}{dt} = R_{trM} + R_p.\sum_{i=0}^{k-1} C_k^i.\bar{\lambda}_i - R_{des} \qquad (D.71)$$

où le moment d'ordre k de la distribution λ_k est donné par :

$$\lambda_k = \sum_{i=0}^{\infty} i^k.w_i \qquad (D.72)$$

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur HOBBES Philippe, Professeur, Société ATOFINA, Paris la Défense
Monsieur JOULIA Xavier, Professeur, ENSIGC, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MASSEBEUF Silvère

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Optimisation Multicritère de Procédés Discontinus d'Homopolymérisation et de Copolymérisation en Emulsion »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« GENIE DES PROCEDES »**

Fait à Vandoeuvre, le 6 décembre 2000

Le Président de l'I.N.P.L.
J. HARDY

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

OPTIMISATION MULTICRITÈRE DE PROCÉDÉS DISCONTINUS D'HOMOPOLYMÉRISATION ET DE COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION

RÉSUMÉ

Ces travaux de recherche ont pour but l'optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation du styrène et de copolymérisation du styrène et de l'alpha-méthylstyrène en émulsion. Les produits obtenus sont caractérisés par différentes propriétés qu'il convient d'optimiser en vue d'une application donnée.

La première partie concerne la modélisation du réacteur de polymérisation pour décrire les principaux phénomènes du procédé. Un modèle dynamique du système est indispensable au développement d'algorithmes d'optimisation. C'est un modèle de tendance qui permet la description des principales variables du procédé : concentration en monomères, nombre de particules, moments de la distribution des masses molaires et composition du copolymère. L'identification des paramètres du modèle est alors effectuée par rapport aux mesures expérimentales disponibles, en utilisant une technique basée sur le maximum de vraisemblance. Le modèle ainsi défini est alors utilisé comme un simulateur pour pouvoir prédire les propriétés du polymère en fonction des conditions opératoires initiales.

La seconde partie est consacrée à l'analyse multicritère des deux recettes étudiées. Le problème de décision multicritère consiste à obtenir le meilleur compromis possible parmi tous les objectifs que l'on peut se fixer en terme de productivité et de propriétés du polymère. La méthodologie proposée est développée en deux étapes bien distinctes. La première traite d'optimisation multicritère afin de déterminer une zone d'intérêt, obtenue de façon objective et sans faire appel à un quelconque choix préalable. La technique d'optimisation multicritère est élaborée à partir d'un algorithme génétique diploïde. Une part de subjectivité est introduite dans la seconde phase pour pouvoir choisir la meilleure solution ou classer toutes les solutions potentielles.

MULTICRITERIA OPTIMIZATION OF BATCH PROCESSES OF EMULSION HOMOPOLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

ABSTRACT

The aim of this study is the multicriteria optimization of batch processes of emulsion homopolymerization of styrene and copolymerization of styrene and alpha-methylstyrene. The obtained products are characterized by some properties that have to be optimized for a given application.

The first part aims at the modelling of the polymerization reactor to describe the main phenomenons in the process. A dynamical model of the system is essential in optimization algorithms. It is a tendency model which allows the description of the main variables of the process: concentration of monomers, number of particles, molecular weights distribution and copolymer composition. The identification of the model parameters is then carry out in comparison with available experimental data, using maximum likelihood technique. The model is then used as a simulator to predict polymer properties, function of initial operating conditions.

The second part deals with the multicriteria analysis of the two studied processes. The decision aid problem consists in obtaining the best tradeoff as possible from all fixed objectives. The methodological approach is developed in two distinct steps. The first step deals with multicriteria optimization to have an interest zone, obtained objectively and without *a priori* choice. The multicriteria optimization technique is eloborated from a diploid genetic algorithm. Subjectivity is introduced in the second step to choose the best solution or to rank all potential solutions.

DISCIPLINE Génie des Procédés

MOTS-CLÉS Polymérisation en Émulsion, Modélisation, Algorithmes Génétiques, Optimisation Multicritère, Aide à la Décision

LABORATOIRE DE RECHERCHE Laboratoire des Sciences du Génie Chimique,
U.P.R.-C.N.R.S. 6811, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex