



HAL
open science

Suivi multi-échelle in situ des réactions de polymérisation en macroémulsion par spectrométrie Raman

Elise Dropsit

► **To cite this version:**

Elise Dropsit. Suivi multi-échelle in situ des réactions de polymérisation en macroémulsion par spectrométrie Raman. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0031 . tel-01551782

HAL Id: tel-01551782

<https://theses.hal.science/tel-01551782>

Submitted on 30 Jun 2017

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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>

MEMOIRE DE THESE

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
SPECIALITE
SCIENCES DES MATERIAUX

PREPARE AU
LABORATOIRE MATERIAUX OPTIQUES, PHOTONIQUE ET SYSTEMES

PRESENTE PAR
ELISE DROPSIT

SUIVI MULTI-ECHELLE *IN SITU* DES REACTIONS DE POLYMERISATION EN MACROEMULSION PAR SPECTROMETRIE RAMAN

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 03 MARS 2017, DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M. MAURICE BROGLY	PROFESSEUR, LPIM (MULHOUSE)	RAPPORTEUR
M. JACQUES DESBRIERES	PROFESSEUR, IPREM (PAU)	RAPPORTEUR
M. PHILIPPE COLOMBAN	PROFESSEUR, MONARIS (PARIS)	EXAMINATEUR
M. LUC PICTON	PROFESSEUR, LPBS (ROUEN)	EXAMINATEUR
M. DAVID CHAPRON	MAITRE DE CONFERENCES, LMOPS (METZ)	EXAMINATEUR
MME SANDRINE HOPPE	CHARGEE DE RECHERCHE, LRGP (NANCY)	EXAMINATEUR
M. PATRICE BOURSON	PROFESSEUR, LMOPS (METZ)	DIRECTEUR
M. ALAIN DURAND	PROFESSEUR, LCPM (NANCY)	CO-DIRECTEUR

A ma chère famille,

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à mes encadrants de thèse, qui m'ont offert la possibilité de réaliser ce travail de thèse. Ainsi donc, je remercie M. Alain DURAND, Mme Sandrine HOPPE, M. David CHAPRON et M. Patrice BOURSON pour ces quelques années passées à travailler ensemble. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé une grande liberté sur la conduite de ma thèse.

D'autre part, je remercie M. Jean-Paul SALVESTRINI, Directeur du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse au sein du L.M.O.P.S et d'y « installer de la chimie ».

Je remercie M. Maurice BROGLY, Professeur à l'Université de Haute Alsace et M. Jacques DESBRIERES, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de Ladour, d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Je remercie M. Philippe COLOMBAN, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et M. Luc PICTON, Professeur à l'Université de Rouen, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide précieuse de M. Hadrien CHAYNES, Ingénieur d'études (LEMTA, Vandoeuvre Lès Nancy) et M. Richard LAINE, Ingénieur d'études (LRGP, Nancy). Je tiens à les remercier pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse.

Mes prochains remerciements vont au personnel technique et administratif du L.M.O.P.S : Mlle Céline JOBARD, M. Jean-Claude PETIT et Mme Evelyne STEINER. Grâce à vous, l'animation du laboratoire est assurée tout au long de l'année. Je vous remercie pour votre soutien et votre aide tout au long de ces trois années et demie.

Une pensée, bien évidemment, va pour mes « copains de route », les doctorants. Un grand merci pour la bonne ambiance, parfois mouvementée, au sein du bureau. Une petite pensée particulière pour Marie et Joris, mes collègues d'enseignement.

De manière plus générale, je remercie l'ensemble des membres du laboratoire pour leur accueil au sein du laboratoire et pour les bons moments passés ensemble.

Pour finir, je remercie ma chère famille d'avoir toujours été à mes côtés. C'est grâce à vous que j'ai pu réaliser tout ce chemin.

Sommaire

Remerciements	7
Sommaire	11
Introduction	15
Chapitre 1.....	21
Du procédé en émulsion à la spectroscopie Raman : synthèse bibliographique.....	21
1.1 Introduction.....	21
1.2 La polymérisation en émulsion.....	21
1.2.1 Composition du milieu réactionnel	22
1.2.2 Description du mécanisme du procédé en macroémulsion	25
1.2.3 Cinétique de la polymérisation en émulsion	31
1.3 Le contrôle des procédés de polymérisation en émulsion	37
1.3.1 Description des différents types d'analyse.....	37
1.3.2 Pourquoi le suivi en ligne et quel suivi en ligne?	38
1.3.3 Les propriétés à caractériser et techniques utilisées [45-49]	39
1.4 La spectroscopie Raman	48
1.4.1 L'effet Raman : théorie.....	48
1.4.2 La spectroscopie Raman et le procédé de polymérisation en émulsion	52
1.5 Conclusion	60
Chapitre 2.....	65
De la synthèse du polystyrène en macroémulsion au suivi <i>in situ</i> par spectroscopie Raman : mise en place des protocoles expérimentaux	65
2.1 Introduction.....	65
2.2 Synthèse du latex de polystyrène	65
2.2.1 Composés chimiques utilisés	65
2.2.2 Conception d'un pilote de polymérisation adapté à des mesures spectroscopiques	67
2.2.3 Adaptation d'un protocole classique à un pilote atypique.....	72

2.3	Mise en place du suivi <i>in situ</i> par spectroscopie Raman.....	74
2.3.1	Choix de la longueur d'onde du laser.....	74
2.3.2	Choix de la sonde idéale pour le suivi <i>in situ</i>	77
2.4	Analyse des spectres Raman.....	84
2.4.1	Spectres du styrène et du polystyrène.....	84
2.4.2	Variations des bandes au cours de la réaction : détection de six groupes	88
2.4.3	Décomposition d'une bande particulière.....	92
2.5	Conclusion	98
Chapitre 3.....		103
Du suivi <i>in situ</i> de la conversion à la détection des intervalles cinétiques : la spectroscopie Raman, technique adaptée à l'étude de la cinétique du procédé de polymérisation en macroémulsion du styrène		103
3.1	Introduction.....	103
3.2	Présentation des expériences réalisées.....	104
3.2.1	Synthèses et acquisition des données de spectroscopie Raman	104
3.2.2	Analyse hors ligne du taux de conversion par thermogravimétrie.....	106
3.3	Etude cinétique du procédé de polymérisation.....	107
3.3.1	La méthode des aires : méthode de référence en spectroscopie Raman pour le suivi <i>in situ</i> du taux de conversion en styrène	107
3.3.2	Détection indirecte des intervalles cinétiques par spectroscopie Raman.....	115
3.4	Nouvelle méthode pour le suivi <i>in situ</i> de la conversion en styrène par spectroscopie Raman.....	132
3.4.1	Le suivi du décalage en fréquence de la bande de référence : méthode innovante pour la spectroscopie Raman.....	132
3.4.2	Intérêts de cette méthode innovante.....	136
3.5	Conclusion	139
Chapitre 4.....		143
Influence de l'hétérogénéité du milieu réactionnel sur le signal Raman collecté.....		143
4.1	Introduction.....	143
4.2	Etude approfondie de l'évolution de l'intensité intégrée de la bande de référence	144

4.2.1	Evolution de l'intensité intégrée de la bande de référence : comparaison à la littérature.....	144
4.2.2	Retour sur les résultats de décomposition.....	147
4.3	Interaction lumière-matière dans le cas d'une dispersion.....	149
4.3.1	Diffusion de la lumière par une particule	149
4.3.2	Diffusion de la lumière par une suspension de particules	154
4.3.3	Evolution des propriétés diffusantes du milieu réactionnel.....	158
4.4	Modélisation du signal Raman pour un milieu dispersé.....	170
4.4.1	Cas général.....	170
4.4.2	Cas particulier d'une dispersion	173
4.4.3	Application au cas de la décomposition de la bande de référence.....	175
4.5	Modification du signal Raman en fonction des paramètres expérimentaux.....	178
4.5.1	Influence de la distance entre la sonde Raman et le réacteur	178
4.5.2	Influence du volume d'analyse	180
4.6	Conclusion	181
	Conclusion générale.....	185
	Bibliographie.....	189
	Résumé	199
	Summary.....	200

Introduction

L'enjeu principal d'un site de production est de s'assurer que le produit synthétisé au sein d'un procédé donné, pour une formulation définie, possède les propriétés finales répondant aux critères des consommateurs. Au respect des spécifications finales s'ajoutent des enjeux et contraintes extérieurs : d'une part, la concurrence impose aux entreprises une augmentation de la productivité (réduction des coûts de production) tout en assurant une sécurité du site industriel et de son environnement, d'autre part, la conscience écologique contraint les usines à diminuer leur impact environnemental. L'ensemble de ces motivations a amené la communauté scientifique à développer des techniques de suivi en ligne permettant de fournir des informations en continu sur l'état de la réaction dans la ligne de production.

Le procédé de polymérisation en émulsion produit chaque année des millions de tonnes de latex synthétiques pour des domaines d'application tels que les caoutchoucs synthétiques, les revêtements de surface ou encore les systèmes de libération contrôlée d'agents médicamenteux. Le latex consiste en une dispersion de particules de polymères, stabilisées au sein d'une phase aqueuse et présente la particularité de pouvoir être utilisé directement.

Dans le cas particulier des polymères, les propriétés finales sont déterminées au cours du procédé de synthèse ou d'élaboration, de manière irréversible. Il est donc primordial d'une part d'améliorer les connaissances et la compréhension des phénomènes chimiques et physico-chimiques mis en jeu au cours du procédé, ces phénomènes conditionnant notamment la structure du matériau et d'autre part, d'établir des liens entre structure, propriétés chimiques et physico-chimiques et propriétés d'usage.

Dans ce contexte, un capteur de suivi en ligne doit être capable de fournir des données précises et robustes à une fréquence compatible avec la cinétique de polymérisation parfois très rapide des procédés de polymérisation en émulsion (temps de réponse des appareils court). De plus, il doit être adapté au milieu hétérogène constitué d'une multitude de composés chimiques et un milieu parfois visqueux. Dans le cas de la polymérisation en émulsion, les principales propriétés à contrôler sont la masse molaire des chaînes en croissance, la composition chimique et la taille des particules synthétisées. Ces propriétés sont principalement conditionnées au cours des premiers instants de polymérisation, pendant l'étape de nucléation, dont le mécanisme est encore controversé aujourd'hui.

Depuis quelques années, les études montrent que la spectroscopie Raman est une technique adaptée à cette problématique, de par sa simplicité de mise en œuvre (transportabilité, adaptabilité de l'appareillage, etc.), la performance de la mesure (temps d'acquisition de l'ordre de la seconde) et la richesse des informations fournies (de l'échelle moléculaire à celle du matériau).

Cette thématique au cœur des enjeux industriels actuels est à l'origine d'une collaboration entre trois laboratoires de l'Université de Lorraine, dont les domaines d'expertises se retrouvent soit dans la spectroscopie Raman, soit dans les procédés de polymérisation. Ainsi, ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (Metz), le laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (Nancy) et le laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Nancy). Dans une phase de développement de connaissances, il est préférable de se baser sur un système de polymérisation modèle permettant de trouver suffisamment de données dans la littérature. Ainsi, la polymérisation en macroémulsion du styrène a été retenue pour ce travail, cette synthèse étant à l'origine de la théorie de ce procédé.

Les principaux résultats de ce travail de thèse sont présentés dans ce mémoire, divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente les bases théoriques de la polymérisation en émulsion et les enjeux liés à la compréhension de ce procédé. Un état de l'art du suivi en ligne de ce procédé est décrit par la suite, permettant ainsi de comparer les différentes techniques existantes et de motiver l'application de la spectroscopie Raman pour le suivi en ligne de la polymérisation en macroémulsion du styrène. Enfin, les bases de la théorie de l'effet Raman et de l'analyse des spectres sont développées.

Le second chapitre permet de décrire le contexte expérimental dans lequel a été réalisée cette thèse, ainsi que de sensibiliser le lecteur aux facteurs influençant l'acquisition des spectres pour une polymérisation et un spectromètre donnés. Il présente les bases de l'étude des spectres utiles pour les deux derniers chapitres.

Le troisième chapitre se concentre sur le suivi *in situ* du taux de conversion par une analyse univariée selon une méthode usuelle et une méthode innovante permettant de s'affranchir des contraintes liées à l'hétérogénéité du milieu réactionnel. A partir de ces données *in situ* et d'une méthode de lissage adaptée, l'évolution de la vitesse de polymérisation au cours de la polymérisation a été quantifiée, permettant de détecter les transitions caractéristiques de ce procédé.

Enfin, le dernier chapitre présente une étude approfondie de l'influence de l'hétérogénéité du milieu sur le spectre Raman, en particulier sur l'intensité du signal Raman absolu. En d'autres termes, l'influence de la diffusion élastique sur le signal Raman collecté a été étudiée dans le cadre de notre système de polymérisation.

Le potentiel de la spectroscopie Raman pour le suivi en ligne de l'homopolymérisation en émulsion est discuté en conclusion générale ainsi que les perspectives qu'ouvrent ce travail de thèse.

Chapitre 1.

Du procédé en émulsion à la spectroscopie Raman : synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord une description du procédé de polymérisation en émulsion, en nous focalisant principalement sur la théorie de référence de ce procédé hétérogène. Par la suite, nous nous intéresserons aux techniques de caractérisations en ligne des latex formulés qui permettent, d'une part, de mieux comprendre ce procédé, d'autre part, de mieux contrôler la synthèse du produit final. Enfin, un intérêt particulier sera porté sur la spectroscopie Raman, technique au cœur de cette thèse.

1.2 La polymérisation en émulsion

Le procédé de polymérisation en émulsion est un des quatre grands procédés de polymérisation radicalaire, les trois autres étant le procédé en masse, le procédé en solution et le procédé en suspension. L'intérêt pour ce procédé est né au cours de la Première Guerre Mondiale en Allemagne après observation du caoutchouc naturel, produit principal pour la formulation des pneumatiques. C'est au cours de la Seconde Guerre Mondiale que ce procédé trouve son principal développement, afin de combler la demande en pneumatique. Bien que des produits soient déjà commercialisés, il faudra attendre 1947 pour découvrir la première description qualitative de ce procédé [1] et une année supplémentaire pour la première description quantitative [2]. Dès lors, deux axes parallèles se développent : d'une part, une étude fondamentale est menée pour mieux comprendre ce procédé hétérogène et d'autre part, le nombre de produits commercialisés aux formulations complexes, déterminées par essai-erreur empirique, augmente drastiquement. La meilleure compréhension du procédé accompagnée d'un développement des techniques de caractérisation ont permis petit à petit de créer ou recréer des formulations plus raisonnées.

1.2.1 Composition du milieu réactionnel

1.2.1.1 Présentation des ingrédients de base d'une émulsion

Le procédé de polymérisation en émulsion est un procédé hétérogène, dans lequel une phase organique et une phase aqueuse coexistent à l'état de dispersion liquide - liquide par l'intermédiaire d'une molécule amphiphile appelée tensioactif. Dans le cas des émulsions conventionnelles, la phase huile est dispersée au sein de la phase aqueuse. Bien que les formulations des produits commerciaux soient en général composées de plus d'une vingtaine d'ingrédients imposés par le respect du cahier des charges, il existe une formulation de base qui permet de synthétiser un polymère en émulsion. Cette dernière est constituée d'eau distillée (ou ultrapure), de monomère(s), de tensioactif(s) et d'un amorceur hydrosoluble :

- l'amorceur : il permet de créer les radicaux en phase aqueuse et doit donc être hydrosoluble. Selon les conditions de réaction, l'expérimentateur peut privilégier une catégorie d'amorceur par rapport à une autre. En effet, si la synthèse doit être menée à des températures supérieures à 50°C, les sels de persulfate dont l'énergie d'activation est élevée, semblent être les meilleurs candidats. Le plus communément utilisé est le persulfate de potassium (KPS). A l'inverse, si la synthèse doit être réalisée à des températures inférieures à 50°C, l'amorceur employé sera un amorceur de type redox, comme par exemple Fe(II).
- le(s) monomère(s) : il est peu soluble dans l'eau et peut gonfler son polymère associé. Le Tableau 1 regroupe quelques exemples de monomères polymérisés par le procédé en émulsion et leur application associée [3].
- le(s) tensioactif(s) (TA): il permet d'assurer la stabilité colloïdale de l'émulsion, depuis la formation des gouttes de monomère jusqu'au stockage du latex final. Les tensioactifs sont classés en trois catégories principales selon le mécanisme de stabilisation associé. La stabilité d'une émulsion peut être assurée tout d'abord par répulsion électrostatique (lorsque la phase continue est une phase aqueuse comme ce sera toujours envisagé dans ce travail). Dans ce cas, les tensioactifs sont ioniques et le plus souvent anioniques comme par exemple le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le second mécanisme de stabilisation est fondé sur la répulsion entropique engendrée par la gêne stérique entre les polymères adsorbés physiquement ou greffés chimiquement sur les particules. L'hydroxyethylcellulose ou encore le poly(acétate de vinyle) partiellement hydrolysé en sont des exemples. Enfin, le dernier mécanisme est une combinaison des deux mécanismes précédents ; les tensioactifs assurent la stabilité de l'émulsion par répulsion électrostérique. Les tensioactifs ioniques sont majoritairement utilisés car plus efficaces. Cependant, pour limiter la sensibilité de l'émulsion au pH ou à la force ionique, un mélange de tensioactifs ioniques et polymères peut être utile.

Tableau 1 : Exemples de monomères polymérisés par le procédé en émulsion et leur application associée.

Monomère	Application
Acétate de vinyle	Colle de poly(acétate de vinyle)
Méthacrylate de méthyle	Revêtement de surface
Copolymère de styrène – butadiène	SBR, caoutchouc synthétique

A ces constituants de base peuvent être ajoutés un agent de transfert pour contrôler les masses molaires des chaînes de polymères synthétisées, un tampon pour contrôler le pH du milieu réactionnel, ce dernier pouvant être responsable d'une diminution de l'efficacité de l'amorceur et d'une déstabilisation du latex, des électrolytes pour synthétiser des particules de taille monodisperse, ou encore des antigels si la polymérisation doit être effectuée à une température négative.

1.2.1.2 Description des deux phases d'une émulsion conventionnelle

Dans ce paragraphe, les compositions initiale et finale du milieu réactionnel sont décrites.

La phase aqueuse continue est constituée de l'amorceur, de molécules de tensioactif libres, de micelles de tensioactif et d'une très faible quantité de monomère. La phase organique se compose de monomère(s) et de chaînes de polymère. Initialement, le monomère est réparti entre différents sites. Il est majoritairement sous forme de gouttelettes (>95%). Une faible quantité se situe au sein des micelles et une très faible quantité est dissoute dans la phase aqueuse [4]. Les gouttes de monomère stabilisées par du tensioactif possèdent un diamètre compris entre 1 et 10 μm et sont au nombre de 10^{12} - 10^{14} par dm^3 . Les micelles de tensioactif gonflées de monomère ont un diamètre compris entre 5-10 nm et leur nombre est d'environ 10^{19} - 10^{21} par dm^3 . En fin de polymérisation, la phase organique est composée de particules de polymère contenant une faible quantité de monomère résiduel. Environ 10^{16} - 10^{18} particules par dm^3 sont formées au cours de la polymérisation et atteignent un diamètre final compris entre 50 nm et 1 μm .

Une représentation du milieu réactionnel au cours d'une polymérisation est présentée sur la Figure 1.

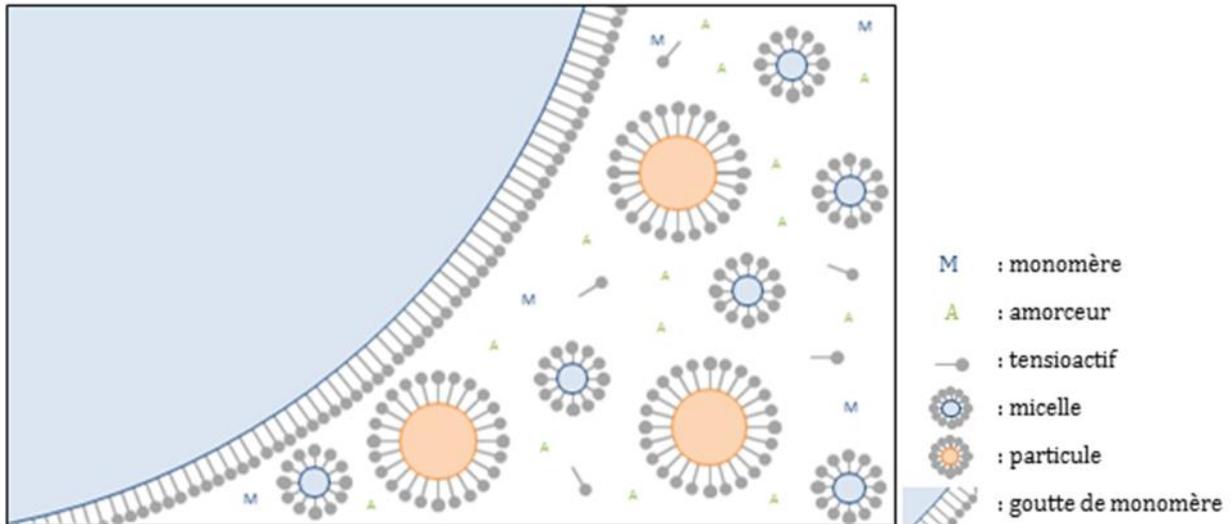


Figure 1 : Représentation schématique du milieu réactionnel d'une polymérisation en émulsion conventionnelle.

1.2.1.3 Les différents procédés de polymérisation en émulsion

Selon la taille initiale des gouttes de monomère, le mécanisme et la cinétique de la polymérisation sont modifiés. Ainsi, trois émulsions se distinguent :

- la macroémulsion ou émulsion conventionnelle : le diamètre initial des gouttes est compris entre 1 et 10 μm ;
- la miniémulsion : le diamètre initial des gouttes est compris entre 0,1 μm et 1 μm . En plus des composés présents dans la macroémulsion, il faut ajouter un co-stabilisant organosoluble tel que l'hexadécane pour limiter le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Le tensioactif est utilisé dans une gamme de concentration inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC);
- la microémulsion : le diamètre des gouttes est inférieur à 0,06 μm . Contrairement aux deux émulsions précédentes, la microémulsion est une dispersion thermodynamiquement stable. La stabilisation d'une telle émulsion est assurée par un tensioactif ionique tel que le SDS combiné à un co-tensioactif tel que le 1-pentanol, qui permet d'augmenter la flexibilité de la membrane en minimisant les répulsions électrostatiques entre les molécules de SDS en augmentant la distance entre elles. La quantité de tensioactif nécessaire est beaucoup plus élevée qu'en macroémulsion ou en miniémulsion. Par ce procédé, les macromolécules formées ont des masses molaires très élevées (10^6 - 10^7 g/mol), ordre de grandeur non atteignable par les autres procédés.

Le Tableau 2 présente les principales caractéristiques qui différencient les procédés présentés ci-dessus.

Tableau 2 : Différenciation des différents procédés en émulsion.

Procédé	Composition			Taille des objets	
	Phase continue	Amorceur	Stabilisation	$d_{\text{gouttes initial}}$ (nm)	$d_{\text{particules finales}}$ (nm)
Macroémulsion	Eau	Hydrosoluble	TA	$10^3\text{-}10^4$	50-300
Miniémulsion	Eau	Hydrosoluble	TA + co-stabilisant organosoluble	$10^2\text{-}10^3$	30-100
Microémulsion	Eau	Hydrosoluble	TA + co-tensioactif	<100	10-30

Les trois procédés présentés précédemment consistent en une émulsion de type huile dans eau. Il existe une autre émulsion appelée émulsion inverse, qui consiste en une émulsion eau dans huile. Ce type de procédé est utilisé dans la synthèse de flocculants polymères utilisés dans le traitement de l'eau.

1.2.2 Description du mécanisme du procédé en macroémulsion

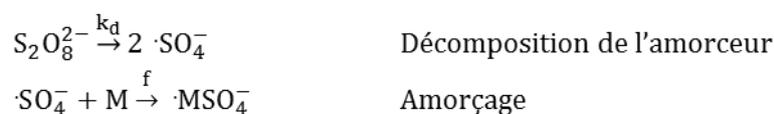
La complexité de ce procédé réside dans le fait que dans un milieu réactionnel hétérogène se mêlent des phénomènes chimiques et physico-chimiques.

1.2.2.1 La polymérisation en chaîne radicalaire

Il s'agit d'une polymérisation en chaîne, dont le centre actif est un radical. Ce mécanisme comporte plusieurs processus élémentaires : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Dans certains cas, des réactions de transferts, souhaitées ou non, peuvent exister.

1.2.2.1.a L'amorçage

Au cours de ce processus élémentaire, les espèces radicalaires réactives sont générées à partir d'une réaction impliquant un ou plusieurs réactifs dénommés amorceurs. Il existe différents moyens de générer ces radicaux libres. Le plus communément utilisé est un amorçage chimique. Dans ce cas, l'amorceur se décompose par rupture homolytique d'une liaison covalente sous l'effet de la température. Il se forme ainsi deux radicaux $R\cdot$. C'est le cas du persulfate de potassium (KPS). Par suite de l'effet cage, seule une fraction f de ces radicaux permet d'amorcer la réaction de polymérisation. Dans le cas du persulfate de potassium, cette efficacité est estimée à 0,6. Le schéma réactionnel des processus élémentaires est le suivant :



Dans les équations précédentes, k_d , f et M représentent respectivement la constante cinétique de décomposition de l'amorceur, l'efficacité de l'amorceur et le monomère. Il est important de vérifier que la quantité d'amorceur introduite permet d'assurer un amorçage du début à la fin de la polymérisation. En effet, du fait de l'existence des réactions de terminaison, il est nécessaire de produire en continu de nouveaux radicaux.

La vitesse d'amorçage représente la vitesse de production des radicaux propageants $\cdot\text{MSO}_4^-$. Elle est déterminée par la vitesse de décomposition de l'amorceur qui est beaucoup plus lente que l'amorçage lui-même.

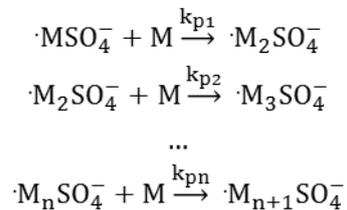
$$R_A = \frac{d[\cdot\text{MSO}_4^-]}{dt} = 2fk_d[A]$$

Dans l'équation précédente, $[A]$ représente la concentration en amorceur.

Lors de précédentes études, il a été prouvé que la présence de molécules de tensioactif libre (SDS) dans la phase aqueuse induisait une accélération de la décomposition de l'amorceur [5,6].

1.2.2.1.b La propagation

La croissance des chaînes a lieu au cours de cette phase, par addition une par une des unités monomères selon le mécanisme en chaîne suivant :

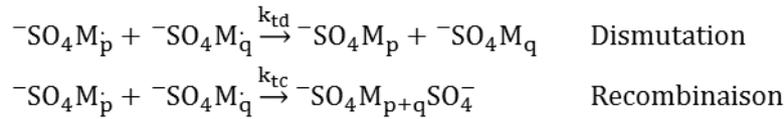


Les constantes cinétiques de propagation k_{pi} sont admises indépendantes du degré de polymérisation, hypothèse raisonnable dès que l'indice n devient supérieur à 3-4. Les macroradicaux ont tous la même réactivité et la vitesse de propagation est exprimée comme suit :

$$R_{pr} = k_p[P\cdot][M] \quad \text{avec} \quad [P\cdot] = \sum_i [\cdot\text{M}_i\text{SO}_4^-]$$

1.2.2.1.c La terminaison

Il existe deux types de processus élémentaires de terminaison : la dismutation et la recombinaison. Dans le premier mécanisme, deux macromolécules sont formées par capture d'un hydrogène d'un macroradical par l'autre macroradical. Par le second mécanisme, une seule macromolécule est formée par addition de deux macroradicaux.



Dans le cas de la polymérisation du styrène, le mécanisme de recombinaison est largement prédominant [7].

En généralisant par l'équation $\text{P} \cdot + \text{P} \cdot \xrightarrow{k_t} \ll \text{chaînes mortes} \gg$, la vitesse de consommation des radicaux par terminaison a pour expression :

$$\frac{d[\text{P} \cdot]}{dt} = -2k_t[\text{P} \cdot]^2 \approx -2k_{tc}[\text{P} \cdot]^2$$

Dans sa forme la plus générale, k_t représente une constante cinétique de terminaison globale qui comporte les contributions des deux processus de terminaison. Dans le cas de la polymérisation du styrène, cette constante peut être approximée par la constante cinétique de terminaison par recombinaison $k_t \approx k_{tc}$.

A ces processus peuvent s'ajouter des réactions de transfert. Le radical est alors transféré au monomère, à une autre chaîne de polymère ou à un agent de transfert spécialement introduit. Il est à noter que ces différents processus se déroulent du début à la fin de la réaction, la durée de vie d'un radical étant d'environ 1/100^{ème} de seconde.

1.2.2.2 Les trois intervalles de la polymérisation en macroémulsion : description qualitative

La première description qualitative du procédé en macroémulsion a été proposée par Harkins en 1947 [1], à la suite de laquelle, Smith et Ewart [2] proposèrent un modèle cinétique quantitatif. La polymérisation modèle étudiée est celle du styrène, stabilisé par du SDS de concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC). Le procédé se déroule en trois étapes successives : la nucléation, la croissance des particules et la fin de polymérisation. La nucléation micellaire a été considérée pour la description du mécanisme. La polymérisation se déroule au sein des particules de polymère créées au cours de l'étape de nucléation [8].

1.2.2.2.a *Intervalle 1 : la nucléation*

Au cours de la nucléation, les particules de polymère sont créées. L'amorçage et un début de propagation se déroule en phase aqueuse grâce à la présence de quelques molécules de monomère au sein de la phase continue. Un nombre limité d'unités monomère va pouvoir réagir avec le radical en croissance ($j_{\text{crit}} = 5$ pour le styrène). L'hydrophobie de l'oligoradical devient

alors trop importante ; il entre dans une micelle. Au sein de cette micelle, la propagation se poursuit. Cette micelle est alors transformée en particule de polymère.

Ces nouvelles particules vont croître principalement par diffusion du monomère depuis les gouttelettes réservoir. Le maintien de leur stabilité est assuré par diffusion du tensioactif depuis les micelles non transformées en particules principalement. La fin de la nucléation est définie par la disparition totale des micelles. Une micelle sur 100 voire 1000 micelles aura été transformée en particule de polymère. En effet, le tensioactif contenu dans les micelles existantes va s'adsorber à la surface des particules déjà existantes et dont la taille, donc la surface, augmente lors de la polymérisation.

La durée de cette première étape est directement liée à la concentration en tensioactif dans le milieu réactionnel. Plus la concentration en tensioactif est faible, plus la durée de cette étape est courte. La concentration en tensioactif conditionne le nombre de particules final ainsi que la distribution de tailles des particules. Dans le cas d'une faible concentration en tensioactif, les particules obtenues en fin de polymérisation sont de grande taille avec une dispersion étroite. Toutefois, la concentration en tensioactif doit être suffisamment élevée pour assurer la stabilité de l'émulsion et de la dispersion de particules durant la totalité de la réaction de polymérisation.

Dans le cas de la polymérisation en émulsion du styrène stabilisé par du SDS à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique, la disparition totale des micelles a lieu pour des taux de conversion compris entre 5 et 15%.

Le nombre de particules de polymère est généralement admis constant jusqu'à la fin de la polymérisation.

1.2.2.2.b Intervalle 2 : la croissance des particules

Au cours de cette étape, la propagation se poursuit au sein des particules saturées en monomère grâce à la diffusion rapide de ces molécules depuis les gouttelettes qui ont alors un rôle de réservoir. Ces dernières permettent aussi d'assurer la stabilité des particules en croissance en cédant les molécules de tensioactif adsorbées à leur surface, puisque leur volume et donc leur surface diminue (sous l'effet de la consommation du monomère). Finalement, la fin de cette seconde étape est définie par la disparition totale des gouttelettes de monomère.

La transition entre les deux dernières étapes dépend de la capacité des particules à être gonflées par le monomère. Dans le cas du styrène, la fraction volumique du styrène dans les particules est de 0,6 [9] et cette transition apparaît vers 44% de conversion d'après l'équation suivante :

$$\Phi_M = \frac{1 - X_c}{1 - X_c + \frac{\rho_M}{\rho_P} X_c}$$

Dans l'équation précédente, Φ_M , X_c , ρ_M et ρ_P représentent respectivement la fraction volumique de monomère dans les particules au cours du second intervalle cinétique, le taux de conversion à la disparition des gouttes, les masses volumiques du monomère et du polymère à la température de réaction.

1.2.2.2.c Intervalle 3 : la fin de polymérisation

Seules les particules sont dispersées dans la phase aqueuse puisque les gouttelettes ont disparu. Au cours de cette étape, le monomère encore contenu dans les particules est consommé. Les particules poursuivent donc leur croissance dans un milieu en manque de tensioactif : une déstabilisation du latex peut apparaître. De plus, la viscosité parfois élevée au sein des particules peut entraîner l'apparition d'un effet de gel.

Un schéma simplifié de la composition du milieu réactionnel au cours de ces trois étapes est présenté en Figure 2.

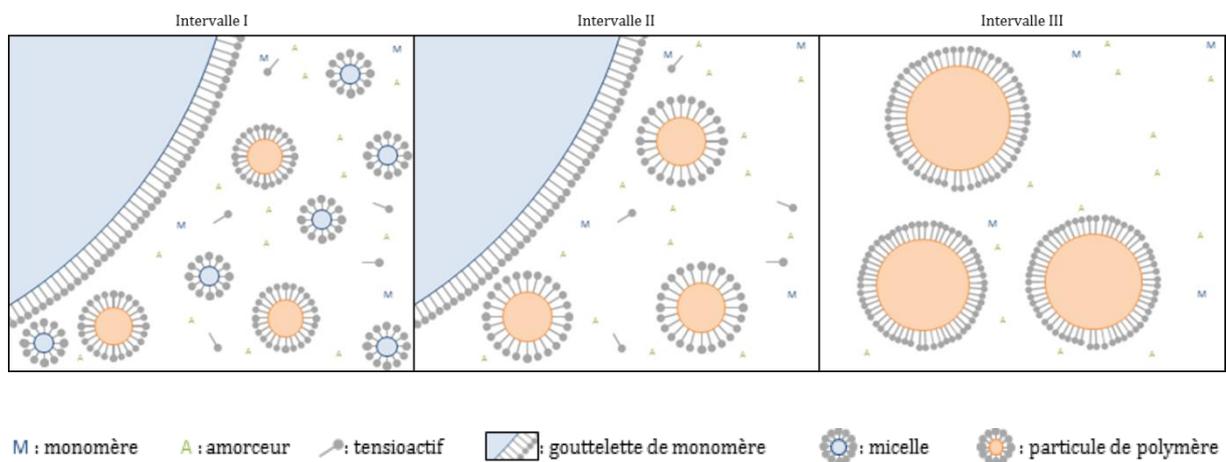


Figure 2 : Composition du mélange réactionnel au cours des trois intervalles caractéristiques d'une polymérisation en macroémulsion.

1.2.2.3 Origine des particules : la nucléation

Les particules sont créées lors de l'étape de nucléation. Il existe trois mécanismes de nucléation :

- la nucléation micellaire (ou hétérogène) ;
- la nucléation homogène ;
- la nucléation coagulative.

Le premier mécanisme a été décrit par Harkins en 1947 [1]. Smith et Ewart en ont proposé une théorie [2,10,11], approfondie par Gardon [9,12]. La nucléation micellaire est particulièrement adaptée au cas de la polymérisation en émulsion d'un monomère très hydrophobe tel que le styrène, stabilisé par du tensioactif à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique.

Toutefois, cette théorie ne permet pas de décrire la polymérisation en émulsion de monomères plus hydrophiles tel que l'acétate de vinyle et encore moins la polymérisation en émulsion en présence de tensioactif à une concentration inférieure à sa concentration micellaire critique ou en absence de ce dernier. Un second mécanisme a alors été proposé par Roe [13] et Priest [14] dont la théorie HUFT tient son nom de ses principaux auteurs : Fitch et Tsai [15–18], Ugelstad et Hansen [19].

Enfin, un troisième mécanisme en deux étapes appelé la nucléation coagulative a été proposé par suite de l'étude de la distribution de tailles des particules. La dissymétrie observée ne pouvait être justifiée par un des deux mécanismes en une seule étape précédemment évoqués.

Une description qualitative de ces trois mécanismes de nucléation est proposée ci-après.

1.2.2.3.a Principe de la nucléation micellaire

Les radicaux se forment dans la phase aqueuse par décomposition de l'amorceur. Ils réagissent avec quelques molécules de monomère dissoutes en phase aqueuse. Les oligoradicaux diffusent alors au sein d'un site organique : soit les micelles, soit les gouttelettes de monomère. L'aire interfaciale des micelles gonflées étant très supérieure à celle des gouttelettes, l'oligoradical entre dans les micelles. La propagation se poursuit à l'intérieur des micelles qui deviennent alors des particules de polymère. Environ une micelle sur 100 ou sur 1000 devient une particule de polymère, les autres servent à alimenter ces nouvelles particules en tensioactif.

1.2.2.3.b Principe de la nucléation homogène

Les oligoradicaux en phase aqueuse croissent jusqu'à une taille critique déterminée par la solubilité dans l'eau du monomère. Devenus insolubles, les oligoradicaux précipitent et forment ainsi des particules primaires. Dans le cas du styrène, cinq unités monomère s'ajoutent au maximum contre cinquante dans le cas de l'acétate de vinyle [14,19]. Ces dernières présentent une aire interfaciale totale trop élevée pour être stables. Afin de diminuer l'aire interfaciale, un processus de floculation a lieu. Ces nouvelles particules sont stabilisées par du tensioactif libre ou du tensioactif des gouttelettes. En l'absence de tensioactif, cette stabilisation provient de tensioactif généré : les oligoradicaux formés par décomposition d'un amorceur chargé tel que le persulfate de potassium et stoppés prématurément en phase aqueuse.

Ce mécanisme est prépondérant dans le cas de la polymérisation d'un monomère relativement hydrophile tel que le méthacrylate de méthyle.

1.2.2.3.c Principe de la nucléation coagulative

Ce mécanisme prévoit une nucléation en deux étapes. La première consiste en la formation d'une particule précurseur selon l'un des deux mécanismes précédents. Instables, ces particules s'agrègent rapidement pour diminuer l'aire interfaciale développée. La stabilisation des particules matures est assurée par la coagulation des particules précurseur et non par la polymérisation du monomère contenu à l'intérieur.

Il est à noter que la nucléation dans les gouttelettes de monomère n'existe que dans le cas des polymérisation en miniémulsion et microémulsion, pour lesquelles ces gouttelettes présentent une taille beaucoup plus faible.

1.2.3 Cinétique de la polymérisation en émulsion

1.2.3.1 Le modèle de Smith et Ewart

Le modèle cinétique est basé sur l'étude de la polymérisation en émulsion du styrène, stabilisé par du dodécylsulfate de sodium à une concentration supérieure à sa CMC, dont les particules sont créées uniquement par nucléation micellaire.

Dans le cas où le monomère est exclusivement consommé au sein des particules de polymère, la vitesse de polymérisation s'écrit :

$$R_p = k_p [M] \frac{\bar{n} N}{N_A V}$$

Dans l'expression précédente, k_p , $[M]$, \bar{n} , N , N_A et V représentent respectivement la constante cinétique de propagation, la concentration en monomère dans une particule ou une micelle, le nombre moyen de radicaux par particule et micelle, le nombre total de particules et micelles, la constante d'Avogadro et le volume de la phase aqueuse.

Dès le second intervalle, les micelles ayant disparu, la vitesse de polymérisation devient :

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A V}$$

Les seuls éléments considérés sont alors les particules, représentées par l'indice p .

Parmi les paramètres à déterminer dans l'expression de la vitesse de polymérisation, deux sont particulièrement délicats : le nombre moyen de radicaux par particule et le nombre de particules.

Le nombre moyen de radicaux par particule est défini par :

$$\bar{n} = \frac{\sum_i i \times N_i}{\sum_i N_i}$$

Dans cette définition, N_i est le nombre de particules contenant i radicaux. Ce nombre est déterminé théoriquement à partir d'un bilan de population.

Les processus à l'origine d'une particule contenant i radicaux sont l'absorption d'un radical dans une particule contenant $i-1$ radicaux, la désorption d'un radical d'une particule contenant $i+1$ radicaux, la terminaison bimoléculaire dans une particule contenant $i+2$ radicaux. A l'inverse, la terminaison, l'absorption et la désorption d'un radical dans une particule de i radicaux entraînent la disparition d'une particule contenant i radicaux. Le bilan de population résultant est le suivant :

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\rho_A}{N_p} (N_{i-1} - N_i) + \frac{k_0 a_p}{v_p} [(i+1)N_{i+1} - iN_i] + \frac{k_{tp}}{v_p} [(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i]$$

Dans l'équation précédente, ρ_A , k_0 et k_{tp} représentent respectivement les vitesses d'absorption des radicaux par les particules, de désorption des radicaux des particules et de terminaison bimoléculaire. a_p et v_p représentent l'aire surfacique et le volume d'une particule.

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au bilan, trois cas limites apparaissent :

- cas 1 : $\bar{n} \ll 0,5$

La désorption du radical est très rapide devant le processus d'absorption.

- cas 2 : $\bar{n} = 0,5$

Le processus de désorption est négligeable et la terminaison est instantanée. C'est le cas du styrène.

- cas 3 : $\bar{n} \gg 1$

L'absorption d'un radical est rapide devant le processus de désorption et la terminaison est lente.

Il est à noter que le cas 3 peut apparaître en fin de polymérisation pour des monomères dont le comportement relève initialement des cas 1 ou 2.

Des solutions analytiques de cette équation ont été proposées par la suite. Stockmayer [20] propose une solution en absence du processus de désorption. O'Toole [21] propose le calcul de \bar{n} en tenant compte de la désorption. Enfin, Ugelstad et al. [22] proposent une solution générale à

cette équation qui tient compte de la désorption d'un radical, de la terminaison en phase aqueuse et de la possible réabsorption d'un radical dans une autre particule. La résolution fait appel à des fonctions de Bessel modifiées.

Le second paramètre à définir est le nombre de particules de polymère synthétisées. D'après le cas n°2 du modèle cinétique de Smith et Ewart, le nombre de particules peut être quantifié ainsi :

$$N_p = K \left[\frac{2fk_d[A]}{\mu} \right]^{2/5} (a_s S_0)^{3/5}$$

K est une constante comprise entre 0,37 et 0,53. Les paramètres f, k_d , [A], μ , a_s et S_0 représentent respectivement l'efficacité de l'amorceur, la constante cinétique de décomposition de l'amorceur, la concentration en amorceur, la vitesse de croissance volumique d'une particule, l'aire spécifique du tensioactif et la concentration en tensioactif.

Les valeurs limites de la constante K ont été obtenues en supposant d'une part que le radical généré en phase aqueuse était absorbé exclusivement par une micelle ($K = 0,53$), et d'autre part par une micelle ou une particule ($K=0,37$).

Le nombre de particules est donc proportionnel à la concentration en amorceur à la puissance 0,4 et à la concentration en tensioactif à la puissance 0,6. Cette expression du nombre de particules est particulièrement adaptée aux monomères très hydrophobes tels que le styrène.

Finalement, en prenant en compte le cas n°2 du modèle cinétique de Smith et Ewart développé précédemment, la cinétique de polymérisation du styrène stabilisé par du SDS à une concentration supérieure à sa CMC est la suivante :

- Intervalle 1 : le nombre de particules augmente rapidement ce qui se traduit par une accélération drastique de la vitesse de polymérisation ;
- Intervalle 2 : le nombre de particules est constant et les particules sont saturées en monomère ($[M]_p$ est constante) ; la vitesse est constante et maximale ; le nombre moyen de radicaux par particule est égal à 0,5 ;
- Intervalle 3 : la concentration en monomère dans les particules diminue ; ce qui se traduit par une décélération de la réaction de polymérisation. Toutefois, l'apparition d'un effet de gel (ou effet Trommsdorff) [23] à des taux de conversion élevés peut entraîner une autoaccélération de la réaction qui compense la décélération de la réaction par épuisement du monomère ($\bar{n} \neq 0,5$).

L'évolution qualitative de la vitesse de polymérisation au cours de ces trois intervalles caractéristiques est représentée sur la Figure 3.

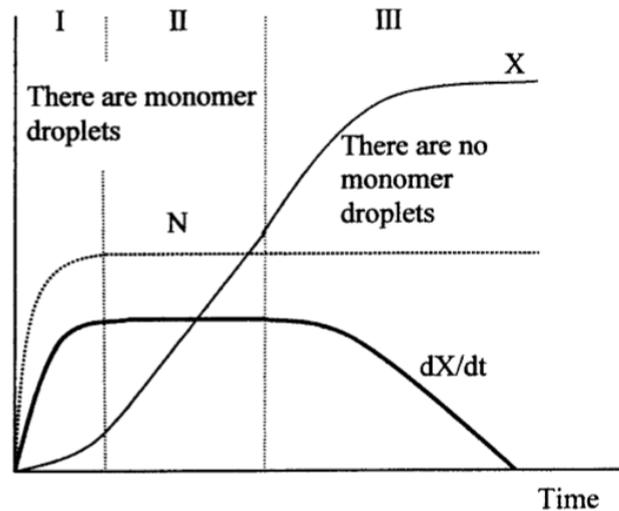


Figure 3 : Evolution du taux de conversion, de la vitesse de polymérisation et du nombre de particules dans le cas de la polymérisation en émulsion conventionnelle selon la théorie de Smith et Ewart [24].

1.2.3.2 Controverses autour de ce modèle cinétique : cas du styrène

Bien que des études aient démontrées que le modèle cinétique de Smith et Ewart était particulièrement adapté aux monomères très peu solubles dans la phase aqueuse tels que le styrène, des différences entre résultats expérimentaux et prévisions de la théorie ont remis cette théorie en question. Deux des principales thématiques sont : l'étude du mécanisme de nucléation et l'évolution de la vitesse de polymérisation.

1.2.3.2.a *Les différents mécanismes de nucléation proposés*

Dans le cas de la polymérisation en macroémulsion d'un monomère très peu hydrophile, en présence d'un tensioactif de concentration supérieure à sa CMC, la théorie de Smith et Ewart suppose l'existence d'un unique mécanisme de nucléation : la nucléation micellaire. Des résultats expérimentaux ou des modèles mathématiques ont conduit à proposer au cours des années, soit un modèle de nucléation micellaire, soit un modèle de coexistence des mécanismes de nucléation hétérogène et homogène, ou encore un mécanisme en deux étapes comme la nucléation homocoagulative associée à la nucléation micellaire.

Le modèle proposé en 1972 par Harada et al. [25] et comparé à des résultats expérimentaux confirme l'existence du mécanisme de nucléation micellaire. L'écart entre le nombre de particules formées déterminé expérimentalement et prévu théoriquement est le résultat d'une compétition entre l'entrée du radical dans une micelle ou dans une particule.

La thèse de la prédominance de ce mécanisme a été soutenue par Hansen et al. [26]. Leurs travaux portaient sur le suivi du nombre de particules formées au cours de la polymérisation en macroémulsion du styrène ensemencée ou non. Ils avaient alors démontré que dans le cas de la

polymérisation ensemencée en présence d'un tensioactif à une concentration supérieure à sa CMC, le nombre de particules formées était bien supérieur au nombre de particules introduites initialement. En 1988, Nomura et al. [27] se basent sur le suivi de la composition d'un copolymère de styrène-méthacrylate de méthyle ou de styrène-acrylate de méthyle tout au long de la réaction pour proposer la nucléation micellaire comme mécanisme majoritaire. La coexistence des nucléations homogène et hétérogène a été révélée expérimentalement par De la Rosa et al. [28], par mesure directe de la cinétique de polymérisation par calorimétrie et suivi du nombre de particules formées au cours de la synthèse. Ils associèrent l'augmentation de la vitesse de polymérisation au cours du second intervalle théorique à la formation de particules par nucléation homogène. Ils proposèrent donc qu'au cours du premier intervalle cinétique théorique, la nucléation micellaire était majoritaire, la disparition des micelles permettant de révéler la formation de particules par nucléation homogène [29]. Le modèle proposé par Herrera et al. [30] a démontré de bonnes correspondances avec les résultats expérimentaux [31]. Ce modèle considère aussi la coexistence des deux mécanismes de nucléation homogène et hétérogène avec une prédominance de ce dernier. Ils démontrèrent que s'il existait un mécanisme de nucléation en deux étapes comme la nucléation coagulative, il devait être très minoritaire. Enfin, Chern et al. [32] utilisèrent un marqueur hydrophobe pour révéler les lieux de polymérisation. Ils en conclurent que les deux mécanismes de nucléation, homogène et hétérogène, coexistaient.

Ce mécanisme de nucléation en deux étapes qu'est la nucléation homocoagulative, a été proposé par Lichti et al. [33] et Morrison et al. [34] après l'étude de la distribution de tailles des particules au cours de la réaction.

Finalement, la problématique de la détermination du mécanisme de nucléation lors de la synthèse du polystyrène par macroémulsion en présence d'un tensioactif à une concentration supérieure à sa CMC est toujours d'actualité. L'ensemble des auteurs s'accordent à dire que de nouvelles données expérimentales et théoriques sont capitales pour tenter de mieux comprendre ce mécanisme qui conditionne le nombre de particules final et donc une grande partie des propriétés du latex formulé.

1.2.3.2.b *La cinétique de polymérisation*

La théorie cinétique de Smith et Ewart décrite précédemment est considérée comme la référence de la polymérisation en macroémulsion. Par l'étude de la courbe de conversion en fonction du temps de réaction ($X=f(t)$), la détection d'une zone linéaire permet de valider cette théorie. Ainsi, Harada et al. [25] ont pu confirmer l'existence de ces trois intervalles, le second s'étendant de 15% à 43% de conversion. Ils démontrèrent de plus, que le nombre de particules

était bien constant dès la fin du premier intervalle cinétique. A l'inverse, la quantification de la vitesse de polymérisation R_p au cours de la réaction a remis en cause cette théorie fondamentale, notamment l'existence ou la définition de l'intervalle de croissance des particules, intervalle au cours duquel la vitesse doit être maximale et constante. Le développement de nouvelles techniques analytiques ainsi que des techniques de suivi en ligne ont permis d'obtenir des résultats de plus en plus précis. Ainsi, De la Rosa et al. ont réalisé le suivi *in situ* de la vitesse de polymérisation par calorimétrie [28]. A partir de ce système, l'influence de la quantité de tensioactif (SDS), de la quantité d'amorceur (KPS) et de la quantité de monomère (styrène) a été étudiée [29,35]. Quelle que soit l'étude menée, l'évolution de la vitesse de polymérisation décrite dans la théorie de référence n'a pas été retrouvée. En effet, l'intervalle II n'est pas caractérisé par une vitesse maximale et constante, mais par une augmentation de cette dernière. L'origine de cette déviation est attribuée à l'existence de la nucléation homogène qui, dès que la nucléation micellaire cesse ($X = 5-10\%$), permet d'augmenter le nombre de particules ($R_p \propto N_p$). A la vitesse maximale, les gouttes de monomère disparaissent [36]. Finalement, ils proposèrent une nouvelle description du mécanisme associé à cette cinétique : au cours de la première étape, la nucléation micellaire est majoritaire et l'augmentation de la vitesse de polymérisation est maximale. La disparition des micelles vers 5-10 % de conversion entraîne une rupture de pente qui marque le début de la deuxième étape. La vitesse de polymérisation augmente alors grâce à la création de nouvelles particules par nucléation homogène devenue majoritaire. Dès qu'elle atteint un maximum vers 36-42%, les gouttelettes de monomère disparaissent : c'est le troisième intervalle. La concentration en monomère dans les particules diminue, induisant la diminution de la vitesse de polymérisation. Un effet de gel est observable dans certaines conditions. Il est à noter que pour un taux de solide inférieur ou égal à 10%, des micelles sont présentes du début à la fin de la réaction. D'autres travaux, faisant appel à la thermogravimétrie ou à la calorimétrie, ont confirmé l'évolution de la vitesse de polymérisation au cours de la réaction. Toutefois, leurs explications diffèrent. L'augmentation du nombre de particules au cours du second intervalle a été réfuté par Carro et al. [37] par fractionnement par couplage flux-force (FFF), technique analytique capable de détecter des particules de très petite taille ($d < 20$ nm), bien en dessous du seuil de détection par fractionnement hydrodynamique capillaire (CHDF) utilisé par l'équipe précédente. Le modèle numérique développé par Herrera et al. [30], validé par comparaison à des résultats expérimentaux [31], propose que la vitesse de polymérisation au cours du second intervalle ne soit pas uniquement proportionnelle au nombre de particules mais plutôt au produit du nombre moyen de radicaux par particule par le nombre de particules ($R_p \propto \bar{n} \times N_p$). Ainsi, l'accélération de la vitesse pendant le second intervalle serait liée à une augmentation du nombre moyen de radicaux par particule. De plus, ils démontrèrent que le changement de pente observé à la transition I-II était le résultat de l'augmentation de la

tension superficielle, induisant la diminution de la concentration en monomère dans les particules, d'après l'équation de Morton [38]. Enfin, la détection de la disparition des gouttes lorsque la vitesse maximale est atteinte a été remise en cause lors de l'étude de l'influence de la température sur la cinétique de la réaction réalisée par Chern et al. [39], Capek et al. [40] et Lin et al. [41]. En effet, ils démontrèrent que les gouttes de monomère étaient présentes jusqu'à des taux de conversion très élevés ($X \approx 95\%$). Ce phénomène est lié à l'existence d'une double émulsion au sein des gouttelettes de monomère, qui contiennent du polystyrène et du tensioactif. Leur rôle de réservoir est alors perturbé, notamment la présence de polystyrène hydrophobe au sein des gouttelettes jouant un rôle similaire au costabilisant dans la miniémulsion, retarde la diffusion du monomère des gouttes vers les particules en croissance. Le régime en manque de monomère apparaît alors plus tôt que dans la théorie de référence. De plus, ils associèrent l'augmentation de la vitesse de polymérisation observée jusqu'à 20-40% à une période de nucléation étendue par la coexistence des deux mécanismes de nucléation (homogène et hétérogène) induisant l'augmentation du nombre de particules jusqu'à 20-50% de conversion. Selon cette théorie, le second intervalle cinétique de la théorie de Smith et Ewart n'existe pas.

Finalement, les auteurs s'accordent sur le fait que la cinétique de polymérisation en macroémulsion du styrène, stabilisé par du tensioactif à une concentration supérieure à sa CMC, ne suit pas la théorie de Smith et Ewart. Les résultats sont similaires mais les explications diffèrent.

1.3 Le contrôle des procédés de polymérisation en émulsion

1.3.1 Description des différents types d'analyse

Les méthodes d'analyses d'un procédé se différencient selon quatre catégories : les méthodes hors-ligne appelées en anglais off-line et at-line et les méthodes en ligne appelées en anglais on-line et in-line. D'après Hassell et al. [42], elles se distinguent par la méthode d'échantillonnage, par le chemin parcouru par l'échantillon pour atteindre l'appareil de mesure et par le type d'analyse lui-même (automatisée ou non). Ainsi, dans le cas d'une analyse hors-ligne, l'échantillon est prélevé du flux industriel et l'analyse s'effectue soit au sein d'un laboratoire délocalisé par rapport à la ligne de production (off-line), soit dans un laboratoire de l'usine (at-line). L'analyse at-line permet d'obtenir des informations simples rapidement afin de contrôler le déroulement de la production. Dans le cas d'une analyse en ligne, la méthode de caractérisation est intégrée à la ligne de production et ne nécessite pas de prise d'échantillon (in-line) ou nécessite une boucle d'échantillonnage (on-line). Les méthodes dites in-line peuvent être invasives si la sonde est immergée dans le milieu réactionnel ou non-invasives, dans quel

cas aucun contact n'est créé entre le flux réactionnel et la méthode de caractérisation. Les méthodes en ligne sont adaptées au suivi en continu du procédé. La Figure 4 représente un schéma de ces différentes méthodes d'analyse.

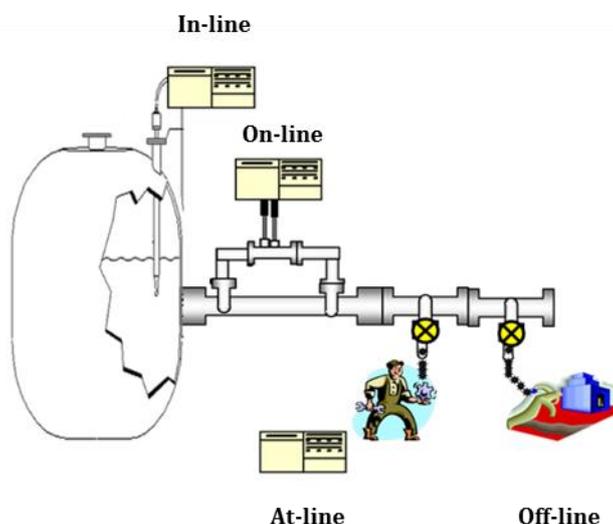


Figure 4 : Les différentes méthodes d'analyse d'un procédé (d'après J. Guilment).

Dans la description de ces méthodes a été utilisée le cas d'une ligne de production industrielle. Les mêmes méthodes sont utilisées quelle que soit l'échelle de l'unité de production (laboratoire, pilote, industrielle). Dans la partie suivante, l'intérêt du suivi en ligne est développé ainsi que les critères de choix des méthodes en fonction de l'échelle de l'étude.

1.3.2 Pourquoi le suivi en ligne et quel suivi en ligne?

Par la diminution du temps d'analyse et l'augmentation du nombre de données, le suivi en ligne trouve son intérêt à toutes les échelles : de la recherche académique en laboratoire à l'échelle industrielle en passant par l'étape de changement d'échelle. Lorsqu'il est appliqué en recherche et développement, il permet principalement de mieux comprendre les mécanismes, les phénomènes chimiques et physico-chimiques qui interviennent dans la réaction. Il offre la possibilité d'établir des liens entre structure, propriétés chimiques et physico-chimiques et propriétés finales du latex. Dans une phase de développement, il permet d'établir des relations entre procédé, structure et propriétés. L'ensemble de ces modèles permettent de créer des synthèses plus raisonnées et plus contrôlées, qui permettront de produire industriellement des latex aux propriétés d'usages imposées par le cahier des charges. Au-delà de la qualité, le suivi en ligne permet d'augmenter l'efficacité du procédé, d'assurer la sécurité sur le site industriel, de diminuer l'impact environnemental de ce dernier et de réduire les coûts de production.

Les objectifs du suivi en ligne à ces différentes échelles n'étant pas les mêmes, Olsson et al. [43] proposent un résumé des critères que doivent respecter les méthodes d'analyse en ligne en fonction de l'échelle de l'étude (Tableau 3).

Tableau 3 : Critères recherchés pour l'application d'une méthode de suivi en ligne en fonction de l'échelle de l'étude (+++ très important, ++ important, + pas important, a = fonction du procédé) [43].

Characteristic	Academic research	Process development	Manufacturing
Good accuracy	+++	+++	+++
Good precision	+++	+++	+++
Good reproducibility	+++	+++	+++
Good selectivity	+++	+++	+++
Good sensitivity	+++	+++	+++
Extended linearity	++	+++	+++
Good stability	++	+++	+++
Robust	++	+++	+++
High analysis frequency	++	+++	+/+++ ^a
Short time delay of result	++	++	+++
Low price	+++	++	+
Multi-analyte analysis	+++	+++	+
Ease of use	+	+++	+++
Ease of validation	+	++	+++
High flexibility	+	+++	+
Ease of implementation	+	+++	++
Low maintenance	+	+++	+++

Le choix d'une méthode d'analyse adaptée repose sur la détermination des critères qu'elle doit respecter en priorité. Elle doit être adaptée au milieu d'analyse (conditions agressives, complexité du milieu réactionnel, ...) et être capable de fournir des données dans la gamme de valeurs du procédé (concentration, taille des particules, ...), le temps d'échantillonnage et d'analyse doit être compatible au suivi en continu (temps plus court que la cinétique globale de la réaction), la stabilité de la mesure doit être assurée pendant la période de suivi (pas d'encrassement, ...) [44]. Par la suite, les méthodes d'analyse développées pour le suivi en ligne des réactions de polymérisation en émulsion vont être présentées et comparées. Mis à part le suivi des paramètres du procédé (T, P, débit, ...), les principales propriétés d'intérêt sont le taux de conversion du (des) monomère(s), le taux de solide, les masses molaires moyennes, la taille moyenne et la distribution de tailles des particules et enfin la nature et la concentration du système de stabilisation.

1.3.3 Les propriétés à caractériser et techniques utilisées [45–49]

La principale difficulté du suivi en ligne des réactions de polymérisation en émulsion est la complexité du milieu réactionnel de par son hétérogénéité et le nombre de composés qui le constitue. La plupart des techniques de suivi en ligne des procédés de polymérisation sont des adaptations des techniques développées pour le contrôle hors-ligne; une boucle d'échantillonnage est souvent nécessaire à leur utilisation pour le suivi en ligne. Le principal

inconvenient pour les méthodes nécessitant une boucle d'échantillonnage est l'encrassement du système de prélèvement d'échantillons et du système d'analyse lui-même par coagulation du latex, ce qui impose un nettoyage fréquent du système. D'autre part, il est parfois nécessaire de modifier l'échantillon pour pouvoir appliquer une méthode de mesure (dilution). Pendant ces étapes, il est nécessaire de maintenir la stabilité du latex afin de conserver un échantillon le plus représentatif du milieu réactionnel d'origine. Chaque étape supplémentaire a un impact sur le temps de réponse final, qui peut parfois ne plus être compatible avec la fréquence de mesure nécessaire au suivi en continu. Face à l'ensemble des difficultés et contraintes qu'engendre l'échantillonnage, les techniques de suivi in-line sont préférées aux techniques on-line.

Par la suite, les principales techniques de suivi en ligne des polymérisations en émulsion vont être présentées ainsi que leurs avantages et inconvénients spécifiques. D'après Asua et al. [45], les deux principales propriétés ayant fait l'objet d'un développement de suivi en ligne sont la composition du milieu réactionnel ainsi que la taille moyenne et la distribution de tailles des particules.

1.3.3.1 Composition du milieu réactionnel

Le suivi du taux de conversion se fait soit par mesure de la quantité de monomère résiduel, soit par mesure de la quantité de polymère formé. Les méthodes développées pour le suivi en ligne de la conversion peuvent être des méthodes directes ou indirectes. De nombreuses techniques de suivi en ligne du taux de conversion en monomère ont été développées au cours des trente dernières années. Parmi elles, peuvent être citées : la densimétrie, la chromatographie en phase gaz, la calorimétrie ainsi que les méthodes spectroscopiques dont les spectroscopies infrarouge et Raman.

1.3.3.1.a *La densimétrie*

La densimétrie est une méthode de suivi en ligne de la concentration de polymère. Elle est basée sur la différence de masse volumique entre le monomère et son polymère associé. Le mélange réactionnel est analysé à l'état brut en passant dans une boucle d'échantillonnage.

Il existe plusieurs densimètres. Le plus couramment utilisé est le densimètre à tube en U de volume constant qui oscille sous excitation électrique à sa fréquence propre. Cette fréquence d'oscillation est reliée à la masse volumique de l'échantillon introduit selon la relation suivante :

$$\rho = A (T/T_0)^2 - B$$

Dans l'expression ci-dessus, ρ représente la masse volumique du fluide circulant, T_0 et T les périodes d'oscillation du tube initialement et à l'instant t respectivement et A et B sont des

constantes obtenues par calibration de l'appareil. Le taux de conversion est alors déterminé grâce à un bilan massique.

La densimétrie permet de suivre le taux de conversion global d'une réaction de polymérisation. Dans le cas de la copolymérisation, la détermination de taux de conversion par la mesure de la densité du mélange impose de connaître les conversions de chaque monomère et la composition du copolymère à chaque instant, notamment si les masses volumiques des monomères sont différentes et qu'il existe une dérive en composition au cours de la synthèse. Un modèle supplémentaire ou une seconde technique de mesure en ligne comme la chromatographie en phase gazeuse sont alors nécessaires. La densimétrie est adaptée au suivi de la conversion dans le cas d'homopolymérisations [50-52] et de copolymérisations [53] en émulsion mais présente quelques contraintes de mises en œuvre.

Cette méthode n'est pas limitée par la forme ou la taille du réacteur. Toutefois, de nombreuses difficultés apparaissent lors de son utilisation pour une polymérisation en émulsion. Outre les difficultés liées à la prise d'échantillons (encrassement, détérioration des tubes par gonflement par le monomère), la mesure de la masse volumique est très sensible à la dénaturation du milieu réactionnel (à toute modification du milieu réactionnel) ou à une variation de température. Le système mis en place doit donc limiter l'introduction de bulles de gaz inerte dans la cellule de mesure, notamment au cours du premier intervalle cinétique où un grand nombre de molécules de tensioactif libre est présent, tout en limitant la coalescence des gouttes de monomère. De plus, la régulation en température doit être très performante ; toute différence de température entre le réacteur et la boucle d'analyse fausserait les mesures. Le contournement de ces difficultés impose des étapes préliminaires à l'injection dans la cellule de mesure ainsi qu'un bon contrôle des conditions d'échantillonnage (débit de circulation), entraînant donc un allongement du temps de réponse.

1.3.3.1.b La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse en ligne quantifie la concentration résiduelle en chaque monomère. Deux systèmes sont alors analysables : soit le latex brut, soit la phase gazeuse du ciel du réacteur. Elle permet de connaître la composition d'un mélange de monomères, la conversion individuelle des monomères, ainsi que la composition instantanée et cumulée des copolymères. Selon le milieu à analyser (latex ou phase gazeuse), des contraintes différentes sont observables. Dans le cas de l'analyse du latex prélevé, l'utilisation d'une boucle d'échantillonnage externe est nécessaire. Des problèmes similaires à la densimétrie apparaissent : encrassement du système d'échantillonnage et de mesure et déstabilisation du latex à analyser. Afin de limiter ces phénomènes, le latex doit posséder un taux de solide maximal entre 30 et 35 %. Dans le cas

contraire, une étape de dilution est nécessaire avant injection dans la cellule d'analyse. Une autre contrainte imposée est le maintien de la pression et de la température du réacteur dans l'ensemble du système. Les précautions à prendre lors de l'utilisation de la chromatographie en phase gaz appliquée au latex peuvent augmenter le temps de réponse du système d'analyse. Afin de diminuer ce délai, l'analyse de la phase gazeuse du ciel du réacteur est une bonne alternative [54,55]. Cette technique est plus robuste et présente moins de difficultés de mise en œuvre. Toutefois, son utilisation impose de connaître l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases du milieu ainsi que les coefficients de répartition du monomère dans les différentes phases. Dans certains cas, un étalon interne doit être ajouté.

1.3.3.1.c La calorimétrie

La calorimétrie est une méthode de suivi *in situ* de la vitesse de polymérisation. Elle repose sur la quantification de la chaleur de la réaction qui est proportionnelle à la vitesse de polymérisation. Un bilan énergétique plus ou moins complexe est à résoudre. Cette méthode est robuste, rapide et non-invasive. L'inconvénient majeur est l'estimation du coefficient de transfert thermique global entre le milieu réactionnel et la double enveloppe, qui varie avec l'avancement de la réaction.

L'application directe de la mesure de la vitesse de polymérisation a été appliquée par De la Rosa et al. [28,35,36,56] afin de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation en émulsion du styrène et l'influence de la formulation sur la cinétique de polymérisation. La description d'un nouveau mécanisme de polymérisation a été proposée à l'issue de ces études. Associée à des algorithmes mathématiques, la calorimétrie permet de suivre la composition d'un copolymère. Ainsi, Gugliotta et al. [57,58] ont suivi la composition du copolymère d'acrylate de butyle – acétate de vinyle.

1.3.3.1.d Les méthodes spectroscopiques

Parmi les techniques spectroscopiques, nous nous intéressons particulièrement aux spectroscopies infrarouge et Raman.

Les méthodes spectroscopiques permettent de mesurer directement la concentration des différentes espèces dans le mélange réactionnel, permettant ainsi le suivi de la concentration des monomères et la composition des polymères. Ces techniques de suivi *in situ* sont facilement implantables sur un site de production puisqu'elles ne nécessitent pas de modification de la ligne pour la prise d'échantillon. Elles trouvent un intérêt grandissant par le développement des fibres optiques qui permettent d'implanter ces mesures dans des zones non accessibles par d'autres techniques (mesure à distance). Les mesures sont rapides et les spectres obtenus comportent beaucoup d'informations, offrant ainsi la possibilité de suivre plusieurs propriétés

simultanément. Toutefois, l'interprétation des spectres est parfois complexe et la quantification des propriétés désirées nécessite une étape de calibration faisant appel à une technique d'analyse hors-ligne telle que la thermogravimétrie ou la chromatographie en phase gazeuse.

La spectroscopie proche infrarouge (NIR) est une des méthodes spectroscopiques appliquée au suivi en ligne des réactions de polymérisation en émulsion [59–61]. C'est une méthode rapide, non-invasive, qui permet de réaliser des mesures sans-contact. La miniaturisation des spectromètres NIR est un avantage supplémentaire. L'inconvénient majeur de la spectroscopie proche infrarouge est la complexité des spectres à analyser. En effet, les spectres présentent des bandes larges, superposées, qui ne sont pas des signatures directes. La détection des informations recherchées nécessite souvent un traitement mathématique complexe et les composés de faibles concentrations sont difficilement détectables.

A l'inverse, la spectroscopie moyen infrarouge (MIR) fournit des spectres plus riches en informations que ceux obtenus par spectroscopie NIR. La spectroscopie ATR-FTIR offre la possibilité de suivre les réactions d'homopolymérisation [62] ou copolymérisation [62–65] en émulsion en terme de concentration en monomère et de composition du copolymère. L'implantation de cette méthode sur les sites industriels est limitée par l'incapacité des fibres optiques actuelles à transmettre le signal sur plus de quelques dizaines de centimètres.

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que la technique spectroscopique la plus attractive pour le suivi *in situ* des réactions de polymérisation en émulsion est la spectroscopie Raman. En effet, cette technique est non-invasive, non destructive et compatible avec les milieux aqueux. La miniaturisation des lasers, des dispositifs à transfert de charge (CCD) et de leur électronique, le développement de filtres performants quant à l'élimination des photons diffusés élastiquement (filtres Notch) et la compatibilité des fibres optiques peu coûteuses permettant de transmettre le signal sur plusieurs centaines de mètres sont autant d'évolutions à l'origine des spectromètres Raman transportables, mobiles voire ultramobiles [66]. Les deux inconvénients de cette méthode sont la faiblesse de l'effet Raman qui impose parfois de travailler avec des temps d'acquisition longs et, dans le cas des polymères, le phénomène de fluorescence beaucoup plus intense qui peut masquer le signal Raman. Ce dernier peut être limité par l'utilisation de longueurs d'onde d'excitation plus grandes (785 nm, 1064 nm, ...). La théorie de la spectroscopie Raman ainsi que les exemples d'application de cette technique au suivi en ligne des réactions de polymérisation en émulsion sont développées au paragraphe 1.4.2. La spectroscopie Raman a été comparée à deux des méthodes de suivi *in situ* précédemment présentées : la calorimétrie [67] et la spectroscopie NIR [68]. Dans le premier cas, la performance de chacune des méthodes a été comparée pour le suivi *in situ* de la copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et

de l'acrylate de butyle ; dans le second cas, la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle a été étudiée. Alors que la spectroscopie Raman s'est distinguée de la calorimétrie pour le suivi de faibles concentrations en monomères, le choix entre la spectroscopie Raman et la spectroscopie NIR reste très dépendant de l'application visée, les deux techniques ayant montré des performances équivalentes dès lors que le modèle de calibration était approprié. Les travaux de Reis et al. [68] cités précédemment démontrent la capacité des spectroscopies Raman et NIR à suivre en ligne la taille moyenne des particules. Le paragraphe suivant présente quelques techniques de suivi en ligne de cette propriété.

Le Tableau 4 résume les avantages et inconvénients des méthodes de suivi en ligne de la concentration en monomère au cours d'une polymérisation en émulsion [69].

Tableau 4 : Comparaison des méthodes de suivi en ligne de la concentration en monomères [69].

Technique	Exemples	Avantages / désavantages
ATR-FTIR (attenuated total reflection infrared)		Non-invasive, well suited for polycondensation / Poor fiber-optic transmission, not well suited for waterborne polymerization
NIR (near infrared)	heterogeneous (suspension and emulsion) polymerizations [73–75]	Non-invasive / Broad bands, chemometry required and of limited usefulness for waterborne systems because of the strong absorption of water
MIR (mid-range infrared)	Acrylate/styrene emulsion copolymerization [78]	Non-invasive, richer in information than NIR and IR / Fiber-optic transmission difficult (expensive), remote monitoring not achieved
Raman	emulsion polymerizations [68, 75, 79–85]	Non-invasive, excellent for waterborne systems, highly sensitive to C=C and polymer structure (crystallinity) / Fluorescence and low signal intensity (almost solved with dispersive equipments with lasers operating at 830 nm)

Tableau 4 (suite)

Technique	Exemples	Advantages/ disadvantages
Calorimetry	Semibatch emulsion polymerization of VAc/BA [66, 67]	Non-invasive, robust and almost continuous/ Requires state estimators and the values of the reactivity ratios for multimonomer systems
Gas chromatography	Emulsion polymerization systems (VAc/BA, all acrylics, BA/St, St/AN, ...) [87–90]	Direct measurement of concentrations/ Invasive, non-robust in industrial environment, requires sampling and dilutions loops or head-space (equilibrium parameters required)
Densimetry	Emulsion homo and copolymerizations [69, 93, 94]	Continuous measurement/ Invasive, requires state estimators and values of the reactivity ratios for multimonomer systems, non-robust for industrial environment
Ultrasound	Emulsion (VAc and MMA)	Non-invasive and continuous/ Requires modeling for copolymerization (complex)
Dielectric	emulsions [99, 100]	Non-invasive, continuous, it can be used during synthesis and curing/ System-specific, few examples in the literature

1.3.3.2 Taille moyenne et distribution de tailles des particules

Les méthodes développées pour le suivi en ligne des taille moyenne et distribution de tailles des particules sont basées sur la diffusion de la lumière (DLS, turbidimétrie), les techniques chromatographiques comme la chromatographie par fractionnement hydrodynamique capillaire (CHDF) ou encore les spectroscopies NIR et Raman.

1.3.3.2.a *Diffusion de la lumière*

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une méthode de quantification hors-ligne des tailles moyennes et distributions de tailles des particules. C'est une méthode d'analyse rapide, simple d'utilisation. Elle repose sur une théorie complexe, qui trouve des simplifications lorsque l'échantillon est suffisamment dilué pour que chaque particule soit considérée comme isolée. Elle a été adaptée pour le suivi en ligne grâce à un système d'échantillonnage et de dilution [70]. Les résultats ont été obtenus en 10-15 minutes et ont présenté une bonne corrélation avec la même méthode utilisée hors-ligne. Le principal inconvénient pour l'application de cette méthode est l'encrassement du système d'échantillonnage. Afin de s'affranchir de cette étape, la mesure de diffusion dynamique de la lumière par fibre optique (FODLS) a été développée. Elle repose sur des mesures à 180° et est adaptée aux mesures en milieu concentré (jusqu'à 50%). Thomas et al. [71] ont appliqué cette méthode au cours de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylonitrile pour des taux de solide de 30 %. Pour cause de coagulation du latex sur la sonde FODLS, les mesures n'ont pas été réalisées *in situ*, mais sur des échantillons prélevés. Les

dimensions mesurées par cette méthode sous estimaient d'environ 10% celles déterminées par DLS hors-ligne. Cette différence a été expliquée par la différence d'angle de diffusion considéré (180° contre 90°) et la dissymétrie de diffusion avant-arrière de la lumière par les particules. Enfin, les mesures de turbidité qui reposent sur la même théorie complexe (théorie de Mie) ont été appliquées au suivi en ligne. Elles sont basées sur l'atténuation de la lumière qui traverse un milieu turbide. Elle permet de quantifier la taille moyenne des particules et la distribution de tailles. L'appareillage permettant de réaliser ces mesures est simple, mais nécessite d'être installé sur une boucle d'échantillonnage. En plus des problèmes d'encrassement, son principal inconvénient est la gamme de tailles accessibles (> 300 nm).

1.3.3.2.b Techniques chromatographiques : le fractionnement hydrodynamique capillaire (CHDF)

Le passage dans une colonne capillaire d'un échantillon dilué permet de séparer les particules en fonction de leur taille. Les grosses particules, contraintes de rester au centre du capillaire où la vitesse d'écoulement est maximale du fait de leur taille, sont éluées plus rapidement que les petites particules, proches des parois du capillaire où la vitesse d'écoulement est la plus faible. En sortie du capillaire se trouve un détecteur UV qui permet d'analyser les populations de particules. De nouveau, l'application de cette méthode impose l'utilisation d'une boucle d'échantillonnage ainsi que les inconvénients liés. D'autre part, la sensibilité de cette méthode aux vibrations et aux chocs rend difficile son implantation au sein d'une unité de production.

1.3.3.2.c Spectroscopies NIR et Raman

Ces méthodes ont été décrites au paragraphe 1.3.3.1.d. Reis et al. [59,68,72] ont étudié et démontré la faisabilité de suivre la taille moyenne des particules par ces deux méthodes. La principale difficulté est la création d'un modèle de calibration adapté. En parallèle de l'établissement de ces modèles, des travaux portent sur l'identification de l'impact de la diffusion Mie sur les spectres IR et Raman. Dans le cas de la spectroscopie Raman, les principaux travaux traitant cette problématique seront développés au paragraphe 1.3.3.2.c.

Le Tableau 5 présente les avantages et inconvénients des méthodes présentées précédemment [69].

Tableau 5 : Comparaison des méthodes de suivi en ligne de distribution de tailles des particules dans le cas d'une polymérisation en émulsion [69].

Technique	Exemples	Avantages/désavantages	
FODLS (fiber-optic dynamic light scattering)	Lab and pilot scale emulsion polymerization reactions [116–118]	Non-invasive, no dilution necessary / Only average particle size, multiple scattering not fully solved [119]	Emulsion
Turbidity	Emulsion polymerization [116, 120–122]	PSD can be obtained / Invasive, dilution required, mathematical treatment not simple	Emulsion
CHDF (capillary hydrodynamic fractionation)	Semibatch emulsion polymerization of styrene, and VAc/BA [49, 123]	PSD directly measured / Invasive, dilution or sampling loop required, non-robust for industrial environment, time delay	Emulsion
NIR and Raman	Suspension and emulsion polymerization [126–128]	Non-invasive / Average particle size only, calibration required, system specific, chemometric required	Emulsion

Leiza et al. [69] ont proposé un classement des méthodes de suivi en ligne des quatre propriétés principales (vitesse de polymérisation, concentration en comonomères, distribution de masses molaires et distribution de tailles des particules) en fonction de l'information qu'elles fournissent et de la difficulté de mise en oeuvre (Figure 5).

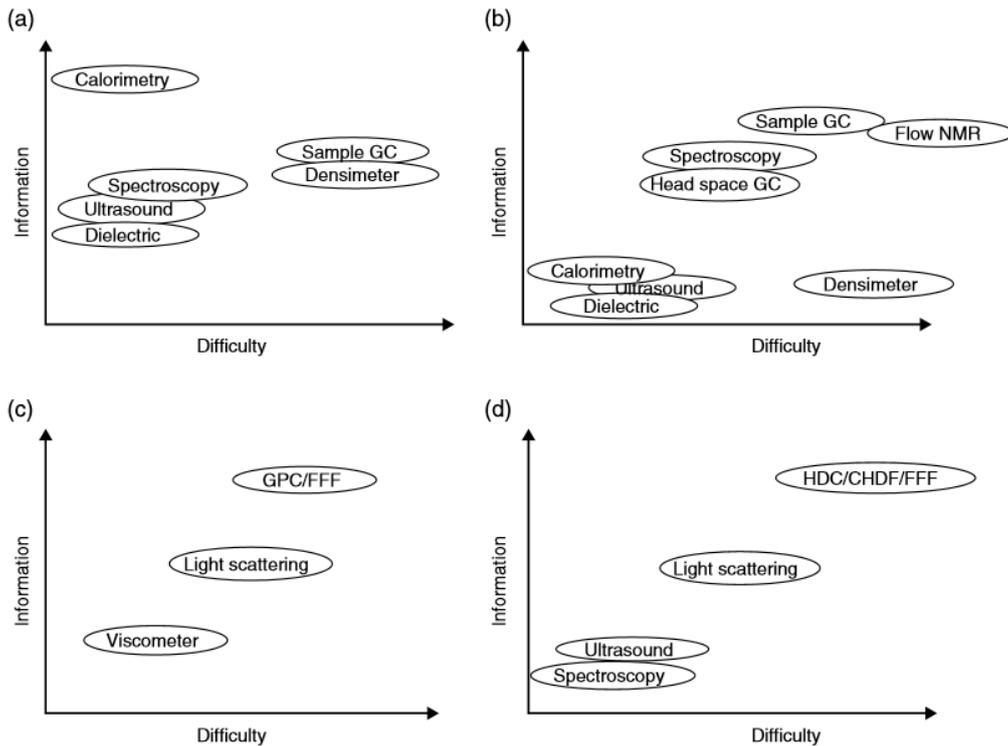


Figure 5 : Classement des méthodes de suivi en ligne de la vitesse de polymérisation (a), de la concentration en comonomères (b), de la distribution de masses molaires (c) et de la distribution de tailles des particules (d) [69].

Finalement, la spectroscopie Raman est pressentie pour être une méthode adaptée au suivi *in situ* des réactions de polymérisation en émulsion, plus particulièrement des concentrations des différents composés du milieu réactionnel ainsi que des tailles moyennes des particules. Dans la partie suivante est présentée la théorie de l'effet Raman et sont développés des exemples d'application de la spectroscopie Raman au suivi *in situ* des deux propriétés citées.

1.4 La spectroscopie Raman

1.4.1 L'effet Raman : théorie

L'effet Raman fut prédit par Brillouin [73] et Smekal [74] avant qu'il ne soit démontré expérimentalement pour la première fois par Raman et al. [75] à Calcutta et simultanément par Landsberg et al. [76] à Moscou en 1928.

Cet effet est issu de l'interaction rayonnement-matière. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique de champ électrique \vec{E} , ses atomes se mettent à vibrer. La Figure 6 représente les modes de vibration du groupement $-\text{CH}_2$ [77].

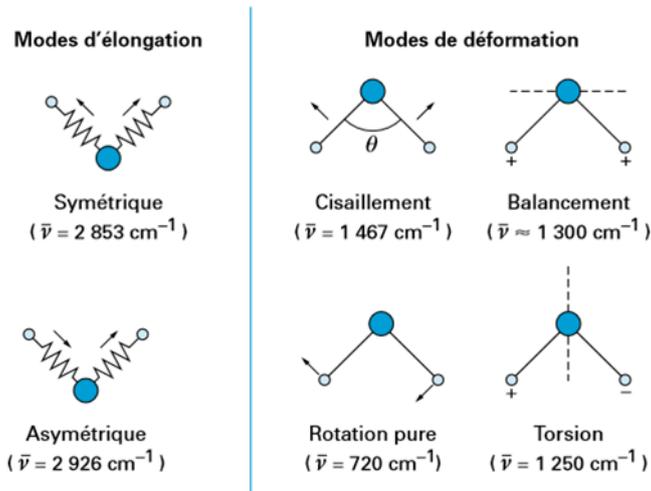


Figure 6 : Les modes de vibration du groupement $-\text{CH}_2$ [77].

Un moment dipolaire induit apparaît suite au décalage des barycentres des charges positives et des charges négatives. Ce moment dipolaire induit \vec{P} s'exprime par :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Dans l'équation précédente, α représente le tenseur de polarisabilité et \vec{E} le champ électrique incident de fréquence ν_0 et d'amplitude E_0 tel que :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Les mouvements de vibration des atomes de la molécule sont appelés modes normaux. Pour un mode normal de vibration donné, tous les atomes responsables de cette vibration oscillent à la même fréquence mais dans des directions différentes et avec des amplitudes différentes. A chacun de ces modes normaux est associée une coordonnée normale définie par :

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t)$$

Dans l'expression précédente, ν_j est la fréquence de vibration du mode normal j considéré.

Une molécule non-linéaire composée de N atomes possède $3N-6$ modes de vibration associés à $3N-6$ fréquences de vibration ou encore à $3N-6$ coordonnées normales. La polarisabilité de la molécule dépend de ces modes de vibration. Elle peut être développée en série de Taylor au premier ordre en fonction des déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre Q_j^0 telle que :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_{Q_j^0} Q_j$$

Dans l'équation précédente, α_0 est la polarisabilité à l'équilibre.

En combinant les équations précédentes, l'expression du moment dipolaire induit P devient :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \times \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_{Q_j^0} \times Q_j^0 \times E_0 \times [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_j)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_j)t)]$$

Finalement, le couplage entre le champ électrique de la lumière incidente et le moment dipolaire induit de la molécule diffuse une onde lumineuse soit de même fréquence ν_0 que l'onde incidente ; c'est la diffusion élastique de la lumière dite diffusion Rayleigh, soit de fréquence différente $\nu_0 \pm \nu_j$: cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman. Dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_j$), l'onde est diffusée à une fréquence supérieure à celle de l'onde incidente. Dans le cas de la diffusion Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_j$), l'onde diffusée possède une fréquence plus faible.

D'après l'expression du moment dipolaire induit, il est à noter que la diffusion Raman n'a lieu que dans le cas où la vibration de la molécule modifie la polarisabilité de cette molécule, soit :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_{Q_j^0} \neq 0$$

Afin de décrire l'interaction lumière-matière en termes d'échange d'énergie, la description corpusculaire est utilisée par la suite.

Lorsqu'un photon d'énergie initiale (ou incidente) $E = h\nu_0$, où h est la constante de Planck et ν_0 la fréquence du photon, et une molécule d'énergie vibrationnelle donnée entrent en collision, celle-ci peut être :

- totalement élastique : il s'agit de la diffusion Rayleigh. Le photon diffusé a la même énergie que le photon incident;
- inélastique : la molécule passe dans un état énergétique supérieur et le photon est diffusé avec une énergie plus faible $E = h(\nu_0 - \nu_j)$ ou si elle est dans un état excité initialement, elle redescend à l'état fondamental et le photon est diffusé avec une énergie plus élevée $E = h(\nu_0 + \nu_j)$. Le premier cas correspond à une raie Stokes et le second, à une raie anti-Stokes.

La Figure 7 représente le diagramme d'énergie montrant les processus responsables des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes.

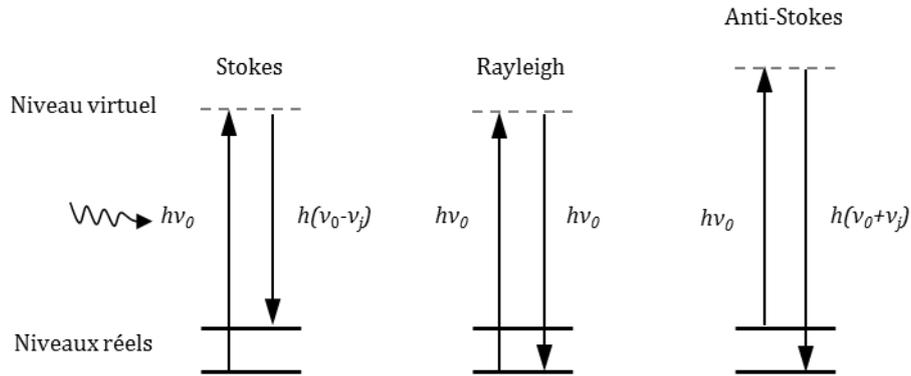


Figure 7 : Echange d'énergie lors de la collision photon-particule dans le cas de la diffusion Rayleigh, de la diffusion Raman Stokes et de la diffusion Raman anti-Stokes.

Le spectre de diffusion est constitué d'une raie centrale intense correspondant à la raie Rayleigh et de raies Raman beaucoup moins intenses situées symétriquement de part et d'autre de cette raie centrale. En spectroscopie, le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est préféré à la fréquence tel que :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

De plus, sur le spectre est représenté le décalage entre le nombre d'onde du photon diffusé par rapport au nombre d'onde du photon incident, directement représentatif du mode de vibration de la molécule indépendamment de la longueur d'onde d'excitation :

$$\Delta\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_R \quad \text{avec } \bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_j$$

Ainsi, la raie Rayleigh se situe à 0 cm^{-1} , une raie Stokes associée à un mode j de vibration possède un nombre d'onde relatif positif et la raie anti-Stokes associée à ce même mode de vibration j possède un nombre d'onde relatif négatif. Il est à noter que pour un mode de vibration j donné, l'intensité de la raie Stokes est supérieure à celle de la raie anti-Stokes. Cette différence provient du fait que pour que la diffusion anti-Stokes ait lieu, il faut que la molécule soit initialement dans un état excité. Or, d'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, les niveaux excités sont très peu peuplés. Finalement, le rapport des intensités anti-Stokes (I_{AS}) et Stokes (I_S) à une température T est donné par [78]:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_j}{\nu_0 - \nu_j} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT} \right)$$

k est la constante de Boltzmann ($k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$).

La Figure 8 représente un spectre Raman.

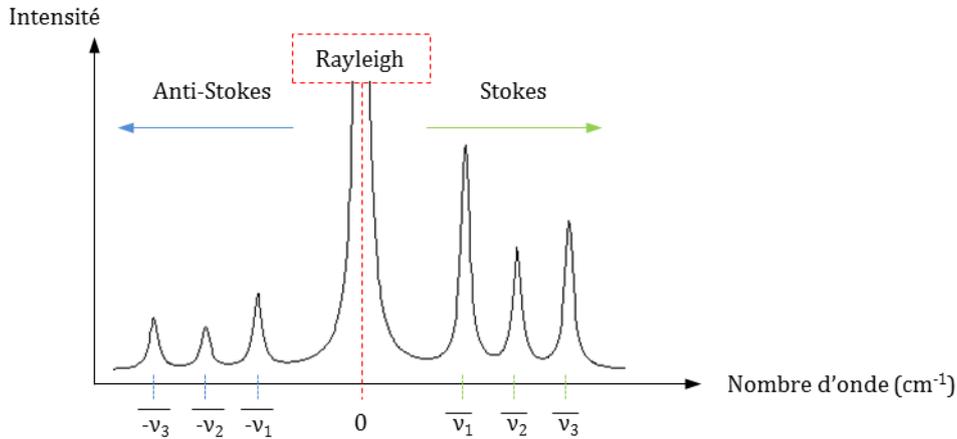


Figure 8 : Représentation schématique d'un spectre Raman.

Parmi les photons incidents, environ 1 photon sur 1000 est diffusé élastiquement et seul 1 photon sur un million environ est diffusé inélastiquement. L'effet Raman est donc un effet faible. Afin de détecter ce signal, il est primordial que les systèmes d'excitation et de collection-détection soient très performants.

1.4.2 La spectroscopie Raman et le procédé de polymérisation en émulsion

De par la richesse d'informations que contient un spectre Raman, la spectroscopie Raman semble être une technique adaptée au suivi en ligne de plusieurs propriétés simultanément. Chaque bande est caractérisée par sa position, son intensité, sa largeur à mi-hauteur. La position de la bande est associée à la nature de la liaison en vibration et permet donc d'identifier la ou les molécules chimiques d'un milieu réactionnel. L'intensité de cette bande est proportionnelle à la concentration en liaisons actives. Cette relation est à l'origine de la quantification des espèces chimiques d'un milieu réactionnel (paragraphe 1.4.2.1). La largeur à mi-hauteur est liée à l'ordre structural et permet par exemple de différencier des phases amorphes et cristallines au sein d'un matériau polymère. Enfin, un décalage de la position d'une bande est le résultat d'une contrainte extérieure, telle qu'une modification de la température ou de la pression. La Figure 9 représente l'ensemble des informations contenues dans une bande Raman [79].

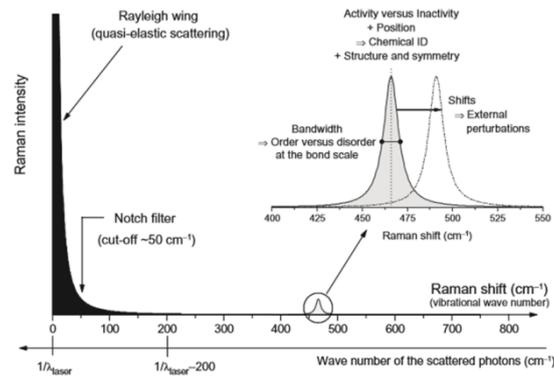


Figure 9 : Paramètres caractéristiques d'une bande Raman [79].

Les principales propriétés ayant fait l'objet d'études sont la conversion en monomère, la composition du polymère ou encore la taille des particules de polymère [80]. Indépendamment de la propriété étudiée, la première étape de la quantification est une phase d'apprentissage. Il faut tout d'abord détecter l'influence qu'a la grandeur étudiée sur les spectres Raman. Une fois identifiée, il faut alors quantifier cette influence, c'est-à-dire, associer à un spectre une valeur de la grandeur analysée. Pour cela, les données issues de la spectroscopie Raman sont confrontées aux données issues de techniques de référence après l'analyse d'échantillons prélevés d'un flux industriel ou synthétisés en laboratoire. Cette étape dite de calibration est délicate puisque les échantillons inclus dans la conception du modèle doivent représenter au mieux les conditions industrielles. En général, la conception d'un modèle se fait tout d'abord sur des échantillons de laboratoire idéaux, puis sur des échantillons industriels.

1.4.2.1 Conversion en monomère et composition du polymère

De nombreux exemples de quantification de la concentration en monomère dans le milieu réactionnel au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion sont disponibles dans la littérature, notamment dans le cas de la polymérisation du styrène (sty) [68,81–85], de l'acrylate de butyle (BA) [68,82,86], du méthacrylate de méthyle (MMA) [87,88] ou encore de l'acétate de vinyle (VAc) [68,86,89,90]. Elle a été réalisée sur des homopolymérisations, des copolymérisations (Sty/BA [85,88], Sty/Butadiène [91], VAc/BA [68,92,93], MMA/BA [93–96]), voire des terpolymérisations (MMA/BA/méthacrylate d'allyle [97]). Les études ont été réalisées à partir de spectromètres équipés de laser de longueur d'onde diverses : 514,5 nm, 532 nm, 785 nm et 1064 nm.

L'intensité d'une bande Raman donnée étant proportionnelle à la concentration de l'espèce à l'origine de cette bande, la quantification de la concentration en monomère peut être déduite directement de cette intensité, ou de cette intensité normalisée, l'hétérogénéité du milieu ayant une influence sur l'intensité du signal Raman [68,92,98,99]. Wang et al. [84] ont ainsi démontré qu'il était possible de quantifier la fraction de styrène dans le milieu réactionnel en suivant

l'intensité d'une bande associée à la double liaison carbone-carbone vinylique à 1631 cm^{-1} normalisée sur une bande associée au cycle aromatique à 1602 cm^{-1} (Figure 10).

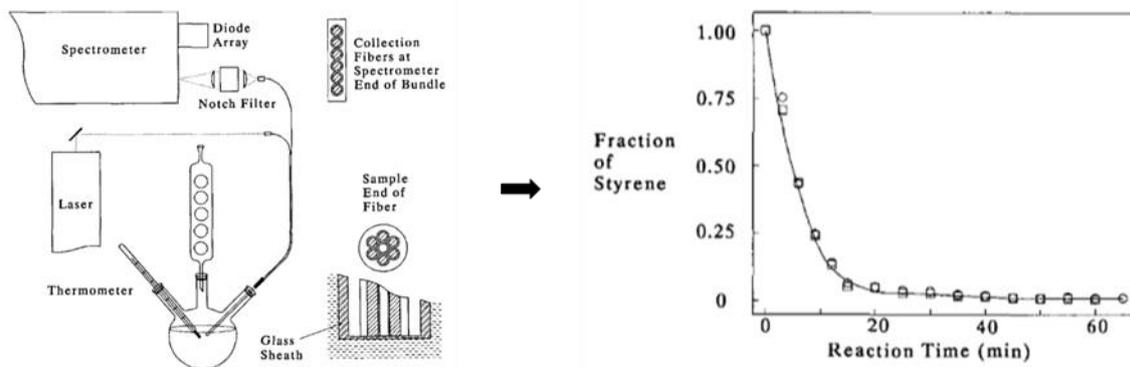


Figure 10 : Montage expérimental utilisé pour la quantification de la fraction de styrène dans le milieu réactionnel (Fraction of Styrene) au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion (Reaction time). Quantification réalisée à partir d'un ratio d'intensités [84].

Dans cette étude, la méthode de référence utilisée était la spectrophotométrie UV. D'autres auteurs [82,83] ont démontré cette faisabilité en utilisant une autre bande comme référence : la bande associée à un mode de respiration du cycle aromatique à 1000 cm^{-1} ainsi qu'une autre technique de référence : la thermogravimétrie.

Cette analyse univariée qui associe une concentration à l'intensité d'une bande peut encore être applicable pour des copolymérisations dont les monomères possèdent des bandes propres isolées. Dans le cas de la copolymérisation styrène-acrylate de butyle étudiée par Al-Khanbashi et al. [88], la bande associée au mode d'élongation de la double liaison carbone-carbone contient la contribution des deux monomères ; elle permet donc de quantifier la conversion globale en monomères mais ne permet pas de dissocier la concentration en chacun des deux monomères. Pour quantifier la concentration en styrène, une seconde bande propre à ce monomère, située à 1412 cm^{-1} et attribuée à un mode de déformation C-H vinylique a été utilisée. Finalement, la concentration en acrylate de butyle a été déduite de la différence entre le taux de conversion globale et le taux de conversion du styrène (Figure 11).

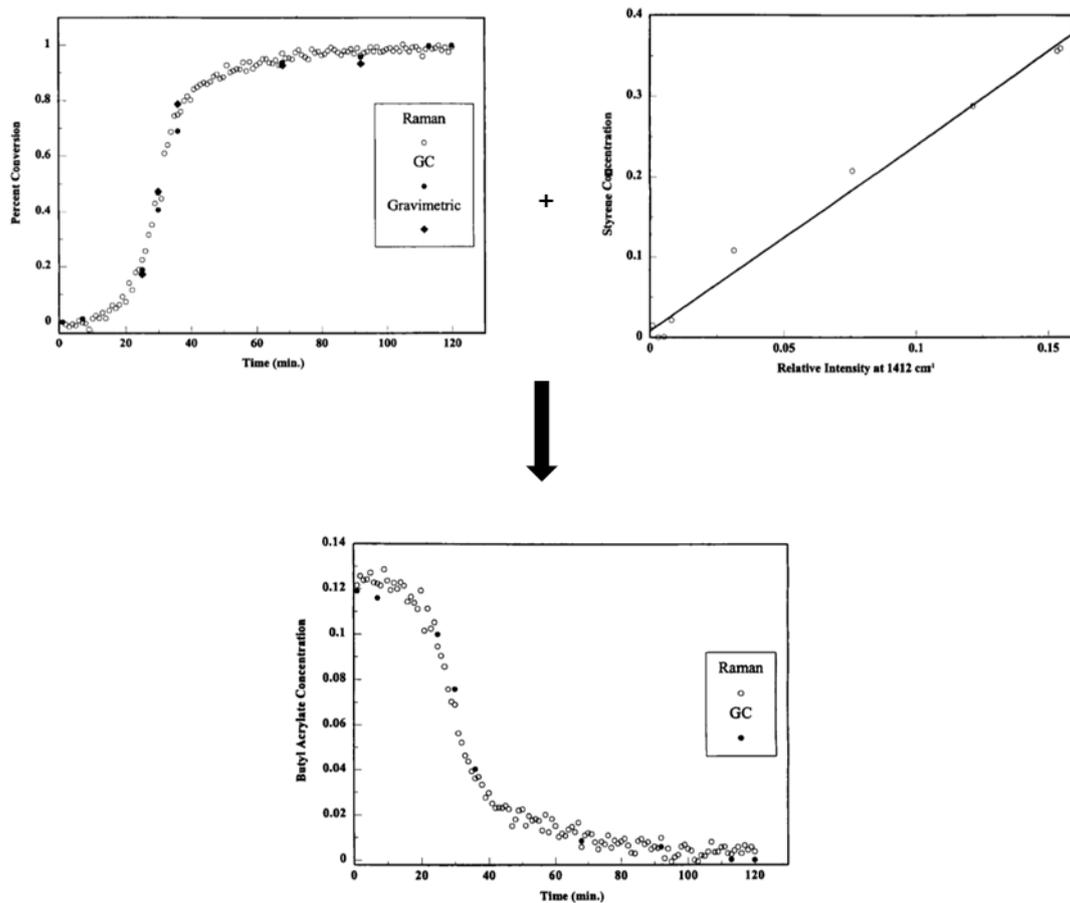


Figure 11 : Détermination du taux de conversion global et du taux de conversion de chaque monomère au cours de la copolymérisation en émulsion styrène - acrylate de butyle [88].

Les techniques de référence utilisées dans cette étude ont été la chromatographie en phase gaz et la thermogravimétrie. Le même système de copolymérisation a été étudié par Van den Brink et al. [85]. Une méthode similaire a été utilisée, les bandes étudiées étant différentes.

L'inconvénient de l'analyse univariée est que dès que la composition du milieu réactionnel se complexifie, comme c'est le cas des formulations industrielles, elle peut très rapidement ne plus être applicable. Le cas d'une copolymérisation pour laquelle les bandes des deux monomères se superposent en est un exemple. Il est alors nécessaire de prendre une plus grande gamme spectrale pour différencier les contributions de chacun des monomères et pouvoir quantifier la concentration en chaque monomère à chaque instant ; une analyse multivariée est alors réalisée. Une plage spectrale spécifique voire l'ensemble du spectre sont alors analysés par différents algorithmes de chimiométrie afin de quantifier la concentration de chaque monomère. La chimiométrie ne sera pas développée dans ce manuscrit, mais un exemple d'application est le suivi de la copolymérisation MMA/BA [95].

La composition du polymère ou du copolymère peut être déduite de la quantification de la concentration en monomère(s) résiduel(s) à l'aide de bilans de matière. Cette méthode est appliquée dans la plupart des cas. Toutefois, il est possible de caractériser directement la composition du copolymère à partir des données issues de la spectroscopie Raman. Ainsi, Elizalde et al. [94] ont établi un modèle à partir de la chimiométrie (Partial Least Squares Regression-PLS) capable de prédire le taux de conversion global, la concentration résiduelle de chaque monomère et la composition cumulée du copolymère. La copolymérisation étudiée était la copolymérisation BA/MMA. Le modèle a été mis au point à partir d'échantillons industriels et synthétisés en laboratoire. Les méthodes de référence permettant de créer ce modèle et de le valider étaient la thermogravimétrie pour la quantification du taux de solide et la chromatographie en phase gaz pour la concentration en monomère résiduel.

1.4.2.2 Taille moyenne et distribution de tailles des particules

A l'inverse des deux grandeurs précédentes, l'impact de la taille des particules sur le spectre Raman n'est pas direct. Parmi les travaux présentés par la suite, deux catégories se distinguent : l'application d'analyses multivariées (PLS) pour établir une corrélation entre taille moyenne des particules et variation des spectres Raman sans pour autant pouvoir établir le lien physique [98,100,101] et l'analyse de l'effet de la taille des particules sur l'intensité sans établir de modèle de quantification [99].

Van den Brink et al. [99] ont étudié l'effet de la taille des particules de latex de polystyrène ainsi que l'effet du taux de solide sur le spectre Raman, plus particulièrement sur l'intensité du signal Raman, sans proposer un modèle de quantification de cette propriété. Ils démontrèrent que l'influence de la diffusion élastique sur l'intensité absolue du spectre Raman pouvait être mise en évidence en mesurant la perte d'intensité d'une bande pour des chemins optiques de plus en plus longs (distances sonde – cuve de plus en plus courtes) (Figure 12).

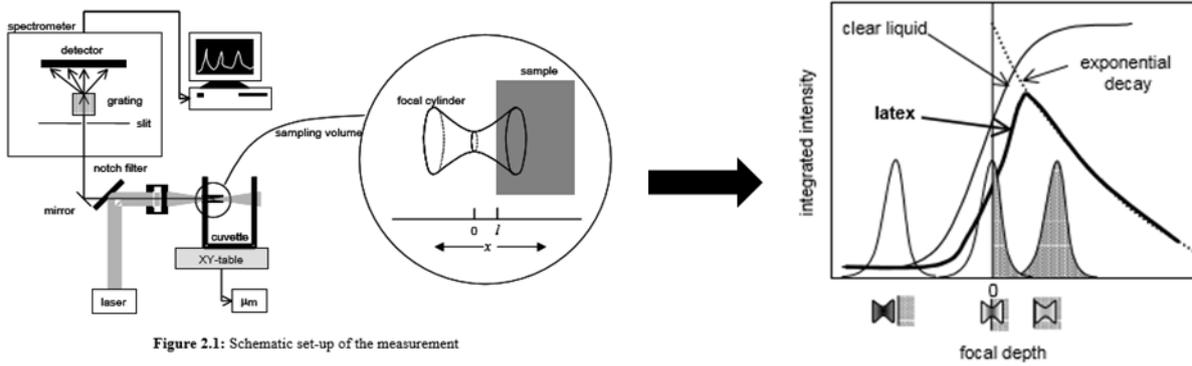


Figure 2.1: Schematic set-up of the measurement

Figure 12 : Mise en évidence de l'influence de la diffusion élastique de la lumière par les particules de PS monodisperses par mesure de l'intensité absolue du spectre Raman pour différents chemins optiques [99].

S'inspirant de ces résultats basés sur la loi de la turbidité, ils proposèrent une méthode de ratio d'intensité d'une bande pour deux chemins optiques différents afin de mettre en évidence l'influence de la taille des particules sur les spectres Raman (Figure 13), méthode qui pourrait être appliquée pour le suivi en ligne à condition que l'appareillage utilisé permette de collecter du signal de deux sondes (ou plus) en parallèle.

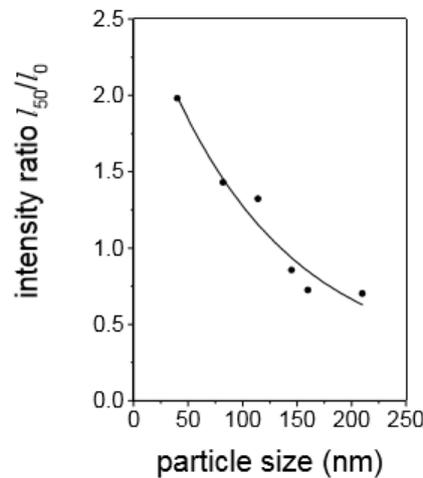


Figure 13 : Lien entre taille des particules (particle size) et intensité Raman absolue mesurée en deux points de la cuve utilisée (I_{50}/I_0) [99].

Les travaux présentés par la suite proposent des modèles de quantification de la taille moyenne des particules par analyse multivariée (PLS). La méthode de référence utilisée pour la quantification de la taille moyenne des particules est la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Seule l'étude menée par Houben et al. [101] a été réalisée *in situ*.

Ito et al. [100] ont créé un modèle basé sur une analyse multivariée afin de relier la taille des particules issue de mélanges de polymères commerciaux (poly(styrène-co-butadiène), poly(méthacrylate de méthyle) - PMMA, polyacrylonitrile) de différentes compositions mais

pour un même taux de solide (50%). Cette étude a été réalisée avec un spectromètre Raman à Transformée de Fourier équipé d'un laser de longueur d'onde 1064 nm et le signal rétrodiffusé était analysé. La technique de référence pour la quantification du diamètre moyen des particules de l'échantillon était la diffusion dynamique de la lumière. Le modèle a été réalisé à partir de l'ensemble du spectre, au préalable normalisé et dérivé (1^{er} ordre). Bien que le modèle n'ait été calibré et validé que sur une très faible gamme de tailles (137 nm +/- 28 nm), il a montré une bonne corrélation avec les données de DLS de référence (Figure 14).

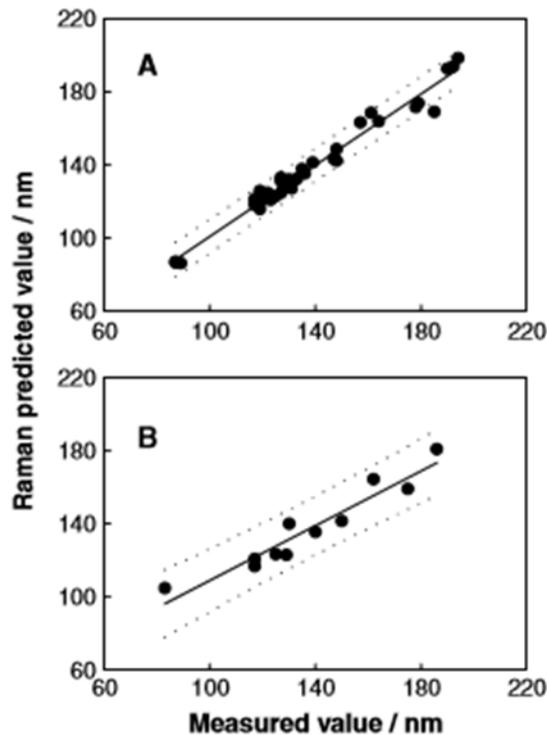


Figure 14 : Résultats du modèle PLS créé pour la quantification du diamètre moyen des particules d'un mélange de polymères commerciaux dans le cas de la calibration (A) et de la prédiction (B) [100].

Dans cette étude, l'influence de la taille des particules sur le spectre Raman n'a pas été développée mais une hypothèse proposée par les auteurs est une modification de la diffusion élastique de la lumière (Rayleigh) et de la fluorescence (malgré la longueur d'onde du laser) en fonction du milieu qui ont un impact sur la ligne de base du spectre, et notamment aux basses fréquences.

Reis et al. [98] proposèrent un modèle basé sur une analyse multivariée (PLS) prenant en compte l'ensemble du spectre (400-4000 cm^{-1}) sans prétraitement. Le modèle a été créé à partir d'échantillons synthétisés en laboratoire et issus d'un flux industriel ; ainsi, contrairement aux deux travaux cités précédemment, sont prises en compte les conditions réelles d'une polymérisation en émulsion (présence de gouttes, micelles, concentration en monomère dans différentes phases, ...) et non uniquement le cas idéal de la dispersion de particules de

polymères au sein d'une phase aqueuse. Le modèle conçu s'est révélé performant (Figure 15) mais l'origine du lien entre spectre Raman et taille des particules n'est pas encore compris.

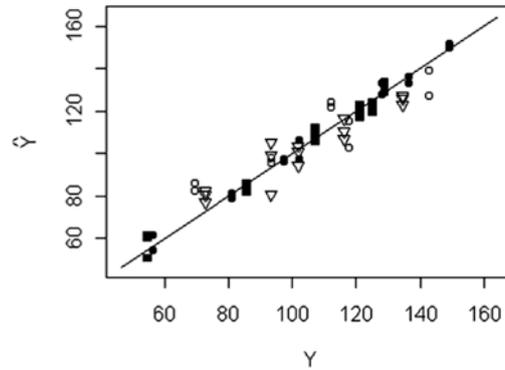


Figure 15 : Corrélation entre les valeurs de tailles de particules prédites par le modèle PLS (\hat{Y}) et mesurées (Y) pour des échantillons de laboratoire et de flux industriels [98].

Les travaux récents de Houben et al. [101] ont démontré pour la première fois la possibilité de suivre *in situ* la concentration en monomères ainsi que la taille des particules à partir des données issues d'une unique sonde à immersion d'un spectromètre Raman équipé d'un laser de longueur d'onde 532 nm. Le système de polymérisation étudié est composé de deux à quatre monomères : styrène, acrylate de butyle, méthacrylate de méthyle et acide acrylique et la réaction est menée en réacteur fermé. Les techniques de référence utilisées sont les mêmes que dans les travaux précédents : la chromatographie en phase gaz pour la conversion globale et les conversions partielles et la diffusion dynamique de la lumière pour la taille des particules. Dans le cas du suivi *in situ* de la taille des particules, une analyse multivariée (PLS) a été réalisée sur deux plages spectrales $150 - 400 \text{ cm}^{-1}$ et $150 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ avec deux types de prétraitements. La région du spectre influencée par la taille des particules est la région des basses fréquences, comme pressenti par Ito et al. [100]. Le prétraitement à appliquer doit être minimale (ligne de base) et ne pas inclure une normalisation qui atténue l'effet de la taille des particules sur le spectre (modèle 8) (Figure 16).

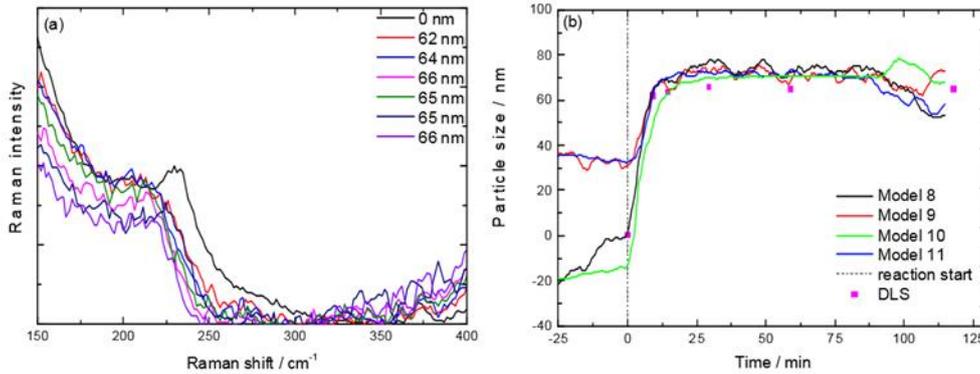


Figure 16 : Comparaison de la taille moyenne des particules prédite par différents modèles (PLS) aux valeurs quantifiées hors ligne par DLS, au cours d'une polymérisation en macroémulsion de quatre monomères à 60°C [101].

Cet article n'a pas pu révéler le lien physique entre la taille des particules et la région des basses fréquences.

Finalement, à l'issue de ces travaux, il semblerait que la zone spectrale à considérer pour la mise au point d'un modèle de quantification de la taille moyenne des particules soit la zone de basses fréquences ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), zone où les modes de vibration des chaînes carbonées sont présents. Toutefois, d'après les travaux de Van den Brink et al. [99], la diffusion élastique de la lumière par les particules semble avoir un effet sur l'ensemble du spectre, notamment sur l'intensité des bandes. Il est donc nécessaire de comprendre l'impact de la diffusion élastique du laser par les gouttelettes, particules et micelles du milieu réactionnel sur le signal Raman collecté pour pouvoir par la suite établir des modèles robustes et précis malgré la complexité du milieu réactionnel.

1.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre a été décrite la théorie de référence du procédé de polymérisation en macroémulsion. La coexistence de phénomènes chimiques et physico-chimiques en fait un procédé hétérogène complexe, dont le mécanisme est encore remis en question à l'heure actuelle.

La meilleure compréhension de ce mécanisme est une des motivations à l'origine du développement de méthodes de suivi en ligne adaptées à ce procédé. D'autres intérêts peuvent être proposés en fonction de l'échelle de l'étude : recherche académique, développement d'un procédé, échelle industrielle. Mis à part les paramètres du procédé (température, pression, ...), quelle que soit l'échelle d'étude, les principales propriétés à suivre sont la concentration des composés chimiques du milieu réactionnel, la taille moyenne et la distribution de tailles des particules, la concentration en système stabilisant ou encore la masse molaire moyenne et la

distribution de masses molaires des chaînes en croissance. Des méthodes de suivi en ligne de ces propriétés sont en cours de développement, en particulier pour les deux premières propriétés citées précédemment. Etant donnée la nature du milieu réactionnel, les méthodes de suivi *in situ* sont préférées à celles nécessitant une boucle d'échantillonnage. Parmi ces méthodes se trouve la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman a été pressentie pour être une technique adaptée à cette problématique. En effet, elle est compatible avec le milieu réactionnel (eau, hétérogénéité), ne nécessite pas de préparation d'échantillon et permet de réaliser des mesures *in situ* en immersion ou sans-contact, à une fréquence compatible avec la cinétique de la réaction. Enfin, étant donnée la richesse des informations contenues dans les spectres, la spectroscopie Raman pourrait permettre de suivre plusieurs propriétés simultanément, notamment la concentration des différents constituants du milieu réactionnel et la taille des objets dispersés au sein de la phase aqueuse.

Afin d'étudier le potentiel de la spectroscopie Raman quant au suivi des réactions de polymérisation en macroémulsion, la polymérisation du styrène stabilisé par du tensioactif, le dodécylsulfate de sodium, à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique et amorcée par du persulfate de potassium a été étudiée dans cette thèse, cette formulation étant à l'origine de la théorie de référence de ce procédé. Les protocoles expérimentaux sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2.

De la synthèse du polystyrène en macroémulsion au suivi *in situ* par spectroscopie Raman : mise en place des protocoles expérimentaux

2.1 Introduction

Au cours du chapitre 1, il a été démontré que la spectroscopie Raman était une méthode à fort potentiel quant au suivi *in situ* des réactions de polymérisation en macroémulsion. D'une part, sa compatibilité avec le milieu réactionnel hétérogène et l'évolution des appareils de mesure en font une technique adaptée au suivi *in situ* en temps réel de ces réactions. D'autre part, de par la richesse des informations contenues dans les spectres Raman, la quantification simultanée de plusieurs propriétés caractéristiques semble possible.

Dans ce chapitre, le système expérimental permettant de réaliser le suivi *in situ* de la réaction de polymérisation en macroémulsion du styrène est présenté. Nous nous intéresserons tout d'abord à la synthèse du latex de polystyrène au sein du pilote de polymérisation installé au laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes. Ensuite, le système d'acquisition des spectres Raman sera décrit : il comprend le spectromètre utilisé ainsi que les paramètres optiques associés. Enfin, une étude globale des spectres sera présentée, étude permettant de révéler les bandes d'intérêt pour les chapitres 3 et 4.

2.2 Synthèse du latex de polystyrène

2.2.1 Composés chimiques utilisés

Le latex de polystyrène a été synthétisé selon la formulation de base d'une émulsion. D'une part, la polymérisation du styrène a été choisie puisqu'elle est à l'origine de la théorie de Smith et Ewart, théorie de référence pour ce procédé. D'autre part, l'objectif de ce projet est de développer le potentiel de la spectroscopie Raman quant au suivi, voire au contrôle, *in situ* des réactions de polymérisation en émulsion. Les données spectroscopiques sont par nature très riches en informations et les formulations des émulsions parfois très complexes. Afin d'analyser

un maximum d'informations contenues dans les spectres, il est nécessaire de simplifier le plus possible le signal collecté. La composition décrite ci-après est donc la plus appropriée pour collecter de la littérature suffisamment de données théoriques et expérimentales nécessaires à la confrontation avec nos propres résultats.

Le milieu réactionnel se compose majoritairement d'eau distillée au sein de laquelle est dispersé du styrène (sty), le monomère à polymériser. La dispersion de la phase organique au sein de la phase aqueuse est assurée par l'utilisation d'un tensioactif ionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). La réaction de polymérisation est amorcée par la décomposition thermique du persulfate de potassium (KPS). Enfin, la réaction de polymérisation est stoppée par ajout d'hydroquinone. Les propriétés physico-chimiques de chacune des espèces chimiques sont présentées dans les tableaux 6 à 9.

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du styrène.

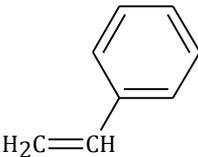
Produit chimique	Styrène
Fournisseurs	Sigma-Aldrich / Fisher Scientific
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	104,15
Masse volumique (kg/m ³) à 25°C	906
Température d'ébullition (°C)	145-146
Solubilité dans l'eau (g/l), à 25°C	0,05

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du dodécylsulfate de sodium.

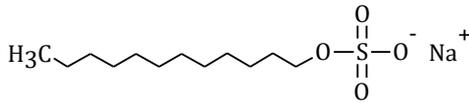
Produit chimique	Dodécylsulfate de sodium
Fournisseurs	Sigma-Aldrich / Fisher Scientific
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	288,38
Température de fusion (°C)	206
Concentration micellaire critique (mol/l) dans l'eau à 25°C	8.10 ⁻³

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du persulfate de potassium.

Produit chimique	Persulfate de potassium
Fournisseur	Sigma-Aldrich
Formule développée	$K^+ O^- \begin{array}{c} \parallel \\ O \\ \parallel \\ O \end{array} - O - O - \begin{array}{c} \parallel \\ O \\ \parallel \\ O \end{array} - O^- K^+$
Masse molaire (g/mol)	270,32
Température de fusion (°C)	100
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	27

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques de l'hydroquinone.

Produit chimique	Hydroquinone
Fournisseur	Sigma-Aldrich
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	110,11
Température de fusion (°C)	172-175
Solubilité dans l'eau (g/l)	50

L'inertage du système est réalisé à l'azote N₂ (Air Liquide).

2.2.2 Conception d'un pilote de polymérisation adapté à des mesures spectroscopiques

2.2.2.1 Pilote de polymérisation sous agitation magnétique

La polymérisation en émulsion du styrène est effectuée en réacteur fermé, muni d'une double enveloppe en verre et thermorégulé par un bain d'eau thermostaté auquel est reliée une sonde de température immergée dans le milieu réactionnel. L'oxygène étant un inhibiteur des réactions de polymérisation, le réacteur est inerté à l'azote. Pour améliorer la sécurité et éviter toute perte de matière, le réacteur est équipé d'un réfrigérant à boules permettant la condensation des vapeurs, ce dernier étant thermorégulé par un cryothermostat (T = 5-10°C). A l'inverse des pilotes de polymérisation en émulsion classiques [102,103] pour lesquels l'agitation mécanique est utilisée, le pilote de polymérisation conçu pour ce projet fait appel à l'agitation magnétique. En effet, le suivi *in situ* de la réaction de polymérisation basé sur des techniques optiques (interaction laser-matière) n'est pas compatible avec la présence d'un axe d'agitateur mécanique au centre du réacteur.

Un schéma du pilote de réaction est présenté sur la Figure 17.

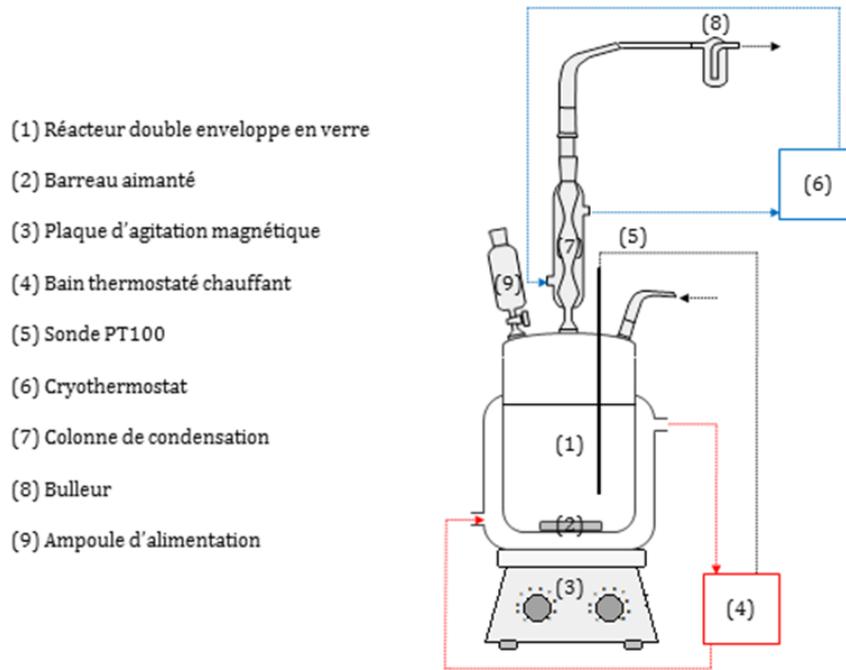


Figure 17 : Schéma du pilote de polymérisation en émulsion.

2.2.2.2 Effet de l'agitation sur la polymérisation en émulsion

La première étape du procédé en macroémulsion est l'émulsification. Au cours de celle-ci sont formées les gouttelettes de monomère. Leur formation est assurée par le cisaillement créé par l'agitation mécanique utilisée [104]. Les agitateurs employés sont soit à flux axial, soit à flux radial (Figure 18). Le premier type est assuré par des mobiles d'agitation de type hélices ou turbines à pales inclinées et impose un cisaillement modéré. Le second type est issu de mobiles de type turbines de Rushton ou encore turbines à pales incurvées ou droites et crée un cisaillement fort. Les mobiles d'agitation les plus communément utilisés en polymérisation en émulsion sont les turbines à quatre ou six pales inclinées, l'angle d'inclinaison étant de 45°, ou les turbines de Rushton (Figure 18). De plus, les réacteurs sont généralement équipés de chicanes. Au mécanisme de rupture des gouttes s'ajoute un phénomène antagoniste qu'est la coalescence. Afin de limiter ce phénomène indésirable, l'agitateur utilisé doit assurer la circulation du mélange réactionnel afin de s'assurer qu'il revienne régulièrement vers la zone de rupture qui se trouve à proximité du mobile d'agitation. Finalement, afin d'assurer un cisaillement suffisamment élevé pour rompre les gouttes et une circulation permettant de limiter le phénomène de coalescence, il est possible d'utiliser des combinaisons de mobiles d'agitation, dits disperseurs et homogénéiseurs [105].

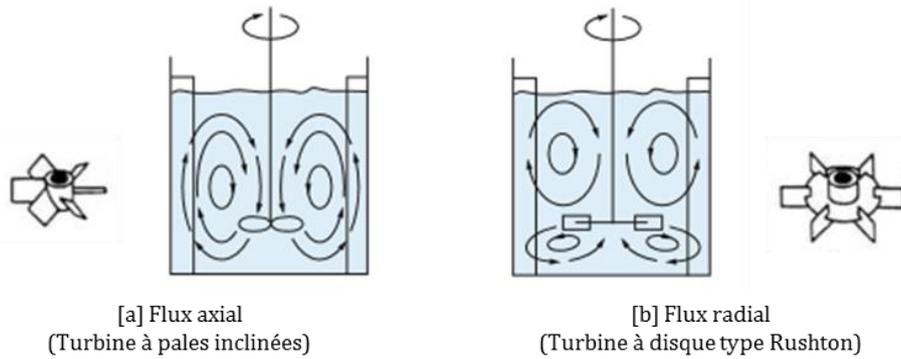


Figure 18 : Circulation du milieu réactionnel pour des mobiles à flux axial [a] et à flux radial [b] [106,107].

L'effet de l'agitation mécanique sur la polymérisation en émulsion du styrène a été étudié. Shunmukham et al. [108] ont étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de polymérisation, dans le cas d'une réaction amorcée soit par un peroxyde soit par un persulfate. Quel que soit le système d'amorçage, il a été démontré que plus la vitesse d'agitation augmentait, plus la période d'inhibition était longue malgré un inertage à l'azote, et plus la vitesse de polymérisation diminuait. Nomura et al. [109] confirmèrent l'effet de l'intensité de l'agitation sur la période d'inhibition en comparant la cinétique de polymérisation obtenue par inertage par de l'azote dont la pureté variait (Figure 19). Ils l'expliquèrent ainsi : plus l'intensité d'agitation est élevée, plus l'azote est incorporé dans le milieu réactionnel et donc plus le milieu réactionnel se charge en impuretés. Parmi ces impuretés se trouve l'oxygène, entraînant ainsi un allongement de la période d'inhibition. Pour limiter cet effet, il est impératif d'utiliser de l'azote de pureté élevée.

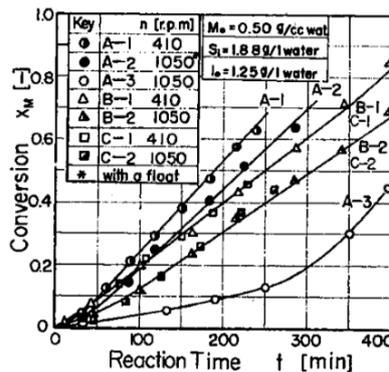


Figure 19 : Effet de l'agitation sur la période d'inhibition d'une polymérisation en émulsion du styrène inertée par de l'azote de différentes puretés (n : vitesse d'agitation ; M_0 : concentration initiale en monomère ; S_i : concentration initiale en tensioactif ; I_0 : concentration initiale en amorceur) [109].

L'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de polymérisation a été confirmée par Omi et al. [110] et Nomura et al. [109] (Figure 20).

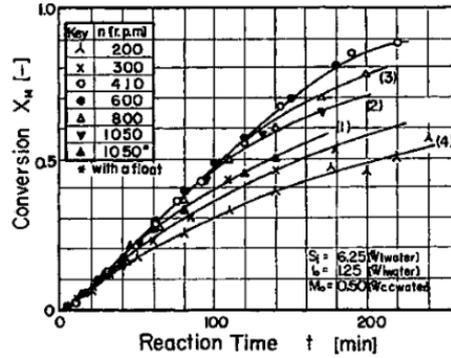


Figure 20 : Effet de l'intensité de l'agitation sur la vitesse de polymérisation en macroémulsion du styrène [109].

Cet effet trouve plusieurs origines : soit il est créé dès l'étape d'émulsification pour un système stabilisé, soit il se manifeste au cours de la synthèse par déstabilisation de l'émulsion. Dans le premier cas, plus la vitesse d'agitation est élevée, plus le diamètre des gouttelettes de monomère formées diminue, donc plus la quantité de tensioactif adsorbé à la surface des gouttelettes est importante. La quantité de tensioactif disponible pour former des micelles diminue et par là même, le nombre de particules qui seront formées au cours de la synthèse. Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration initiale en tensioactif est proche de sa concentration micellaire critique. Il est lié non seulement à la vitesse d'agitation mais aussi à la quantité de tensioactif. La stabilisation d'une émulsion résulte d'un compromis entre concentration en tensioactif et intensité d'agitation. Pour un couple {vitesse d'agitation ; quantité de tensioactif} adapté, une fois l'émulsion initiale formée, l'agitation n'a pas d'influence au cours de la réaction. Dans le cas contraire, deux effets indésirables peuvent se manifester. Le premier est la coalescence des gouttelettes de monomère dans le cas d'une agitation trop faible pour une quantité de tensioactif donnée, le second est la coalescence des particules dans le cas d'une agitation trop intense. Le premier effet provient de la déstabilisation des gouttelettes de monomère dès l'étape de croissance des particules. Au cours de cet intervalle, le tensioactif à la surface des gouttelettes diffuse vers les nouvelles particules, fragilisant la stabilité des réservoirs. Leur coalescence apparaît dès lors que l'intensité de l'agitation n'est pas suffisante pour contrer cette fragilisation. Une séparation de phase peut se former, modifiant la diffusion du monomère des gouttelettes vers les particules (Figure 21). Les particules n'étant pas saturées en monomère (diminution de la fraction volumique de monomère au sein de la particule), la vitesse de polymérisation diminue prématurément [109].

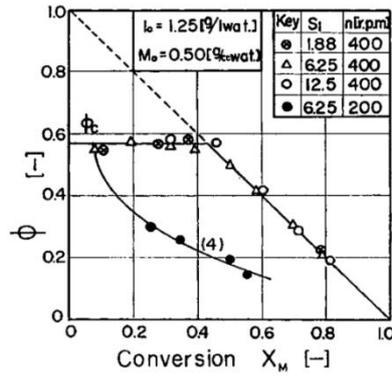


Figure 21 : Variation de la fraction massique Φ en styrène dans les particules de polystyrène au cours de la réaction de polymérisation en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes concentrations en tensioactif [109].

Dans le cas du second effet, le nombre de particules diminue, entraînant la diminution de la vitesse de polymérisation (Figure 22).

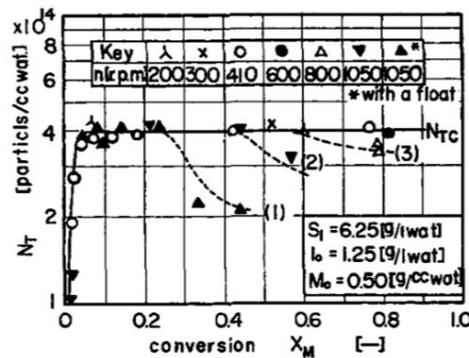


Figure 22 : Effet de l'agitation sur le nombre de particules en fonction du taux de conversion [109].

Finalement, pour une quantité de tensioactif donnée (supérieure à sa CMC), un compromis entre cisaillement et circulation est à trouver pour limiter la coalescence des gouttelettes d'une part ou des particules d'autre part, toutes deux indésirables.

En conclusion, la stabilisation de l'émulsion est assurée par deux paramètres liés : la vitesse d'agitation et la quantité de tensioactif introduite. Comme décrit précédemment, l'agitation magnétique a été préférée car plus adaptée à des mesures optiques. Cependant, il est connu que l'agitation magnétique ne crée pas de cisaillement nécessaire à la stabilisation de l'émulsion. Elle n'est adaptée qu'à la circulation d'un fluide, représentée sur la Figure 23 [111]. La formulation ainsi que le protocole de synthèse ont du être adaptés à ce pilote.

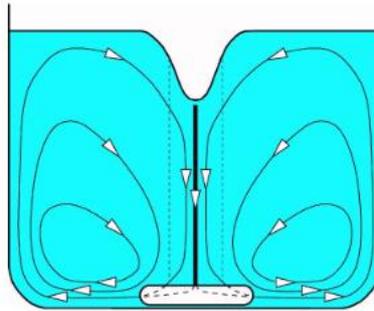


Figure 23 : Circulation d'un fluide sous agitation magnétique [111].

2.2.3 Adaptation d'un protocole classique à un pilote atypique

2.2.3.1 Protocole en deux étapes

La première étape du protocole est l'émulsification. Comme décrit au paragraphe 2.2.2.2, au cours de cette étape, les gouttelettes réservoir de styrène sont créées sous l'effet du cisaillement engendré par l'agitation mécanique. Cette dispersion est facilitée par l'ajout de tensioactif. L'agitation magnétique ne créant pas de cisaillement, l'émulsification a donc été réalisée en dehors du réacteur, dans un bécher sous agitation mécanique, non inerté à l'azote et à température ambiante. Une turbine à quatre pales inclinées à 45° a été utilisée. Le mélange eau distillée - SDS a été agité pendant 20 minutes à 330 tr/min. Le styrène a été ensuite ajouté à cette solution aqueuse de tensioactif. L'ensemble a été agité de nouveau pendant 20 minutes, à 330 tr/min. Une fois créée, l'émulsion était transférée dans le réacteur de polymérisation, préalablement chauffé par régulation interne du bain et inerté à l'azote.

L'étape critique de ce système est de minimiser la période de mise en température du milieu réactionnel ainsi que l'inertage. En effet, pendant cette période, l'émulsion de gouttelettes de styrène et de micelles gonflées de styrène est agitée magnétiquement. Le préchauffage du réacteur vide permet de limiter la durée de la période avant introduction de l'amorceur, afin de diminuer la probabilité de coalescence des gouttelettes de styrène sous agitation magnétique. L'émulsion non réactive a été agitée à 600 tr/min pendant 20 minutes en moyenne. Dès que le milieu réactionnel atteignait la température de réaction souhaitée, un basculement entre régulation interne et régulation externe était alors effectué et la solution aqueuse de KPS était introduite dans le réacteur, marquant ainsi le démarrage de la polymérisation.

Le pilote de polymérisation est représenté sur la Figure 24.

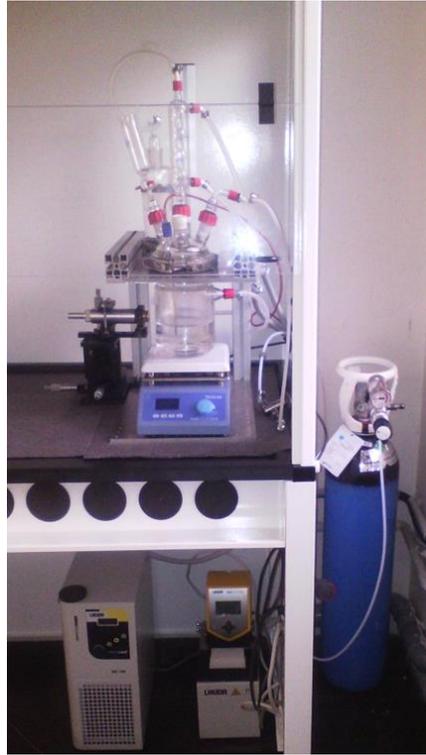


Figure 24 : Pilote de polymérisation conçu spécifiquement pour le suivi *in situ* de la réaction de polymérisation en macroémulsion du styrène par spectroscopie Raman.

2.2.3.2 Choix d'une formulation adaptée au protocole

La formulation a été adaptée au pilote conçu, notamment en terme de stabilisation de l'émulsion. Comme décrit dans le paragraphe 2.2.2.2, la stabilité de l'émulsion est assurée par deux facteurs : l'intensité du cisaillement et la quantité de tensioactif. Alors que la dispersion du monomère au sein de la phase aqueuse est principalement liée à l'agitation mécanique, le tensioactif jouant le rôle de facilitateur, au cours de la polymérisation, la stabilité est assurée par un compromis entre ces deux facteurs. Dans notre cas, la faiblesse de l'agitation choisie a été contrebalancée par une concentration élevée en SDS. La mise au point de la formulation a été réalisée par la méthode d'essai-erreur à partir d'une formulation utilisée pour un pilote de polymérisation en émulsion classique [83] (Tableau 10).

Tableau 10 : Formulation de base d'une polymérisation en macroémulsion du styrène sous agitation mécanique [83].

W _{eau_déionisée} /W _{styrène} (% massique)	m _{SDS} /m _{styrène} (g/g)	m _{KPS} /m _{styrène} (g/g)
90,5 % / 9,5 %	0,045	0,02

La formulation permettant d'éviter la formation d'un film en surface, preuve d'une séparation de phase ainsi que de limiter l'encrassement du réacteur est présentée dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Formulation de la polymérisation en macroémulsion du styrène sous agitation magnétique.

Formulation	$w_{\text{eau,déionisée}}/w_{\text{styrène}}$ (% massique)	$m_{\text{SDS}}/m_{\text{styrène}}$ (g/g)	$m_{\text{KPS}}/m_{\text{styrène}}$ (g/g)
Référence	90,5 % / 9,5 %	0,10	0,02
Optimisée	90,5 % / 9,5 %	0,08	0,02

Par l'utilisation d'une agitation magnétique, la quantité de SDS a été augmentée de 222 % (multipliée par 2,2).

2.3 Mise en place du suivi *in situ* par spectroscopie Raman

Le laboratoire MOPS possède trois spectromètres transportables Kaiser Optical Systems adaptés à ce projet, dont les longueurs d'onde sont 532 nm et 785 nm. Ils possèdent des sondes qui peuvent être utilisées en immersion ou sans-contact. Lors de la détermination du protocole de mesures spectroscopiques, plusieurs paramètres ont été étudiés : la longueur d'onde du laser, le type de sonde le plus approprié ainsi que le réglage optimal associé.

2.3.1 Choix de la longueur d'onde du laser

Afin de déterminer quelle était la longueur d'onde la plus adaptée au suivi *in situ* de la polymérisation en émulsion du styrène, des mesures de transmittance ont été réalisées sur des échantillons prélevés au cours d'une synthèse.

Le principe de cette analyse est de soumettre un échantillon à des faisceaux monochromatiques successifs en incidence normale d'intensité I_0^λ , dont la longueur d'onde est comprise entre 190 nm et 800 nm, et de quantifier l'intensité du rayonnement transmis I_t^λ par cet échantillon. Dans le cas d'un échantillon limpide contenant une concentration C de molécules absorbantes à la longueur d'onde λ dont la cellule de mesure possède une longueur L , l'intensité transmise I_t^λ est définie par la loi de Beer-Lambert selon :

$$I_t^\lambda = I_0^\lambda e^{-\varepsilon_\lambda LC}$$

Dans l'équation précédente, ε_λ représente le coefficient spécifique d'absorbance molaire.

Dans le cas d'un échantillon constitué de particules en suspension comme pour l'émulsion, cette relation se complique. En effet, des phénomènes supplémentaires s'ajoutent à l'absorption du faisceau incident par le milieu, notamment de la diffusion (Figure 25).

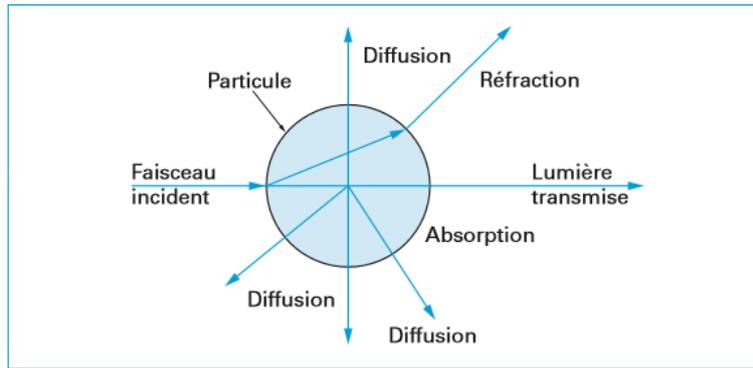


Figure 25 : Interaction faisceau incident et particules [112].

L'intensité lumineuse est diffusée dans toutes les directions de l'espace, ce qui entraîne une diminution supplémentaire de l'intensité transmise. La diffusion dépend notamment de la taille des particules par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident, de la forme de la particule ou encore du nombre de particules. Une description plus approfondie de la diffusion de la lumière par les particules sera proposée au Chapitre 4. Toutefois, nous pouvons préciser que l'effet principal de ce phénomène physique est la déviation des photons de leur chemin optique. Par conséquent, l'intensité transmise résulte de la contribution de la diminution d'intensité par absorption de photons sur un chemin optique plus grand ($k.L$) et de la perte de photons non absorbés qui échappent au capteur (Figure 26).

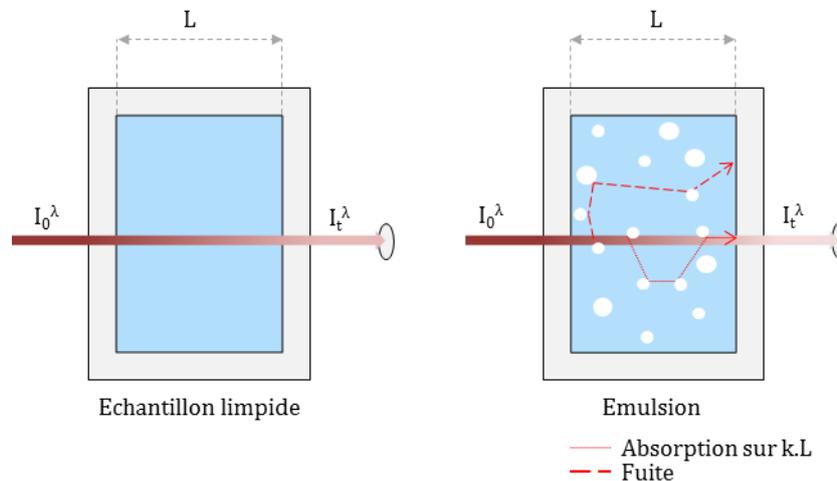


Figure 26 : Schéma de principe de la mesure de l'intensité du faisceau transmis à travers une cellule par un spectrophotomètre d'absorption UV-visible.

Un spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer a été utilisé.

Des échantillons prélevés et refroidis rapidement par trempe pour stopper la réaction ont été introduits dans des cuves de quartz. Ces cuves ont été agitées avant chaque mesure. Les courbes de transmittance en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la Figure 27 [a].

L'évolution de la transmittance en fonction du taux de conversion de la réaction pour les longueurs d'onde des lasers des spectromètres disponibles, $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $\lambda = 785 \text{ nm}$, est représentée sur la Figure 27 [b].

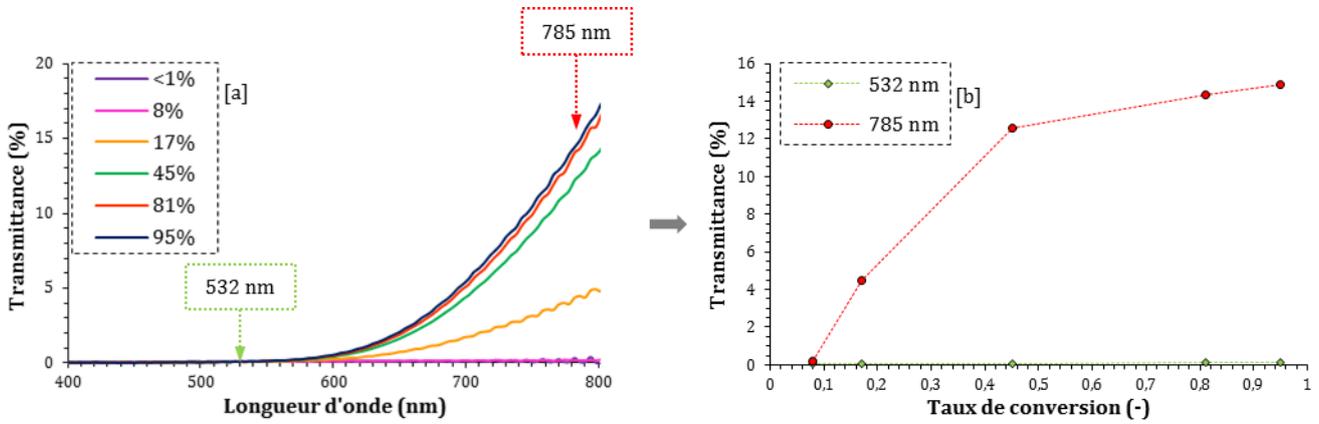


Figure 27 : Mesure de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident pour des échantillons prélevés au cours d'une synthèse de polystyrène en émulsion [a] et évolution de la transmittance à 785 nm et 532 nm en fonction du taux de conversion du styrène [b].

D'après les figures précédentes, l'intensité transmise à 532 nm est quasiment nulle tout au long de la réaction contrairement à l'intensité transmise à 785 nm. La longueur d'onde 532 nm est donc plus sensible que la longueur d'onde 785 nm aux objets dispersés, dont le nombre et la taille changent au cours d'une synthèse. Or, la première condition pour pouvoir générer du signal Raman est que suffisamment de photons puissent traverser le milieu réactionnel jusqu'au volume d'analyse au sein duquel la majorité des photons Raman est générée (effet Raman faible). Finalement, un laser à 785 nm de puissance 400 mW a été préféré à un laser à 532 nm de puissance 100 mW. Ce choix a été vérifié en disposant les deux spectromètres Raman sur le réacteur. Aucun signal Raman n'a été collecté à 532 nm alors que du signal suffisamment intense pour être exploité a été collecté à 785 nm.

Finalement, le suivi *in situ* des réactions de polymérisation a été effectué avec le spectromètre RAMANRXN2™, Kaiser Optical Systems (Figure 28). La longueur d'onde du laser est $\lambda_{\text{laser}} = 785 \text{ nm}$ et sa puissance $P_{\text{laser}} = 400 \text{ mW}$, cette puissance étant réglable. La résolution spectrale est de $1,5 \text{ cm}^{-1}$.



Figure 28 : RAMANRXN2™, Kaiser Optical Systems

Cet appareil peut être équipé d'une à quatre sondes. L'acquisition des spectres est réalisée de manière séquentielle. Il est donc possible de suivre des réactions à différents endroits en n'utilisant qu'un seul spectromètre.

Ces sondes peuvent être utilisées en immersion ou en non-contact. Une étude a permis de définir quelle configuration était la plus adaptée au suivi *in situ*. Elle est présentée au paragraphe suivant.

2.3.2 Choix de la sonde idéale pour le suivi *in situ*

2.3.2.1 Différences entre sonde non-contact et sonde à immersion

Les sondes peuvent être utilisées en immersion ou en non-contact. Dans le premier cas, la sonde plonge directement dans le réacteur, dans le second, le milieu réactionnel est analysé à travers une fenêtre de verre ou de quartz. Des avantages et des inconvénients peuvent être attribués à chacun de ces deux types d'utilisation. Par exemple, la sonde utilisée en immersion présente l'avantage de ne collecter que le signal issu du milieu réactionnel mais possède un défaut majeur, dans le cas d'une utilisation dans un procédé en émulsion : l'encrassement. Ce défaut n'est pas compatible avec le rythme de production d'une unité industrielle (nettoyage régulier de la sonde). Toutefois, McCaffery et al. [113] ont démontré que par un revêtement adapté déposé sur la sonde, l'encrassement pouvait être minimisé. A l'inverse, une sonde ne présentant pas de contact avec le milieu réactionnel est affranchie de ce problème d'encrassement, mais ne peut être utilisée que dans le cas où une fenêtre en verre ou quartz est implantée sur une ligne de production. Le signal collecté par une sonde non-contact intègre une contribution du matériau à traverser dont l'intensité peut parfois limiter l'acquisition des données recherchées. Au signal de la fenêtre s'ajoute le signal Raman du fluide caloporteur utilisé dans le cas d'un réacteur double enveloppe. Si celui-ci n'est pas commun avec les bandes du milieu réactionnel, alors il peut être intéressant pour normaliser le spectre par exemple. Dans le cas contraire, le fluide devra être changé, ce qui limite les possibilités de mise en place d'une expérience. Dans notre cas, d'après la gamme de températures de réaction souhaitée, le fluide caloporteur est de l'eau. Son signal est

donc confondu au signal de la phase continue du milieu réactionnel et ne comporte pas de bandes parasites par rapport au signal utile. Les spectres de l'émulsion initiale, avant ajout d'amorceur, obtenus par une sonde à immersion et une sonde non-contact équipée d'une lentille de focale $f = 40$ mm sont représentés sur la Figure 29, pour un temps d'acquisition d'un spectre de 20 secondes.

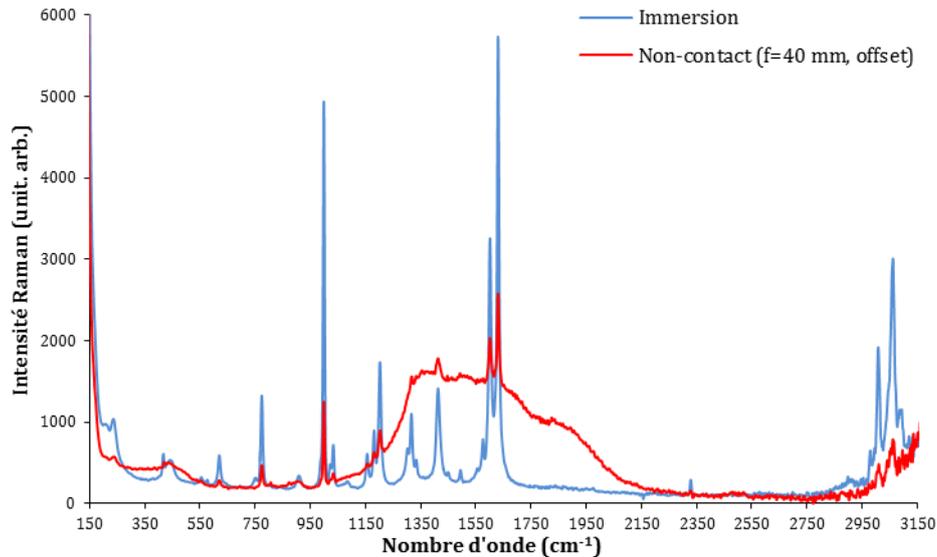


Figure 29 : Comparaison des spectres issus d'une sonde à immersion et d'une sonde non-contact ($f = 40$ mm). Spectres de l'émulsion de styrène avant ajout d'amorceur.

La différence principale entre ces deux sondes est la présence du signal du verre, matériau du réacteur, lorsque la sonde non-contact est utilisée. Ce signal rend l'exploitation du spectre plus complexe, notamment dans la zone spectrale $1100 \text{ cm}^{-1} - 2150 \text{ cm}^{-1}$. De plus, l'intensité des bandes d'intérêt est plus faible dans le cas de la sonde non-contact. Cette différence provient du volume d'analyse, dont l'influence est présentée au paragraphe 2.3.2.2.

2.3.2.2 Volume d'analyse et intensité Raman

Le volume d'analyse correspond au volume de l'échantillon irradié avec une densité de photons suffisamment élevée pour générer de la diffusion Raman. Il s'agit d'un cylindre de focalisation caractérisé par deux paramètres : son diamètre minimal D pour lequel la densité de puissance est la plus élevée et la longueur L pour laquelle le faisceau diverge peu (double de la distance de Rayleigh) [114]. Ces deux paramètres peuvent être calculés ainsi :

$$D = \frac{4\lambda f}{\pi d} \text{ et } L = \frac{16\lambda f^2}{\pi d^2}$$

Dans les expressions précédentes, λ , f , d représentent respectivement la longueur d'onde du laser, la distance focale de la lentille, le diamètre du faisceau laser avant focalisation. La valeur du diamètre minimal du faisceau après focalisation peut être déterminée expérimentalement,

selon différentes méthodes. Parmi celles-ci, la détermination du profil d'intensité à partir d'une caméra a été retenue. Le principe est de quantifier le profil d'intensité du faisceau laser, supposé Gaussien, à une distance donnée de la lentille, orthogonalement à la direction de propagation du faisceau. Supposons que le faisceau se propage selon z, un profil d'intensité en x et un en y sont définis. La largeur du faisceau correspond au point pour lequel l'intensité vaut $1/e^2$ soit environ 13,5 % de l'intensité maximale. Au point focal, ce diamètre est minimal et la densité de puissance maximale. Pour réaliser cette mesure, une sonde du spectromètre RAMANRXN2™ a été équipée avec une lentille de focale $f = 75$ mm ou $f = 40$ mm. Pour limiter la saturation de la caméra, la puissance du laser a été diminuée et des densités optiques ont été placées juste après la lentille en veillant à ne pas créer des réflexions multiples. Une translation de la caméra selon la direction de propagation du faisceau laser (selon z) a été réalisée afin de détecter le point focal. Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la Figure 30.

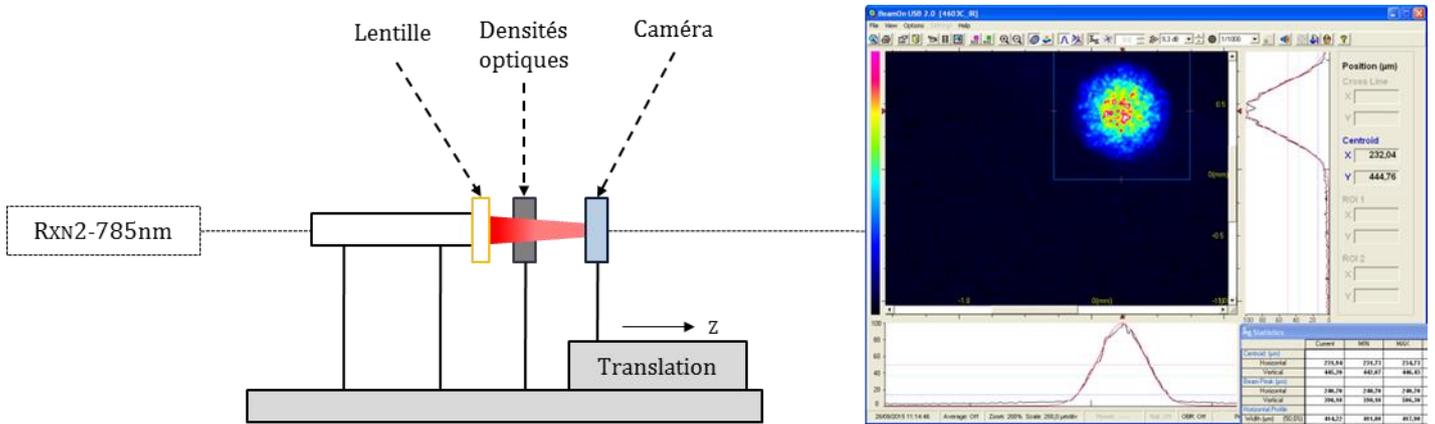


Figure 30 : Montage expérimental dédié à la mesure de la largeur du faisceau laser au point focal (mesure du Waist).

Le diamètre du faisceau en fonction d'un déplacement relatif par rapport au point focal, pour les lentilles de focale $f = 40$ mm et $f = 75$ mm est représenté sur la Figure 31.

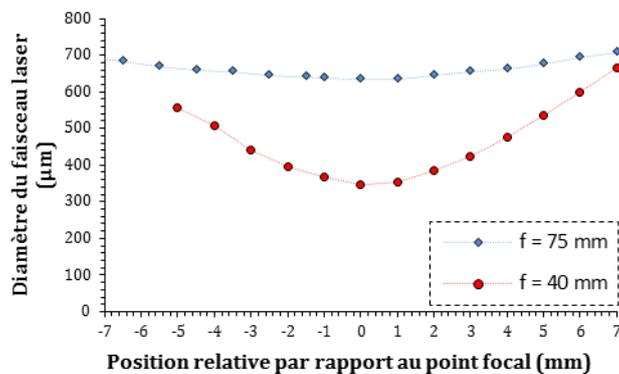


Figure 31 : Diamètre du faisceau laser en fonction de la distance relative par rapport au point focal déterminé à l'aide d'une caméra.

D'après la figure ci-dessus, le diamètre du faisceau laser au point focal est de 634 μm et de 345 μm pour des lentilles de focales 75 mm et 40 mm respectivement. Le rapport entre ces diamètres expérimentaux est de 0,54, la théorie prévoyant 0,53. Le rapport des densités de puissance au point focal est $I_{40} / I_{75} = 3,4$. Le signal Raman, proportionnel à l'intensité du faisceau est donc plus intense pour une lentille de focale 40 mm que pour une lentille de focale 75 mm. Plus la focale d'une lentille est petite, plus le signal Raman généré sera important. La distance focale de la lentille doit être suffisamment grande pour traverser la double enveloppe (15 mm). Les lentilles utilisées dans ce projet ont donc des focales de 25 mm, 40 mm, 75 mm. Les caractéristiques du faisceau laser pour une lentille de focale $f = 25$ mm n'ont pas pu être quantifiées par cette méthode, la distance de translation disponible pour effectuer le balayage n'étant pas suffisante. Un diamètre théorique au point focal ainsi qu'un rapport de densité de puissance par rapport à la focale $f = 75$ mm ont été déterminés. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Diamètre du faisceau laser au point focal de la lentille pour différentes focales et comparaison de la densité de puissance théorique en ce point.

Focale (mm)	25	40	75
Diamètre au point focal (μm)	211	345	634
Rapport I / I_{75} au point focal	9	3,4	1

Ces hypothèses ont été confirmées par l'analyse d'un latex final. Trois sondes équipées respectivement d'une lentille de focale $f = 25$ mm, $f = 40$ mm et $f = 75$ mm ont été positionnées telles que l'intensité Raman collectée soit maximale (paragraphe 2.3.2.3). L'acquisition d'un spectre a alors été réalisée. La bande la plus intense de ce spectre a été utilisée comme indicateur : elle se situe à 1001 cm^{-1} et sera décrite plus précisément au paragraphe 2.4.3. La Figure 32 représente la bande de référence en fin de polymérisation pour les différents volumes d'analyse. Une ligne de base de premier ordre a été appliquée à cette bande.

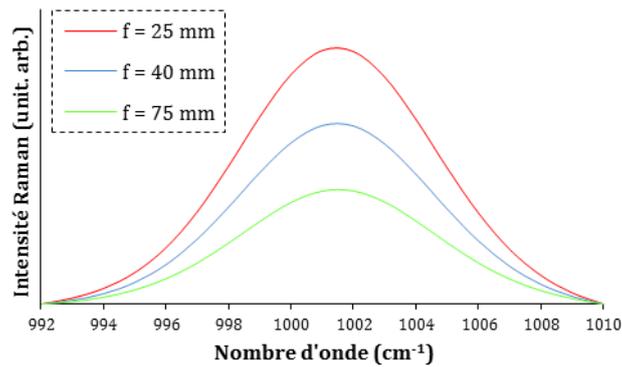


Figure 32 : Influence du volume d'analyse sur l'intensité Raman collectée.

D'après la figure ci-dessus, l'intensité Raman diminue lorsque la distance focale de la lentille (donc le volume d'analyse) augmente.

2.3.2.3 Position du volume dans le réacteur et intensité Raman

Pour une lentille donnée, le paramètre à régler est la position du volume d'analyse dans le réacteur. La position choisie est celle qui permet de collecter le plus de signal Raman. Pour détecter ce paramètre, un latex obtenu en fin de polymérisation a été maintenu sous agitation et inertage à 60°C et la sonde équipée d'une lentille de focale $f = 40$ mm a été translatée pour modifier la position du volume d'analyse dans le réacteur. La bande la plus intense du spectre a été choisie comme référence : elle est située à 1001 cm^{-1} . Le mode associé à cette bande sera décrit au paragraphe 2.4.1. Afin de détecter la variation d'intensité Raman de cette bande, une ligne de base de premier ordre a été appliquée autour de cette bande. La Figure 33 représente le schéma de principe de la mesure ainsi que l'évolution de l'intensité de cette bande en fonction de la distance entre la paroi interne du réacteur et le point focal.

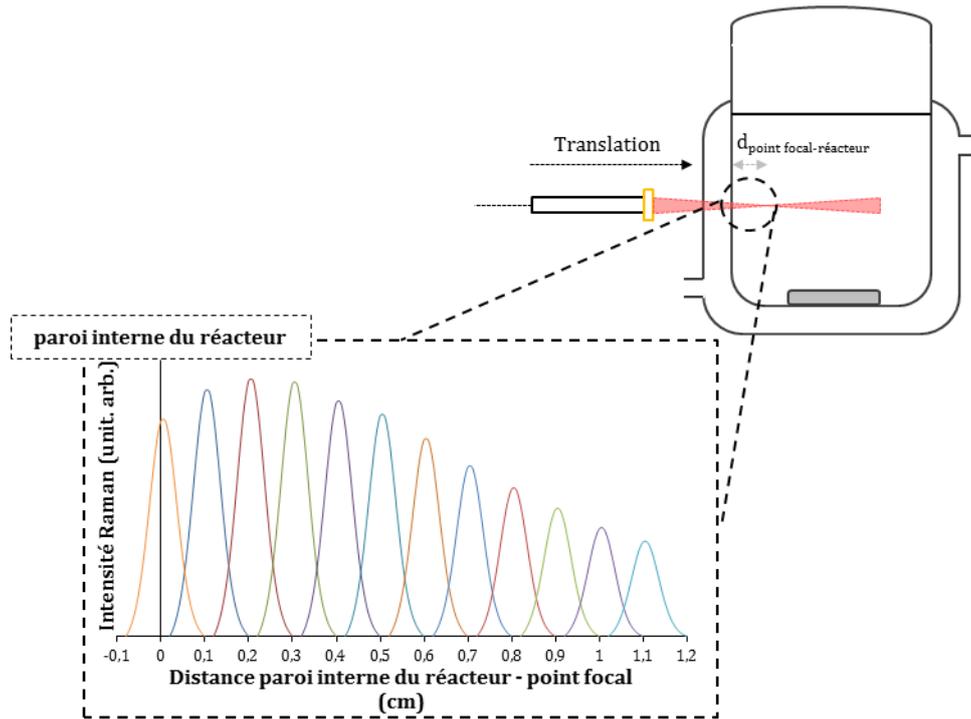


Figure 33 : Influence de la position du volume d'analyse au sein du réacteur. Principe de mesure et résultats. Variation de l'intensité de la bande la plus intense du spectre Raman final située à 1001 cm^{-1} en fonction de la distance entre la paroi interne du réacteur et le point focal.

D'après la figure précédente, l'intensité Raman est maximale lorsque le point focal se situe à 2 mm de la paroi interne du réacteur. La même expérience a été réalisée pour les lentilles de focales $f = 25\text{ mm}$ et $f = 75\text{ mm}$. La position optimale du volume d'analyse pour chacune des lentilles est présentée dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Réglage optimal de la position en profondeur du volume d'analyse dans le milieu réactionnel en fonction de la distance focale de la lentille. Réglage réalisé sur un latex final.

	$f = 25\text{ mm}$	$f = 40\text{ mm}$	$f = 75\text{ mm}$
Distance paroi interne du réacteur - point focal (mm)	1 mm	2 mm	2 mm

Un profil exponentiel a été mis en évidence pour chacune des lentilles étudiées (Figure 34).

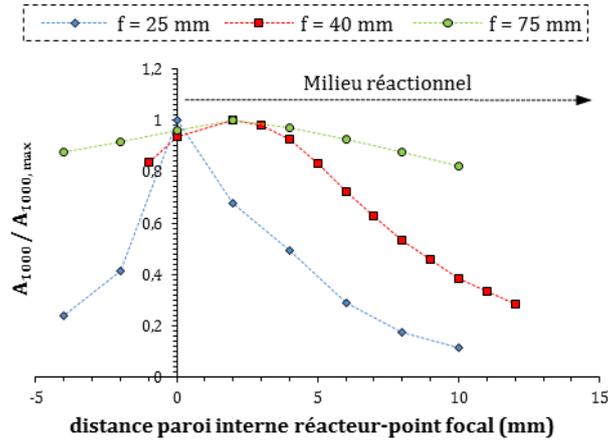


Figure 34 : Perte d'intensité du signal Raman en fonction de la distance paroi interne du réacteur-point focal pour différentes lentilles.

Des profils similaires ont été révélés par les travaux de Van den Brink et al. [99] sur l'étude de latex de polystyrène par spectroscopie Raman (Figure 35). La longueur d'onde du laser était de 532 nm avec une puissance de 0,20 W et les optiques d'étude étaient des objectifs de microscope.

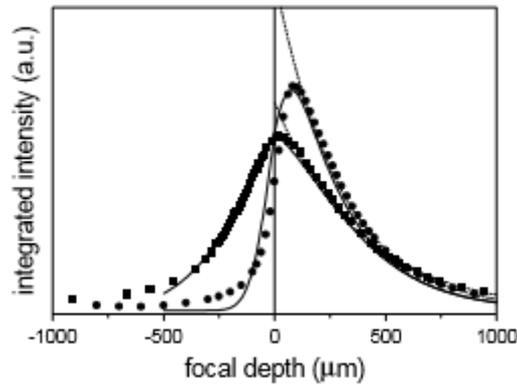


Figure 35 : Effet du volume d'analyse sur la perte de signal. Etude de deux objectifs de microscope x 10 (carrés) et x 20 (ronds) [99].

D'après Sorensen [115], la perte d'intensité transmise dans un milieu turbide peut être exprimée par :

$$I_{\text{trans}} = I_0 \exp(-\tau x)$$

Dans l'équation précédente, I_{trans} , I_0 , τ et x représentent respectivement l'intensité transmise, l'intensité initiale, la turbidité du milieu et la distance paroi interne du réacteur-point focal. La turbidité dépend du nombre de particules et de leur section efficace d'extinction, l'extinction pouvant être provoquée par absorption ou diffusion élastique (paragraphe 2.3.1). D'après la Figure 34, plus la focalisation est forte, plus la perte d'intensité du signal est importante lorsque

le volume d'analyse est déplacé d'un Δx par rapport à sa position optimale. Un mauvais réglage en position d'une sonde équipée d'une lentille de distance focale courte est plus préjudiciable que pour une lentille de focale plus grande. Cette remarque a été confirmée par l'acquisition d'un spectre Raman à partir d'une sonde équipée de chaque lentille dans les mêmes conditions qu'au paragraphe 2.3.2.2, mais dont la distance paroi interne du réacteur-point focal a été translatée de 10 mm par rapport à la position optimale (Figure 36).

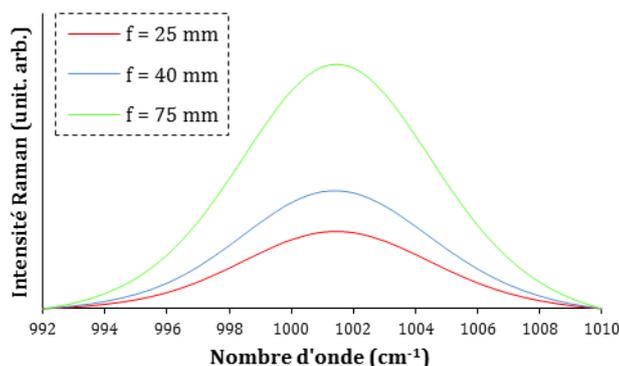


Figure 36 : Intensité du signal Raman en fonction du volume d'analyse pour une distance paroi interne du réacteur – point focal translatée de 10 mm par rapport à la distance optimale de réglage.

D'après la figure précédente, pour un mauvais réglage de la distance de travail, le volume d'analyse le plus grand génère un signal Raman le plus intense contrairement à ce qui a été démontré pour un positionnement optimal sur la Figure 32.

Finalement, un couple {volume d'analyse, position} est à définir pour obtenir le signal Raman le plus intense et le plus exploitable. Pour un système stable, où la distance de travail de la sonde restera fixe tout au long de la ou des synthèses, une lentille de distance focale courte et une position optimale seront préférées. Dans le cas contraire, une lentille de distance focale plus grande sera choisie. Dans notre projet, la lentille de référence retenue possédait une distance focale $f = 40$ mm, la distance sonde-réacteur optimale associée étant de 22 mm.

2.4 Analyse des spectres Raman

2.4.1 Spectres du styrène et du polystyrène

Plusieurs auteurs se sont intéressés au spectre du styrène [116–119]. Il en est de même pour le spectre du polystyrène [120–123]. Le styrène a été considéré comme l'association d'un cycle aromatique monosubstitué (X) et d'un éthylène dont un hydrogène a été remplacé par un groupement (Y). Le styrène possède 42 modes de vibration. Le polystyrène a été modélisé par un cycle aromatique monosubstitué, dont la longue chaîne carbonée a été assimilée à une succession d'unités monomères. La différence principale entre les représentations des deux

entités est la présence d'une double liaison carbone-carbone dans le cas du monomère à l'inverse du polystyrène. En l'absence de rotations des macromolécules, le polystyrène possède trois modes de vibration supplémentaires associés aux interactions entre les longues chaînes [124]. Le nombre total de modes de vibration dans le cas du PS est donc 45.

Les spectres à l'état initial et à l'état final d'une polymérisation en émulsion du styrène issus d'une sonde à immersion sont représentés sur la Figure 37. Le spectre initial correspond au spectre du styrène et le spectre à l'état final représente un latex à 96% de conversion.

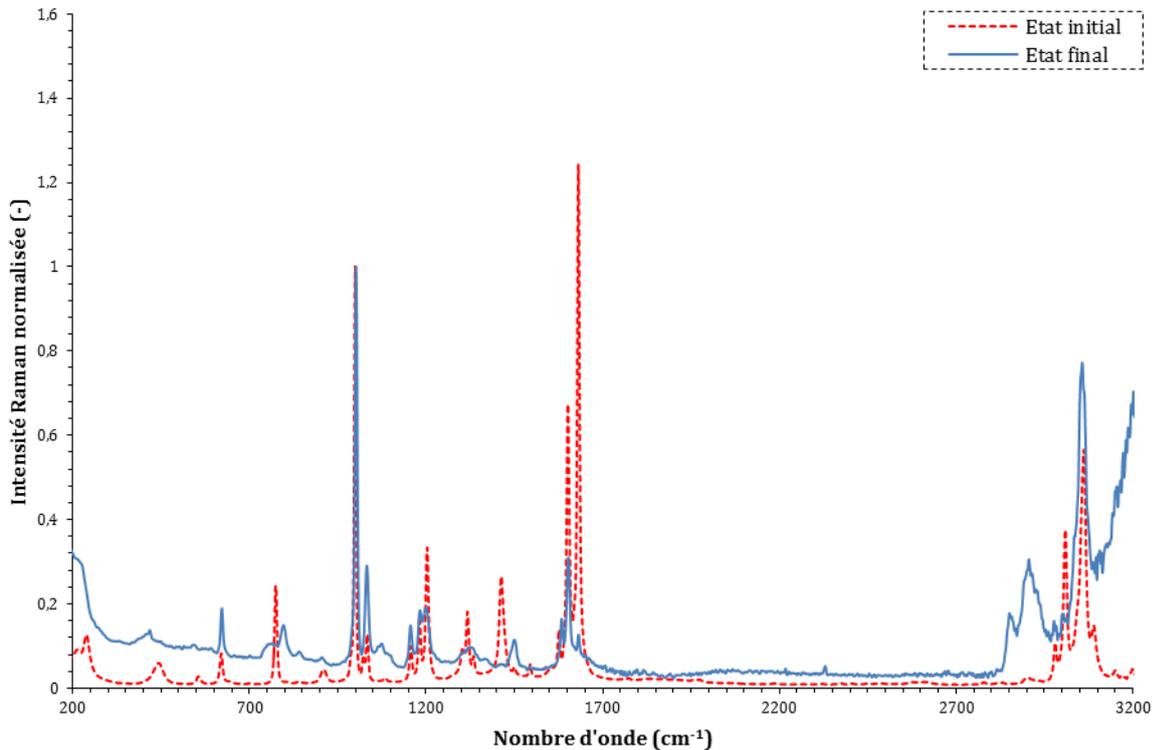


Figure 37 : Spectres à l'état initial (styrène) et l'état final (96% de conversion) d'une réaction de polymérisation en émulsion du styrène. Utilisation d'une sonde à immersion. Normalisation sur l'intensité de la bande à 1000 cm^{-1} .

La détection des modes de vibration (position et pieds de bande) a été réalisée par dérivations première et seconde des deux spectres précédents. Le Tableau 14 regroupe l'attribution des modes de vibration aux bandes détectées dans le cas du styrène. La première colonne représente le nombre d'onde du mode observé, la seconde décrit le type de vibration, la troisième précise l'intensité attendue et enfin la quatrième représente le mode de vibration associé selon la numérotation de Wilson [125] dans le cas d'un mode du cycle aromatique et selon la numérotation de Herzberg dans le cas d'un mode de l'éthylène.

Tableau 14 : Attribution des bandes Raman du styrène (s = forte, m = moyenne, w = faible, v =très).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Description	Intensité	Mode de vibration	
			Wilson	Herzberg
3089	C-H stretching mode	w		9
3062	C-H stretching mode	s	20a	
3055	C-H stretching mode	sh	2	
3043	C-H stretching mode	w	7b	
3010	C-H stretching mode	m	(7a)	1
2981	C-H stretching mode	w		11
1631	C=C stretching mode	vs		2
1601	C-C stretching mode	s	8a	
1575	C-C stretching mode	w	8b	
1495	C-C stretching mode	vw	19a	
1449	C-C stretching mode	vw	19b	
1412	in plane C-H bending mode	m		3
1334	C-C stretching mode	w	14	
1317	in plane C-H bending mode	m		12
1304	in plane C-H bending mode	w	3	
1203	C-X stretching mode	s	13	
1181	in plane C-H bending mode	m	9a	
1156	in plane C-H bending mode	w	15	
1084	in plane C-H bending mode	vvw	18b	
1034	in plane C-H bending mode	m	18a	
1022	in plane C-H rocking mode	w		10
999	ring deformation (C-C stretching mode)	vs	12	
987	out of plane C-H bending mode	w	5	
910	out of plane C-H bending mode	w	17b	8
841	out of plane C-H bending mode	vvw	10a	
775	in plane ring deformation /out of plane C-H bending mode	m	1 et 11	
701	out of plane ring deformation	vvw	4	
643	out of plane C-C bending mode (wagging)	vw		7
620	in plane ring deformation	w	6b	
556	in plane C-H bending mode (rocking)	vw		6
443	In plane ring deformation	w		
428	Out of plane ring deformation			
405	out of plane ring deformation	vw	16a	
239	in plane C-X bending mode	m	9b	
213	out of plane C-X bending mode	w	10b	

Les modes de vibration associés au cycle aromatique selon la numérotation de Wilson sont représentés sur la Figure 38, d'après Gardner et al. [126].

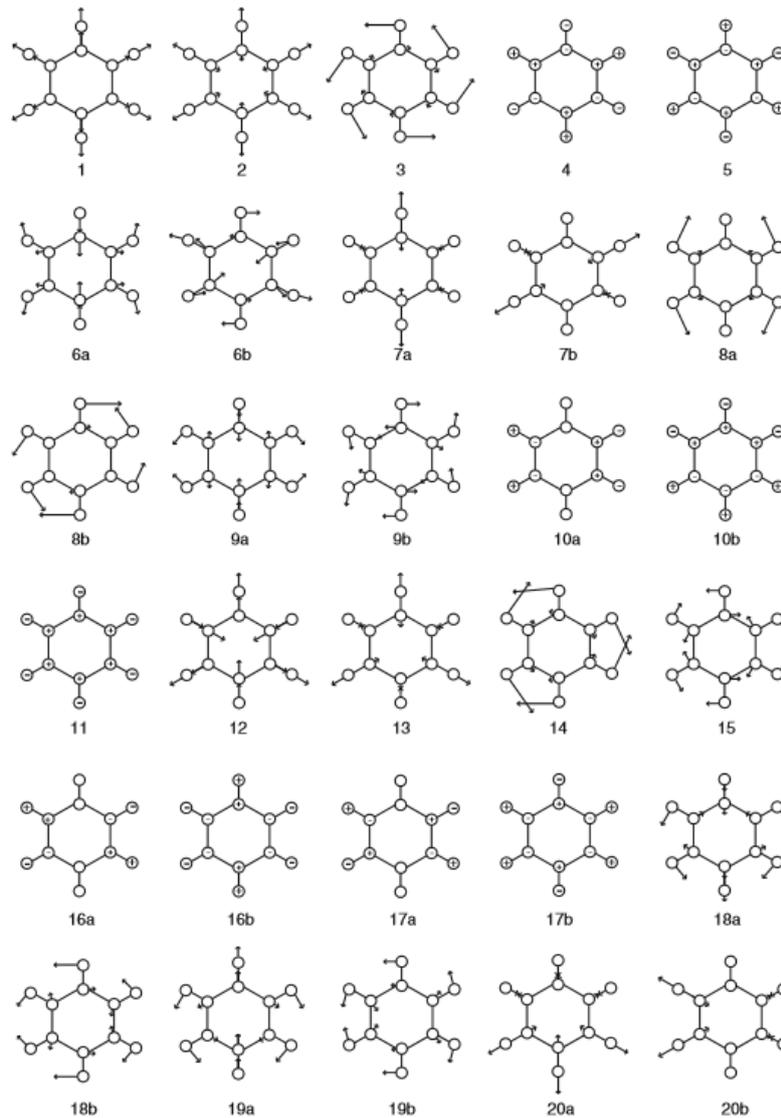


Figure 38 : Les modes de vibration du benzène selon la notation de Wilson. Les modes dégénérés sont représentés par les lettres a et b [126].

Les bandes présentées ci-dessus sont détectées lorsqu'une sonde à immersion est utilisée. Dans le cas d'une sonde non-contact, la présence du signal du verre constituant le réacteur, masque une partie de ces bandes (Figure 29).

Le PS possède un spectre similaire à son monomère, les différences étant dues à l'absence de double liaison carbone-carbone et à l'organisation au sein d'une chaîne macromoléculaire. Une étude intéressante de l'évolution des spectres au cours de la polymérisation du styrène a été réalisée par Sears et al. [124]. Ainsi ont-ils pu relier les modes de vibration du PS aux modes du styrène par une étude comparative. En se basant sur ces travaux, les modes de vibration du PS sont présentés dans le Tableau 15 en comparaison aux modes du styrène présentés dans le tableau précédent.

Tableau 15 : Modes de vibration du polystyrène. Comparaison aux modes du styrène.

Nombre d'onde styrène (cm ⁻¹)	Nombre d'onde PS (cm ⁻¹)	Description	Mode de vibration	
			Wilson	Herzberg
3089	2984	C-H stretching mode		9
3062	3063	C-H stretching mode	20a	
3055	3057	C-H stretching mode	2	
3010	3002	C-H stretching mode	7a	
3010	2905	C-H stretching mode		1
2981	2851	C-H stretching mode		11
1601	1603	C-C stretching mode	8a	
1575	1584	C-C stretching mode	8b	
1449	1450	C-C stretching mode	19b	
1203	1200	C-X stretching mode	13	
1181	1183	in plane C-H bending mode	9a	
1156	1156	in plane C-H bending mode	15	
1034	1032	in plane C-H bending mode	18a	
999	1001	ring deformation (C-C stretching mode)	12	
987	990	out of plane C-H bending mode	5	
910	905	out of plane C-H bending mode	17b	
841	841	out of plane C-H bending mode	10a	
775	796	in plane ring deformation	1	
775	757 (th)	out of plane C-H bending mode	11	
620	622	in plane ring deformation	6b	

Des modes supplémentaires apparaissent sur le spectre Raman du PS mais sont mal définis. La décomposition de ces bandes très larges est nécessaire pour pouvoir révéler les modes présents dans le spectre. Une large bande est observable entre 731 cm⁻¹ et 779 cm⁻¹, une seconde entre 361 cm⁻¹ et 461 cm⁻¹ et enfin une troisième entre 197 cm⁻¹ et 246 cm⁻¹. Les modes d'interaction liés à l'organisation en chaîne macromoléculaire sont théoriquement observables à 385 cm⁻¹, 331 cm⁻¹ et 278 cm⁻¹ [124].

2.4.2 Variations des bandes au cours de la réaction : détection de six groupes

Comme décrit dans le chapitre 1, en plus de la position de la bande Raman, deux autres informations peuvent être extraites de l'analyse de cette même bande. L'intensité et la largeur à mi-hauteur sont liées respectivement à la concentration en liaisons actives et à l'organisation des chaînes (cristallin, amorphe). D'après le paragraphe ci-dessus, des modes sont propres au styrène, certains sont propres au PS et d'autres sont communs aux deux entités. Une étude de l'évolution des bandes Raman au cours d'une synthèse de PS en macroémulsion a été réalisée. Les variations de l'aire, de la position et de la largeur à mi-hauteur des bandes les plus intenses ont été calculées à partir du logiciel iCRaman associé au spectromètre. Ces calculs ont été effectués en prenant en compte la définition de chacune des bandes (les pieds) ainsi que la

définition d'une ligne de base d'ordre 1, le plus souvent définie par les pieds de la bande concernée.

Le premier ensemble de bandes correspond aux bandes propres au styrène ; ces dernières sont caractérisées par une diminution de leur aire, jusqu'à disparition. Ces bandes sont situées à 775 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} et 3010 cm^{-1} . La Figure 39 représente l'évolution de l'aire normalisée de chacune de ces bandes, la normalisation étant réalisée sur la valeur initiale de chacune des bandes, afin de s'affranchir des différences d'intensités initiales.

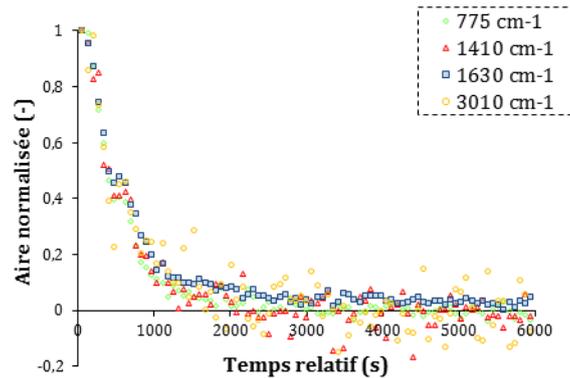


Figure 39 : Evolution de l'aire normalisée des bandes propres au styrène.

Deux bandes supplémentaires sont associées au styrène seul. Elles sont situées à 1020 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} . Une analyse plus fine de l'évolution de l'aire de ces bandes permet de détecter un plateau entre 474 s et 614 s. L'origine de ce plateau sera traitée au Chapitre 4. La position et la largeur à mi-hauteur de ces bandes sont constantes tant qu'elles peuvent être définies avec précision.

Le second ensemble correspond aux bandes propres au polystyrène. A l'inverse du styrène, ces bandes sont caractérisées par une intensité croissante, l'intensité initiale étant nulle. Elles sont situées à 796 cm^{-1} , 1584 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} et 2905 cm^{-1} (Figure 40).

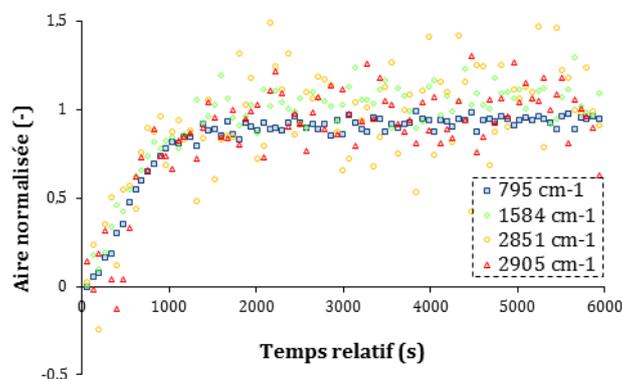


Figure 40 : Evolution de l'aire normalisée des bandes propres au polystyrène.

Comme pour le styrène, la position et la largeur à mi-hauteur ne sont pas modifiées au cours de la synthèse dès lors que la bande est bien définie (rapport signal/bruit suffisamment élevé). La bande la plus adaptée au suivi de la formation du PS est la bande à 796 cm^{-1} . Une rupture de pente est observable à 544 s. Cet instant est compris dans l'intervalle de temps au cours duquel un plateau est détecté pour les bandes du styrène.

Enfin, le troisième ensemble regroupe les bandes communes à ces deux entités chimiques. L'ensemble de ces bandes peut être divisé en sous-groupes en fonction de leur comportement au cours de la synthèse. Ce classement a été réalisé en se basant sur l'évolution de l'aire de chacune des bandes. Ainsi, quatre sous-groupes ont été proposés (Figure 41).

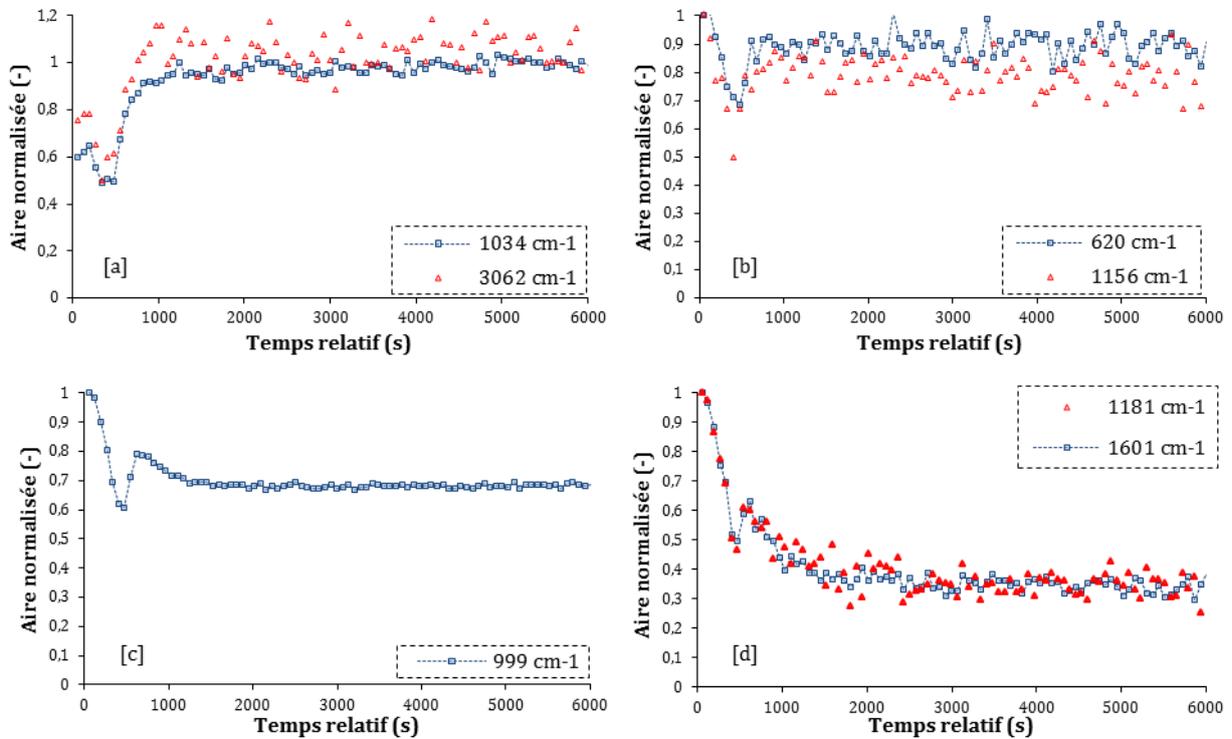


Figure 41 : Evolution de l'aire normalisée des bandes communes au styrène et au PS. Classement selon quatre sous-groupes.

Indépendamment du sous-groupe, une transition est observée au même instant (474 s) pour toutes les bandes. Pour des temps inférieurs, l'aire de l'ensemble des bandes diminue. Pour des temps supérieurs, une intensification du signal est observée. L'instant auquel cette intensification cesse est fonction du sous-groupe. En effet, alors que pour les sous-groupes [b], [c], [d], elle cesse à 614 s, pour le premier sous-groupe, la durée est plus longue. La division est issue de cette première remarque ainsi que de la nouvelle variation observée à la suite de cette intensification. Pour les bandes à 1034 cm^{-1} et 3062 cm^{-1} ([a]), un plateau est atteint, sa valeur étant supérieure à l'intensité initiale. Pour les bandes à 620 cm^{-1} et 1156 cm^{-1} ([b]), un plateau est atteint dont la valeur est légèrement inférieure à l'intensité initiale. Pour la bande à 999 cm^{-1}

([c]), l'aire diminue une nouvelle fois avant de se stabiliser autour d'une valeur supérieure à la valeur minimale observée à l'apparition de la transition. Enfin, pour les bandes à 1181 cm^{-1} et 1601 cm^{-1} ([d]), l'aire diminue jusqu'à se stabiliser à une valeur minimale.

Sears et al. se sont intéressés auparavant à l'évolution de l'intensité des bandes Raman au cours de la polymérisation en masse du styrène [124,127]. Dans leur étude, la bande représentant le mode de respiration du cycle aromatique située initialement à 999 cm^{-1} a été utilisée comme référence. Dans ces travaux, uniquement une diminution ou une augmentation de l'intensité était détectée. Aucune transition n'était mentionnée. La Figure 42 représente la variation de l'aire d'une bande de chaque sous-groupe normalisée sur l'aire de la bande citée précédemment. La bande choisie pour chaque sous-groupe est représentée avec un carré bleu sur la figure ci-dessus.

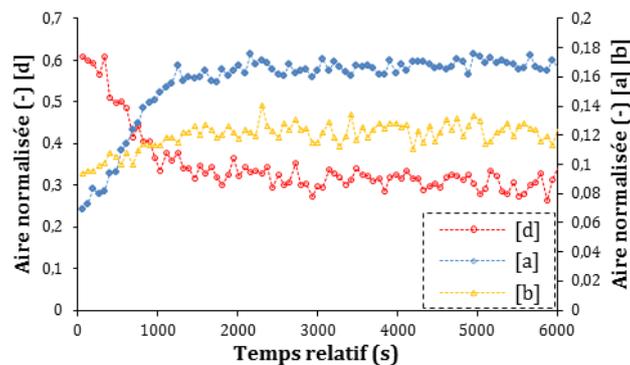


Figure 42 : Evolution de l'aire normalisée d'une bande modèle de chaque sous-groupe. Normalisation sur l'aire de la bande liée au mode de respiration trigone du cycle aromatique à 999 cm^{-1} .

Cette normalisation a pour effet de masquer la transition observée sur la Figure 41 et de révéler les comportements décrits dans les travaux cités précédemment : soit l'intensité du signal augmente au cours de la synthèse, soit elle diminue. Ces deux comportements sont la conséquence d'une modification de la réponse Raman des modes lorsqu'ils sont au sein d'une molécule de monomère ou au sein d'une chaîne macromoléculaire. Le changement d'intensité des bandes considérées dans cette étude a été mesuré par Sears et al. [124]. Les valeurs proposées sont regroupées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Variation de l'intensité Raman de quelques bandes normalisée sur l'intensité de la bande à 1000 cm⁻¹ [124].

Sous-groupe	Nombre d'onde initial (cm ⁻¹)	Description	Intensité relative styrène (%)	Intensité relative PS (%)
[a]	1034	18a	13	32
	3062	20a + 2 (+7b)	36 + 22	29 + 33
[b]	620	6b	14	20
	1156	15	13	11
[d]	1181	9a	23	12
	1601	8a	110	38

D'après le tableau ci-dessus, les variations d'intensité observées sont identiques. Seule la bande à 1156 cm⁻¹ a une évolution inverse. A ces modifications d'intensité s'ajoute, pour certains modes, un décalage en fréquence (Tableau 15).

Finalement, par cette étude des spectres, il a été démontré que certaines bandes permettaient de détecter uniquement le styrène, d'autres uniquement le polystyrène et enfin, que celles associées aux deux entités chimiques variaient en intensité en fonction de la réponse Raman du mode étudié au sein d'une molécule ou d'une macromolécule. De plus, pour l'ensemble des groupes, une perturbation de la monotonie de l'évolution de leur aire a été détectée au même instant de réaction : un plateau dans le cas des modes propres au styrène, une rupture de pente dans le cas des modes propres au PS, une intensification dans le cas des modes communs. Cette perturbation peut être « gommée » lorsque la bande associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique est utilisée comme référence. Une étude approfondie de cette bande de référence permettra de comprendre l'origine de cette perturbation et sera abordée au chapitre 4. Afin de mener cette étude, la décomposition de cette bande de référence a été réalisée.

2.4.3 Décomposition d'une bande particulière

La bande Raman observée à 999 cm⁻¹ dans le styrène est associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique, c'est-à-dire que trois carbones du cycle s'approchent du centre du cycle alors que les trois autres s'en éloignent simultanément. Cette bande est parfois maladroitement associée au mode de respiration entièrement symétrique du cycle aromatique, ce qui a été corrigé par Miller [128]. Ce dernier se situe à 775 cm⁻¹ pour le cycle aromatique au sein du styrène et à 796 cm⁻¹ lorsqu'il est au sein du polystyrène.

Comme décrit au paragraphe ci-dessus, cette vibration s'opère au sein du styrène et du polystyrène. Elle est souvent choisie comme bande de référence, sur laquelle une normalisation est effectuée. Les raisons sont que ce mode est l'un des plus intenses du spectre Raman du

styrène et du polystyrène et que le nombre de cycles aromatiques reste constant tout au long de la réaction. Il est donc un candidat idéal pour s'affranchir des variations du spectre absolu, dont l'origine est différente de la transformation du monomère en polymère. Toutefois, l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur de cette bande sont fortement modifiées avec l'avancement de la réaction (Figure 43).

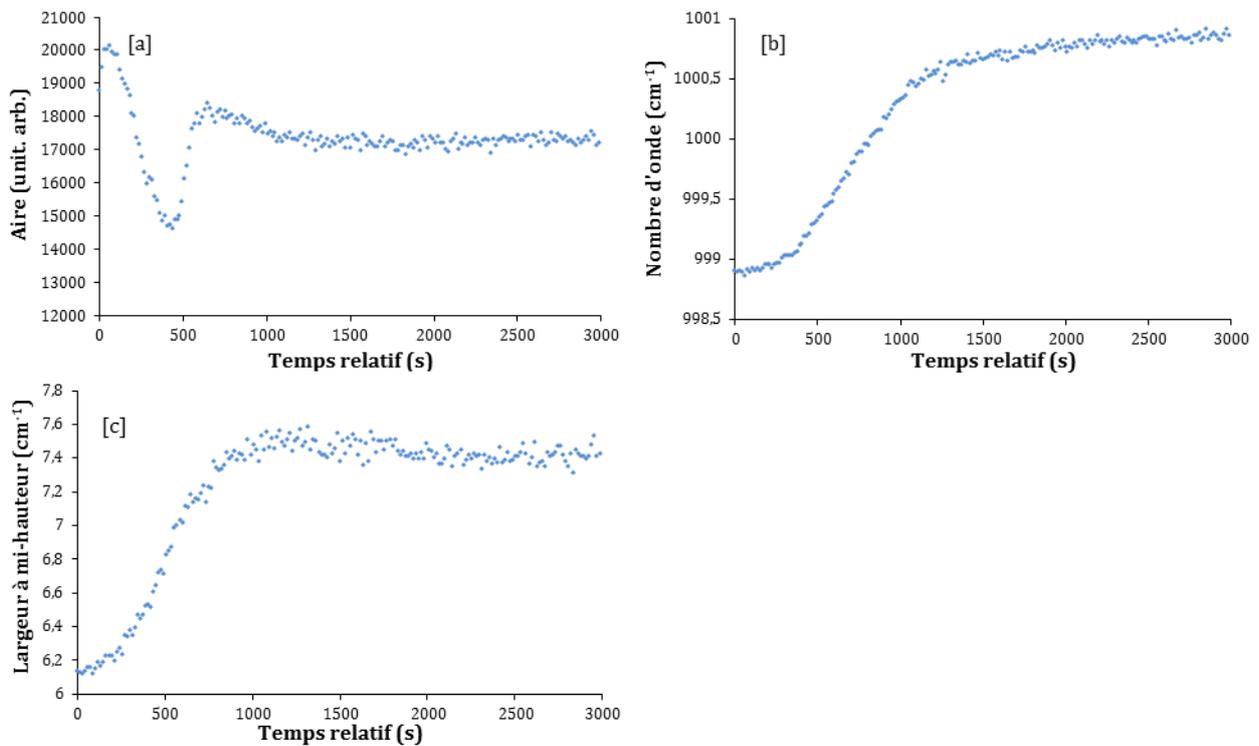


Figure 43 : Evolution de l'aire [a], de la position [b] et de la largeur à mi-hauteur au cours d'une réaction de polymérisation de la bande Raman associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique.

D'après la figure ci-dessus et le Tableau 15, deux modèles peuvent être utilisés pour cette bande : soit elle peut être considérée comme une seule bande dont les propriétés se modifient avec l'avancement de la réaction, le mode de vibration associé s'inscrivant à la fois dans le styrène et le polystyrène indifféremment, soit elle peut être décomposée en deux bandes associées au même mode de vibration mais l'une correspondant au mode de vibration au sein du monomère et l'autre au même mode au sein du PS, un décalage en fréquence existant entre les deux bandes.

Les modes Raman peuvent être modélisés selon trois fonctions d'ajustement : une fonction lorentzienne, une fonction gaussienne ou un produit de convolution des deux fonctions précédentes appelé fonction de Voigt. Dans le cas des polymères, il a été démontré qu'une bande associée à une phase cristalline était modélisée par une fonction lorentzienne (modèle de l'oscillateur amorti) alors qu'une fonction gaussienne représentait une phase amorphe [129]. Par une polymérisation en chaîne radicalaire, le polystyrène formé est atactique, ce qui ne

permet pas la cristallisation du polystyrène même lorsque le monomère est totalement consommé. Indépendamment du modèle choisi, la fonction d'ajustement choisie est donc une fonction gaussienne. Le logiciel utilisé pour réaliser cette étude est Fityk. La fonction gaussienne utilisée s'exprime comme suit :

$$y = \sqrt{\frac{\ln(2) a_0}{\pi a_2}} \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right]$$

Dans l'équation précédente, a_0 , a_1 , a_2 sont des paramètres liés à l'intensité intégrée, la position et la largeur à mi-hauteur.

Pour chaque procédure d'ajustement, le paramètre à minimiser est la somme des carrés des résidus pondérés, χ^2 , dont l'expression est la suivante :

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; a)}{\sigma_i} \right]^2 = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - y(x_i; a)]^2$$

L'ajustement a été réalisé sur les données brutes extraites du logiciel iCRaman. La bande est définie entre 992 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} . L'épaule située à 990 cm^{-1} , associée à un mode de déformation C-H du cycle aromatique, n'est pas incluse dans la procédure d'ajustement.

2.4.3.1 Ajustement du modèle à une bande

La procédure d'ajustement de ce modèle comprend une fonction gaussienne, dont les trois paramètres aire, position, largeur à mi-hauteur sont libres, et une ligne de base d'ordre 1. Les variations de l'aire, de la position et de la demi-largeur à mi-hauteur sont comparées aux données extraites du logiciel iC Raman. Les résultats sont représentés sur la Figure 44.

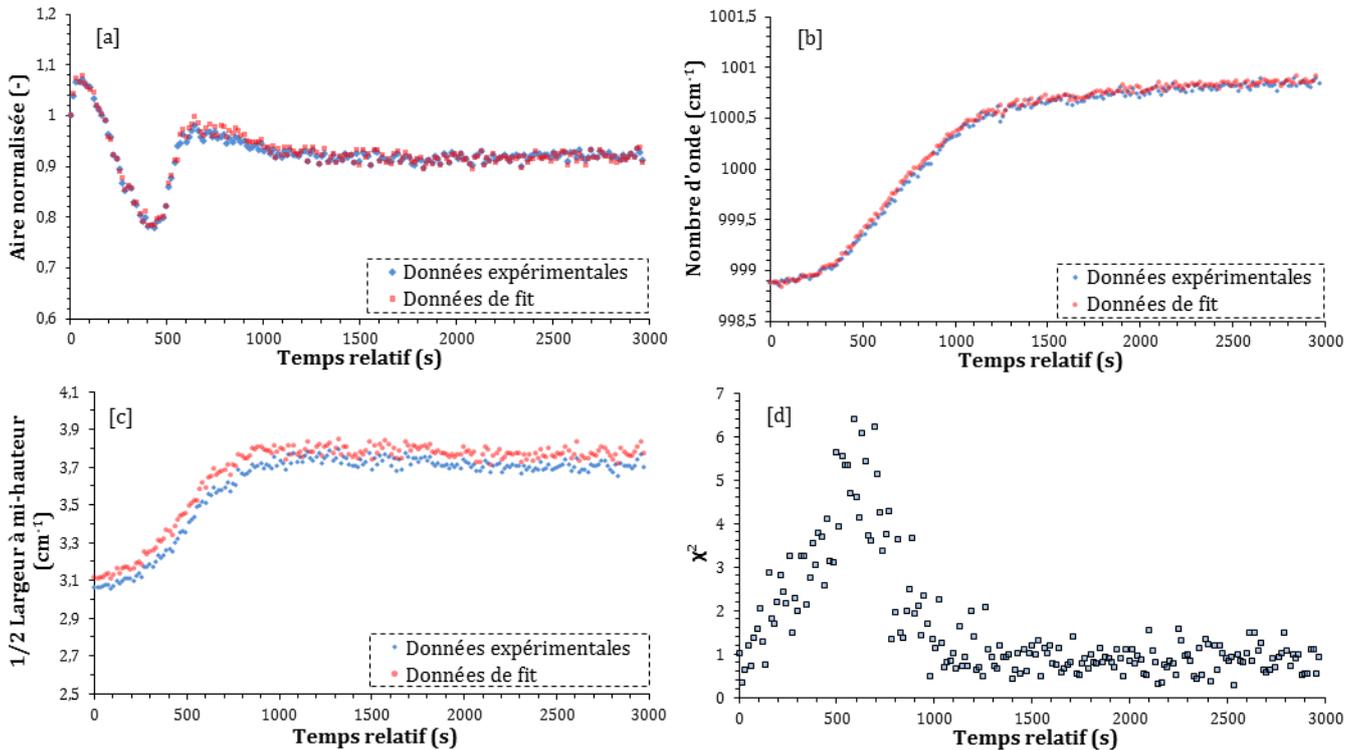


Figure 44 : Evolution des paramètres de la bande à 999 cm^{-1} au cours de la réaction : aire [a], position [b], demi largeur à mi-hauteur [c]. Comparaison des données expérimentales extraites du logiciel iC Raman et des données après ajustement par une fonction gaussienne unique à l'aide du logiciel Fityk. Evolution du paramètre d'optimisation χ^2 [d].

D'après l'évolution du critère d'optimisation, trois intervalles de temps de réaction, qui correspondent à trois intervalles de conversion du styrène peuvent être identifiés : le premier se situe entre 0 s et 300 s ou entre 0 et 10 % de conversion, le second entre 300 s et 900 s soit entre 10 % et 70 % de conversion et le troisième de 900 s à la fin de la réaction, le taux de conversion étant compris entre 70 % et 96 %. Au cours du premier intervalle, le styrène est majoritaire. A l'inverse, le polystyrène devient majoritaire à partir du troisième intervalle. Enfin, le second correspond à l'intervalle de coexistence des deux entités chimiques dans des quantités non négligeables. Ainsi, au cours du premier et du dernier intervalles, le signal Raman issu du polystyrène et du styrène peut être négligé respectivement. Au cours de ces deux intervalles, le modèle d'ajustement à une unique fonction gaussienne représente bien la bande de référence étudiée. A l'inverse, au cours du second intervalle pour lequel le signal Raman issu du mode de respiration trigone du cycle aromatique au sein des deux espèces chimiques est considéré, ce modèle est moins performant. Par conséquent, les données d'ajustement de l'aire de la bande ([a]) et de la largeur à mi-hauteur ([c]) sont les moins représentatives des données réelles au cours de cet intervalle. En effet, l'aire ajustée surestime l'aire réelle de la bande, en particulier au cours de l'intervalle 600 s - 800 s, correspondant à un taux de conversion entre 40 % et 60 %, soit à la période au cours de laquelle les signaux issus du styrène et du polystyrène ont des intensités similaires. Alors qu'au cours des premier et troisième intervalles, l'écart moyen entre

les données réelles et ajustées est de 0,004, il atteint un maximum de 0,027 au cours du second intervalle. Dans le cas de la largeur à mi-hauteur, les données d'ajustement surestiment faiblement les données réelles tout au long de la réaction. L'écart entre les données est maximal au cours du second intervalle : l'écart moyen au cours des premier et troisième intervalles est de 0,06 cm^{-1} alors qu'il atteint un maximum de 0,11 cm^{-1} au cours du second. A l'inverse, l'écart entre la position réelle de la bande et la position prédite par le modèle ([b]) est uniforme tout au long de la réaction ($\Delta_{\text{moyen}}=0,04 \text{ cm}^{-1}$). Le modèle d'ajustement par une fonction gaussienne est donc particulièrement adapté au suivi de la position de la bande au cours de la réaction de polymérisation.

Finalement, d'après les résultats obtenus, un modèle à une fonction gaussienne unique est performant lorsqu'une entité chimique, soit le styrène soit le polystyrène, est majoritaire. La fonction gaussienne est alors bien représentative de l'entité qui génère le signal Raman majoritaire. Toutefois, la performance de ce modèle est amoindrie quant à l'estimation de l'aire et de la largeur à mi-hauteur de la bande, dès lors que le signal Raman global généré est issu des deux espèces avec des intensités non négligeables, en particulier lorsqu'elles sont proches. Afin d'améliorer ce processus d'ajustement, un modèle à deux fonctions gaussiennes semble donc plus approprié, chacune des fonctions étant associée au mode de respiration du cycle aromatique au sein d'une espèce chimique propre : soit le styrène, soit le polystyrène. Les résultats sont présentés au paragraphe ci-dessous.

2.4.3.2 Ajustement du modèle à deux bandes

Pour ce second modèle, deux fonctions gaussiennes ainsi qu'une ligne de base linéaire ont été utilisées pour l'ajustement.

L'hypothèse émise pour la décomposition de la bande expérimentale est que les modifications de ses paramètres que sont la position et la largeur à mi-hauteur au cours de la synthèse sont le résultat du balancement en intensité entre la bande propre au styrène qui est consommé et la bande propre au PS qui est formé. Ces deux bandes propres ne subissent pas elles-mêmes de décalage en fréquence ou de modification dans leur ordre. Ainsi, la position et la largeur à mi-hauteur des deux gaussiennes sont fixées. Le seul paramètre libre qui permet de minimiser le χ^2 est l'aire de chaque bande.

La position et la largeur à mi-hauteur des gaussiennes des deux entités chimiques sont déterminées à partir de l'ajustement réalisé avec le premier modèle. La valeur de chaque paramètre a été moyennée sur quelques valeurs au début de la polymérisation pour le styrène et quelques valeurs en fin de réaction pour le PS. Les valeurs retenues sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres des deux fonctions gaussiennes.

	Styrène	Polystyrène	Variation (cm ⁻¹)	Référence[124]
Position (cm ⁻¹)	998,9	1000,9	2	2
½ Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	3,12	3,75	0,63	0,6

Afin de vérifier la validité de notre modèle de décomposition, l'évolution de l'aire de chaque bande au cours de la synthèse a été comparée à l'évolution de l'aire d'une bande propre au styrène et d'une bande propre au PS. D'après le paragraphe 2.4.2, la bande de référence pour le styrène se situe à 1631 cm⁻¹ et correspond à l'élongation de la double liaison carbone-carbone vinylique. Dans le cas du PS, la bande à 796 cm⁻¹ relative au mode de respiration totalement symétrique du cycle aromatique a été choisie. Les résultats sont présentés sur la Figure 45.

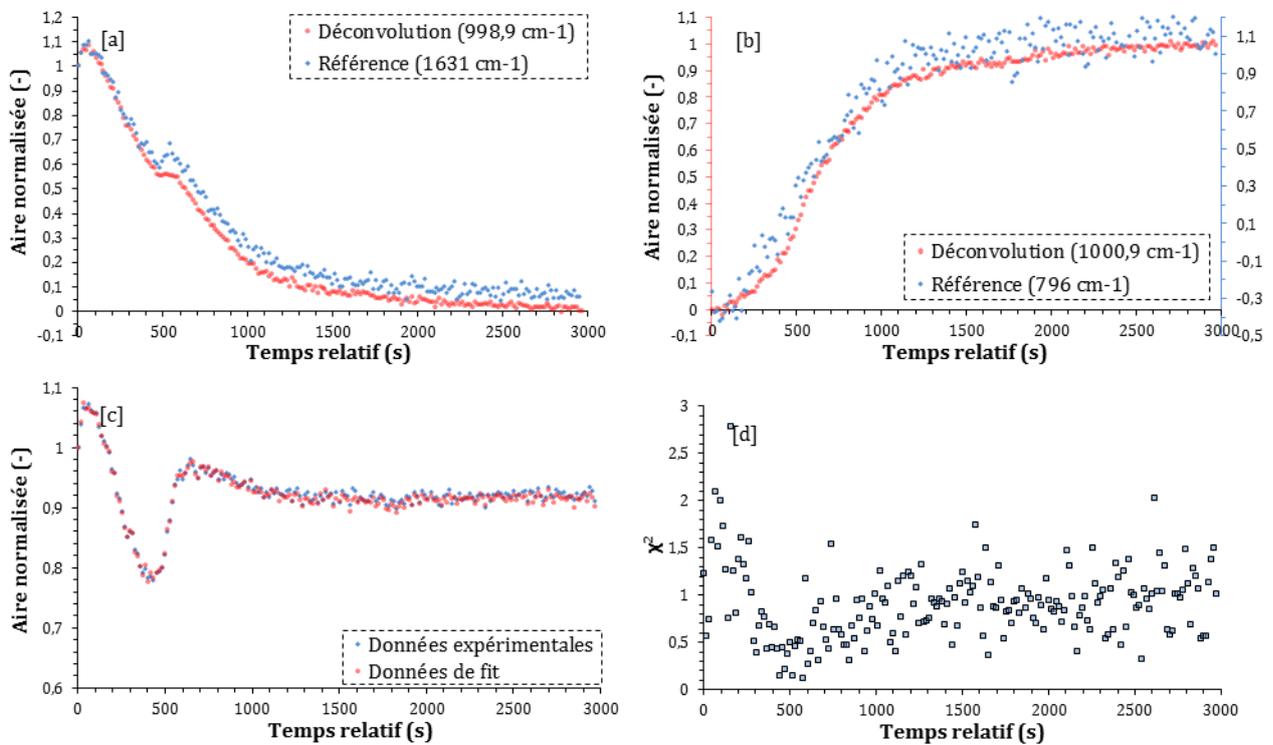


Figure 45 : Evolution de l'aire de la bande propre au styrène [a], de la bande propre au PS [b] utilisées dans le modèle de décomposition à deux bandes ainsi que de la bande globale [c]. Comparaison des données d'ajustement aux données expérimentales. Evolution du critère d'optimisation χ^2 [d].

D'après l'évolution du critère d'optimisation ([d]), le modèle à deux gaussiennes est plus adapté au milieu réactionnel étudié, soit à la coexistence de deux espèces chimiques que sont le styrène et le polystyrène, générant chacune du signal Raman issu d'un même mode de vibration. En effet, le passage d'un modèle à une unique fonction gaussienne globale à un modèle à deux fonctions gaussiennes propres a permis d'améliorer l'ajustement des données expérimentales au cours du second intervalle et de le rendre performant tout au long de la réaction, indépendamment de la

quantité respective de chacune des espèces chimiques impliquées. Cette amélioration se remarque sur l'écart entre les données expérimentales et ajustées de l'aire de la bande : il est uniforme tout au long de la réaction et a pour valeur moyenne $\Delta_{\text{moyen}}=0,005$.

L'évolution de l'aire de la fonction gaussienne associée au styrène au cours de la réaction est similaire à celle de la bande située à 1631 cm^{-1} . En effet, elles décroissent toutes les deux jusqu'à atteindre une valeur nulle, correspondant à une consommation quasi-totale du monomère. De plus, elles présentent toutes les deux une transition entre 482 s et 587 s, transition qui se traduit pour la bande associée à la respiration du cycle aromatique dans le styrène par un plateau et un saut pour la bande associée à l'élongation de la double liaison carbone-carbone vinylique. L'origine de cette transition sera étudiée au chapitre 4. Dans le cas du polystyrène, la comparaison est plus délicate. En effet, les bandes propres au polymère ont un signal Raman plus faible et possèdent un recouvrement avec d'autres bandes, ce qui explique la dispersion des points de mesure de la bande à 796 cm^{-1} . Toutefois, il est possible de confirmer que le comportement est similaire : l'aire des deux bandes augmente. Une rupture de pente est remarquable à 587 s, rupture observée lors de l'étude des spectres issus d'une autre synthèse réalisée dans des conditions opératoires identiques (paragraphe 2.4.2).

Finalement, il a été démontré que la bande de référence située à 999 cm^{-1} à l'état initial de la réaction pouvait être décomposée en deux bandes caractérisées par une fonction gaussienne. Chacune de ces fonctions est associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique soit au sein du styrène, soit au sein du polystyrène. L'intérêt de cette étude est de révéler que la transition observée au cours du suivi de l'aire de la bande globale est le résultat de l'existence d'un plateau au cours de la diminution de l'intensité du signal issu du styrène et de la rupture de pente observée au même instant sur le signal du polystyrène.

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les protocoles de synthèse et d'acquisition d'un signal Raman optimal ont été décrits. L'adaptation des pilotes classiques de polymérisation en macroémulsion à des mesures optiques a imposé l'utilisation de l'agitation magnétique. Le maintien de la stabilité du système réactionnel a donc été assuré par une forte augmentation de la quantité de tensioactif, second paramètre intervenant dans la stabilisation.

L'hétérogénéité du milieu réactionnel analysé a imposé des choix dans la configuration optimale de réalisation du suivi *in situ* de la réaction. Le spectromètre RAMANRXN2™, Kaiser Optical Systems, équipé d'un laser de longueur d'onde 785 nm et d'une puissance de 400 mW a été

choisi. Une sonde non-contact sera utilisée plutôt qu'une sonde à immersion, en veillant à bien adapter la distance de travail à la distance focale de la lentille choisie.

Enfin, à partir d'une des configurations idéales, une étude des spectres Raman obtenus lors du suivi *in situ* de la polymérisation en émulsion du styrène a été réalisée. Il a été démontré que les bandes pouvaient être classées en trois groupes : les bandes propres au styrène, les bandes propres au PS et les bandes communes. Au sein des bandes communes, des comportements différents ont été révélés, comportements qui disparaissent dès lors que la bande de référence associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique est utilisée comme normalisation. Les données ainsi obtenues sont identiques à la littérature, indépendamment du procédé de polymérisation employé. Finalement, la décomposition de la bande de référence a révélé qu'elle était très riche en informations. Deux modèles d'ajustement ont été comparés : soit une unique fonction gaussienne pour le mode de vibration, soit deux fonctions gaussiennes pour le mode de vibration au sein d'une espèce chimique spécifique. Le premier modèle est plus simple à mettre en œuvre mais l'erreur dans la quantification de l'aire et de la largeur à mi-hauteur est plus importante quand les quantités du styrène et du PS sont non-négligeables. Toutefois, il est particulièrement adapté au suivi de la position de la bande au cours de la réaction. Dans le Chapitre 3, il sera démontré que ce décalage en fréquence permet de suivre le taux de conversion du monomère en polymère ainsi que la vitesse de la réaction de polymérisation. Le second modèle est plus complexe à mettre en œuvre mais est plus précis quant à la quantification de l'aire de la bande au cours de la réaction. Il permet de suivre la consommation du styrène et l'apparition du PS et met en évidence des transitions caractéristiques du procédé en macroémulsion. L'origine de ces transitions sera développée au chapitre 4.

Chapitre 3.

Du suivi *in situ* de la conversion à la détection des intervalles cinétiques : la spectroscopie Raman, technique adaptée à l'étude de la cinétique du procédé de polymérisation en macroémulsion du styrène

3.1 Introduction

L'implantation d'une méthode d'analyse pour le suivi en ligne d'une réaction de polymérisation passe par plusieurs étapes. La première étape est la conception d'un modèle capable de quantifier la grandeur d'intérêt. La confrontation des résultats issus de la méthode étudiée à ceux d'une méthode de référence permet de vérifier cette faisabilité. Dans un second lieu, il est primordial de tester la robustesse du modèle conçu. Pour ce faire, la sensibilité du modèle vis-à-vis d'un maximum de paramètres opératoires, qu'ils soient liés au procédé ou à la méthode d'analyse elle-même, doit être étudiée. Dans ce chapitre, la capacité de la spectroscopie Raman quant au suivi *in situ* du taux de conversion du styrène en polystyrène et de la vitesse de réaction de polymérisation sera démontrée.

Une première méthode classiquement utilisée en spectroscopie Raman pour le suivi *in situ* du taux de conversion dans le cas d'une homopolymérisation (chapitre 1) sera appliquée à notre système de polymérisation présenté au chapitre 2. Elle repose sur l'évolution de l'aire d'une bande propre au styrène consommé par la réaction. Sa sensibilité quant aux paramètres optiques, chimiques et procédés sera étudiée. A partir de la fréquence de mesures accessible par spectroscopie Raman, nous démontrerons qu'il est possible, moyennant une bonne méthode de lissage, de quantifier la vitesse de polymérisation tout au long de la réaction et ainsi de confronter nos résultats expérimentaux à la théorie de référence de ce procédé (chapitre 1). Enfin, nous présenterons une méthode innovante pour le suivi *in situ* de ces deux grandeurs, qui

repose, non pas sur l'aire d'une bande mais sur le décalage en fréquence de la bande de référence présenté dans le chapitre 2.

3.2 Présentation des expériences réalisées

3.2.1 Synthèses et acquisition des données de spectroscopie Raman

3.2.1.1 Formulation et conditions opératoires

La polymérisation a été réalisée au sein du pilote présenté dans le chapitre 2. Nous nous intéressons dans ce chapitre au suivi *in situ* du taux de conversion selon deux méthodes ainsi qu'à l'obtention de données cinétiques à partir des données de conversion. Les protocoles ont été déterminés à partir de la synthèse de polystyrène réalisée dans les conditions de référence (Tableau 18, expériences 1-5). Les effets de la vitesse d'agitation magnétique, de la température ainsi que de la quantité de tensioactif sur la cinétique de polymérisation ont été explorés (Tableau 18, expériences 10, 11-13, 14-15).

Des échantillons ont été prélevés au cours de plusieurs synthèses afin de quantifier le taux de conversion du styrène au cours de la réaction par des mesures thermogravimétriques. Le protocole est présenté dans le paragraphe 3.2.2.2.

3.2.1.2 Mesures spectroscopiques

Le spectromètre RAMANRXN2™, Kaiser Optical System a été utilisé. La longueur d'onde du laser et sa puissance sont respectivement $\lambda_{\text{laser}} = 785 \text{ nm}$, $P_{\text{laser}} = 400 \text{ mW}$. L'influence des paramètres optiques sur le suivi de la conversion a été étudiée : la position de la sonde Raman dans le milieu réactionnel (expériences 6 et 9) ainsi que le volume réactionnel (expériences 7-8). Exceptée cette étude, l'acquisition des spectres a été réalisée à partir d'une sonde non-contact, équipée d'une lentille de distance focale 40 mm. La distance entre la sonde et le réacteur a été choisie afin de collecter le maximum de signal Raman ($d = 22 \text{ mm}$, point focal proche de la paroi interne du réacteur). Le temps d'acquisition était de 10 secondes par spectre, un spectre étant obtenu toutes les 15 secondes (Tableau 18).

Tableau 18 : Formulation, paramètres procédé et optiques des différentes synthèses effectuées.

Expérience	Formulation et paramètres procédé						Paramètres optiques			
	Eau distillée (% w/w)	Styrène (%w/w)	SDS/Styrène (g/g)	KPS/Styrène (g/g)	T (°C)	Vitesse d'agitation mécanique (rpm)	Vitesse d'agitation magnétique (rpm)	Type d'analyse	Focale de la lentille (mm)	Distance sonde- réacteur (mm)
1-5	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	600	Non-contact	40	22
6	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	600	Non-contact	40	2/11/22
7	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	600	Non-contact	25/40/75	10/22/57
8	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	600	Non-contact	25/40/75	0/12/47
9	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	600	Non-contact	40	22 - hauteurs différentes (60 et 20)
10	90,5	9,5	0,10	0,02	60	330	300	Non-contact	40	22
11	90,5	9,5	0,10	0,02	55	330	600	Non-contact	40	22
12	90,5	9,5	0,10	0,02	65	330	600	Non-contact	40	22
13	90,5	9,5	0,10	0,02	70	330	600	Non-contact	40	22
14	90,5	9,5	0,08	0,02	60	330	600	Non-contact	40	22
15	90,5	9,5	0,16	0,02	60	330	600	Non-contact	40	22

3.2.2 Analyse hors ligne du taux de conversion par thermogravimétrie

3.2.2.1 Principe

La détermination du taux de conversion par thermogravimétrie repose sur la quantification de la masse de polystyrène synthétisé après séchage thermique d'un échantillon de latex prélevé dans le réacteur. La mesure étant basée sur le chauffage de l'échantillon, il est nécessaire de stopper la réaction chimiquement, c'est-à-dire d'éliminer les radicaux présents dans le milieu réactionnel et d'empêcher la formation de nouveaux radicaux sous l'effet de la température. Un inhibiteur est utilisé à cette fin : l'hydroquinone.

Le taux de conversion est déterminé comme suit :

$$X = \frac{m_{ES} - m_{nvol}}{m_{mono,0}}$$

Dans l'équation précédente, m_{ES} , m_{nvol} , $m_{mono,0}$ représentent respectivement les masses de l'extrait sec, des espèces non volatiles (l'amorceur, le tensioactif et l'hydroquinone) et du monomère initialement introduit.

3.2.2.2 Protocole de mesure

Les mesures ont été réalisées dans la thermobalance Halogen Moisture Analyzer HG53, Mettler Toledo.

Trois paramètres sont à fixer pour la réalisation de cette analyse. Le premier paramètre est la quantité d'hydroquinone à introduire dans l'échantillon prélevé. Cette quantité doit être suffisamment élevée pour stopper l'ensemble des espèces actives et minimisée pour ne pas sous-estimer le taux de conversion global réel. La masse d'hydroquinone à introduire dans chaque échantillon est égale à la masse initiale d'amorceur introduite dans le réacteur rapportée à la masse de l'échantillon. Le second paramètre à choisir est la température. Elle doit permettre d'évaporer totalement les espèces volatiles : l'eau distillée et le styrène. D'après les propriétés des espèces présentes au cours de la réaction, cette dernière a été fixée à 170°C. Enfin, le dernier paramètre est la durée du traitement. Elle dépend du volume d'échantillon à analyser et de la composition de ce dernier. Après analyse du comportement des espèces vis-à-vis du traitement thermique subi, la mesure a été stoppée dès que la variation de masse était inférieure ou égale à 0,002 g entre deux points de mesure effectués chaque minute.

Environ 1 ml d'échantillon stoppé est prélevé et placé dans une coupelle en aluminium. Cette coupelle est ensuite insérée dans la balance. Au démarrage, la balance chauffe jusqu'à atteindre sa température de consigne 170°C et mesure en continu la masse de l'échantillon restant dans la

couppelle. La mesure s'arrête dès que la variation de la masse de l'échantillon répond au critère décrit ci-dessus (Figure 46).

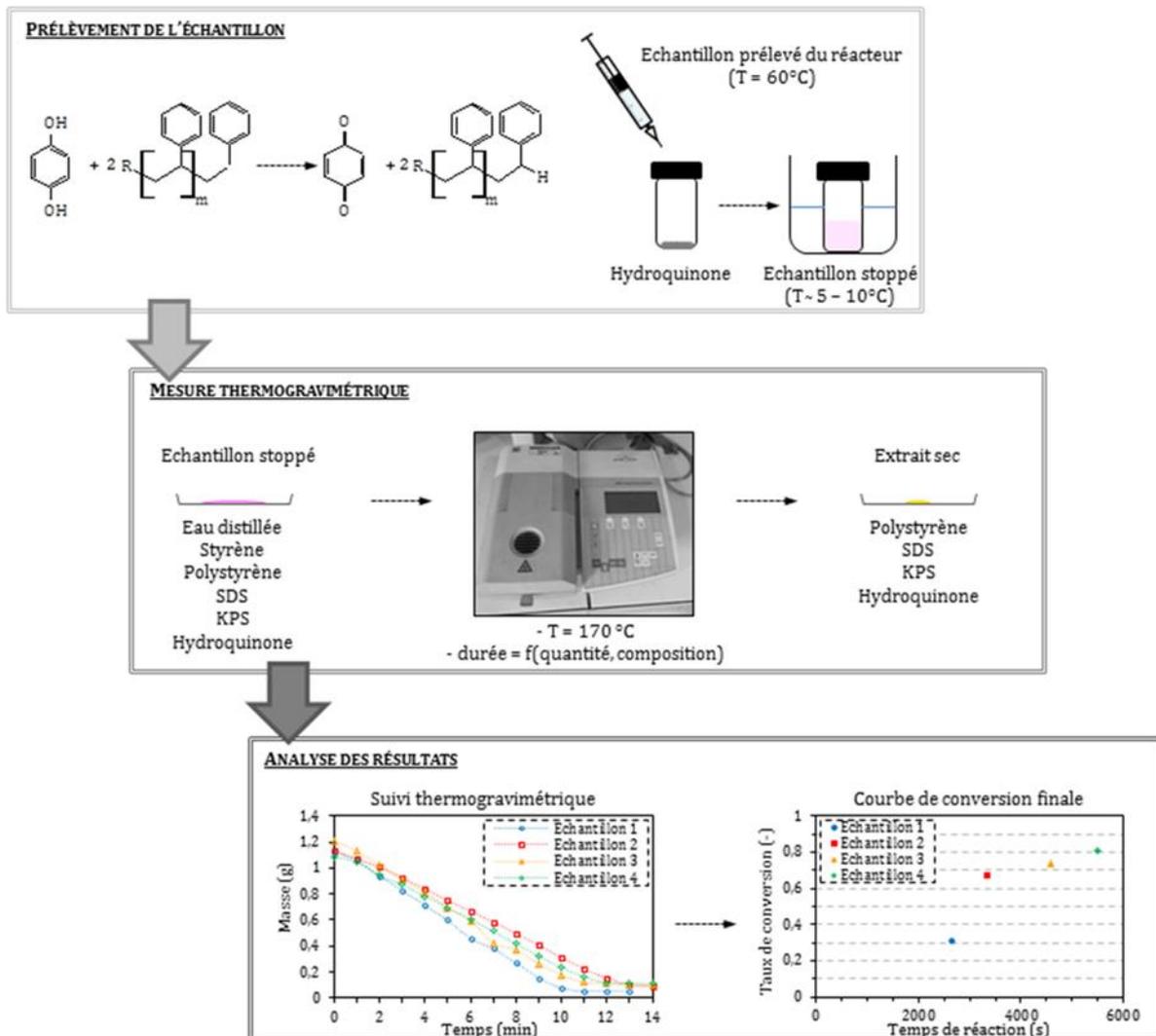


Figure 46 : Principe général de la quantification hors-ligne du taux de conversion par thermogravimétrie.

3.3 Etude cinétique du procédé de polymérisation

3.3.1 La méthode des aires : méthode de référence en spectroscopie Raman pour le suivi *in situ* du taux de conversion en styrène

3.3.1.1 Présentation de la méthode

Dans la littérature, nombreux sont les exemples de suivi du taux de conversion du monomère par spectroscopie Raman par la méthode des aires [83,130–135]. Elle repose sur le fait que l'aire d'une bande vibrationnelle est proportionnelle à la concentration en espèces actives. Afin de quantifier la conversion en styrène au cours de la réaction, il faut tout d'abord choisir une bande propre à cette espèce. Parmi les bandes propres du styrène présentées dans le chapitre 2, nous

avons choisi la bande relative au mode d'élongation de la double liaison carbone-carbone vinylique à 1631 cm⁻¹. En effet, elle est, d'une part, la plus intense du point de vue spectroscopique, d'autre part, la plus représentative de la réaction chimique qui conduit à l'ouverture de cette double liaison lors de l'étape de propagation.

Afin de s'assurer que les variations de l'aire de cette bande sont uniquement engendrées par la consommation du monomère par la réaction, il est nécessaire de choisir une seconde bande, dont les variations de l'aire sont induites par tout autre phénomène que la réaction (variation de la puissance laser, changement de position de la sonde, phénomènes physiques...). Dans notre étude, la bande de référence choisie se situe à 1000 cm⁻¹ et est attribuée au mode de respiration trigone du cycle aromatique. Cette dernière est la bande la plus intense parmi les bandes communes au styrène et au polystyrène. La Figure 47 représente quelques spectres obtenus au cours d'une synthèse de référence. Ces spectres sont associés à un taux de conversion déterminé par thermogravimétrie.

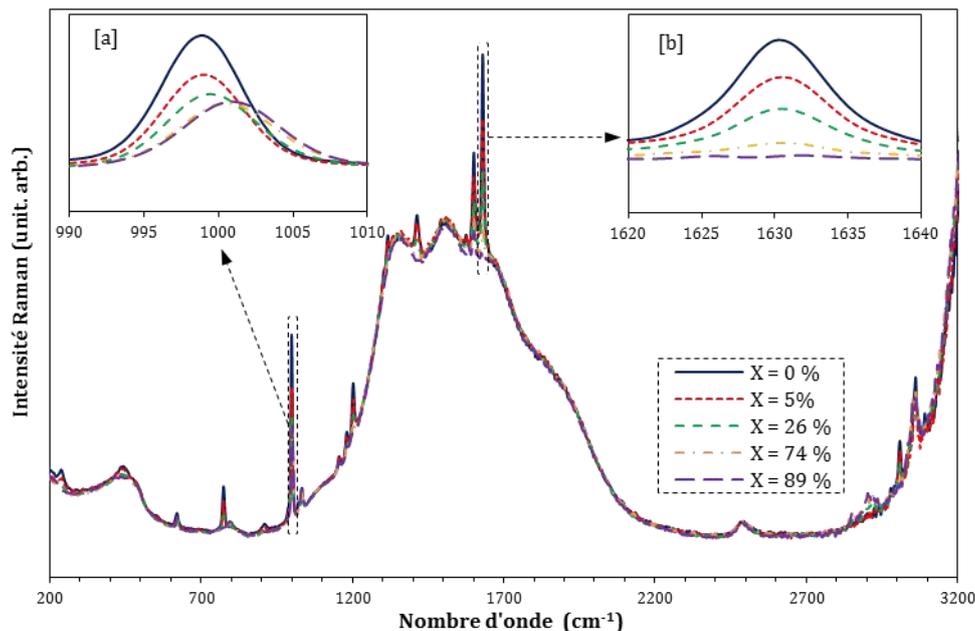


Figure 47 : Evolution des spectres Raman au cours d'une synthèse de polystyrène en macroémulsion (expérience 5). Zoom sur la bande de référence [a] et sur la bande impactée chimiquement [b].

Finalement, la quantité de styrène à un instant t de la réaction est proportionnelle au rapport entre l'aire de la bande à 1631 cm⁻¹ ($A_{1631,t}$) et l'aire de la bande à 1000 cm⁻¹ ($A_{1000,t}$):

$$m_{\text{styrène},t} \propto \frac{A_{1631,t}}{A_{1000,t}}$$

L'aire de chacune des bandes a été calculée par le logiciel iCRaman fourni avec le spectromètre. Pour ce faire, une ligne de base locale a été attribuée à chaque bande. Elle était définie par les

pieds des pics. Le logiciel a alors calculé l'aire entre la bande et la ligne de base. Une étude nous a permis de choisir la définition la mieux adaptée pour chacune des bandes ainsi que pour leur ligne de base associée (Tableau 19).

Tableau 19 : Définitions des bandes et lignes de base pour le calcul des aires.

Nom	Définition de la bande (cm ⁻¹)	Définition de la ligne de base (cm ⁻¹)
Elongation (C=C) vinylique (1631 cm ⁻¹)	1638 - 1624	1640 - 1615
Respiration du cycle aromatique (1000 cm ⁻¹)	1010 - 992	1010 - 992

L'évolution de l'aire de chacune des bandes ainsi que leur rapport au cours d'une synthèse de référence est présentée sur la Figure 48.

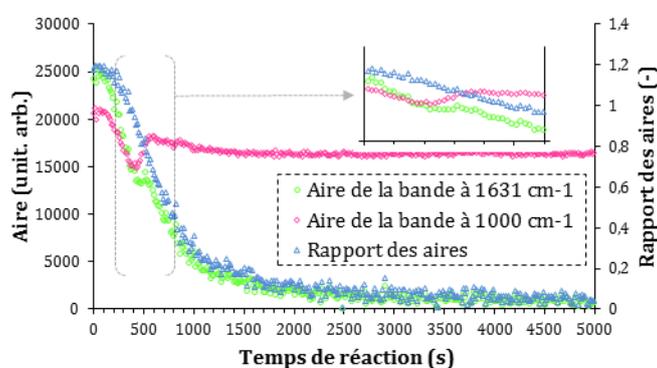


Figure 48 : Evolution de l'aire de la bande chimiquement impactée par la réaction (1631 cm⁻¹), de l'aire de la bande de référence (1000 cm⁻¹) et du rapport de ces deux aires.

L'origine de la variation de l'aire de ces bandes sera abordée dans le chapitre 4. Comme décrit au chapitre 2, la normalisation par l'aire de la bande de référence (1000 cm⁻¹) permet de corriger la perturbation dans la diminution de l'aire de la bande à 1631 cm⁻¹ qui apparaît entre 400 et 600 secondes. Le plateau observé pour la bande à 1631 cm⁻¹ est « gommé » par la réintensification du signal de la bande de référence.

Finalement, le taux de conversion en styrène peut être déterminé ainsi :

$$X_{\text{aire},t} = \frac{\left(\frac{A_{1631}}{A_{1000}}\right)_0 - \left(\frac{A_{1631}}{A_{1000}}\right)_t}{\left(\frac{A_{1631}}{A_{1000}}\right)_0}$$

Dans l'expression précédente, $A_{1631,0}/A_{1000,0}$ est la moyenne de quelques valeurs du rapport des aires lorsque la température de réaction est atteinte, avant que l'amorceur soit introduit dans le milieu réactionnel.

3.3.1.2 Comparaison à la thermogravimétrie

La thermogravimétrie est la technique de référence pour la quantification hors-ligne du taux de conversion. Comme décrit au chapitre 1, lors de la conception d'une nouvelle méthode de suivi de cette grandeur, les résultats sont obligatoirement confrontés à ceux fournis par une méthode de référence. Ainsi, au cours d'une synthèse de référence, les données spectroscopiques ont été comparées aux données thermogravimétriques (Figure 49).

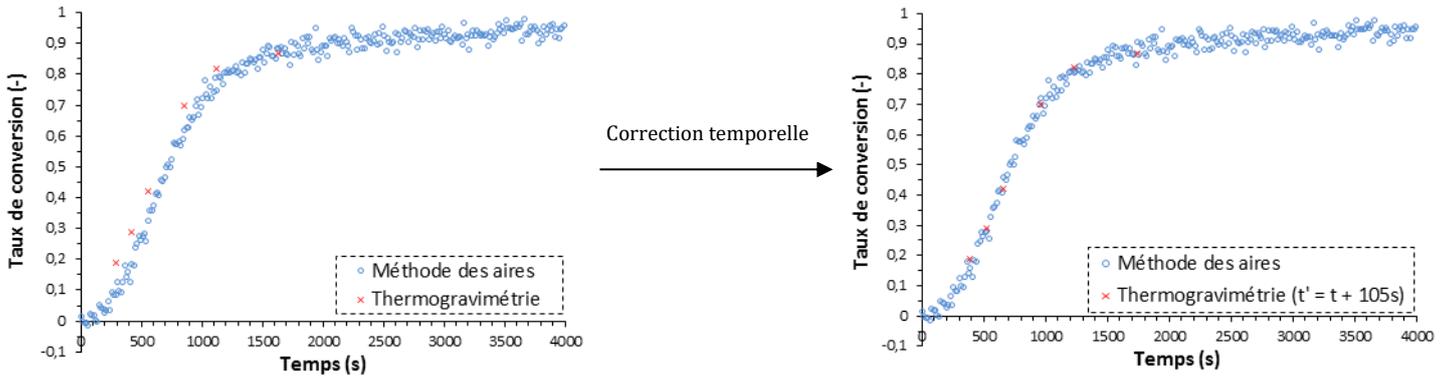


Figure 49 : Comparaison du taux de conversion déterminé par spectroscopie Raman par la méthode des aires au taux de conversion déterminé par thermogravimétrie.

Lorsqu'une technique est considérée comme référence, l'erreur de mesure qui lui est associée est négligée. Or, dans le cas de la thermogravimétrie, une erreur est à quantifier et à considérer. En effet, sur la figure de gauche, un décalage entre les deux techniques de mesure est remarquable. Il s'agit d'une erreur temporelle associée à la thermogravimétrie et non de la sous-estimation du taux de conversion par spectroscopie Raman. En fait, entre le moment où l'échantillon est prélevé et celui où la réaction est stoppée par l'hydroquinone, la polymérisation se poursuit au sein de l'échantillon dont la température est proche de celle du réacteur. Le taux de conversion estimé par la thermogravimétrie ne représente pas celui du milieu au moment du prélèvement à t mais plutôt du milieu réactionnel à $t + \Delta t$ [113]. Après avoir appliqué une correction temporelle aux mesures thermogravimétriques (figure de droite), les données spectroscopiques et thermogravimétriques sont bien corrélées. Ainsi, la spectroscopie Raman est une technique adaptée au suivi *in situ* du taux de conversion du monomère en polymère, même dans le cas d'un procédé hétérogène.

3.3.1.3 Influence des paramètres optiques

Comme décrit dans le chapitre 2, le volume d'analyse, ainsi que sa position dans le réacteur ont un impact sur l'intensité du signal Raman absolu rétrodiffusé. Il a donc été vérifié que ces mêmes paramètres n'avaient pas d'influence sur le signal Raman relatif utilisé dans le calcul du taux de conversion décrit dans le paragraphe précédent.

Pour cela, le spectromètre Raman a été équipé de plusieurs sondes effectuant l'acquisition de spectres de manière séquentielle. Pour l'étude de l'influence de la position du volume réactionnel dans le réacteur, trois sondes non-contact ont été équipées d'une lentille de focale $f = 40$ mm (essai 6, Tableau 18). Leurs paramètres d'acquisition étaient identiques. Elles ont été disposées à différentes distances de la paroi externe du réacteur. Dans la seconde étude, trois sondes ont été utilisées et équipées chacune d'une lentille de focale différente : $f = 25$ mm, $f = 40$ mm et $f = 75$ mm (essais 7-8, Tableau 18). Leurs paramètres d'acquisition étaient identiques et leur position a été choisie afin de maximiser l'intensité du signal Raman. Les deux configurations sont schématisées sur la Figure 50.

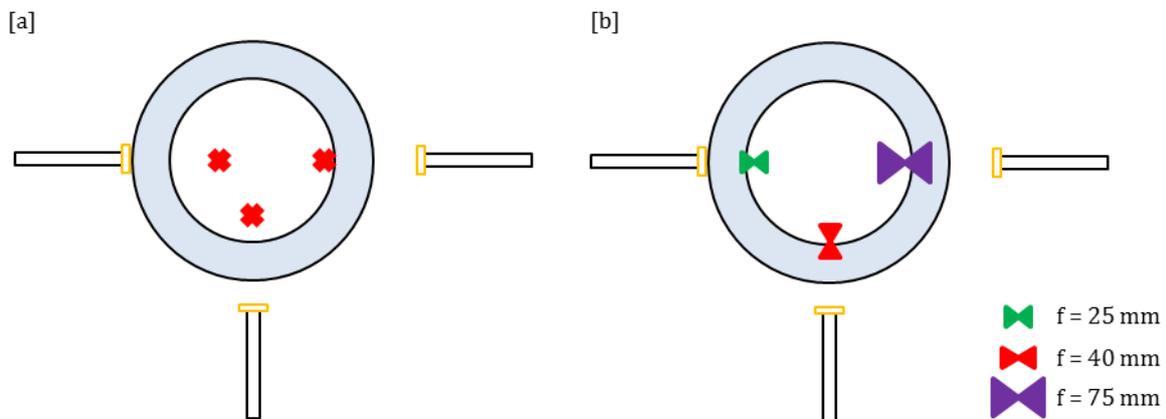


Figure 50 : Schématisation des configurations des sondes Raman appliquées pour l'étude de l'influence de la position du volume d'analyse dans le milieu réactionnel [a] et de l'impact du volume réactionnel [b].

Les résultats sont représentés sur la Figure 51.

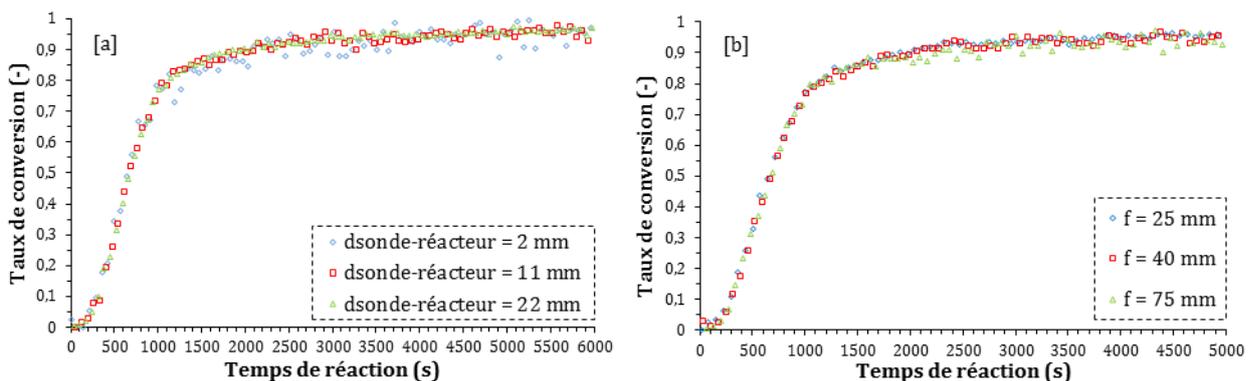


Figure 51 : Influences sur le taux de conversion de la position du volume d'analyse dans le milieu réactionnel pour une lentille de focale $f = 40$ mm [a] et du volume d'analyse ($f = 25$ mm, 40 mm, 75 mm) pour une position donnée dans le réacteur [b].

D'après la figure ci-dessus, l'estimation du taux de conversion au cours de la réaction est la même, quel que soit le volume d'analyse, c'est-à-dire quelle que soit la position du volume d'analyse dans le milieu réactionnel [a], et quelle que soit la distance focale de la lentille choisie

[b]. Toutefois, il est à noter que la différence entre ces paramètres réside dans l'erreur commise sur la mesure, notamment pour des taux de conversion élevés ($X > 75\%$). En effet, d'après la Figure 51 [a], on peut remarquer que plus le point focal est proche de la paroi interne du réacteur, c'est-à-dire, plus la distance sonde réacteur est grande, plus cette erreur de mesure est faible. Dans le cas de la lentille $f = 40$ mm, la position optimale de la sonde par rapport à la paroi externe du réacteur se situe à $d = 22$ mm, ce qui correspond à la distance entre le point focal et la paroi interne du réacteur égale à 2 mm. D'après les résultats du balayage d'un latex final (chapitre 2, paragraphe 2.3.2.3), cette distance correspond à la position pour laquelle l'intensité Raman est maximale. Dès lors, l'influence de la position du point focal dans le milieu réactionnel peut être expliquée comme suit : le taux de conversion est quantifié à partir de la mesure de l'aire de la bande à 1631 cm^{-1} et de l'aire de la bande à 1000 cm^{-1} . La bande de référence étant bien définie tout au long de la réaction (Figure 48), l'erreur de mesure provient principalement de la détermination de l'aire de la bande à 1631 cm^{-1} , en particulier à des taux de conversion élevés. Plus le point focal est loin de la paroi interne du réacteur, plus l'intensité du signal Raman est faible donc plus le rapport signal sur bruit à des taux de conversion élevés est faible. Dès lors, le bruit de la mesure augmente.

Lors de l'étude de l'influence du volume d'analyse sur le suivi du taux de conversion, la position optimale de la sonde par rapport au réacteur a été choisie pour chaque lentille (Figure 34). D'après la Figure 51 [b], on peut remarquer que plus la distance focale augmente, plus l'erreur de mesure commise à des taux de conversion élevés augmente. Plus le volume d'analyse augmente, plus l'intensité du signal Raman diminue. Dès lors, comme pour l'étude précédente, à des taux de conversion élevés, le rapport signal sur bruit diminue lorsque le volume d'analyse augmente, entraînant une augmentation de l'erreur de mesure.

Toutefois, en comparant la Figure 51 [a] et la Figure 51 [b], il est à noter qu'un choix non optimisé de la distance sonde-réacteur engendre plus d'erreur que celui non optimisé du volume d'analyse (paragraphe 2.3.2.3).

Finalement, le choix du couple {focale ; distance sonde-réacteur} générant l'intensité du signal Raman maximale permet d'optimiser le suivi *in situ* du taux de conversion en temps réel. Dans le cadre de notre étude, ce couple correspond à une lentille de focale 25 mm et une distance sonde réacteur de 10 mm, le point focal se situant ainsi sur la paroi interne du réacteur [99]. Ce dernier paramètre a le plus d'impact sur la qualité de la mesure. Dès que le positionnement du point focal est optimal pour chaque lentille, le choix de la lentille n'entraîne que peu d'erreur. La possibilité de choisir entre plusieurs couples {focale ; distance sonde-réacteur} fait de la

spectroscopie Raman une technique aisément adaptable à différents design de réacteurs de polymérisation.

3.3.1.4 Reproductibilité des synthèses et homogénéité de la réaction dans le réacteur

D'après les paragraphes précédents, nous avons démontré que la méthode développée en spectroscopie Raman était adaptée au suivi *in situ* du taux de conversion puisque les résultats étaient en accord avec la thermogravimétrie et étaient peu sensibles aux conditions optiques choisies. La reproductibilité et l'homogénéité de la réaction dans le réacteur ont été vérifiées.

La reproductibilité des synthèses a été étudiée en effectuant cinq synthèses dans les mêmes conditions opératoires, du point de vue chimique et optique (essais 1-5, Tableau 18). Le décalage temporel entre les points d'acquisition des cinq essais, lié à l'injection d'amorceur, a été corrigé en effectuant une régression linéaire entre deux points successifs pour chaque essai. Ainsi, pour chaque temps donné de la réaction, cinq valeurs de taux de conversion sont connues. Une courbe de conversion moyenne a donc été déterminée, courbe à partir de laquelle un écart-type a été calculé pour chaque temps de mesure (Figure 52).

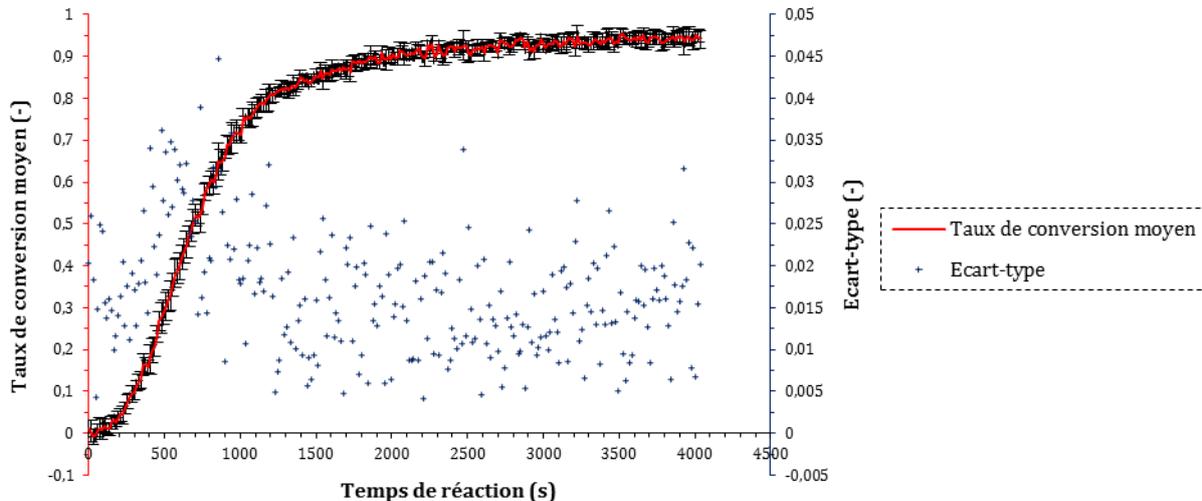


Figure 52 : Taux de conversion moyenné sur cinq synthèses (-)(essais 1-5) et écart-type calculé pour chaque temps de mesure (+).

D'après la figure ci-dessus, l'écart-type moyen calculé est $\sigma_{\text{moyen}} = 0,017$. Cette valeur permet de confirmer que la mesure *in situ* du taux de conversion par la méthode des aires est reproductible. Toutefois, il est à préciser que l'écart-type maximal $\sigma_{\text{max}} = 0,045$ se situe dans la zone où la vitesse de polymérisation est maximale.

Le pilote de réaction de polymérisation a été conçu pour faciliter l'installation de montages optiques originaux. Ainsi, l'agitation magnétique a été préférée à l'agitation mécanique afin de

permettre le passage d'un signal optique au travers du réacteur. Toutefois, ce type d'agitation n'est pas idéal pour assurer la stabilisation du mélange réactionnel et favorise la création de volumes morts dans le réacteur. L'ensemble de ces phénomènes participe à la création d'inhomogénéités dans le réacteur. En réalisant l'acquisition de données cinétiques depuis deux sondes disposées à des hauteurs différentes (essai 9, Tableau 18) ou des profondeurs différentes (essai 6, Tableau 18), l'homogénéité de la réaction dans le réacteur a été vérifiée. Un schéma des deux configurations utilisées est présenté sur la Figure 53.

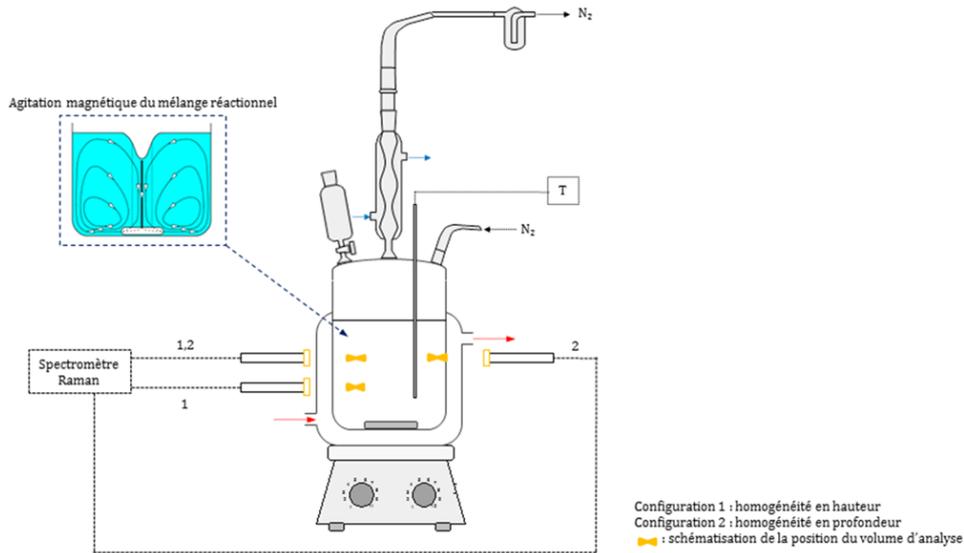


Figure 53 : Schématisation de la configuration des sondes Raman pour l'étude de l'homogénéité de la réaction dans le réacteur.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 51 [a] et la Figure 54.

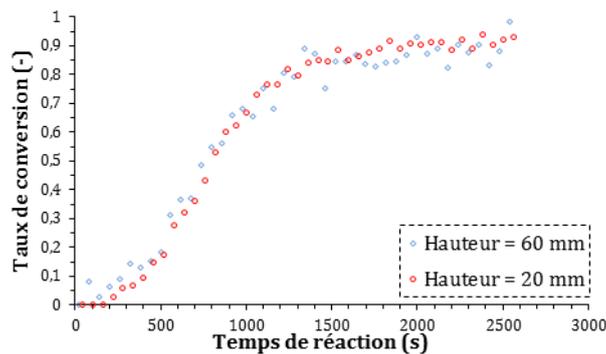


Figure 54 : Homogénéité de la réaction dans le réacteur. Suivi de la conversion par deux sondes équipées d'une lentille de focale $f = 40$ mm et disposées à deux hauteurs différentes.

D'après les figures citées précédemment, nous pouvons conclure que la réaction est homogène dans le réacteur.

Une étude supplémentaire de l'influence de la vitesse d'agitation magnétique sur la réaction a été réalisée. Pour cela, deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions mis à part la vitesse d'agitation. Dans le premier essai, elle était de 600 tours/min alors que dans le second, elle a été diminuée à 300 tours/min (expérience 10, Tableau 18). Nous avons démontré que l'agitation magnétique utilisée dans notre pilote n'avait aucune influence sur la cinétique de polymérisation. D'après les travaux présentés au chapitre 2, paragraphe 2.2.2.2, nous pouvons donc conclure que la stabilité de la dispersion est assurée tout au long de la synthèse.

Finalement, nous avons démontré que la spectroscopie Raman était une méthode adaptée au suivi *in situ* de la conversion du styrène en polystyrène, grâce à la validation de ses données mesurées et à son adaptabilité à différents designs de réacteurs, malgré un procédé hétérogène complexe. Par cette technique, nous avons vérifié la reproductibilité et l'homogénéité de nos synthèses au sein du pilote mis en place au laboratoire. Le nombre de mesures obtenues par spectroscopie Raman au cours d'une synthèse est élevé. Nous allons donc démontrer dans le paragraphe suivant, comment il est possible de quantifier la vitesse de polymérisation au cours d'une synthèse.

3.3.2 Détection indirecte des intervalles cinétiques par spectroscopie Raman

3.3.2.1 Détermination du protocole

La vitesse globale de polymérisation, R_p , représente la vitesse de consommation du monomère et est exprimée ainsi :

$$R_p = -\frac{1}{V_{aq}} \frac{dn_{styrène}}{dt} = \frac{n_{styrène,0}}{V_{aq}} \times \frac{dX}{dt}$$

Dans l'équation précédente, V_{aq} et $n_{styrène}$ représentent respectivement le volume de la phase aqueuse et le nombre de moles de styrène.

Une dérivation discrète de premier ordre du taux de conversion déterminé selon la méthode précédente est réalisée pour obtenir les valeurs de la vitesse de polymérisation :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_{t+\Delta t} - X_t}{\Delta t}$$

Un tel traitement entraîne une amplification du bruit. Pour pouvoir en extraire l'information recherchée, il est alors nécessaire de filtrer ce bruit, par l'utilisation d'un filtre passe-bas. Sur la Figure 55 sont représentés le taux de conversion, la vitesse de polymérisation avant et après lissage en fonction du temps de réaction obtenus au cours de l'expérience 1. Le lissage a été effectué par la méthode de la moyenne mobile centrée, en utilisant 13 points.

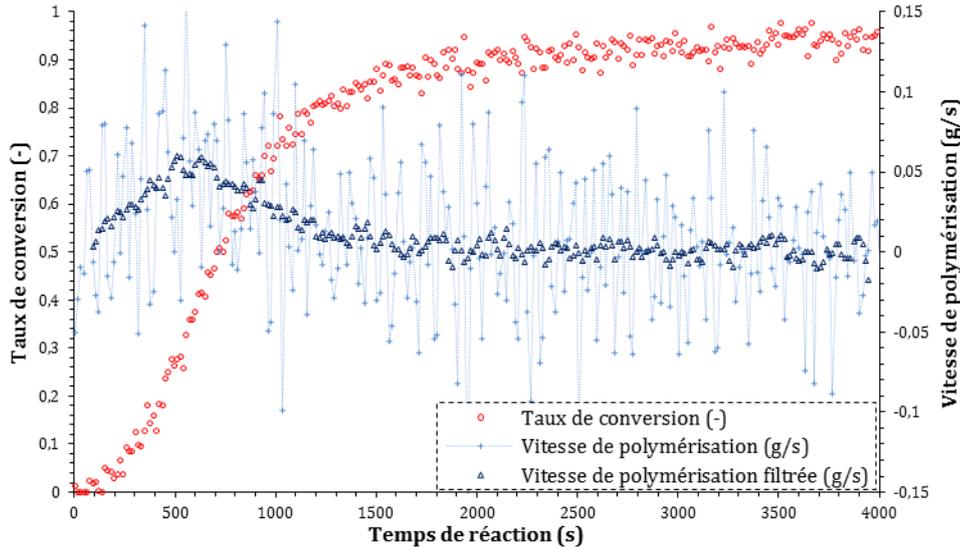


Figure 55 : Evolutions temporelles du taux de conversion et de la vitesse de polymérisation avant et après lissage, obtenues au cours de l'expérience 1.

Deux méthodes de lissage ont été utilisées : la moyenne mobile centrée et le filtre à transformée de Fourier discrète. L'avantage de ces deux méthodes est qu'elles ne nécessitent pas de postuler un modèle pour la grandeur à quantifier.

Le filtre le plus communément utilisé est la moyenne mobile centrée. Le paramètre à déterminer est alors le nombre N de points utilisés pour calculer cette moyenne. La valeur lissée à l'instant t est alors définie par :

- si N est impair

$$\overline{y}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} y(t + i\Delta t)$$

- si N est pair

$$\overline{y}(t) = \frac{y\left(t - \frac{N}{2}\Delta t\right)}{2} + \frac{1}{N} \sum_{i=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} y(t + i\Delta t) + \frac{y\left(t + \frac{N}{2}\Delta t\right)}{2}$$

A ce premier type de filtre passe-bas, nous avons comparé un second type : le filtre à transformée de Fourier. A un signal continu $y_c(t)$ défini dans l'espace temporel correspond un spectre $Y(f)$ dans le domaine fréquentiel tel que :

$$Y(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} y_c(t)e^{-j2\pi ft} dt$$

Le calcul de la transformée de Fourier d'un signal continu définie précédemment n'est pas réalisable (capacité des ordinateurs). Toutefois, elle peut être approximée par l'utilisation de la transformée de Fourier discrète sur le signal échantillonné. Un signal continu $y_c(t)$ est échantillonné par N points à une période T_e . Ce signal discret dans le domaine temporel est alors transposé dans le domaine fréquentiel par application de la transformée de Fourier. Le spectre continu et périodique obtenu est à son tour échantillonné par N points à des fréquences $f = \frac{nF_e}{N}$ telles que $n \in [0 ; N-1]$. Finalement, à un signal discret constitué de N points dans le domaine temporel correspond un spectre discret de N points dans le domaine fréquentiel selon la définition suivante :

$$Y_n = \sum_{k=0}^{N-1} y_k e^{-j2\pi \frac{kn}{N}}$$

Ce spectre discret est une somme de sinusoïdes d'amplitude et de fréquence différentes. Il est composé de contributions du signal à étudier et du bruit. Le bruit ayant une fréquence supérieure à la fréquence du signal, un filtre passe-bas de fréquence de coupure f_c est mis en place afin d'éliminer les composantes du spectre liées à ce bruit. La fréquence de coupure est le paramètre à déterminer lors du lissage de données.

En appliquant la transformée de Fourier discrète inverse à ce spectre discret filtré, le signal discret filtré est reconstitué. Le passage du domaine fréquentiel au domaine temporel est défini par :

$$x_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} X_n e^{j2\pi \frac{kn}{N}}$$

Enfin, à partir de ce signal échantillonné filtré, le signal continu filtré est reconstitué.

Lors de ce traitement, il est impératif de s'assurer que la transformée de Fourier discrète est représentative de la transformée de Fourier du signal continu. La difficulté réside alors dans le choix de la fréquence d'échantillonnage $F_e = 1/T_e$. D'après le théorème de Nyquist-Shannon, la fréquence d'échantillonnage doit être au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale du signal étudié :

$$F_e \geq 2 F_{\max}$$

Dans le cas contraire, un phénomène de repliement du spectre apparaît.

Le principe des deux méthodes de lissage présentées précédemment est résumé sur la Figure 56.

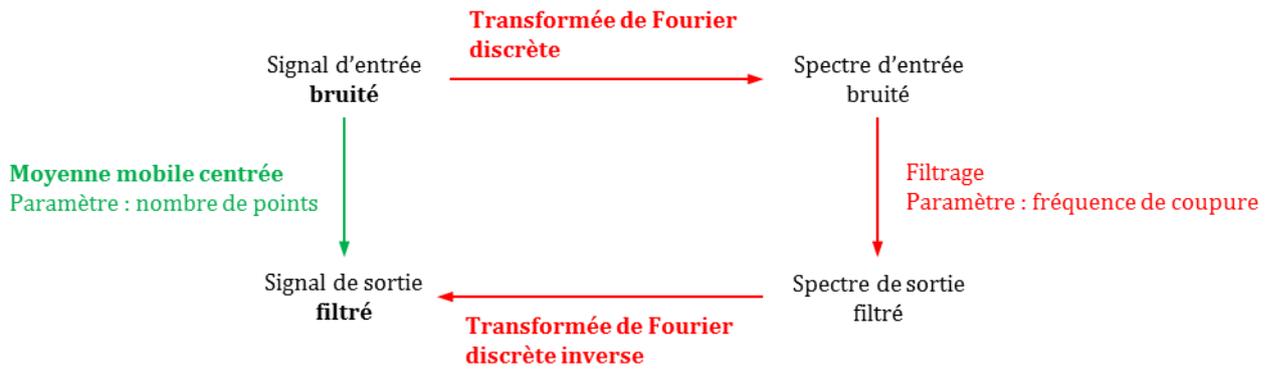


Figure 56 : Principe des méthodes de lissage employées.

Lors de la détermination du protocole de mesure, chaque méthode possède un paramètre à ajuster : le nombre de points pour la moyenne mobile centrée et la fréquence de coupure pour le filtre à transformée de Fourier. Un compromis est alors à définir entre efficacité du lissage et conservation de l'information. Afin de déterminer les paramètres de chaque méthode et comparer l'efficacité de ces méthodes, les données de conversion obtenues lors des cinq premières synthèses ont été utilisées (Tableau 18).

Cette étude a été réalisée avec le logiciel Origin. Pour les deux méthodes, un nombre de points N est à choisir et est utilisé directement dans le cas de la moyenne mobile ou permet de calculer la fréquence de coupure $f_c = \frac{1}{2N\Delta t}$, avec Δt l'intervalle entre deux points de mesure, dans le cas du filtre à transformée de Fourier. Par la suite, seul le nombre de points N sera utilisé pour décrire les deux techniques.

Pour chaque méthode étudiée, le choix du paramètre associé a été effectué en suivant la procédure suivante :

- 1- pour chaque synthèse, une dérivée première discrète temporelle a été appliquée au taux de conversion déterminé par la méthode des aires décrite au paragraphe 3.3.1.1 ;
- 2- pour chaque synthèse, la vitesse de polymérisation obtenue a été lissée en appliquant une moyenne mobile sur un nombre de points compris entre 3 et 41 ou un filtre à transformée de Fourier pour une gamme de fréquence de coupure $f_c \in [0,003 \text{ Hz}; 0,017 \text{ Hz}]$;
- 3- pour chaque méthode de lissage et pour chaque valeur du paramètre associé, la vitesse de polymérisation moyenne a été calculée à chaque instant, à partir des données des cinq essais lissés ;
- 4- à partir de cette tendance moyenne, une estimation de l'écart-type a été calculée pour chaque instant comme suit ($P = 5$ mesures) :

$$\sigma_{N,t} = \sqrt{\frac{1}{(P-1)} \sum_{i=1}^P (x_i - \bar{x})^2}$$

- 5- pour chaque méthode de lissage et chaque paramètre associé, l'écart-type moyen a été calculé. L'évolution de cet écart-type moyen en fonction du nombre de points est représentée sur la Figure 57.

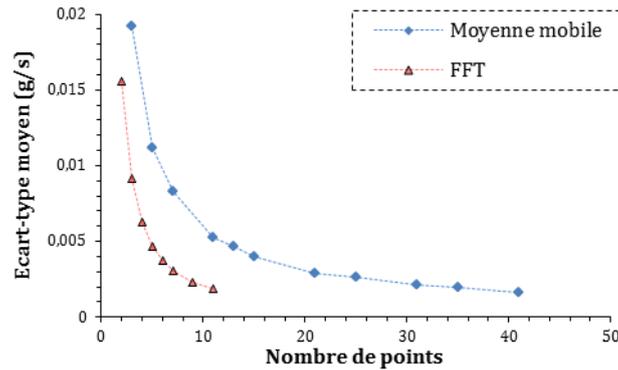


Figure 57 : Evolution de l'écart-type moyen en fonction du nombre de points N dans le cas d'un lissage par la méthode de la moyenne mobile centrée et d'un filtre à transformée de Fourier.

D'après la figure ci-dessus, dans le cas de la moyenne mobile, l'écart-type moyen diminue très fortement pour un nombre de points compris entre 3 et 11 points puis diminue faiblement et linéairement à partir de 15 points. Le nombre de points optimal est donc compris entre ces deux valeurs ; il est égal à 13 points. Le même comportement est observé lors de l'application d'un filtre à transformée de Fourier. Le nombre de points est compris entre 5 et 7 : il est égal à 6 points ce qui correspond à une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz. La variation, au cours du temps de réaction, de la vitesse de polymérisation moyennée sur les cinq essais, après lissage par chacune des deux méthodes pour un nombre $N = 13$ points dans le cas de la moyenne mobile centrée et une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz dans le cas du filtre à transformée de Fourier, est représentée sur la Figure 58.

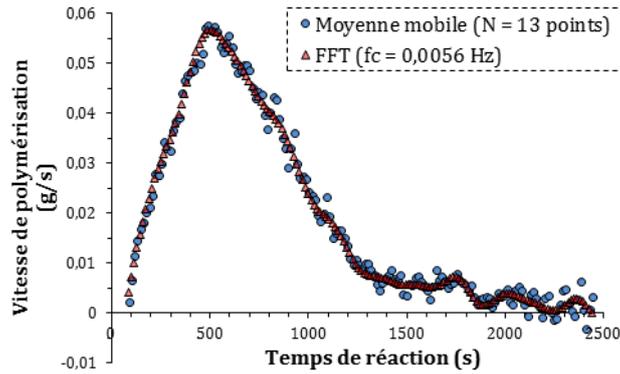


Figure 58 : Evolution de la vitesse de polymérisation au cours de la réaction. Représentation de la cinétique moyennée sur cinq synthèses après lissage par la méthode de la moyenne mobile centrée sur un intervalle de $N = 13$ points et après application d'un filtre à transformée de Fourier à une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz.

D'après la Figure 58, la vitesse de polymérisation augmente, atteint un maximum et décroît. Une description plus détaillée est réalisée au paragraphe suivant. L'inconvénient majeur de ces méthodes de lissage est qu'elles peuvent atténuer l'information réelle. Le point critique de notre étude semble être la valeur maximale de la cinétique de polymérisation qui risque d'être minimisée dans le cas où l'intervalle d'échantillonnage est trop grand. Afin de s'assurer que le lissage n'est pas trop fort, la valeur maximale de la vitesse de polymérisation a été quantifiée pour chaque nombre de points ainsi que l'incertitude liée à cette valeur moyenne (Figure 59).

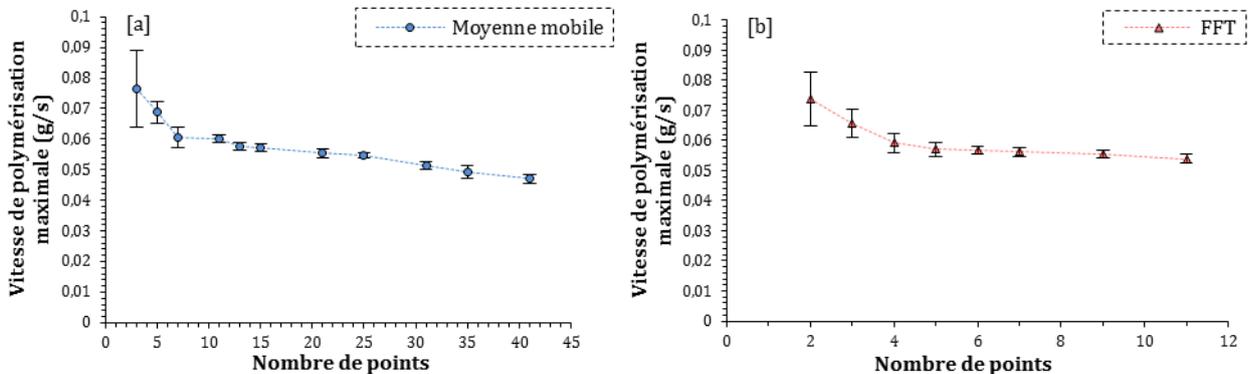


Figure 59 : Impact de l'intervalle d'échantillonnage sur la vitesse de polymérisation maximale et sur l'incertitude de cette mesure dans le cas de la méthode de la moyenne mobile centrée [a] et d'un filtre à transformée de Fourier [b].

D'après la figure ci-dessus, dans le cas de la méthode de la moyenne mobile centrée, la valeur maximale de la vitesse de polymérisation se stabilise à partir de $N = 7$ points. Pour une valeur similaire de la vitesse de polymérisation, une moyenne calculée sur $N = 11$ points permet de minimiser l'incertitude de la mesure. Pour N compris entre 11 et 15 points, la vitesse maximale de polymérisation est stable et l'incertitude d'environ 2 %. L'application de la moyenne mobile centrée sur un nombre de points $N = 13$ permet de filtrer efficacement le bruit tout en

conservant l'information recherchée. De même, dans le cas de l'utilisation d'un filtre à transformée de Fourier ayant une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz ($N = 6$ points), le signal est filtré sans être dénaturé.

Finalement, les deux méthodes étudiées permettent de lisser efficacement le signal collecté bruité en limitant leur impact sur l'information transportée. Dans le cas de l'étude des synthèses 1-5 (Tableau 18), un lissage par la méthode de la moyenne mobile centrée sur un nombre $N = 13$ points est recommandé. La vitesse maximale atteinte au cours de la polymérisation est alors $R_{pmax} = 0,057 \pm 0,001$ g/s. Dans le cas de l'utilisation du filtre à transformée de Fourier, une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz est recommandée. La vitesse maximale atteinte au cours de la polymérisation est alors $R_{pmax} = 0,057 \pm 0,001$ g/s. D'après la Figure 58, bien que les deux courbes filtrées aient la même tendance, la seconde méthode est plus efficace : les points sont moins dispersés. Cette seconde méthode a donc été retenue pour l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de polymérisation présentée au paragraphe suivant.

3.3.2.2 Influence des paramètres opératoires

Comme décrit dans le chapitre 1, la vitesse de polymérisation globale R_p au cours du second intervalle cinétique est proportionnelle au nombre de particules N_p nucléées à la fin du premier intervalle cinétique.

$$R_p = k_p [M]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A V}$$

Dans l'expression précédente, k_p , $[M]_p$, \bar{n} , N_p , N_A et V représentent respectivement la constante cinétique de propagation, la concentration en monomère dans une particule, le nombre moyen de radicaux par particule, le nombre total de particules, la constante d'Avogadro et le volume de phase aqueuse.

D'après le modèle cinétique de Smith et Ewart, considérant le cas asymptotique $n^{\circ}2$, le nombre de particules s'exprime comme suit :

$$N_p = K \left[\frac{2fk_d[A]}{\mu} \right]^{2/5} (a_s S_0)^{3/5}$$

K est une constante comprise entre 0,37 et 0,53. Les paramètres f , k_d , $[A]$, μ , a_s et S_0 représentent respectivement l'efficacité de l'amorceur, la constante cinétique de décomposition de l'amorceur, la concentration en amorceur, la vitesse de croissance volumique d'une particule, l'aire spécifique du tensioactif et la concentration en tensioactif.

Une augmentation du nombre de particules formées induit une accélération de la polymérisation. D'après l'expression précédente, les quantités d'amorceur et de tensioactif ainsi que la température sont les principaux paramètres influençant le nombre de particules.

Afin de conclure sur la performance de la spectroscopie Raman pour le suivi de la cinétique de polymérisation en émulsion du styrène, sa sensibilité aux changements de conditions opératoires a été testée. L'influence de la température ainsi que celle de la quantité de tensioactif ont été analysées. Alors que les données présentées pour la conversion du styrène au cours de chaque synthèse sont issues de mesures directes, en se basant sur la méthode des aires, les variations de la vitesse de polymérisation au cours de chaque synthèse sont obtenues après filtrage des données par un filtre à transformée de Fourier.

3.3.2.2.a Cinétique de la synthèse de référence

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont issus de l'étude décrite au paragraphe 3.3.2.1, en considérant les données des essais 1 à 5. La variation de la vitesse de polymérisation en fonction du temps de réaction [a] et du taux de conversion [b] est représentée sur la Figure 60.

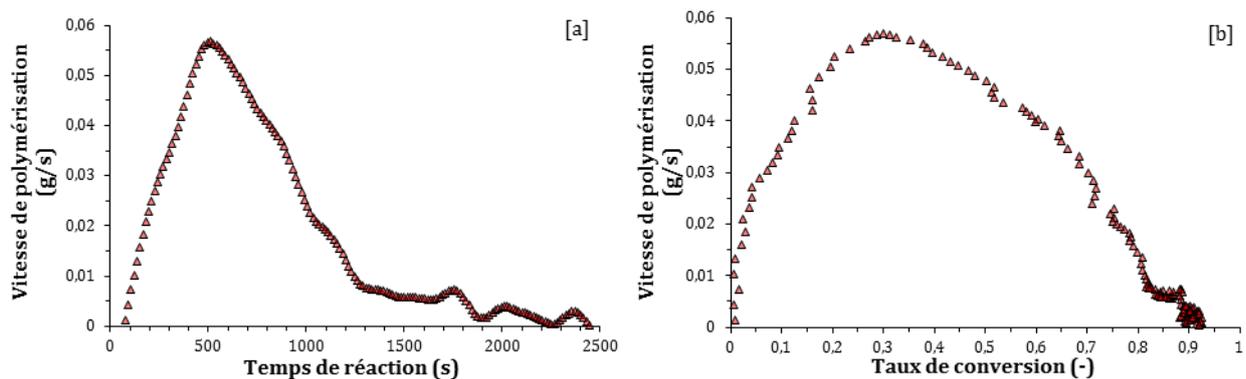


Figure 60 : Vitesse de polymérisation en émulsion du styrène en fonction du temps de réaction [a] et du taux de conversion [b], dans les conditions de référence ($T = 60^{\circ}\text{C}$, %styrène/%eau = 10% / 90%, SDS/Styrène = 0,10 g/g, KPS/Styrène = 0,02 g/g).

Au cours de la synthèse du polystyrène, la vitesse de polymérisation R_p augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis décroît. La valeur maximale atteinte par la vitesse de polymérisation est $R_p = 0,057$ g/s. Elle est atteinte pour un taux de conversion $X = 32$ %. Contrairement à ce que prédit la théorie de Smith et Ewart (chapitre 1, paragraphe 1.2.3), le second intervalle théorique, au cours duquel la vitesse de polymérisation devrait être constante et maximale, n'est pas observé par nos mesures. Le même comportement a été mis en évidence par De la Rosa et al. [29] à partir de mesures *in situ* directes de la vitesse de polymérisation par calorimétrie, au cours de la polymérisation en macroémulsion du styrène pour différents pourcentages de monomère (Figure 61).

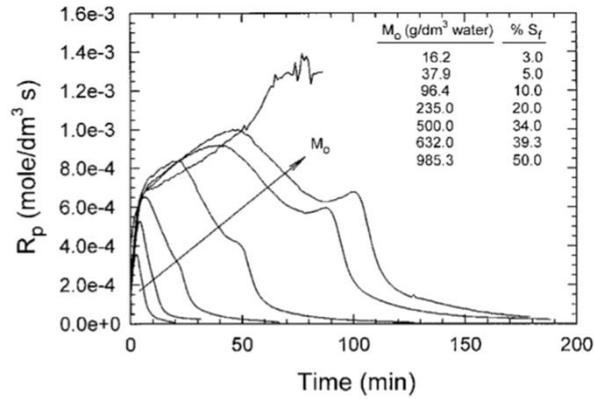


Figure 61 : Vitesse de polymérisation au cours d'une synthèse de polystyrène en macroémulsion. Impact du pourcentage de monomère [29].

D'après la Figure 60 [b], trois zones peuvent être différenciées. La première correspond à une accélération maximale de la vitesse de polymérisation et prend fin à un taux de conversion $X = 5$ %. Une rupture de pente est alors observable ; la vitesse de polymérisation augmente, mais plus faiblement. Ce comportement pourrait être lié à l'existence de la nucléation homogène. Le nombre de particules augmenterait au-delà de la fin du premier intervalle par ce second mécanisme de nucléation, entraînant ainsi une accélération de la polymérisation au cours du second intervalle cinétique. La détection entre les intervalles II et III est plus délicate. Cette transition correspond à la disparition des gouttes de monomère. D'après le suivi *in situ* direct de la vitesse de polymérisation en macroémulsion du styrène en présence de SDS à une concentration supérieure à sa CMC réalisé par calorimétrie, De la Rosa et al. [36] démontrèrent que la transition entre les intervalles II et III apparaissait au taux de conversion pour lequel la vitesse de réaction était maximale. En appliquant ce critère à nos mesures (Figure 60 [b]), la transition entre les intervalles II et III serait à 32% de conversion. Cette valeur est bien inférieure à celle prévue par la théorie : $X = 44$ % (chapitre 1). La vitesse de polymérisation par calorimétrie est issue d'une mesure *in situ* directe. A l'inverse, la quantification de la vitesse de polymérisation par spectroscopie Raman nécessite l'application d'un traitement de données (lissage). La détection de la vitesse maximale est donc moins précise par notre méthode et l'application de ce critère se révèle trop restrictif. En effet, d'après la Figure 60 [b], on peut remarquer que jusqu'à 40 % de conversion, la vitesse de réaction ne diminue que très faiblement ($R_p > 95$ % $R_{p,max}$), cette diminution pouvant être issue du lissage appliqué. Finalement, la transition entre les intervalles II et III dans le cas de mesures indirectes de la vitesse de polymérisation en émulsion par spectroscopie Raman correspond au taux de conversion pour lequel la vitesse de réaction quantifiée est inférieure à 95 % de la vitesse maximale détectée par cette même technique. Pour les conditions de référence, la disparition des gouttes apparaît à 40 % de conversion. Au-delà de cette valeur, une diminution de la

cinétique de polymérisation caractéristique du troisième intervalle cinétique est observée. En effet, les gouttes de styrène ayant disparu, la concentration en monomère dans les particules de polystyrène $[M]_p$ diminue, entraînant un ralentissement de la polymérisation. A partir des seules mesures spectroscopiques proposées, il n'est pas possible de statuer sur les raisons pour lesquelles le second intervalle n'est pas observable et que seule une accélération de la polymérisation est détectée jusqu'à la disparition des gouttes présumée.

Comme décrit au début de ce paragraphe, la sensibilité de la spectroscopie Raman à des modifications des conditions opératoires a été testée. La température a été le premier paramètre modifié.

3.3.2.2.b La température

D'après l'expression de la vitesse de polymérisation R_p , l'effet de la température sur la cinétique de polymérisation intervient au travers de plusieurs paramètres tels que les constantes cinétiques de propagation k_p et de décomposition de l'amorceur k_d ou la concentration en monomère dans les particules $[M]_p$. Une augmentation de la température entraîne une augmentation des paramètres cités précédemment. En effet, les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius telle que :

$$k_p = A_p \times \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right)$$

$$k_d = A_d \times \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right)$$

L'effet de la température sur la concentration en monomère dans les particules est décrit par l'équation de Morton et al. [38]. La capacité du polymère à être gonflé par son monomère augmente avec la température. Ainsi, la concentration en monomère dans les particules augmente avec la température.

Finalement, une élévation de la température de réaction entraîne une accélération de la vitesse de polymérisation. Pour vérifier ces résultats, des synthèses ont été réalisées à 55°C, 60°C, 65°C et 70°C (essais 11-13, Tableau 18), pour des concentrations en persulfate de potassium et en dodécylsulfate de sodium identiques.

La Figure 62 représente le taux de conversion en fonction du temps de réaction obtenu par spectroscopie Raman pour ces différentes températures.

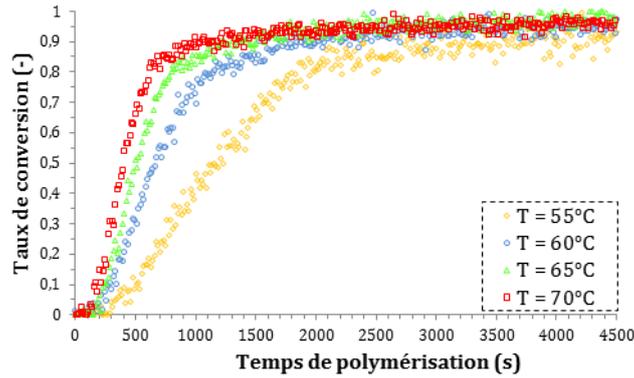


Figure 62 : Représentation du taux de conversion en fonction du temps pour des synthèses réalisées à différentes températures.

Le taux de conversion final atteint à 55°C, 60°C, 65°C et 70°C est de 92%, 96%, 98%, 96% respectivement. D'après la figure ci-dessus, la polymérisation est bien accélérée par une augmentation de la température du réacteur, ce qui a été vérifié par la quantification de la vitesse de la polymérisation en fonction du temps (Figure 63 [a]) et en fonction du taux de conversion (Figure 63 [b]).

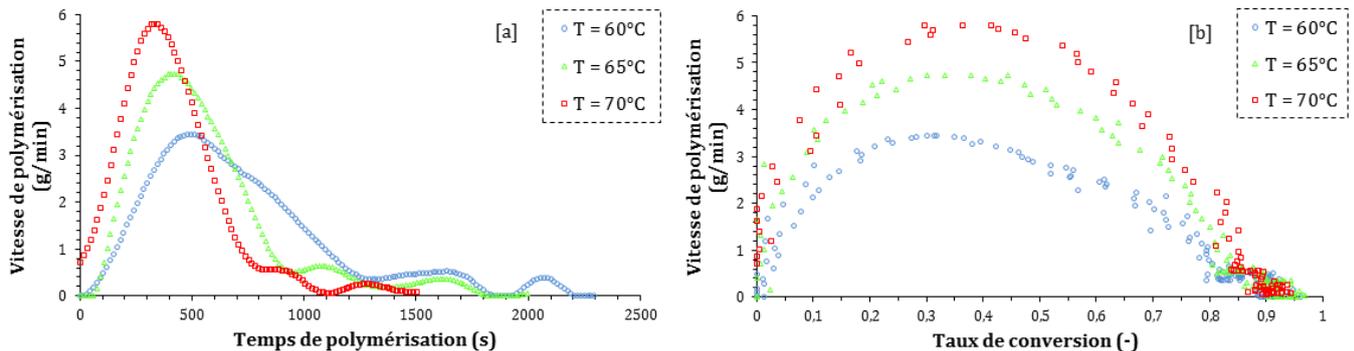


Figure 63 : Représentation de la vitesse de polymérisation en fonction du temps [a] et du taux de conversion [b] pour des synthèses réalisées à différentes températures.

L'allure des courbes est identique à celle de référence : la vitesse augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à partir de laquelle elle décroît faiblement puis plus fortement. Ce maximum est atteint au bout de 510 s à 60°C, 437 s à 65°C et 348 s à 70°C. A ces temps correspond un taux de conversion de 32%, 44% et 41% respectivement. La valeur maximale de la vitesse atteinte pour chaque température est $R_{pmax, 60°C} = 3,4$ g/min, $R_{pmax, 65°C} = 4,7$ g/min et $R_{pmax, 70°C} = 5,8$ g/min. La transition entre les intervalles I et II décrits au paragraphe précédent est observée à un taux de conversion égal à 10% pour des températures de réaction de 60°C et 65°C, 11% lorsque la réaction est réalisée à 70°C. La transition entre les intervalles II et III est détectée à un taux de conversion de 40 % à 60°C et 49% à 65°C et 70°C. L'ensemble de ces données est présenté dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Vitesse de polymérisation maximale (g/min), taux de conversion final (%) et taux de conversion (%) aux transitions caractéristiques du procédé de polymérisation en macroémulsion obtenus pour des synthèses à différentes températures.

Expérience	Température (°C)	X _{final} (%)	X _{I-II} (%)	X _{II-III} (%)	X _{Rp,max} (%)	R _{p,max} (g/min)
5	60	96	10	40	32	3,4
12	65	98	10	49	44	4,7
13	70	96	11	49	41	5,8

Finalement, l'augmentation de la température de réaction entraîne une accélération de la vitesse de polymérisation sans influencer le comportement qualitatif du mécanisme réactionnel, qui se décompose en trois intervalles. Le premier se déroule de 0 à 10% de conversion et est caractérisé par une forte augmentation de la vitesse de polymérisation due à la création d'un grand nombre de particules par nucléation micellaire majoritairement. Le second intervalle se déroule entre 10% et 40-49% de conversion et est caractérisé par une accélération lente de la cinétique de polymérisation, probablement liée à l'augmentation du nombre de particules par nucléation homogène. Cette augmentation ne peut être expliquée par les seules données cinétiques présentées. Enfin, le dernier intervalle se manifeste par une décélération de la polymérisation, du fait que la concentration en styrène dans les particules diminue après disparition des gouttes de monomère.

Des résultats similaires ont été démontrés par C-S Chern et al. [39] et I. Capek et al. [40] (Figure 64). L'étude cinétique a été menée par quantification hors-ligne du taux de conversion par thermogravimétrie. La polymérisation du styrène en macroémulsion amorcée par du peroxydisulfate de potassium (SPS) et stabilisée par du SDS à différentes températures a été étudiée. Il a alors été mis en évidence que le second intervalle cinétique proposé par la théorie de Smith et Ewart n'était pas observé ou était très court, une augmentation de la température favorisant la disparition de ce second intervalle. En 2001, de nouvelles preuves expérimentales confirment leurs hypothèses [41]. L'augmentation de la vitesse de polymérisation jusqu'à 20-40 % de conversion est la conséquence d'une augmentation du nombre de particules jusqu'à 20-50% de conversion. L'augmentation du nombre de particules est liée à la coexistence de deux mécanismes de nucléation : micellaire et homogène, ce dernier étant favorisé par une augmentation de la température. La période de nucléation est donc étendue. De plus, la présence de SDS et de polystyrène au sein des gouttelettes réservoir modifie le procédé. A l'image de la miniémulsion, la présence d'une entité hydrophobe au sein des gouttelettes retarde la diffusion du monomère depuis les réservoirs vers les particules en croissance. Ainsi, le régime de manque de monomère apparaît avant la disparition des gouttes, entraînant la diminution de la vitesse de polymérisation.

Finalement, notre étude devra être complétée par le suivi du nombre de particules, la détection de la disparition des gouttes et des micelles afin de proposer une explication à cette dérive observée par rapport au mécanisme de référence.

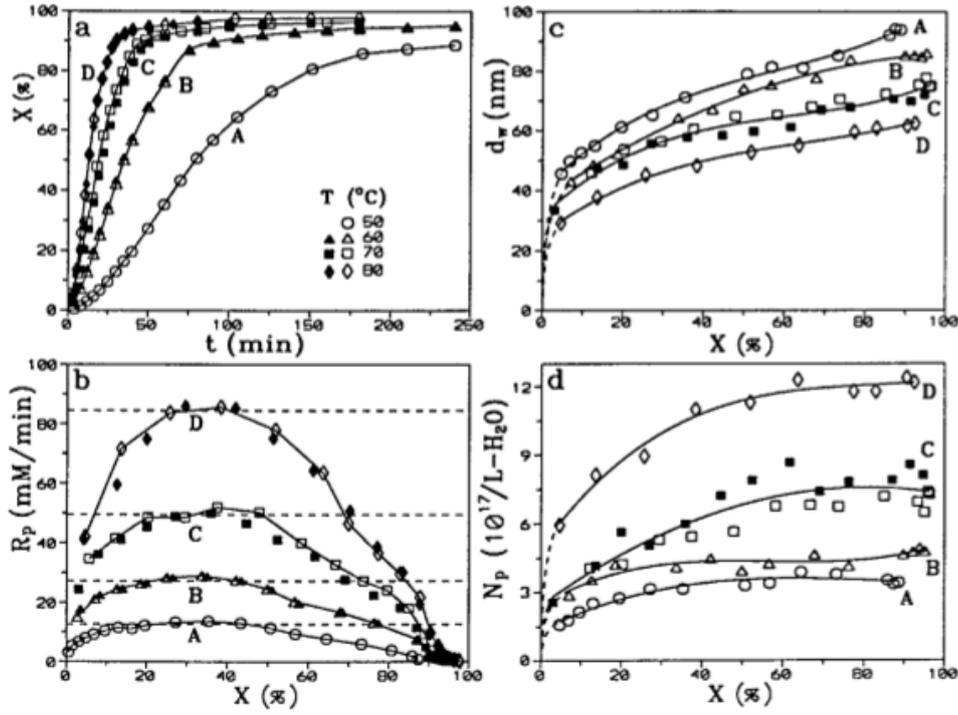


Figure 64 : Influence de la température de réaction sur la cinétique de polymérisation du styrène en macroémulsion stabilisée par du dodécylsulfate de sodium, amorcée par du persulfate de sodium [39]. Etude réalisée par thermogravimétrie.

Dans le Tableau 21, nos données cinétiques sont comparées aux données de la littérature citée [36,39,40].

Tableau 21 : Comparaison des données cinétiques obtenues par spectroscopie Raman aux données de la littérature pour une étude de l'influence de la température.

Référence	Eau (%)	Styrène (%)	SDS (g/g _{styrène})	Bicarbonate de sodium (g)	KPS (g/g _{styrène})	NaPS (g/g _{styrène})	T (°C)	R _{p,max} (mol/L _{eau.S})
De la Rosa et al. [36]	66,5	33,2	0,0029	0,088	0,0052	-	50	2,50E-04
	66	33	0,023	0,088	0,0052	-	50	8,50E-04
	84,6	14,9	0,0297	-	-	0,0019	50	2,00E-04
Capek et al. [40]	84,6	14,9	0,0297	-	-	0,0019	60	5,00E-04
	84,6	14,9	0,0297	-	-	0,0019	70	8,70E-04
	84,6	14,9	0,0297	-	-	0,0019	80	1,40E-03
	84,6	15,0	0,0297	-	-	0,0019	50	2,00E-04
Chern et al. [39]	84,6	15,0	0,0297	-	-	0,0019	60	4,67E-04
	84,6	15,0	0,0297	-	-	0,0019	70	8,33E-04
	84,6	15,0	0,0297	-	-	0,0019	80	1,42E-03
Nos travaux	90,5	9,5	0,1	-	0,02	-	60	1,22E-03
	90,5	9,5	0,1	-	0,02	-	65	1,69E-03
	90,5	9,5	0,1	-	0,02	-	70	2,09E-03

Pour une formulation donnée, l'influence d'une élévation de la température sur la vitesse de polymérisation est similaire. En effet, par l'élévation de la température de 10°C, de 60°C à 70°C, la vitesse de polymérisation maximale est augmentée d'un facteur 1,74 [40], 1,78 [39] et 1,71 dans notre cas.

Pour une température donnée, la valeur de la vitesse maximale obtenue au cours de nos synthèses est supérieure à celles de la littérature. Cette différence est principalement liée à la formulation choisie, qui dans notre cas inclut des quantités élevées en tensioactif et en amorceur. Dans le paragraphe suivant, l'impact de la quantité de tensioactif sur la cinétique de polymérisation a été étudié.

3.3.2.2.c La quantité de tensioactif

Le nombre de particules est proportionnel à la concentration du tensioactif à la puissance 0,6 selon la théorie de référence. Une augmentation de cette dernière entraîne une élévation de la vitesse de polymérisation. Alors que l'exposant $\alpha = 0,6$ a été remis en question dans la littérature, l'impact de la quantité de tensioactif sur la cinétique de polymérisation a été validé par de nombreux travaux. Afin de vérifier cette tendance en utilisant la spectroscopie Raman, plusieurs synthèses ont été réalisées en modifiant la quantité de SDS introduite (essais 14-15) par rapport à la synthèse de référence. Ces essais ont été réalisés deux fois pour assurer leur reproductibilité.

Les résultats du suivi *in situ* du taux de conversion en fonction du temps de réaction pour ces trois formulations sont représentés sur la Figure 65.

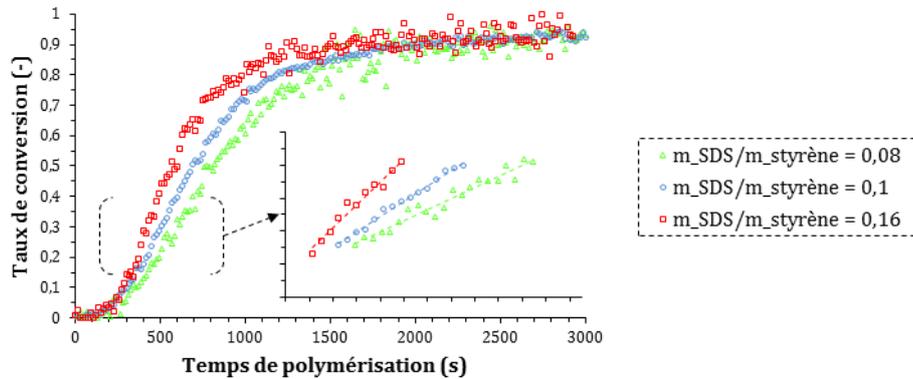


Figure 65 : Influence de la quantité de SDS sur la cinétique de polymérisation.

D'après la figure ci-dessus, le taux de conversion final est $X_f \approx 95\%$ quelle que soit la concentration en SDS. De plus, la cinétique de la réaction est bien accélérée par augmentation de la quantité de SDS. Afin d'évaluer qualitativement cet effet, une régression linéaire a été réalisée sur chaque courbe de conversion pour un taux de conversion compris entre 15% et 40%, intervalle au cours duquel la vitesse de réaction devrait être constante (agrandissement dans la Figure 65).

Afin de quantifier l'impact de la concentration en SDS sur la cinétique de polymérisation dans notre système, la vitesse de polymérisation a été calculée selon le protocole décrit au paragraphe 3.3.2.1 pour un essai de chaque formulation ($f_c = 0,0037$ Hz) et comparée à la cinétique de la formulation de référence présentée au paragraphe 3.3.2.2.a. Les résultats en fonction du temps de réaction sont présentés sur la Figure 66 [a] et représentés en fonction du taux de conversion sur la Figure 66 [b].

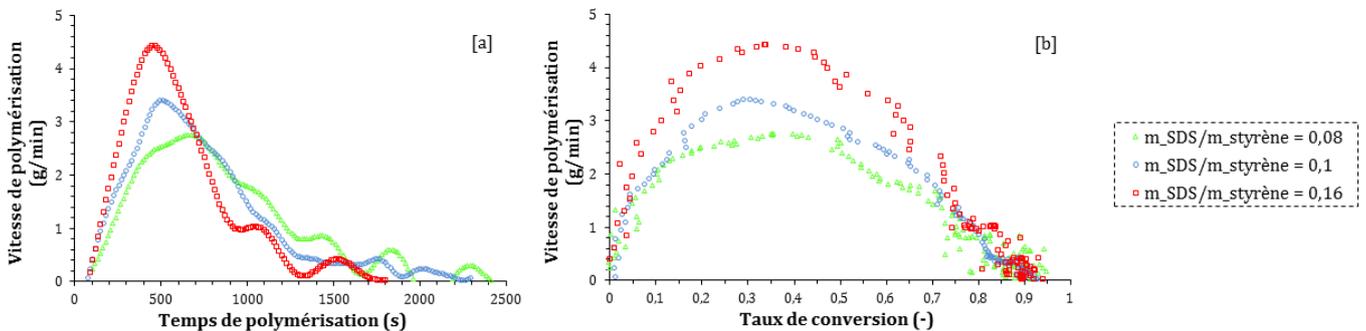


Figure 66 : Influence de la concentration en SDS sur la vitesse de polymérisation. Représentation de l'évolution temporelle [a] et de l'évolution en fonction du taux de conversion [b].

D'après la Figure 66 [a], la vitesse de polymérisation maximale augmente avec la concentration en tensioactif et est atteinte pour des temps de polymérisation plus courts. En effet, la vitesse

maximale atteinte est de 2,76 g/min, 3,41 g/min et 4,43 g/min pour un rapport massique SDS/styrène de 0,08 g/g, 0,1 g/g et 0,16 g/g respectivement et est atteinte pour un temps égal à 672 s, 540 s et 465 s respectivement. D'après la Figure 66 [b], ces temps de réaction sont associés à des taux de conversion égaux à $X_{0,08} = 40\%$, $X_{0,1} = 32\%$ et $X_{0,16} = 33\%$. Quelle que soit la concentration en SDS, les mêmes intervalles peuvent être détectés. Le premier, au cours duquel l'accélération est maximale, se déroule jusqu'à un taux de conversion $X_{0,08/I} = 12\%$, $X_{0,1/I} = 5\%$ et $X_{0,16/I} = 11\%$. Une rupture de pente est alors observée et la vitesse de polymérisation augmente plus modérément jusqu'à atteindre sa valeur maximale. Le second intervalle cinétique prend fin à des taux de conversion de 47 %, 40 %, 44 % pour des rapports massiques SDS/styrène de 0,08 g/g, 0,1 g/g et 0,16 g/g respectivement. A ces valeurs, les gouttes de styrène disparaissent entraînant une décélération de la vitesse de polymérisation. Le seul paramètre modifié étant la concentration en SDS, nos résultats expérimentaux ont été comparés aux données théoriques. Le rapport des vitesses maximales a été quantifié pour les données expérimentales selon $R_{\text{exp}} = R_{\text{pmax}, i} / R_{\text{pmax}, 0,1}$ avec $i = 0,08$ ou $i = 0,16$ et pour les données théoriques selon $R_{\text{théo}} = ([\text{SDS}]_i / [\text{SDS}]_{0,1})^{0,6}$. Un bon accord est trouvé entre expérimentation et théorie. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Taux de conversion (%) aux transitions caractéristiques et vitesse de polymérisation maximale (g/min) obtenus pour des synthèses en présence de différentes quantités de SDS. Comparaison des résultats expérimentaux à la théorie.

Expérience	$m_{\text{SDS}} / m_{\text{styrène}} \text{ (g/g)}$	$X_{\text{I-II}} \text{ (%)}$	$X_{\text{II-III}} \text{ (%)}$	$R_{\text{p, max}} \text{ (g/min)}$	$R_{\text{exp}} \text{ (-)}$	$R_{\text{théo}} \text{ (-)}$
14	0,08	12	47	2,76	0,81	0,87
Référence (1-5)	0,1	5	40	3,41	1	1
15	0,16	11	44	4,43	1,30	1,33

Une étude similaire a été effectuée par De la Rosa et al. par mesure *in situ* directe de la vitesse de polymérisation par calorimétrie [35]. L'évolution de la cinétique établie par cette méthode est similaire à celle déterminée par spectroscopie Raman (Figure 67).

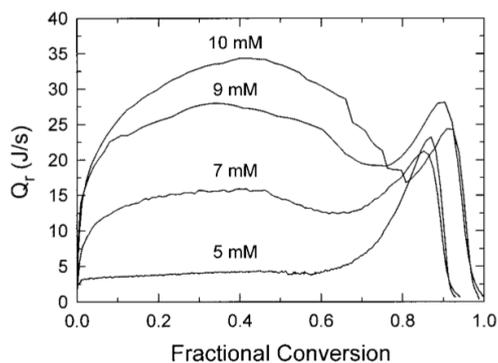


Figure 67 : Suivi *in situ* de la vitesse de polymérisation du styrène en macroémulsion pour différentes concentrations en SDS [35].

La différence principale est la détection d'un effet de gel pour un taux de conversion $X \approx 85\%$ et peut être liée à la sensibilité de la méthode de suivi utilisée : par calorimétrie, la vitesse de polymérisation est obtenue directement par des mesures *in situ* de la chaleur de réaction alors que par spectroscopie Raman, elle est déterminée par dérivation et lissage des données de concentration en monomère au cours de la réaction. D'après ces travaux, les taux de conversion critiques détectés sont compris entre 2% et 8% pour la transition I-II et entre 36% et 42% pour la transition II-III. Les taux caractéristiques obtenus dans notre projet diffèrent modérément (5-12% et 40%-47%).

Finalement, nous avons démontré qu'il était possible de quantifier la vitesse de polymérisation au cours de la réaction, à partir de mesures *in situ* de conversion par spectroscopie Raman. Les données étant bruitées, le lissage des données est nécessaire. La méthode la plus appropriée s'est révélée être le filtre passe-bas à transformée de Fourier, le paramètre à définir étant alors la fréquence de coupure. En comparant nos données à celles issues d'une méthode de mesure directe de la vitesse de polymérisation faisant appel à la calorimétrie, proposée par différents travaux de De la Rosa et al., il s'est avéré qu'elles étaient similaires. Bien que ces données expérimentales ne permettent pas de définir les intervalles cinétiques décrits par la théorie de Smith et Ewart, trois intervalles sont toutefois à différencier. Au cours des deux premiers intervalles, la vitesse de polymérisation augmente d'abord fortement (intervalle I) puis plus modérément (intervalle II). Pendant le troisième intervalle, la vitesse diminue. Les taux de conversion observés aux transitions de ces intervalles I-II et II-III correspondent à la rupture de pente et 95 % de la vitesse maximale de polymérisation respectivement. Ils ont été déterminés à partir du graphique représentant la vitesse de polymérisation R_p en fonction du taux de conversion X et sont regroupés dans le Tableau 23 et comparés à des valeurs de la littérature.

Tableau 23 : Taux de conversion observés aux transitions entre les trois intervalles cinétiques. Comparaison aux données de la littérature.

Référence	X _{I-II} (%)	X _{II-III} (%)
Notre travail	5-12	40-49
Harada et al.[25]	15	43
De la Rosa et al.[29]	5-10	36-42
Capek et al. [40]	20-40	-

Bien que les données soient similaires, les méthodes pour déterminer ces valeurs diffèrent. Dans les travaux de Harada et al. [25], la détection de la zone linéaire sur la courbe $X = f(t)$ obtenue par thermogravimétrie permet de déterminer les taux de conversion aux transitions des intervalles cinétiques et de confirmer la théorie de référence. Par l'étude de la zone linéaire des données $X = f(t)$ obtenues par spectroscopie Raman, les taux de conversion aux transitions des intervalles sont $X_{I-II} \approx 5-10\%$ et $X_{II-III} \approx 45-55\%$, valeurs proches de celles déduites de l'étude de $R_p = f(X)$. Toutefois, d'après le suivi *in situ* de la réaction par spectroscopie Raman, nous avons démontré que cette zone linéaire n'est pas représentative d'une vitesse de polymérisation constante et maximale ($R_p = f(X)$). Finalement, la détection des transitions entre les intervalles peut être réalisée soit à partir des données $X = f(t)$, soit à partir des données $R_p = f(X)$, mais seule la seconde méthode permet de mettre en évidence la déviation de l'évolution de la vitesse de polymérisation au cours du second intervalle par rapport à la théorie.

Afin de confirmer les critères de détection des transitions entre les trois intervalles proposés uniquement par le suivi de la cinétique de polymérisation, le suivi du nombre de particules, la détection de la disparition des gouttes et des micelles devront être appliqués sur nos synthèses.

3.4 Nouvelle méthode pour le suivi *in situ* de la conversion en styrène par spectroscopie Raman

3.4.1 Le suivi du décalage en fréquence de la bande de référence : méthode innovante pour la spectroscopie Raman

3.4.1.1 Présentation de la méthode

Au cours de la polymérisation, la bande du cycle aromatique à 1000 cm^{-1} se décale d'environ 2 cm^{-1} . En spectroscopie Raman, un décalage en fréquence survient soit sous un effet de contrainte de l'environnement (température, pression, ...), soit lorsqu'un mode de vibration apparaît à une fréquence proche mais néanmoins décalée par rapport à un mode qui disparaît. Comme décrit dans le chapitre 2, c'est ce second cas qui se présente : la bande du mode de vibration du cycle aromatique du styrène disparaît avec la consommation du styrène et apparaît simultanément en

tant que mode du PS. Globalement, cette bande de référence se décale vers les hautes fréquences en modifiant sa largeur à mi-hauteur au cours de la synthèse. La corrélation entre le décalage en fréquence et l'avancement de la réaction est représentée sur la Figure 68.

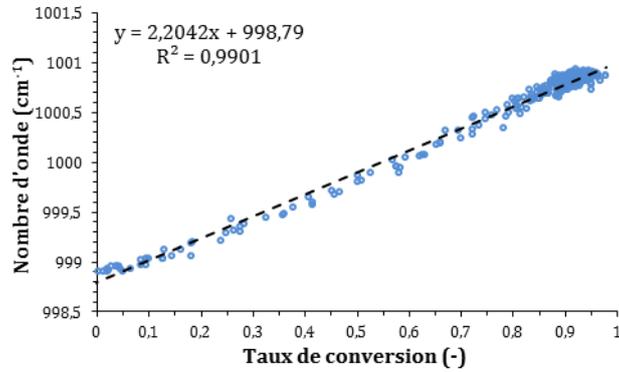


Figure 68 : Evolution de la position de la bande de référence en fonction du taux de conversion de la réaction de polymérisation.

Une telle corrélation a été proposée par N. Brun et al. [83].

D'après la Figure 68, ces deux grandeurs sont liées linéairement par la relation :

$$\bar{\nu}_{1000,t} = (\bar{\nu}_{1000,PS} - \bar{\nu}_{1000,sty})X_{aire,t} + \bar{\nu}_{1000,sty}$$

Le taux de conversion en styrène peut donc être déterminé selon l'expression suivante :

$$X_{position,t} = \frac{(\bar{\nu}_{1000,t} - \bar{\nu}_{1000,sty})}{(\bar{\nu}_{1000,PS} - \bar{\nu}_{1000,sty})}$$

Dans les relations précédentes, $\bar{\nu}_{1000,t}$, $\bar{\nu}_{1000,sty}$, $\bar{\nu}_{1000,PS}$ représentent respectivement la position de la bande d'intérêt à l'instant t de la réaction, du styrène pur et du polystyrène pur.

La formule précédente implique que le taux de conversion final de la polymérisation soit de 100%, et que la position de la bande du mode de respiration du cycle dans le polystyrène soit connue. Or, dans la plupart des polymérisations, bien que le taux de conversion final soit élevé, il n'atteint pas les 100% (~95%). Les données accessibles par la spectroscopie Raman sont la position de la bande en fin de polymérisation ainsi que le taux de conversion final, déterminé par la méthode des aires. Le taux de conversion du styrène est donc calculé selon l'expression suivante :

$$X_{position,t} = \frac{(\bar{\nu}_{1000,t} - \bar{\nu}_{1000,sty})}{(\bar{\nu}_{1000,tf} - \bar{\nu}_{1000,sty})} \times X_{ref,tf}$$

où $\bar{\nu}_{1000,tf}$ et $X_{ref,tf}$ représentent la position finale de la bande et le taux de conversion final obtenu par la méthode des aires. Le taux de conversion final pourrait être déterminé par une autre méthode de référence telle que la thermogravimétrie.

3.4.1.2 Comparaison à la méthode des aires

D'après le chapitre 2, la bande à 1000 cm^{-1} peut être considérée comme une seule fonction Gaussienne représentant le mode de respiration trigone du cycle aromatique indépendamment de l'entité chimique dans laquelle il se situe ou comme la somme de deux fonctions Gaussiennes associées au même mode de vibration mais dans deux entités distinctes : le styrène et le polystyrène. D'après l'étude des deux modèles, il a été démontré que le modèle à une fonction Gaussienne était adapté au suivi de la position au cours de la réaction (chapitre 2, paragraphe 2.4.3.1). En considérant la méthode des aires comme méthode de référence, nous avons étudié la performance de cette nouvelle méthode quant à la quantification du taux de conversion au cours de la polymérisation.

La Figure 69 représente le taux de conversion déterminé au cours d'un essai par la méthode du décalage en fréquence en assimilant la bande à une fonction Gaussienne unique.

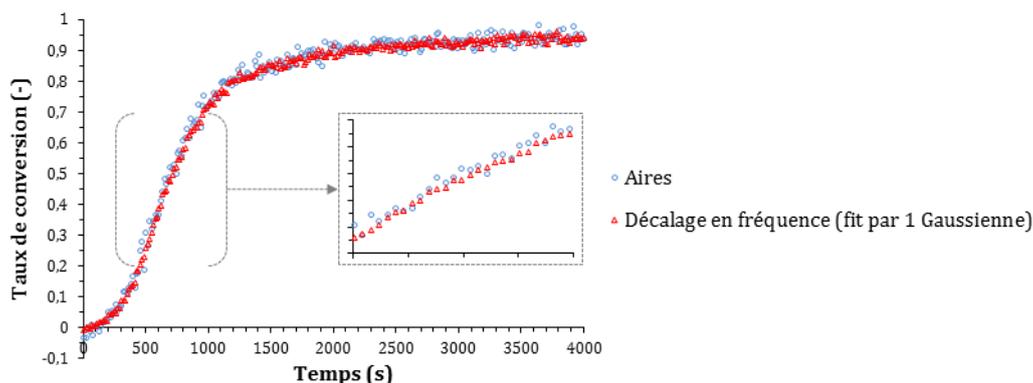


Figure 69 : Comparaison du taux de conversion déterminé par spectroscopie Raman par la méthode des aires et la méthode du décalage en fréquence après ajustement de la bande par une fonction Gaussienne.

D'après la figure ci-dessus, les deux méthodes donnent des résultats similaires tout au long de la réaction. La méthode du décalage en fréquence est donc adaptée au suivi *in situ* de la conversion du styrène en PS. De plus, la mesure du taux de conversion par cette méthode est moins bruitée que la mesure par la méthode des aires.

Une étude des intervalles de confiance a été réalisée en considérant les expériences 1 à 5 (Tableau 18). Un taux de conversion moyen a été déterminé pour les deux méthodes (Figure 70) ainsi que les écarts-types. En comparant les intervalles de confiance des deux méthodes (intersection entre les intervalles), nous avons pu déterminer si l'erreur commise en appliquant

la méthode du décalage en fréquence était acceptable (dans l'intervalle de confiance de la méthode des aires) (Figure 71).

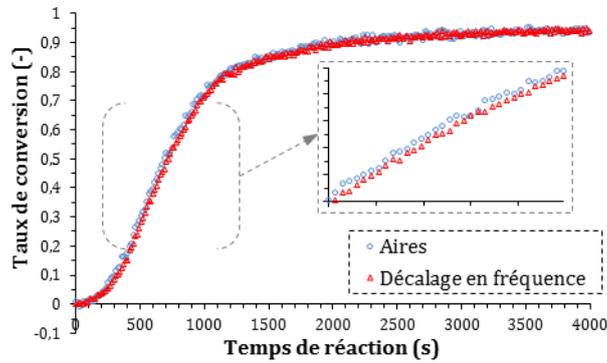


Figure 70 : Comparaison du taux de conversion moyenné sur 5 essais par la méthode des aires et la méthode du décalage en fréquence après ajustement de la bande par une fonction Gaussienne.

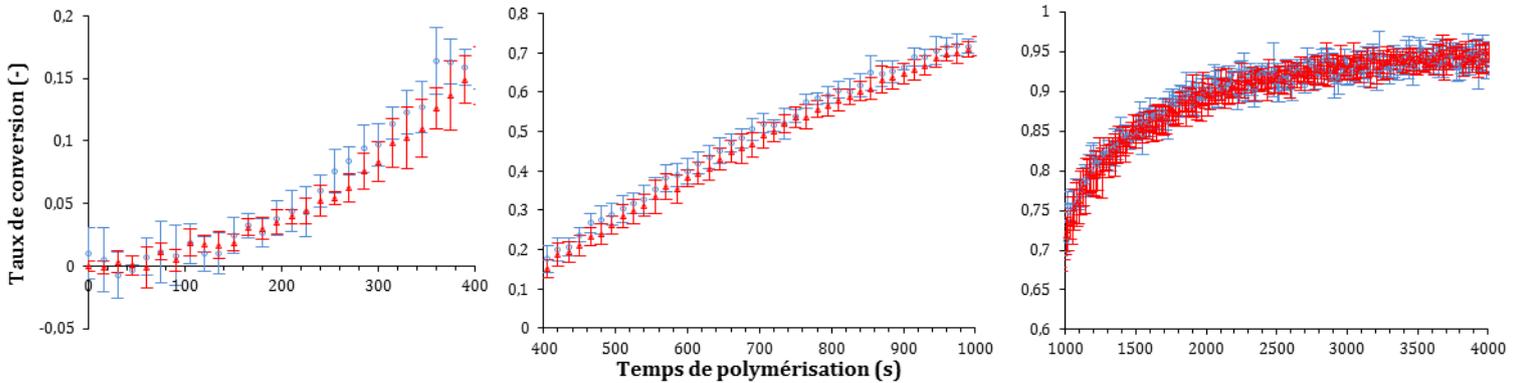


Figure 71 : Comparaison des intervalles de confiance de la méthode des aires (○) et de la méthode du décalage en fréquence après ajustement par une Gaussienne (Δ).

D'après la Figure 71, les intervalles de confiance de la méthode de référence et de la nouvelle méthode présentent une intersection quel que soit le taux de conversion considéré.

Finalement, il a été prouvé qu'il était possible de suivre le taux de conversion en styrène à partir du décalage en fréquence que subit la bande la plus intense du spectre : la bande représentative du mode de respiration trigone du cycle aromatique.

Dans la zone 20-70% de conversion, le taux de conversion déterminé par cette nouvelle méthode sous-estime modérément le taux de conversion déterminé par la méthode des aires. Ce comportement provient du fait que l'activité Raman du cycle aromatique au sein du polystyrène diffère de celle au sein du styrène.

3.4.2 Intérêts de cette méthode innovante

3.4.2.1 Amélioration de la quantification du taux de conversion

Les deux méthodes présentées dans ce manuscrit sont la méthode des aires et la méthode du décalage en fréquence. L'apport de cette nouvelle méthode se révèle pour des taux de conversion faibles ($X < 5-10\%$) ainsi que des taux de conversion élevés ($X > 85\%$). La Figure 72 représente le taux de conversion de la synthèse 1 au cours du temps, selon les deux méthodes.

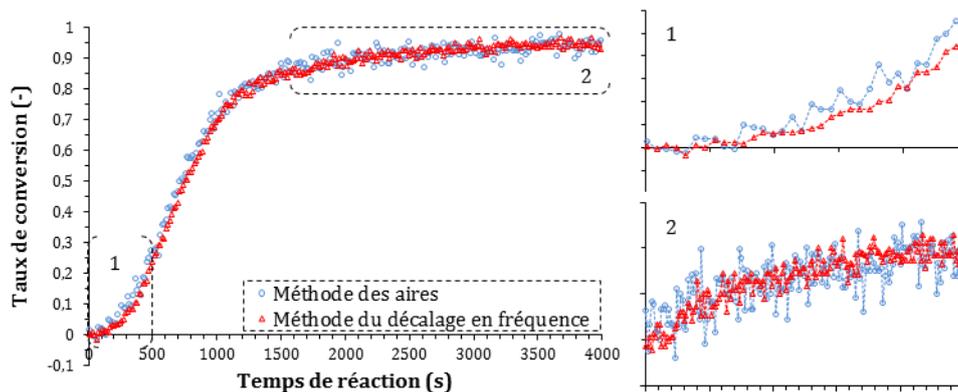


Figure 72 : Taux de conversion en fonction du temps de réaction déterminé par la méthode des aires et la méthode du décalage en fréquence de la bande à 1000 cm^{-1} .

D'après la figure ci-dessus, cette nouvelle méthode permet d'obtenir un signal moins bruité. Cet avantage se manifeste notamment à faible taux de conversion et à taux de conversion élevé. Cette différence peut s'expliquer par la qualité de la définition des bandes nécessaires à la quantification de l'avancement. Chaque méthode fait appel à une valeur initiale de référence, le rapport $A_{1631,0}/A_{1000,0}$ pour la méthode des aires, la position de la bande du styrène pur $\bar{\nu}_{1000,sty}$ pour la méthode du décalage. Dans les deux cas, la valeur de référence est une moyenne des cinq mesures avant l'introduction d'amorceur, dès que la température du réacteur a atteint 60°C . A faible taux de conversion (zone 1), les fluctuations autour de cette valeur initiale sont plus importantes dans le cas de la méthode des aires que dans la méthode de la position. Pour des taux de conversion élevés (zone 2), ce ne sont plus les fluctuations des mesures vis-à-vis de la valeur initiale qui impactent la qualité du signal. L'intensité de la bande à 1631 cm^{-1} est très faible ; le rapport signal/bruit est faible induisant une fluctuation importante des mesures du taux de conversion. A l'inverse, la bande à 1000 cm^{-1} est intense tout au long de la réaction (Figure 48). Sa position est donc bien définie même à des taux de conversion élevés et l'erreur de mesure de ce paramètre est plus faible que celle de l'aire. Cette nouvelle méthode permet un meilleur suivi *in situ* du taux de conversion, notamment à de faibles et forts taux de conversion. Elle permet donc de détecter plus précisément des fluctuations faibles et lentes de l'avancement

de la réaction, ce qui est intéressant par exemple pour l'étude de la période d'inhibition au début de la réaction.

3.4.2.2 Amélioration de la qualité des données cinétiques

Dans le paragraphe ci-dessus, il a été démontré que le suivi *in situ* du taux de conversion par le suivi de la position de la bande de référence permettait de détecter de faibles variations de l'avancement de la réaction, ceci grâce à des fluctuations de mesures plus faibles que dans le cas de la méthode de référence. La dérivation première discrète de ces données nécessaire au suivi de la vitesse de polymérisation fournit un signal moins bruité. Les résultats obtenus au cours du suivi de l'expérience 1 sont représentés sur la Figure 73.

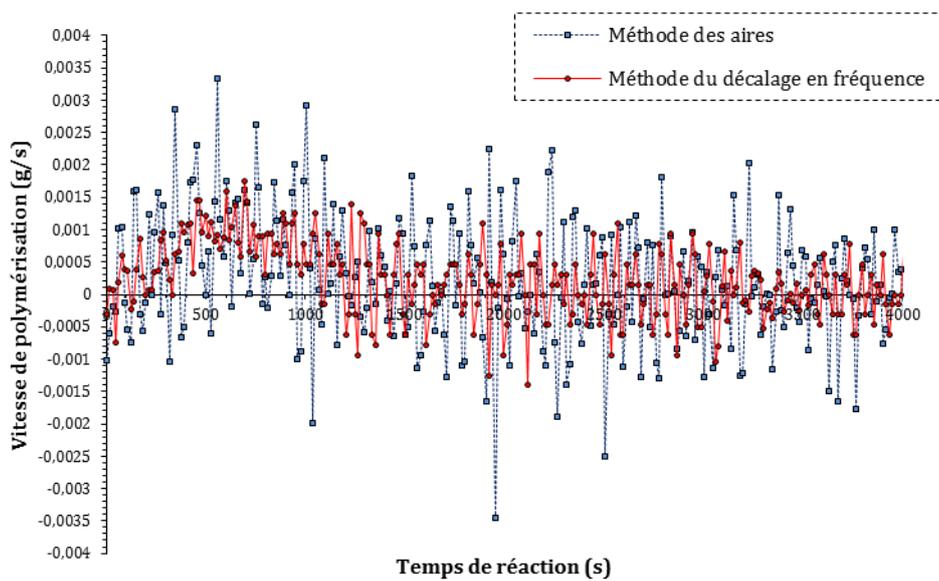


Figure 73 : Signal dérivé des données de conversion obtenues au cours du suivi *in situ* de l'expérience 1 au cours du temps. Comparaison de la méthode des aires et de la méthode du décalage en fréquence.

Le protocole décrit au paragraphe 3.3.2.1 a été appliqué aux données de conversion déterminées par cette nouvelle méthode pour les expériences 1-5. L'impact de la fréquence de coupure sur l'écart-type moyen obtenu est présenté sur la Figure 74 [a]. L'impact de ce paramètre sur la vitesse de polymérisation maximale détectée est représenté sur la Figure 74 [b].

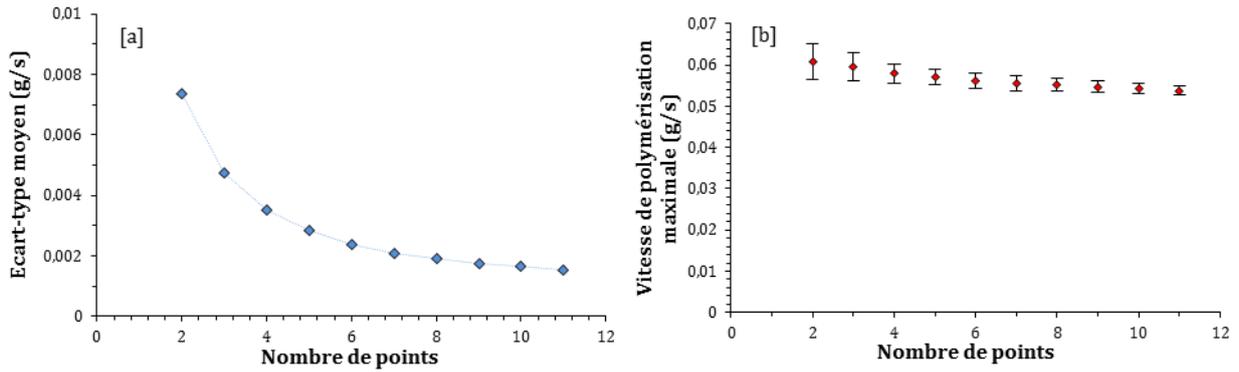


Figure 74 : Détermination de la fréquence de coupe optimale pour le filtrage des données cinétiques obtenues. Impact de ce paramètre sur l'écart-type moyen [a] et sur la vitesse de polymérisation maximale atteinte [b].

D'après la Figure 74, le nombre de points optimal pour appliquer un filtre à transformée de Fourier sur les données expérimentales dérivées est $N = 6$, correspondant à une fréquence de coupure $f_c = 0,0056$ Hz. Cette fréquence de coupure est identique à celle appliquée dans le cas de la méthode des aires.

La Figure 75 représente la vitesse de polymérisation en fonction du temps de réaction [a] et du taux de conversion [b] après filtrage des données expérimentales déterminées par chacune des deux méthodes.

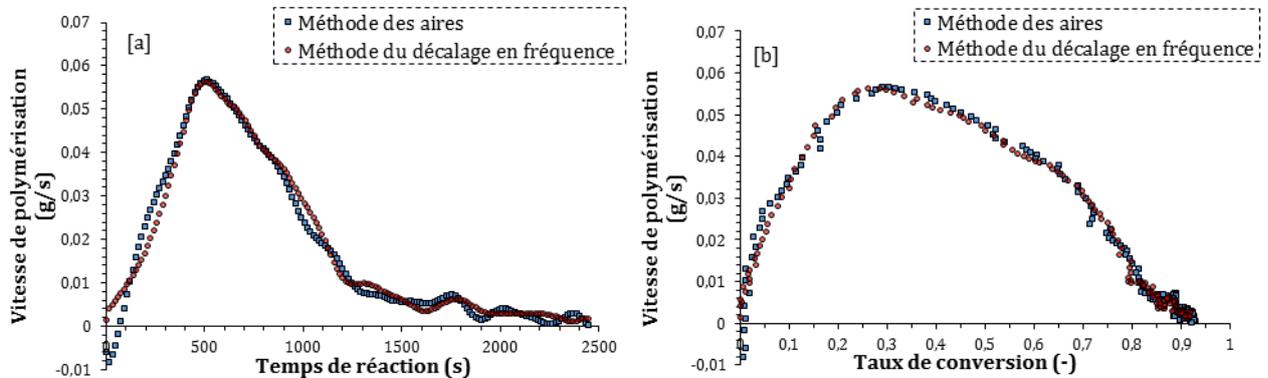


Figure 75 : Vitesse de polymérisation au cours de la réaction [a] et en fonction du taux de conversion [b]. Comparaison des deux méthodes utilisées en spectroscopie Raman après filtrage par une transformée de Fourier ($f_c = 0,0056$ Hz).

Quelle que soit la représentation de la vitesse de polymérisation choisie, les données cinétiques calculées à partir des deux méthodes sont très similaires. En effet, d'après la Figure 75 [a], la vitesse de polymérisation augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue. La vitesse maximale quantifiée par la méthode des aires est $R_{pmax} = 3,41$ g/min ; dans le cas de la méthode du décalage en fréquence, $R_{pmax} = 3,38$ g/min. Ces valeurs sont très proches et atteintes pour un temps de réaction $t = 510$ s. D'après la Figure 75 [b], cette vitesse maximale est atteinte pour un

taux de conversion $X_{\text{aires}} = 32\%$ et $X_{\text{décalage}} = 28\%$ respectivement. Cette différence est issue du fait que le taux de conversion de la réaction quantifié par le suivi *in situ* de la position de la bande à 1000 cm^{-1} sous-estime le taux de conversion défini par le suivi des aires des bandes d'intérêt (paragraphe 3.4.1.2). Toutefois, une amélioration de la quantification de la vitesse de polymérisation à des taux de conversion faibles ($X < 10\%$) et élevés ($X > 80\%$) est remarquable. En effet, pour un taux de conversion inférieur à 10%, plus de points expérimentaux sont exploitables. La rupture de pente caractéristique de la transition entre le premier et le second intervalles cinétiques est détectée plus précisément. Le taux de conversion caractéristique est $X_{I-II, \text{décalage}} = 6\%$. Pour de tels taux de conversion, le modèle d'une seule gaussienne est adapté et ne sous-estime pas la conversion. Il en est de même pour des taux de conversion élevés $X > 80\%$. Une fois de plus, plus de points sont exploitables permettant ainsi une définition plus précise de la diminution de la vitesse de polymérisation en fin de réaction.

Finalement, le suivi *in situ* du taux de conversion par la méthode du décalage en fréquence de la bande de référence à 1000 cm^{-1} , modélisée par une fonction gaussienne unique, apporte des améliorations à la méthode de référence. La sensibilité de cette méthode à de très faibles variations de conversion ou des variations lentes permet d'étudier la cinétique de la polymérisation pour des taux de conversion faibles ($X < 10\%$), correspondant au premier intervalle cinétique, ainsi que pour des taux de conversion élevés ($X > 80\%$). Malgré une faiblesse du modèle d'ajustement de la bande pour des taux de conversion intermédiaires ($20\% < X < 70\%$), la détermination de la vitesse de polymérisation au cours de la réaction est identique à la méthode des aires.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été démontré que la spectroscopie Raman était une technique idéale pour le suivi *in situ* des réactions de polymérisation en macroémulsion en terme de conversion du monomère en polymère. Uniquement sensible aux modifications de la formulation ou des paramètres procédé, elle est adaptable à de nombreux designs de réacteurs et permet de contrôler l'homogénéité de la réaction dans le réacteur. Elle peut se révéler très utile pour la conception de nouvelles unités de production, pendant l'étape de changement d'échelle.

De par la rapidité de la mesure, le nombre de données collectées permet, après filtrage, de quantifier la vitesse de polymérisation au cours de la synthèse, avec une précision plus importante que lors de l'utilisation de la thermogravimétrie. La précision de ces mesures a révélé que la définition des intervalles cinétiques par l'étude directe de la conversion tendait à fausser l'analyse. Cette nouvelle contribution de la spectroscopie Raman a permis de proposer des résultats expérimentaux remettant en cause le modèle cinétique de Smith et Ewart, d'après

l'étude des intervalles cinétiques. Deux modèles peuvent être proposés : soit la cinétique se décompose en trois intervalles dont le second diffère de la théorie, la vitesse constante et maximale n'étant pas détectée, soit le second intervalle n'est pas détectable, la période de nucléation étant étendue. L'apport de données supplémentaires comme le suivi du nombre de particules, la détection de la disparition des gouttes et des micelles permettra peut-être d'apporter un nouveau regard sur la théorie de référence de ce procédé hétérogène. D'un point de vue plus applicatif, la détection du troisième intervalle par la détection de la vitesse de polymérisation maximale peut se révéler utile dans la conduite de la réaction avec notamment la maîtrise de la stabilisation du latex (ajout de tensioactif) ou la synthèse de particules à architectures complexes.

Chapitre 4.

Influence de l'hétérogénéité du milieu réactionnel sur le signal Raman collecté

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2, il a été démontré que la bande associée à un des modes de respiration du cycle aromatique au sein du styrène et du polystyrène pouvait être considérée soit comme une unique fonction Gaussienne dont les paramètres évoluent au cours de la réaction, soit comme la somme de deux fonctions Gaussiennes associées chacune à une unique entité chimique. Dans le chapitre 3, le premier modèle représentatif de cette bande a été utilisé dans les deux méthodes de quantification du taux de conversion du styrène : dans le premier cas, la variation de son aire a été utilisée comme référence permettant de s'affranchir des variations du signal Raman dont l'origine n'est pas liée à la réaction chimique et dans le second cas, son décalage en fréquence au cours de la réaction a été directement utilisé pour quantifier cette grandeur. Au cours du chapitre 2, il a été démontré que l'aire de la bande évoluait de manière atypique. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'origine de la variation de ce paramètre afin de s'assurer que cette référence peut être réellement considérée comme telle.

Dans une première partie, l'évolution de l'aire de la bande de référence sera comparée aux données de la littérature afin d'identifier les variations propres au procédé de polymérisation en macroémulsion et de proposer une hypothèse quant au phénomène physique à l'origine de ces variations. La caractérisation des propriétés diffusantes du milieu réactionnel au cours d'une synthèse sera réalisée à partir de plusieurs méthodes. Un modèle simple de la quantification du signal Raman collecté prenant en compte la diffusion élastique sera présenté ; modèle à partir duquel une explication des variations de l'intensité intégrée de la bande de référence sera proposée. Enfin, l'influence des paramètres optiques sur l'évolution de l'aire absolue de la bande de référence sera présentée.

4.2 Etude approfondie de l'évolution de l'intensité intégrée de la bande de référence

Dans cette partie sont considérés les résultats expérimentaux obtenus au cours d'une synthèse réalisée dans les conditions opératoires de référence. Le spectromètre RAMANRXN2™, Kaiser Optical Systems était équipé d'une sonde non-contact, dont la lentille était de focale $f = 40$ mm. La distance sonde - réacteur a été choisie telle que le signal Raman collecté soit maximal ($d = 22$ mm).

4.2.1 Evolution de l'intensité intégrée de la bande de référence : comparaison à la littérature

La bande de référence est associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique au sein du styrène et du PS. Au cours d'une synthèse, elle présente une variation d'aire atypique. La Figure 76 représente l'évolution de cette aire en fonction du temps de réaction [a] et du taux de conversion [b]. Le taux de conversion a été déterminé par la méthode des aires présentée au chapitre 3.

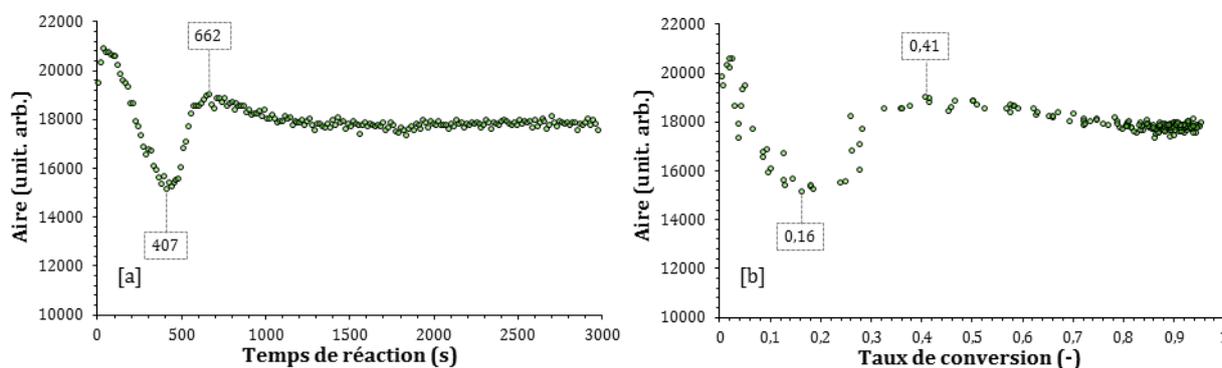


Figure 76 : Evolution de l'intensité intégrée de la bande de référence en fonction du temps de réaction [a] et du taux de conversion [b].

D'après la Figure 76, l'aire de cette bande de référence décroît jusqu'à 16% de conversion, puis augmente jusqu'à 41% de conversion et décroît de nouveau jusqu'à la fin de la réaction. Un comportement similaire a été détecté pour des conditions expérimentales différentes, tant d'un point de vue formulation (quantité de tensioactif), que d'un point de vue procédé (vitesse d'agitation) ou spectroscopique (focalisation de la lentille, position de la sonde par rapport au réacteur). Les détails de ces expériences ont été présentés au chapitre 3. Le Tableau 24 regroupe les taux de conversion correspondant aux transitions pour quelques expériences.

Tableau 24 : Taux de conversion aux transitions 1 et 2 décrites sur la Figure 76, pour des conditions expérimentales différentes.

Paramètre modifié	Valeur du paramètre	X ₁ (%)	X ₂ (%)
Référence*		16	41
Distance sonde-réacteur	11 mm	24	38
	3 mm	19	40
Focale de la lentille	75 mm	20	43
Quantité de SDS (m _{SDS} /m _{styrène})	0,15	18	39
	0,21	18	44
Vitesse d'agitation	300 rpm	22	41

*Les valeurs des différents paramètres sont : $f = 40$ mm, $d = 22$ mm, $m_{\text{SDS}}/m_{\text{styrène}} = 0,10$ g/g, $v_{\text{agitation}} = 600$ rpm

Quelles que soient les conditions dans lesquelles ont été réalisées les expériences, la première transition est observée à environ 20% de conversion et la seconde, aux alentours de 40% de conversion.

Cette bande est associée à un mode de vibration du cycle aromatique, non impacté par la réaction de polymérisation ; la concentration en cycle aromatique est constante tout au long de la réaction. Or, le signal Raman est proportionnel au nombre de diffuseurs Raman D (molécule/cm³) de l'échantillon analysé. Cette dépendance est à l'origine du lien entre le taux de conversion X et le signal spectroscopique développé au chapitre 3. Le signal Raman représenté sur la Figure 76 n'est donc pas uniquement lié à la concentration totale en cycle aromatique au sein du milieu réactionnel.

Une première cause qui pourrait influencer le signal Raman de ce mode de vibration est la localisation du cycle aromatique : soit au sein d'une molécule de styrène, soit au sein d'une macromolécule de PS. Cette influence a été étudiée par Sears et al.[127], dans le cas du procédé de polymérisation en masse du styrène amorcée thermiquement. D'après ces travaux, l'intensité de ce mode de vibration diminue avec le taux de conversion (Figure 77).

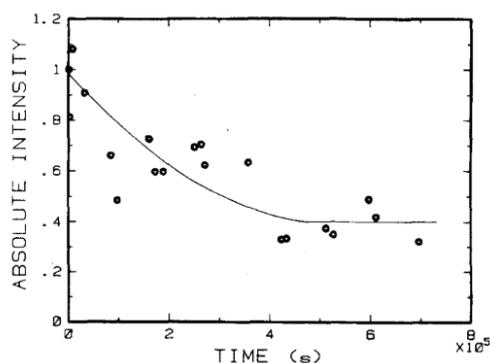


Figure 77 : Evolution de l'intensité de la bande de référence en fonction du temps de réaction au cours de la polymérisation en masse du styrène amorcée thermiquement [127].

L'activité Raman du cycle aromatique est plus élevée lorsque ce dernier se situe au sein d'une molécule de styrène (temps = 0 s) plutôt qu'au sein d'une macromolécule de polystyrène ($t = 7.10^5$ s). D'après la théorie de la spectroscopie Raman [136], le signal généré dans l'ensemble de l'espace intégré sur la largeur de la bande considérée pour un mode de vibration de nombre d'onde i est proportionnel au produit de la section efficace de diffusion Raman σ_i par le nombre de diffuseurs D_i :

$$S_i \propto \sigma_i \times D_i$$

La notion de section efficace sera développée au paragraphe 4.4.1.2. D'après les travaux cités précédemment, la section efficace du cycle aromatique au sein du PS est plus faible que celle du cycle aromatique au sein du styrène ($\sigma_{1000,sty} > \sigma_{1000,PS}$). Cette différence pourrait expliquer la différence entre l'aire de la bande à l'amorçage ($X = 0\%$) et celle en fin de réaction. Toutefois, la transition observée entre 20% et 40% ne peut être expliquée par ce paramètre. L'existence de deux sections efficaces pour un même mode de vibration, l'une étant associée au styrène, l'autre au polystyrène, nous incite à considérer le signal Raman décomposé plutôt que le signal global dans le but de comprendre l'origine de cette transition.

4.2.2 Retour sur les résultats de décomposition

Dans le chapitre 2, il a été démontré que la bande associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique pouvait être décomposée en deux bandes assimilées chacune à une fonction Gaussienne, l'une représentant ce mode de vibration lorsque le cycle aromatique est au sein de la molécule de styrène, l'autre, lorsqu'il se trouve au sein du PS. Le résultat de la procédure d'ajustement par ce modèle est représenté sur la Figure 78 en fonction du temps de réaction [a] et en fonction du taux de conversion déterminé par la méthode des aires (chapitre 3) [b]. L'aire totale correspond à la somme de l'aire de chaque bande déterminée par la procédure d'ajustement.

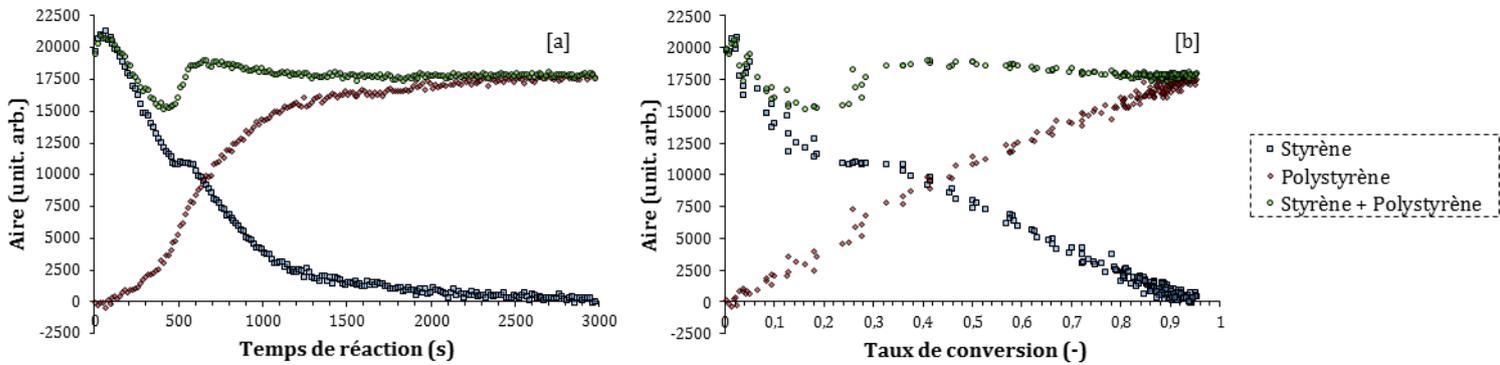


Figure 78 : Décomposition de la bande de référence par le modèle à deux fonctions Gaussiennes (chapitre 2). Evolution de l'aire de chaque bande en fonction du taux de conversion.

D'après la Figure 78 [b], l'aire de chaque bande possède une évolution qui lui est propre. En effet, la bande associée au styrène présente un plateau entre 20% et 37% de conversion. De part et d'autre de ce plateau, l'aire de la bande décroît. La bande associée au polystyrène croît avec la conversion mais son aire augmente brutalement pour un taux de conversion $X = 26-28\%$. Aucune des ces bandes n'est liée linéairement au taux de conversion de la réaction (soit au changement du nombre de diffuseurs Raman), en particulier pour des taux de conversion inférieurs à $X = 37\%$. L'évolution de l'aire de la bande globale résulte de la contribution des écarts de chaque bande par rapport à ce comportement linéaire. En particulier, la transition observée entre 26 et 28 % de conversion est la somme d'un signal constant de la part du styrène et d'une intensification du signal du PS.

Les écarts de l'évolution de l'aire de chaque bande par rapport au taux de conversion ont été mis en évidence en effectuant une régression linéaire. Les résultats sont présentés sur la Figure 79 [a] pour le signal issu du styrène et la Figure 79 [b] pour le signal issu du PS.

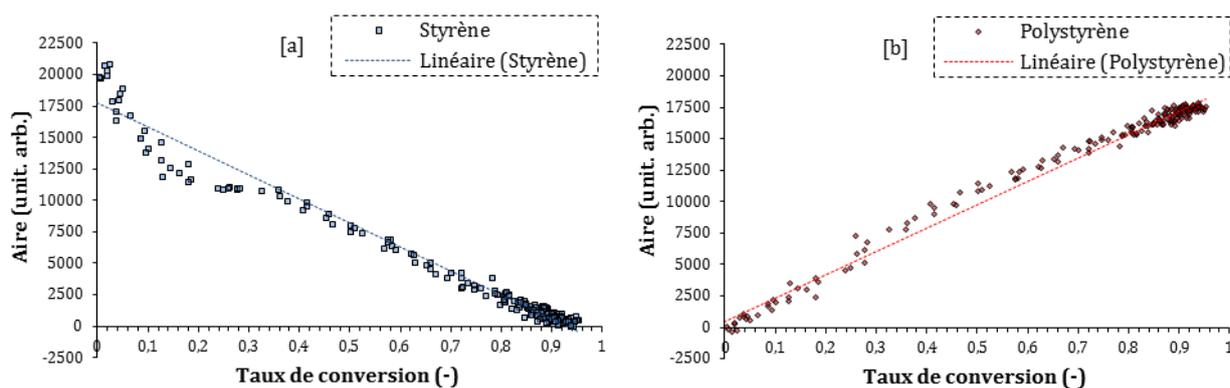


Figure 79 : Variation de l'intensité intégrée de chacune des bandes modèles en fonction du taux de conversion.

D'après la Figure 79 [a], un écart supplémentaire à la relation de proportionnalité est mis en évidence entre 3 % et 20 % de conversion. En comparant ces informations à celles du comportement de la bande du PS (Figure 79 [b]), il semblerait que seul le styrène soit impacté. En effet, dans cet intervalle de conversion, le signal Raman du PS est proportionnel à l'avancement de la réaction. Dans le cas du styrène, l'aire de la bande diminue plus rapidement que le taux de conversion ne prévoit de diminution du nombre de diffuseurs. D'après la composition du milieu réactionnel au cours du second intervalle cinétique (chapitre 1), le styrène est réparti entre les gouttelettes, les particules et la phase aqueuse. De plus, au cours de cet intervalle, le monomère diffuse des gouttelettes vers les particules jusqu'à ce que les gouttelettes disparaissent pour un taux de conversion théorique $X = 44\%$ (chapitre 1). La diffusion des molécules de styrène est plus rapide que leur consommation par la réaction de polymérisation (régime chimique). Il semblerait donc que ce comportement propre au styrène soit lié à la consommation « fictive » du monomère des gouttelettes non pas par la réaction mais par la diffusion de ces dernières vers les particules et donc lié à la répartition du monomère au sein du milieu réactionnel, répartition propre à la macroémulsion.

D'autre part, quelle que soit la bande considérée, pour un taux de conversion compris entre 20% et 37%, un phénomène supplémentaire à la réaction chimique doit intervenir dans l'amplitude du signal Raman collecté. En effet, dans le cas du styrène, alors que le taux de conversion augmente (soit le nombre de diffuseurs $D_{1000, sty}$ diminue), le signal est constant. Ce phénomène supplémentaire permet donc d'augmenter le nombre de photons collectés de manière à masquer la perte de signal par conversion du styrène en PS. Il en est de même pour le PS ; pour une composition en diffuseurs constante, le signal est légèrement intensifié. Dans différents cas d'étude de polymérisation en émulsion (macroémulsion ou miniémulsion) [80,90,99,113], les changements d'intensité du signal Raman détectés ont été associés à un effet de diffusion élastique du faisceau laser par les objets dispersés au sein de la phase aqueuse. L'hypothèse

principale proposée par les différents auteurs est la déviation des photons incidents de leur chemin optique initial réduisant ainsi la densité de puissance disponible pour générer des photons Raman, ainsi que la déviation des photons Raman générés de leur chemin de collection réduisant ainsi le signal collecté par le spectromètre. Par la suite, nous nous intéresserons donc à ce phénomène de diffusion de la lumière par les particules.

Finalement, les hypothèses retenues quant aux variations de l'aire de la bande de référence globale sont : une activité Raman plus élevée dans le cas du cycle aromatique au sein du styrène que dans le cas du cycle aromatique au sein du PS, la sensibilité du signal Raman au phénomène de diffusion Mie et enfin, la sensibilité du signal Raman à la répartition du styrène entre les différentes phases. Par la suite, ces hypothèses vont être étudiées, en commençant par l'étude de la diffusion élastique de la lumière par des particules.

4.3 Interaction lumière-matière dans le cas d'une dispersion

4.3.1 Diffusion de la lumière par une particule

4.3.1.1 Les paramètres descriptifs du phénomène

Considérons une particule sphérique de rayon r , homogène et isotrope.

4.3.1.1.a *L'indice de réfraction*

La particule décrite ci-dessus est définie optiquement par son indice de réfraction complexe \tilde{m}_{part} . Cet indice est fonction de la longueur d'onde du faisceau dans le vide λ_0 et est donné par :

$$\tilde{m}_{\text{part}}(\lambda_0) = n_{\text{part}}(\lambda_0) + i \cdot k_{\text{part}}(\lambda_0)$$

Dans l'équation précédente, n_{part} et k_{part} représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe de la particule sphérique.

La partie réelle de cet indice est l'indice de réfraction utilisé dans la loi de Snell-Descartes et est à l'origine de la déviation du faisceau lumineux en interaction avec la particule. La partie imaginaire de cet indice caractérise l'absorption du faisceau par le milieu. Si la particule est non absorbante, alors $k_{\text{part}}(\lambda_0) = 0$ et l'indice de réfraction est réel tel que $\tilde{m}_{\text{part}}(\lambda_0) = n_{\text{part}}(\lambda_0)$.

Si le milieu dans lequel se situe la particule n'est pas le vide, alors un indice de réfraction relatif est considéré pour étudier la diffusion. Il est défini par :

$$\tilde{m}(\lambda) = \frac{n_{\text{part}}(\lambda) + i \cdot k_{\text{part}}(\lambda)}{n_{\text{m}}(\lambda) + i \cdot k_{\text{m}}(\lambda)}$$

Dans l'équation précédente, \tilde{m} est l'indice de réfraction relatif, n_{part} , k_{part} , n_m et k_m représentent les indices réels et imaginaires de la particule et du milieu respectivement.

La détermination de l'indice de réfraction d'une particule peut se révéler difficile, notamment dans le cas où des espèces sont dissoutes dans le milieu ou encore, dans le cas où des molécules sont adsorbées à la surface de la particule considérée.

4.3.1.1.b La taille de la particule considérée

Le second paramètre dont dépend la diffusion est le paramètre de taille α . Il est défini par :

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

Dans l'équation précédente, r est le rayon de la particule sphérique considérée et λ , la longueur d'onde du faisceau. En fonction de la valeur de ce paramètre de taille, trois régimes de diffusion peuvent être distingués :

- $\alpha < 0,15$: théorie de Rayleigh ou diffusion Rayleigh ;
- $0,15 < \alpha < 63$: théorie de Mie ;
- $\alpha > 63$: optique géométrique et diffraction de la lumière.

Il est à noter que la théorie de Mie est applicable quelle que soit la valeur de ce paramètre. Toutefois, la théorie de Rayleigh ou les lois de l'optique géométrique associées à la diffraction permettent de simplifier cette théorie dans les cas de petites et grosses particules respectivement. Si le rapport entre le diamètre de la particule et la longueur d'onde du faisceau est considéré, les transitions entre le régime de diffusion Mie et les deux cas limites sont observées pour un diamètre de particule inférieur à $\lambda/20$ et pour un diamètre supérieur à 20λ .

4.3.1.2 Sections efficaces et facteurs d'efficacité

4.3.1.2.a Définitions

L'interaction entre la particule sphérique et l'onde plane monochromatique est caractérisée par les sections efficaces de diffusion et d'absorption. La section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ représente la puissance diffusée par unité d'angle solide $\frac{P_{\text{diff}}}{\Omega}$ pour une intensité incidente I_0 , soit :

$$\frac{P_{\text{diff}}}{\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} I_0$$

La puissance totale diffusée par une particule dans tout l'espace est donc :

$$P_{\text{diff}} = \sigma_{\text{diff}} \times I_0$$

Dans l'équation précédente, σ_{diff} est la section efficace totale de diffusion.

Afin de caractériser l'interaction lumière-particule, il est plus commun d'utiliser un nombre adimensionnel appelé efficacité. On définit ainsi une efficacité de diffusion et une efficacité d'absorption. Elles représentent le rapport entre la section efficace de diffusion (absorption) et l'aire de la particule projetée sur un plan.

$$Q_{\text{diff}} = \frac{\sigma_{\text{diff}}}{\pi \cdot r^2} \quad Q_{\text{abs}} = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\pi \cdot r^2}$$

L'expression de la puissance totale diffusée par une particule dans tout l'espace devient alors :

$$P_{\text{diff}} = \pi \times r^2 \times Q_{\text{diff}} \times I_0$$

La contribution des deux phénomènes est caractérisée par une efficacité d'extinction Q_{ext} . Elle représente l'atténuation totale de l'intensité lumineuse et est déterminée par :

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{diff}} + Q_{\text{abs}}$$

Dans le cas particulier pour lequel l'observation de la diffusion est effectuée dans l'axe de l'incidence ($\theta=0$), l'efficacité d'extinction représente l'énergie perdue dans la direction de propagation par rapport à l'énergie géométriquement incidente reçue par la particule.

La décomposition de l'efficacité d'extinction en efficacités de diffusion et d'absorption est représentée en fonction du paramètre de taille α sur la Figure 80.

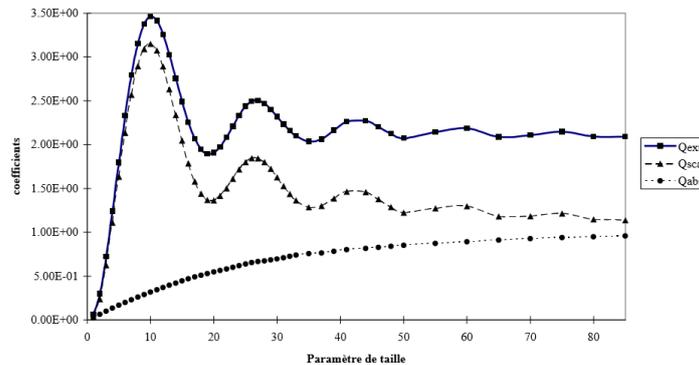


Figure 80 : Efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption en fonction du paramètre de taille α , pour un indice de réfraction $m = 1,2 + i.0,01$ [137].

Dans le cas d'une sphère non-absorbante, $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{diff}}$.

La difficulté réside alors dans la détermination des efficacités décrites précédemment. La théorie de Mie, qui se base sur la résolution des équations de Maxwell, permet de déterminer deux coefficients de diffusion a_n et b_n qui dépendent du paramètre de taille α et de l'indice de réfraction relatif \tilde{m} à une longueur d'onde donnée. Ces coefficients permettent alors de

déterminer les sections efficaces de diffusion et d'extinction desquelles sont déduites les efficacités de diffusion et d'absorption. Nous ne nous intéresserons pas à l'expression détaillée de ces coefficients mais nous pourrions toutefois nous intéresser à l'influence de α et \tilde{m} sur l'efficacité d'extinction dans le cas général, ou sur l'efficacité de diffusion dans le cas d'une particule non absorbante.

4.3.1.2.b *Influence des paramètres sur le facteur d'efficacité d'extinction*

Dans cette partie, la sphère est considérée non-absorbante.

Le calcul de l'efficacité est complexe dans le cas général de la théorie de la diffusion Mie. Toutefois, des expressions peuvent être données dans le cas de la diffusion Rayleigh, ainsi que dans le cas où les lois de l'optique géométrique et de la diffraction s'appliquent. Ainsi, lorsque la lumière est diffusée par une particule de petite taille par rapport à la longueur d'onde du laser ($d < \lambda/20$), l'efficacité de diffusion est définie par [138]:

$$Q_{\text{diff}}(\alpha, m) = \frac{8}{3} \alpha^4 \left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right)^2$$

L'intensité diffusée dans le cas de la théorie de Rayleigh est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du faisceau à la puissance 4.

Dans le cas de grosses particules ($d > 20\lambda$), l'efficacité tend vers 2. Ce résultat est la conséquence de phénomènes d'absorption-diffusion par un disque de rayon r et de la diffraction au bord de ce disque.

Dans le cas du régime intermédiaire, le régime de diffusion Mie, l'efficacité atteint un maximum puis oscille.

La Figure 81 représente l'efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille pour deux indices de réfractifs réels différents.

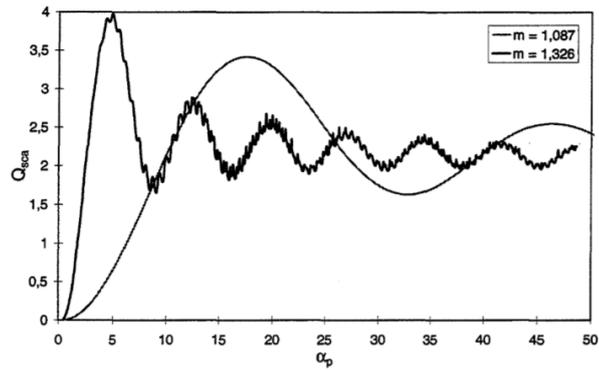


Figure 81 : Influence du paramètre de taille sur l'efficacité de diffusion dans le cas d'une sphère non absorbante. Etude de deux indices de réfraction $m = 1,087$ et $m = 1,326$ [139].

D'après la figure ci-dessus, plus l'indice de réfraction est élevé, plus la valeur maximale de l'efficacité est élevée et plus rapidement la valeur limite de 2 est atteinte. Les deux paramètres (α , \tilde{m}) sont à considérer pour quantifier le phénomène de diffusion.

4.3.1.3 Intensités diffusées à différents angles

Selon le rapport entre le diamètre de la particule sphérique et la longueur d'onde du faisceau incident, la lumière va être diffusée différemment en fonction de l'angle de diffusion θ , défini comme étant l'angle d'observation par rapport à la direction du faisceau incident. Le schéma de diffusion de la lumière par une particule en fonction du rapport d/λ est représenté sur la Figure 82 [140].

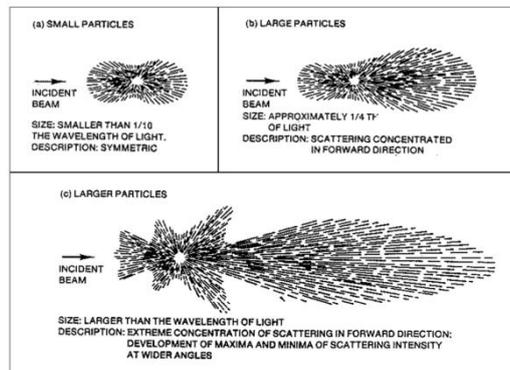


Figure 82 : Dépendance de l'intensité diffusée en angle de diffusion selon le rapport d/λ [140].

Alors que dans le cas où la diffusion de Rayleigh est applicable la diffusion avant est équivalente à la diffusion arrière, un déséquilibre se forme plus le diamètre de la particule sphérique augmente par rapport à la longueur d'onde du faisceau. Plus le rapport entre le diamètre de la particule et la longueur d'onde du faisceau d/λ augmente, plus la diffusion avant va être favorisée. Berrocal et al. [141] proposent le schéma de diffusion d'un faisceau par une particule de polystyrène de diamètre $1 \mu\text{m}$ (a) et $5 \mu\text{m}$ (b), la particule étant en suspension dans de l'eau distillée. Ni l'eau, ni la particule de PS ne sont considérées absorbantes.

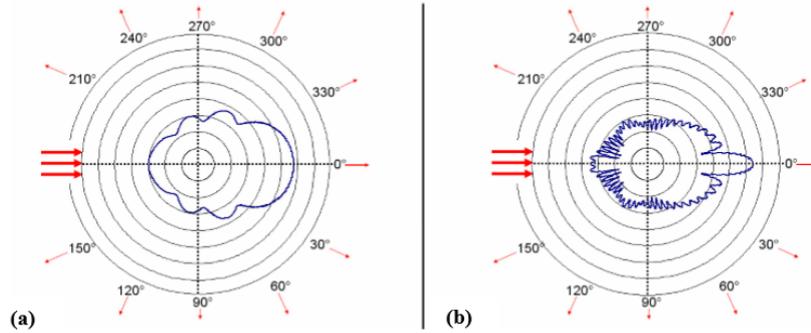


Figure 83 : Schéma de diffusion d'un faisceau par une particule de PS non absorbante en suspension dans de l'eau distillée en fonction de l'angle de diffusion (coordonnées polaire). La taille de la particule est de 1 µm (a) ou 5 µm (b) [141].

Finalement, la diffusion de la lumière monochromatique par une particule sphérique, homogène, isotrope, dépend d'un paramètre de taille α et de l'indice optique de réfraction relatif. Deux facteurs supplémentaires n'ont pas été abordés dans ce manuscrit : il s'agit de la forme de la particule qui n'est pas nécessairement sphérique et de la polarisation de la lumière incidente. Le paragraphe suivant traite l'intensité diffusée par une suspension de plusieurs particules au sein d'un milieu.

4.3.2 Diffusion de la lumière par une suspension de particules

4.3.2.1 Description des trois régimes de diffusion

Selon la concentration en particules de la suspension, trois régimes de diffusion se distinguent.

Lorsqu'une suspension est dite peu chargée, la lumière est diffusée une seule fois par une unique particule : c'est le cas de la diffusion simple. Dans ce cas, la présence des autres particules n'a aucune influence.

A l'inverse, dans le cas de suspensions très chargées, la lumière rencontre un très grand nombre de particules et seule une partie des particules est illuminée directement par le faisceau incident. C'est le cas de la diffusion multiple.

Un troisième régime peut être considéré : il s'agit du régime intermédiaire entre la diffusion simple et la diffusion multiple.

Le paramètre qui caractérise la transition entre ces régimes est le nombre moyen de collisions photon-particule dénombré sur un ensemble de photons. Berrocal et al. [141] associent la diffusion simple à une unique collision photon-particule et la diffusion multiple à un nombre supérieur ou égal à dix collisions photon-particule. Le régime de transition est à considérer pour un nombre de collisions compris entre 2 et 9.

Ce nombre moyen de collisions est lié à un paramètre très important dans la caractérisation du régime de diffusion : le libre parcours moyen l_{pm} . Il représente le chemin parcouru par un photon avant qu'il n'entre en collision avec une particule. Il est défini par :

$$l_{pm} = \frac{1}{\mu_e}$$

Dans l'équation précédente, μ_e est le coefficient d'extinction. Dans le cas d'un échantillon contenant n diffuseurs par unité de volume, de section efficace d'extinction σ , il est défini par :

$$\mu_e = n \times \sigma$$

4.3.2.2 Intensité totale diffusée : cas particulier de la transmission ($\theta=0^\circ$)

Lorsque le détecteur est placé dans l'axe d'incidence ($\theta=0^\circ$), la grandeur quantifiée est l'intensité transmise I_{trans} . En comparant cette valeur à l'intensité initiale I_0 , il est possible de quantifier la perte par diffusion. C'est le principe de mesure de la turbidité d'une solution.

4.3.2.2.a *Cas de la diffusion simple*

Dans le cas de la diffusion simple, la présence des particules voisines n'a aucune influence sur l'intensité diffusée par une particule. L'intensité totale diffusée est donc la somme des intensités de la lumière diffusée par chaque particule [138]:

$$I_{diff,tot} = \sum_{i=1}^{n_{part}} I_{diff,i}$$

Dans l'équation précédente, $I_{diff,tot}$, $I_{diff,i}$ et n_{part} représentent respectivement les intensités totale diffusée et diffusée par la particule i , ainsi que le nombre de particules.

Ainsi, l'interprétation de la diffusion totale résulte de la compréhension de la diffusion créée par chaque objet seul (diffusion d'une particule).

4.3.2.2.b *Cas de la diffusion multiple*

Dans le cas de la diffusion multiple, l'intensité totale diffusée ne peut plus être considérée comme la somme des intensités diffusées par chaque particule puisque la lumière détectée à un angle peut provenir de la diffusion par plusieurs particules.

Afin de décrire la diffusion multiple, la lumière est considérée comme un ensemble de photons. Le milieu est considéré comme un ensemble de diffuseurs n par unité de volume, de section efficace σ . Le paramètre permettant de caractériser la diffusion multiple est le libre parcours moyen d'un photon. Il représente la distance parcourue par un photon entre deux événements

de diffusion. Si l'on considère un cylindre de longueur x selon l'axe de propagation incidente des photons et $\langle s \rangle$ le nombre moyen de collisions photon-particule sur un ensemble de photons, alors le libre parcours moyen l_{pm} est défini par :

$$l_{pm} = \frac{x}{\langle s \rangle}$$

Si $\langle s \rangle$ est petit, soit l_{pm} grand, alors la diffusion multiple n'a pas lieu. A l'inverse, plus le libre parcours moyen est petit, plus les photons rencontrent de particules. D'après l'expression précédente, le libre parcours moyen est à comparer à la longueur du chemin optique l . La diffusion multiple est à considérer dès lors qu'il est inférieur à cette dernière ($l_{pm} < l$).

Mokhtari et al. [142] démontrèrent qu'en transmission, dans l'hypothèse où le détecteur ne récolte que des photons n'ayant eu aucune collision avec les particules ($s=0$) (soit que la diffusion n'est pas exactement en avant), alors l'intensité transmise à travers le milieu de longueur x est définie par :

$$I(x) = I(0) \times \exp(-\langle s \rangle)$$

Dans l'expression précédente, la fonction exponentielle représente la probabilité qu'un photon de ne pas entrer en collision avec une particule. En effet, les mêmes auteurs, proposèrent de considérer la collision entre un photon et une particule comme un processus aléatoire Gaussien, les collisions étant indépendantes les unes des autres. Ainsi, la probabilité qu'un photon effectue s collisions avec des particules est décrite par la loi de Poisson :

$$P(s) = \frac{\langle s \rangle^{-s}}{s!} \exp(-\langle s \rangle)$$

En se basant sur ce modèle, ils démontrèrent que la diffusion multiple sur des objets de grande taille par rapport à la longueur d'onde du laser atténuait la dépendance de l'intensité diffusée par rapport à l'angle de diffusion θ (Figure 84).

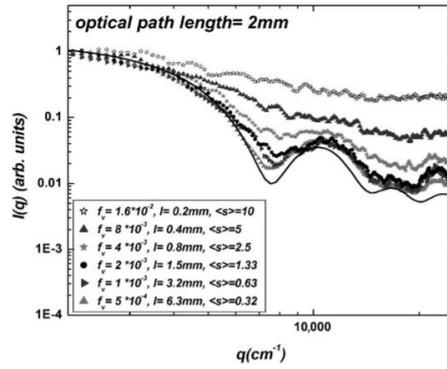


Figure 84 : Influence du nombre de collisions photon-particule sur l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion q tel que $q = \frac{4 \times \pi}{\lambda} \times \sin \frac{\theta}{2}$ [142].

De plus, ils démontrèrent que le régime de diffusion multiple est fonction de deux paramètres : la fraction volumique définie par $f = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3 \times n$, R étant le rayon des particules étudiées, ainsi que la longueur du chemin optique (x) de la cellule. Ainsi, pour des particules de taille donnée, plusieurs conditions expérimentales peuvent donner le même nombre moyen de collision photon-particules : une fraction volumique faible et une longueur de chemin optique longue ou à l'inverse, une fraction volumique élevée et un chemin optique court (Figure 85).

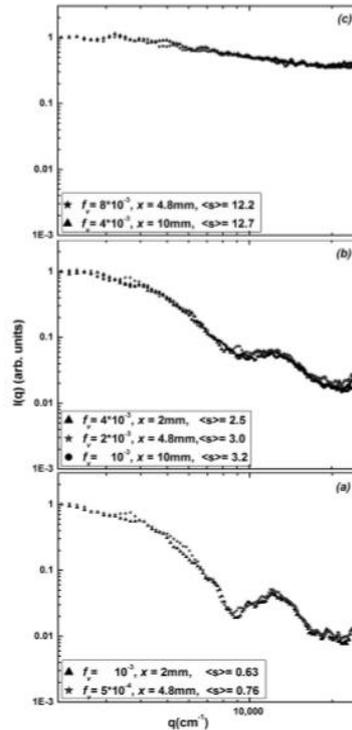


Figure 85 : Influences de la fraction volumique et du chemin optique sur l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion q [142].

4.3.3 Evolution des propriétés diffusantes du milieu réactionnel

4.3.3.1 Caractérisation de la taille des objets diffusants

La taille des objets de notre milieu a été caractérisée par diffusion dynamique de la lumière. Le principe de la mesure, l'appareil utilisé ainsi que les résultats obtenus sont développés par la suite.

4.3.3.1.a *Principe de la mesure*

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), appelée aussi spectroscopie par corrélation de photons (PCS) ou diffusion quasi-élastique de la lumière (QLS), étudie la variation de l'intensité de la lumière diffusée à un angle donné au cours du temps (Figure 86).

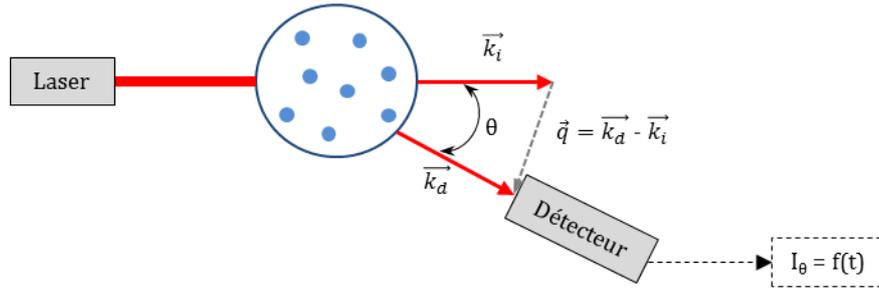


Figure 86 : Schéma de principe de la diffusion dynamique de la lumière (\vec{k}_i = vecteur d'onde incidente, \vec{k}_d = vecteur d'onde diffusée, \vec{q} = vecteur de diffusion, θ = angle de diffusion)

La variation de l'intensité diffusée au cours du temps est le résultat du mouvement brownien des particules qui entraîne la variation de la concentration locale de particules. Le signal collecté est traduit en une fonction d'autocorrélation g_2 , définie par :

$$g_2(\tau) = \langle I_\theta(t) \cdot I_\theta(t + \tau) \rangle$$

Dans l'expression précédente, I_θ et τ représentent respectivement l'intensité diffusée et la fenêtre d'observation. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à l'instant $t+\tau$ au même endroit de l'espace où elle se trouvait à l'instant t .

Dans le cas de particules de même taille, la fonction d'autocorrélation est une exponentielle décroissante, dont la pente à l'origine est liée au coefficient de diffusion des particules de l'échantillon :

$$g_2(\tau) = A \times \exp(-Dq^2\tau) + B$$

A et B sont des constantes d'appareillage, D est le coefficient de diffusion et q est le module du vecteur de diffusion (Figure 86). Il est défini par :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Les symboles n , λ , θ représentent l'indice de réfraction du milieu, la longueur d'onde du laser et l'angle de diffusion (Figure 86).

La détermination du coefficient de diffusion des particules permet de quantifier leur diamètre hydrodynamique selon la relation de Stokes-Einstein :

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

Dans l'équation précédente, d_h , k_B , T, η représentent respectivement le diamètre hydrodynamique, la constante de Boltzmann, la température et la viscosité de la phase continue.

Ainsi, pour une viscosité donnée, plus les particules sont petites, plus elles se déplacent rapidement (D élevé). Le temps de relaxation est donc court (Figure 87).

Il est important de noter que cette technique ne donne pas le diamètre réel de la particule mais le diamètre d'une sphère qui diffuserait la lumière de la même manière. Dans le cas de particules stabilisées, ce diamètre correspond à la particule de polymère et sa couche diffuse (molécules adsorbées, solvant à la surface, ...). Le diamètre hydrodynamique est donc supérieur à la valeur du diamètre réel de la particule seule.

La diffusion dynamique de la lumière est applicable aux systèmes polydisperses. Une distribution de tailles des particules est alors déterminée.

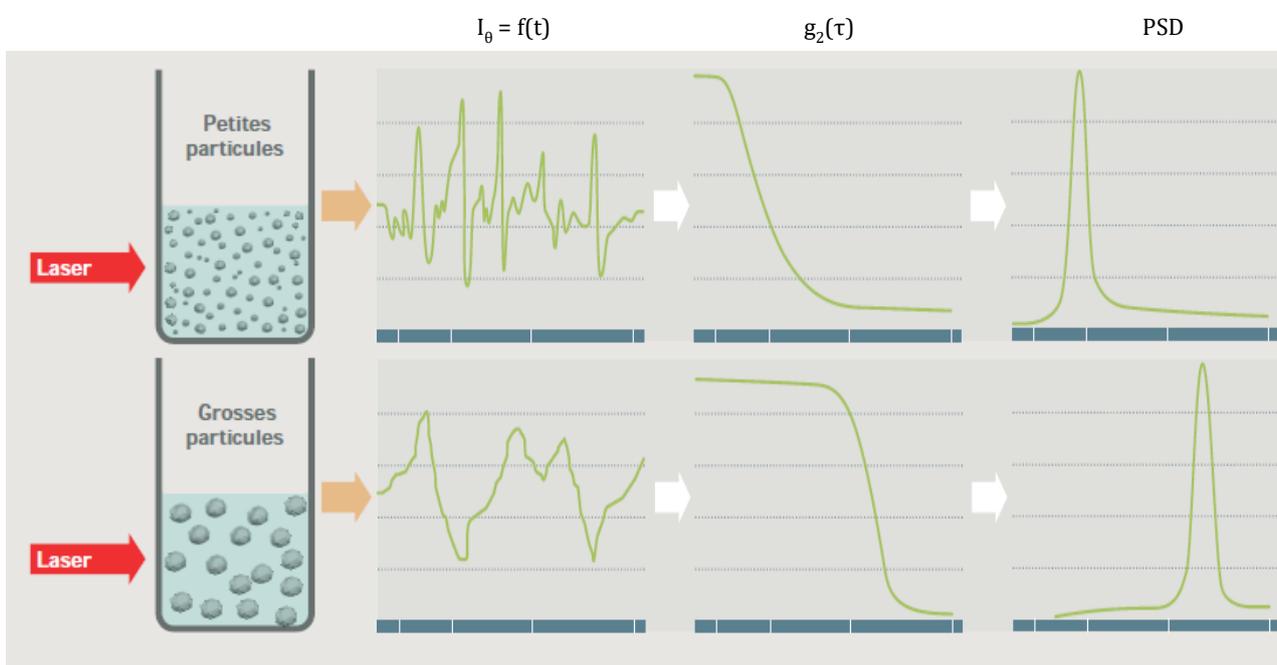


Figure 87 : Etapes menant à la détermination du diamètre hydrodynamique et de la distribution de tailles (PSD) des particules à partir de la mesure de la variation d'intensité diffusée à un angle donné.

4.3.3.1.b Appareillage utilisé

Les mesures ont été effectuées au sein de la société Malvern. Elles ont été réalisées avec un Zetasizer Nano ZSP, Malvern (Figure 88). Cet appareil est équipé d'un laser He-Ne 633 nm d'une puissance de 10 mW. Il est adapté aux mesures aux petits angles (13°) et en rétrodiffusion ($+173^\circ$).



Figure 88 : Zetasizer Nano ZSP, Malvern. Appareil de mesure de diffusion dynamique de la lumière.

Pour limiter les effets d'interactions entre les particules ainsi que les effets de la diffusion multiple, les échantillons doivent être très dilués afin de pouvoir considérer chaque particule comme étant isolée. Cette étape de préparation permet de simplifier les algorithmes de calculs, puisque dans ce cas, l'intensité totale diffusée est la somme des intensités diffusées par chaque particule (4.3.2.2.a). L'intérêt du Zetasizer Nano ZSP est qu'il est adapté aux mesures en milieux concentrés (jusqu'à 40%). Ainsi donc, les mesures de tailles des objets ont été réalisées sur des échantillons prélevés et stoppés par un refroidissement rapide sans effectuer de dilution.

4.3.3.1.c Résultats obtenus

L'objectif des mesures de DLS dans cette thèse n'était pas de quantifier la taille des particules seules, mais plutôt des objets présents dans le milieu afin de déterminer le régime de diffusion dans lequel on se situe au cours de la polymérisation. En ne diluant pas nos échantillons, les particules restent gonflées de monomère et les gouttelettes sont présentes. Ainsi donc, il a été possible de quantifier la taille des gouttelettes de styrène et des particules de polystyrène gonflées de styrène. Les échantillons ont été prélevés au cours d'une synthèse de référence (chapitre 3). Les résultats sont présentés sur la Figure 89.

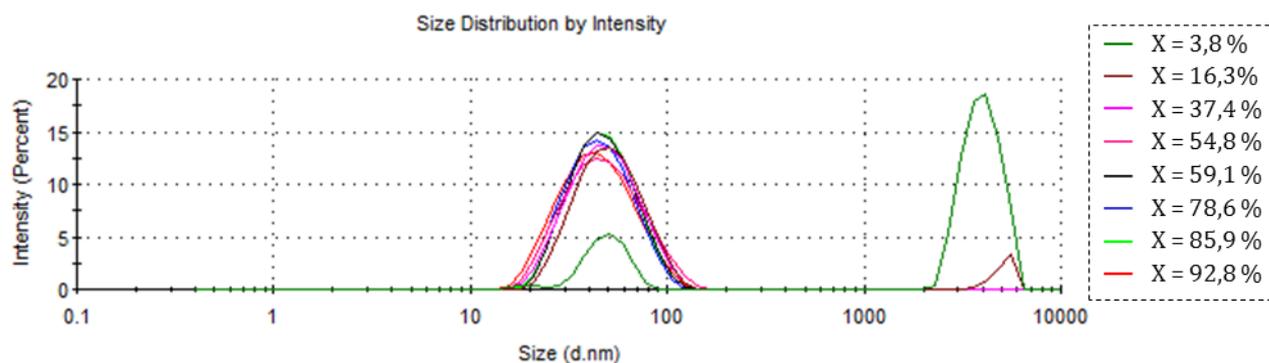


Figure 89 : Diamètre hydrodynamique des objets constitutifs du milieu réactionnel à différents taux de conversion. Détermination par DLS.

D'après la Figure 89, le milieu se compose de deux familles d'objets de tailles très différentes, ces deux familles présentant une polydispersité remarquable. La première est constituée de gros diffuseurs de diamètres compris entre 2 et 6 μm environ dont le diamètre hydrodynamique moyen est de 4 μm . Cette famille disparaît entre 16,3 % et 37,4 % de conversion : ce sont les

gouttelettes de styrène stabilisées par du SDS. La seconde est composée de plus petits diffuseurs, leur diamètre hydrodynamique moyen étant d'environ 50 nm, l'ensemble se répartissant entre 15 nm et 110 nm. Elle est présente dès 3,8 % de conversion et subsiste jusqu'à la fin de la réaction ($X = 92,8 \%$). Cette seconde famille représente les particules de polystyrène gonflées de styrène et stabilisées par du SDS.

Dans le Tableau 25, sont regroupées les valeurs du paramètre de taille α pour la valeur prépondérante du diamètre hydrodynamique, ainsi que pour les tailles critiques (minimale et maximale) des deux familles.

Tableau 25 : Valeurs du paramètre de taille α en fonction des diamètres hydrodynamiques mesurés par DLS.

	Gouttelettes stabilisées	Particules gonflées - stabilisées
α_{majo}	16	0,2
α_{min}	8	0,06
α_{max}	24	0,44

En comparant les données du Tableau 25 aux valeurs caractéristiques de transition entre les différentes théories, mis à part pour une faible population de particules dont le diamètre hydrodynamique est inférieur à 40 nm, la théorie de diffusion à considérer pour décrire la diffusion élastique de la lumière par les objets du milieu réactionnel est la théorie de Mie.

Afin de compléter cette étude de caractérisation des propriétés diffusantes du milieu réactionnel, des mesures de puissance laser transmise à travers des échantillons prélevés (mesures hors-ligne) et à travers le réacteur (mesures *in situ*) ont été réalisées. Le régime de diffusion (simple ou multiple) a été défini. Cette étude est développée dans le paragraphe suivant.

4.3.3.2 Détermination du régime de diffusion : mesures en transmission

Le principe de la mesure de l'intensité transmise a été développé au paragraphe 4.3.2.2. Les montages expérimentaux hors-ligne et *in situ* mis au point au cours de cette thèse ainsi que les résultats associés sont présentés par la suite.

4.3.3.2.a Description des montages expérimentaux

Les montages expérimentaux conçus pour quantifier la puissance laser transmise à travers le milieu réactionnel sont constitués des mêmes éléments : une source laser à 785 nm, longueur d'onde d'excitation du spectromètre Raman utilisé pour le suivi *in situ* et un puissance-mètre d'une surface A donnée, aligné avec la source laser.

Dans le cas de la mesure hors-ligne, la source était le laser du spectromètre Raman dont la puissance était de 400 mW. A la sortie de la sonde, une lentille de focale $f = 40$ mm était placée afin de reproduire la configuration des mesures *in situ*. Les échantillons prélevés et stoppés par refroidissement rapide ont été introduits dans une cuve en verre optique, quatre faces polies (Hellma), dont les dimensions (largeur*profondeur) étaient 20*10 mm. Un schéma du montage expérimental est représenté sur la Figure 90.

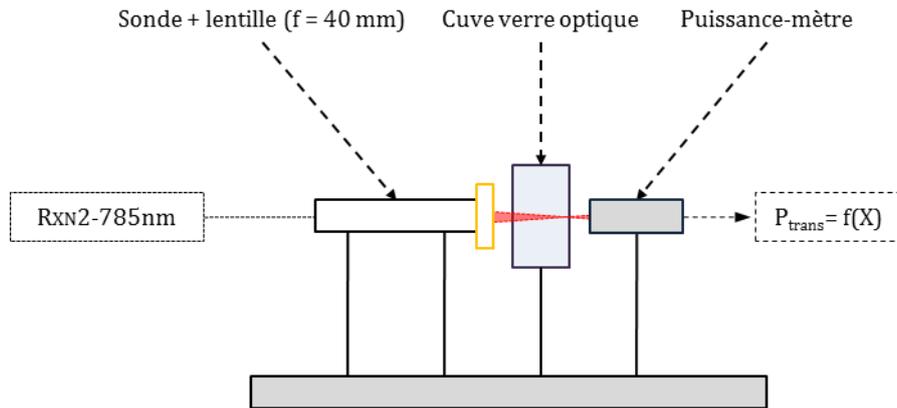


Figure 90 : Montage expérimental pour la mesure de la puissance laser transmise à travers un échantillon de longueur $L = 20$ mm.

Deux configurations ont été testées : dans la première la longueur du chemin optique était de 20 mm, dans la seconde, la cuve a été tournée de 90° , réduisant ainsi la longueur du chemin optique à 10 mm. Dans chaque configuration, le point focal de la lentille était placé sur la seconde surface de la cuve, soit la surface la plus proche du détecteur.

En plus des mesures de puissance, des images ont été enregistrées à l'aide d'un appareil photo, afin de visualiser l'évolution du profil laser en fonction du taux de conversion, donc en fonction des objets présents.

Afin d'obtenir plus de points expérimentaux et pouvoir corrélérer l'évolution des propriétés diffusantes du milieu réactionnel à celle du signal Raman collecté, le montage précédent a été adapté sur le réacteur. Dans ce second cas, un laser fibré d'une puissance 800 mW a été utilisé. Aucun système de focalisation n'a été utilisé. Un microtrou d'un diamètre de $350 \mu\text{m}$ a été placé devant le puissance-mètre, assurant ainsi une dimension fixe et suffisamment petite pour considérer que seuls les photons non diffusés sont récoltés. A 90° de ce montage était placée la sonde Raman. Le montage expérimental est représenté sur la Figure 91.

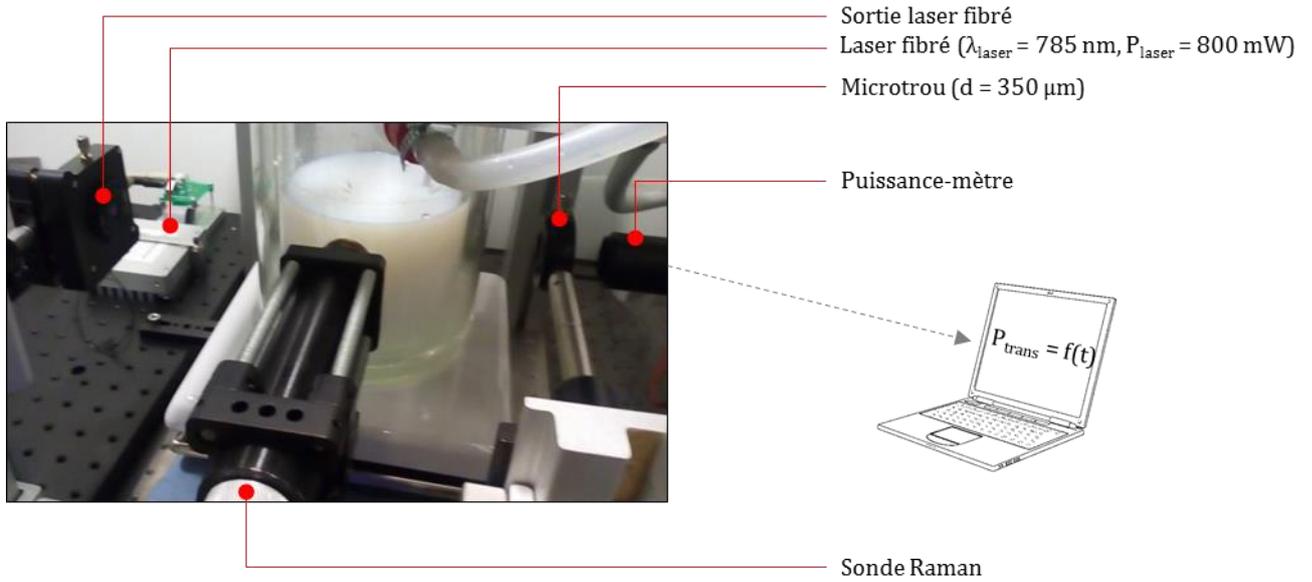


Figure 91 : Montage expérimental de la mesure *in situ* de la puissance laser transmise à travers le réacteur.

4.3.3.2.b Résultats des mesures hors-ligne

Pour réaliser cette étude, des échantillons ont été prélevés au cours d'une synthèse dans les conditions de référence (chapitre 3) et stoppés par refroidissement rapide. Le taux de conversion de chacun de ces échantillons a été quantifié par spectroscopie Raman (méthode des aires, chapitre 3) : 3,7%, 19,4%, 41,3%, 51,2% et 93,3%. L'aire de la bande de référence associée à chaque échantillon est représentée sur la Figure 92.

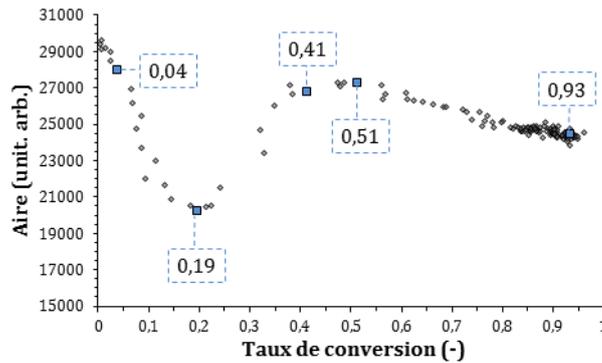


Figure 92 : Echantillons prélevés pour l'analyse de la puissance laser hors-ligne.

Comme décrit au paragraphe 4.3.3.2.a, des images du profil laser dans le milieu réactionnel ont été prises pour chaque échantillon, dans deux configurations différentes ($x = 20$ mm et $x = 10$ mm). Les résultats sont présentés sur les Figure 93 et Figure 94.

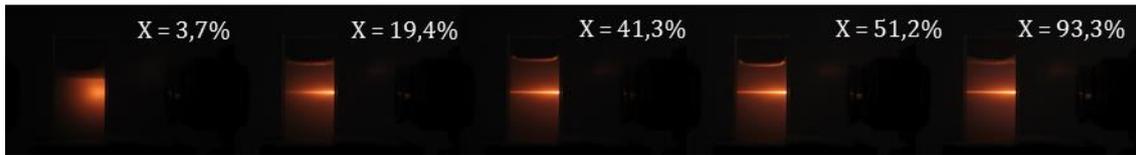


Figure 93 : Photographies du profil laser au sein d'échantillons prélevés à différents taux de conversion ($x = 20$ mm).

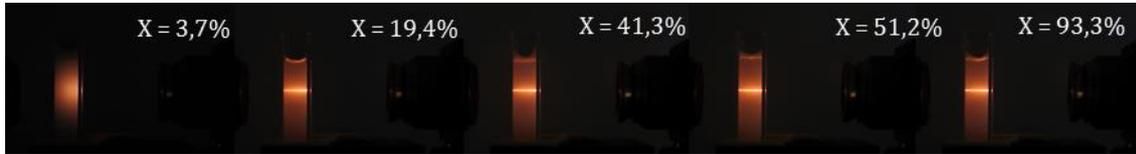


Figure 94 : Photographies du profil laser au sein des échantillons prélevés à différents taux de conversion ($x = 10$ mm).

Les mesures de la puissance laser transmise dans les deux configurations sont représentées sur la Figure 95.

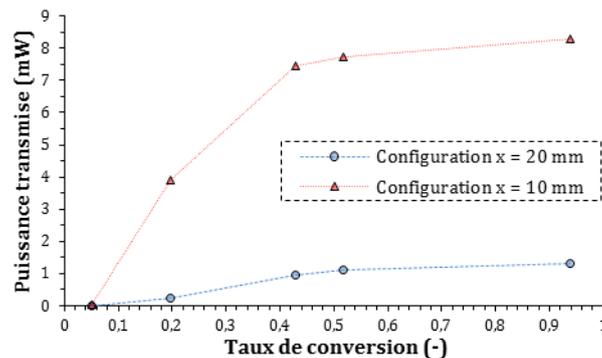


Figure 95 : Puissance transmise à travers la cuve pour des échantillons de différents taux de conversion et pour deux configurations de cuve différentes ($x = 20$ mm et $x = 10$ mm).

Considérons une configuration de la cuve contenant les échantillons, par exemple, la configuration $x = 20$ mm. D'après la Figure 95, la puissance laser transmise augmente avec le taux de conversion. D'après la Figure 93, à très faible taux de conversion ($X = 3,7\%$), le phénomène de diffusion élastique est tellement important que le faisceau ne se propage pas jusqu'à son point focal (situé sur la deuxième paroi de la cuve). Dès $19,4\%$ de conversion, le profil du laser se dessine ; ce dernier traverse le milieu. Toutefois, si l'on s'intéresse au gradient d'intensité en fonction de la distance parcourue par le laser au sein de l'échantillon, on peut remarquer que ce dernier tend à diminuer plus le taux de conversion augmente. Pour des taux de conversion supérieurs à $41,3\%$, peu de modifications du gradient sont détectables visuellement, ce qui se traduit par une faible augmentation de la puissance transmise. À l'inverse, pour un taux de conversion compris entre $19,4\%$ et $41,3\%$, le gradient diminue fortement visuellement. Cette diminution se traduit par une augmentation importante de la

puissance laser transmise. Finalement, deux transitions ont été détectées en couplant l'analyse visuelle du profil laser au sein des échantillons à la variation de la puissance laser transmise mesurée : la première se situe à un taux de conversion inférieur à 19,4% et correspond à l'apparition du profil laser focalisé au sein du milieu réactionnel, la seconde se situe à un taux de conversion de 41,3% environ, taux au-delà duquel la diffusion élastique du laser tend à se stabiliser (propriétés diffusantes du milieu constantes). Afin de préciser le taux de conversion des transitions observées, des mesures *in situ* de la puissance transmise et de la spectroscopie Raman ont été réalisées. Les résultats seront présentés au paragraphe suivant.

Comparons les deux configurations de la cuve pour un échantillon de composition donnée. D'après la Figure 95, la puissance laser transmise à travers le détecteur est fonction de l'épaisseur x de l'échantillon à traverser. En effet, quel que soit le taux de conversion considéré, la puissance laser transmise à travers 10 mm d'échantillon est supérieure à celle transmise à travers 20 mm, d'un facteur supérieur à 2 confirmant que l'absorption, si elle existe, n'est pas le seul effet à prendre en compte. Pour un taux de conversion donné, la nature de l'échantillon étant identique, un unique libre parcours moyen est à considérer pour les deux configurations étudiées. D'après l'expression de ce dernier, la différence de puissance transmise entre les deux configurations est liée à une augmentation du nombre moyen de collisions photon-particule sur un ensemble de photons, $\langle s \rangle$, par simple effet d'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon étudié x ($x_{20} > x_{10}$ et $l_{20} = l_{10}$ donc $\langle s \rangle_{10} < \langle s \rangle_{20}$).

La puissance du laser est fixée à 400 mW. Après le passage par les différents éléments optiques et notamment la fibre, sa puissance en sortie de sonde est de l'ordre de 200 mW. En considérant la valeur transmise à travers l'échantillon quel que soit le taux de conversion, un régime de diffusion multiple est à considérer pour ces deux chemins optiques.

Afin d'affiner la définition des intervalles de diffusion, des mesures *in situ* ont été mises en place sur le pilote de polymérisation. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.3.3.2.c Résultats du couplage *in situ*

Le montage expérimental a été décrit au paragraphe 4.3.3.2.a. Les résultats présentés par la suite sont issus du suivi *in situ* d'une synthèse réalisée dans les conditions opératoires de référence (chapitre 3). Le signal Raman est collecté par une sonde non-contact équipée d'une lentille de focale $f = 40$ mm disposée à une distance permettant de collecter un maximum de signal. Des points de mesure de puissance laser transmise sont obtenus toutes les cinq secondes. Les données de spectroscopie sont obtenues toutes les 15 secondes. La Figure 96 représente la variation de la puissance laser transmise à travers le réacteur en fonction du taux de conversion, ainsi que l'évolution de l'aire de la bande de référence. Une régression linéaire entre deux points

de mesure Raman successifs à permis d'estimer les taux de conversion associés à chaque point de mesure de puissance.

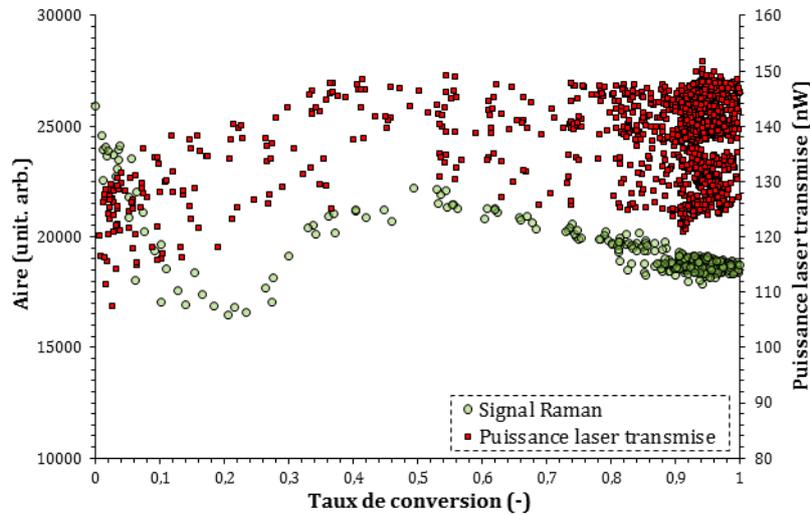


Figure 96 : Variation de la puissance laser transmise à travers le réacteur en fonction du taux de conversion.

D'après la Figure 96, la puissance transmise à travers le réacteur augmente jusqu'à $X = 37\%$ de conversion, reflétant donc une diminution de la diffusion élastique du faisceau laser par le milieu réactionnel. Pour des taux de conversion supérieurs, une augmentation mineure de la diffusion élastique du faisceau laser par le milieu réactionnel est détectée. Pour cet intervalle de taux de conversion, le troisième intervalle cinétique est atteint. Le milieu se compose donc uniquement de particules de PS gonflées de styrène dispersées au sein d'une phase aqueuse de SDS. Les seuls diffuseurs à considérer sont donc les particules. D'après les résultats de diffusion dynamique de la lumière (Figure 89), leur taille ne semble pas être modifiée au cours de cet intervalle, ce qui peut expliquer une stabilisation de ce phénomène. En revanche, la composition de ces particules se modifie, le monomère résiduel étant consommé petit à petit. Cette modification de composition peut avoir un impact sur l'indice de réfraction de la particule et donc sur l'indice de réfraction relatif \tilde{m} , deuxième paramètre important dans la description de la diffusion Mie. Ce dernier pourrait être à l'origine de la faible diminution de puissance laser transmise.

De l'amorçage à 37% de conversion, la puissance laser transmise augmente globalement mais non linéairement. En effet, d'après la Figure 96, trois comportements « diffusants » associés à trois intervalles de taux de conversion se distinguent. Le premier se déroule depuis l'amorçage de la réaction jusqu'à 10% de conversion environ et est caractérisé par une forte augmentation de la puissance laser transmise (soit une diminution du phénomène de diffusion Mie). Le second, au cours duquel la puissance transmise n'augmente que très faiblement, correspond à un taux de conversion compris entre 10% et 21%. Enfin, le troisième intervalle compris entre 21% et 37% de conversion, est caractérisé par une augmentation forte de la puissance laser transmise. En

comparant les intervalles cinétiques caractéristiques de la polymérisation en émulsion (chapitres 1 et 3) à ces intervalles « optiques », il est raisonnable d'associer le premier intervalle détecté sur la Figure 96 à la nucléation et les deux autres à l'intervalle de croissance des particules. L'origine de la tendance observée au cours du premier intervalle est très complexe. En effet, au cours de cet intervalle sont créées les particules de PS gonflées de styrène alors que les micelles disparaissent, les gouttelettes quant à elles, ont un nombre constant mais peuvent diminuer de volume. Globalement, le nombre de diffuseurs et leurs tailles varient fortement. A l'inverse, certaines simplifications peuvent être effectuées au cours du second intervalle permettant de proposer une explication aux deux zones optiques détectées. Pendant l'étape de croissance des particules, l'indice de réfraction relatif des gouttelettes par rapport à la phase continue peut être considéré constant, tout comme celui des particules puisque la composition de ces dernières est constante (concentration en styrène constante). Théoriquement, d'après la théorie de Smith-Ewart, le nombre de particules est constant. De plus, d'après les résultats de diffusion dynamique de la lumière (Figure 89), la taille des particules gonflées et stabilisées ne change pas. A l'inverse, le nombre de gouttelettes ainsi que leur taille diminuent jusqu'à disparaître à la fin de cet intervalle. Finalement, il est raisonnable de considérer en première approximation que la contribution des particules à la diffusion Mie ne varie pas au cours de cet intervalle. Les variations observées sont donc liées principalement aux modifications du comportement des gouttelettes vis-à-vis d'un comportement fixe des particules. Il est à noter que pour un milieu polydisperse, à concentration en nombre de diffuseurs égale, l'essentiel de la turbidité est due aux particules les plus grosses. A concentration massique égale, les petites particules acquièrent un rôle prépondérant dans la diffusion [137]. La condition précédente se traduit par :

$$m_{\text{gouttelettes}} = m_{\text{particules}}$$

Les gouttelettes sont composées uniquement de styrène et les particules sont composées de polystyrène et de styrène, dont la concentration au sein des particules est constante tout au long de cet intervalle cinétique. La masse des particules est déduite directement du taux de conversion en considérant une fraction massique de styrène au sein d'une particule $\omega = 0,57$ (d'après la fraction volumique $\Phi=0,6$ (chapitre 1)).

$$m_{\text{particules}}(t) = m_{\text{sty,particules}}(t) + m_{\text{PS,particules}}(t) = \frac{m_{\text{sty},0}}{(1 - \omega)} \times X(t)$$

La masse des gouttes est déduite d'un bilan massique sur le styrène en négligeant la masse de styrène dissout en phase aqueuse. Ainsi, l'expression de la masse des gouttelettes à un instant t est :

$$m_{\text{gouttelettes}}(t) = m_{\text{sty},0} - (m_{\text{sty},\text{particules}}(t) + m_{\text{PS},\text{particules}}(t)) = m_{\text{sty},0} \times \left(1 - \frac{1}{(1 - \omega)} \times X(t)\right)$$

Finalement, le taux de conversion théorique pour lequel l'égalité massique entre les gouttelettes et les particules est vérifiée est :

$$X = \frac{(1 - \omega)}{2} = 0,22$$

Cette valeur critique est proche de la valeur de transition entre les deux zones considérées au cours de cet intervalle cinétique ($X = 21\%$). La transition observée est donc issue d'un changement de diffuseurs à l'origine de la diffusion du faisceau laser par le milieu réactionnel. Pour un taux de conversion inférieur à 22%, la diffusion Mie est principalement liée aux gouttelettes, alors que pour un taux de conversion supérieur, elle est liée aux particules. Or, la diffusion du faisceau laser par un milieu constitué exclusivement de particules est plus faible d'après les valeurs de puissance transmise pour un taux de conversion élevé (Figure 96). L'augmentation de la puissance transmise entre 21% et 37% est donc la transition entre un régime de diffusion par les gouttelettes principalement et un régime de diffusion par les particules exclusivement. L'augmentation progressive de la puissance transmise dans cet intervalle est due à un effet minoritaire des gouttelettes dont la taille et le nombre diminuent jusqu'à disparaître. Pour un taux de conversion compris entre 10% et 21%, la faible augmentation de la puissance laser transmise est issue de la diminution de la taille des gouttelettes. La transition théorique entre les régimes ($X = 22\%$) permet d'expliquer la transition du profil du faisceau laser observée à 19,4 % (Figure 93).

Finalement, d'après les expériences décrites ci-dessus, nous pouvons conclure que le milieu réactionnel est composé de diffuseurs Mie, ces diffuseurs étant les gouttelettes de styrène d'une part, les particules d'autre part. D'après leur concentration, le régime de diffusion à considérer tout au long de la synthèse est la diffusion multiple. Plusieurs transitions dans l'intensité du phénomène de diffusion élastique ont été détectées. Ces transitions sont associées à des modifications des diffuseurs prépondérants. Le Tableau 26 présente les intervalles caractéristiques en terme de diffusion élastique du faisceau laser par le milieu réactionnel ainsi que leur principale origine.

Tableau 26 : Variation de la diffusion élastique du faisceau laser par le milieu réactionnel.

Intervalle de conversion	Intensité de la diffusion élastique	Origine
X < 10%	Diminution forte	-
10% < X < 21%	Faible diminution	Diminution de la taille des gouttelettes
21% < X < 37%	Diminution forte	Transition gouttelettes-particules
X > 37%	Faible augmentation-stabilisation	Changement de l'indice de réfraction relatif (particules)

Globalement, au cours de la synthèse, la diffusion de la lumière diminue permettant ainsi à plus de photons laser d'atteindre le volume au sein duquel le signal Raman est généré ainsi qu'à plus de photons Raman générés d'atteindre le détecteur. Toutefois, les variations de la diffusion élastique seules ne permettent pas d'expliquer les variations de l'intensité Raman intégrée sur la largeur de la bande. Cette observation peut être expliquée par le fait que la diffusion Raman dépend tout d'abord de la nature chimique des espèces étudiées (dans notre cas, le styrène et le polystyrène). Une modélisation du signal collecté a été développée afin de prendre en compte l'ensemble des paramètres influençant le signal.

4.4 Modélisation du signal Raman pour un milieu dispersé

Dans cette partie, en considérant que les spectromètres ne mesurent pas l'intensité Raman mais plutôt un nombre de photons, nous avons considéré la description corpusculaire de la lumière.

4.4.1 Cas général

4.4.1.1 Volume Raman

Pour générer du signal Raman, il faut une densité de puissance suffisamment élevée. Un faisceau laser de diamètre d est donc focalisé à l'aide d'une lentille convergente afin d'augmenter suffisamment l'intensité du signal Raman généré. Le signal Raman est majoritairement généré au sein d'un petit volume autour du point focal, l'intensité y étant maximale. Si l'on considère un faisceau laser supposé Gaussien, de diamètre d (nm), de puissance P_{laser} (W), de longueur d'onde λ_{laser} (nm) et une lentille de distance focale f (nm), la taille du spot laser au point focal d_f est défini par [114]:

$$d_f = \frac{4 \times \lambda_{\text{laser}} \times f}{\pi \times d}$$

Après le point focal, le faisceau diverge peu sur une distance appelée distance de Rayleigh z_R telle que [114]:

$$z_R = \frac{8 \times \lambda_{\text{laser}} \times f^2}{\pi \times d^2}$$

La densité de puissance est donc considérée constante sur le double de cette longueur (avant et après le point focal). Finalement, le volume au sein duquel le signal Raman est généré peut être assimilé à un cylindre de section $A_{\text{laser}} = \frac{\pi \times d_f^2}{4}$ et de longueur $L_{\text{laser}} = 2 \times z_R$.

Par la suite, nous supposons que le signal Raman est généré exclusivement au sein de ce volume.

4.4.1.2 De l'intensité Raman au nombre de photons générés

Considérons un échantillon d'épaisseur dz (cm), constitué d'une densité de diffuseurs Raman D (molécules/cm³) ayant une section efficace de diffusion Raman pour un nombre d'onde j σ_j (cm²/molécule). Cet échantillon est éclairé par un laser d'intensité I_0 (W/cm²). L'intensité Raman diffusée I_R (W/cm²) dans l'ensemble de l'espace est déterminée par [136]:

$$I_R = I_0 \times \sigma_j \times D \times dz$$

La section efficace est liée à la probabilité qu'un photon incident soit diffusé en tant que photon Raman à un nombre d'onde donné. La section efficace σ_j est la section efficace intégrée sur l'ensemble de l'espace (soit 4π) et sur la largeur de la bande Raman considérée.

Les spectromètres mesurent un nombre de photons et non une intensité. L'intensité est liée au nombre de photons selon l'équation :

$$I_R = P_R \times h \times c \times (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_j) \quad \text{et} \quad I_0 = P_0 \times h \times c \times \bar{\nu}_0$$

Dans les équations précédentes, P_R et P_0 représentent le nombre de photons Raman diffusés par seconde et par unité de surface éclairée par le laser et le nombre de photons incidents par seconde par unité de surface éclairée par le laser respectivement, h est la constante de Planck (J.s), c (cm/s) est la vitesse de la lumière et enfin, $\bar{\nu}_0$ et $\bar{\nu}_j$ sont les nombres d'onde incident et diffusé (cm⁻¹). Finalement, le nombre de photons Raman généré par seconde est déterminé par :

$$P_R = P_0 \times \sigma'_j \times D \times dz$$

avec

$$\sigma'_j = \frac{\bar{\nu}_0}{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_j)} \times \sigma_j$$

Les spectromètres ne mesurent pas la diffusion Raman sur l'ensemble de l'espace mais dans un angle solide Ω . A la section efficace intégrée σ_j est donc préférée la section efficace intégrée sur la largeur de la bande considérée, pour un stéradian d'angle solide de collection (Ω en sr) β_j (cm²/molécule.sr) telle que :

$$\beta_j = \frac{d\sigma_j}{d\Omega}$$

Il est à noter que des molécules possédant des systèmes π étendus possèdent une section efficace différentielle β_j grande. Il en est de même pour les modes d'élongation des liaisons multiples, dont la section efficace augmente en cas de conjugaison avec un système π .

Le nombre de photons Raman diffusés à un nombre d'onde j étudié par seconde par stéradian d'angle de collection par unité de surface éclairée par le laser est donc déterminé par :

$$P_R = P_0 \times \beta_j \times D \times dz$$

4.4.1.3 Signal Raman collecté et détecté

L'équation précédente représente le nombre de photons Raman diffusés par seconde dans une direction donnée. Le signal Raman qui est obtenu à partir de ce signal Raman généré dépend du temps d'acquisition du spectre et d'une fonction de collection C du spectromètre, liée à ses caractéristiques de collection (angle solide, efficacité quantique, ...). Cette fonction C a pour expression [136]:

$$C = A_D \times \Omega_D \times T \times Q$$

Dans l'équation précédente, A_D , Ω_D , T et Q représentent respectivement l'aire de l'échantillon détectée par le spectromètre (cm^2), l'angle solide collecté par le spectromètre et transmis au détecteur (sr), la fraction des photons contenus dans A_D et Ω_D qui atteint le détecteur et l'efficacité quantique, soit le nombre de photons qui a atteint le détecteur et qui est converti en électrons (e-/photon). Finalement, le signal Raman S détecté par le spectromètre pour l'échantillon décrit au paragraphe 4.4.1.2 est :

$$S = P_0 \times \beta_j \times D \times K \times A_D \times \Omega_D \times T \times Q \times t_{\text{acq}}$$

Dans l'équation précédente, K est le chemin optique efficace, c'est-à-dire, l'intégration de l'épaisseur de l'échantillon sur la région de l'échantillon éclairée par le faisceau laser et collecté par le spectromètre.

Il est à noter que dans le cas du spectromètre utilisé dans cette thèse, l'ensemble du spectre est collecté pendant le temps de la mesure t_{acq} .

Afin de faire apparaître l'influence de la taille du spot laser dans le volume considéré, P_0 est développé en $\frac{\mathcal{P}_0}{A_{\text{laser}}}$, où \mathcal{P}_0 est le nombre de photons incidents par seconde et A_{laser} est l'aire de la section transversale du laser (paragraphe 4.4.1.1). L'équation précédente devient :

$$S = \frac{P_0}{A_{\text{laser}}} \times \beta_j \times D \times K \times A_D \times \Omega_D \times T \times Q \times t_{\text{acq}}$$

4.4.2 Cas particulier d'une dispersion

Comme décrit au paragraphe 4.3.2.2, dans le cas d'une dispersion telle que l'émulsion, la puissance laser transmise à travers un milieu absorbant et diffusant d'épaisseur z ($P_{\text{trans}}(z)$ en W) peut être modélisée par :

$$P_{\text{trans}}(z) = P_{\text{laser}} \times \exp(-\alpha_{\text{laser}}z)$$

Dans l'équation précédente, P_{laser} est la puissance laser (W) et α_{laser} est le facteur d'atténuation du laser par le milieu absorbant et diffusant (cm^{-1}).

Dans la démonstration développée par la suite, un échantillon dont l'épaisseur $L_{\text{éch}}$ est bien supérieure à la longueur du cylindre de focalisation L_{laser} a été considéré. De plus, nous considérons que le signal Raman est généré uniquement au sein du cylindre de focalisation. La Figure 97 représente un schéma de la situation considérée.

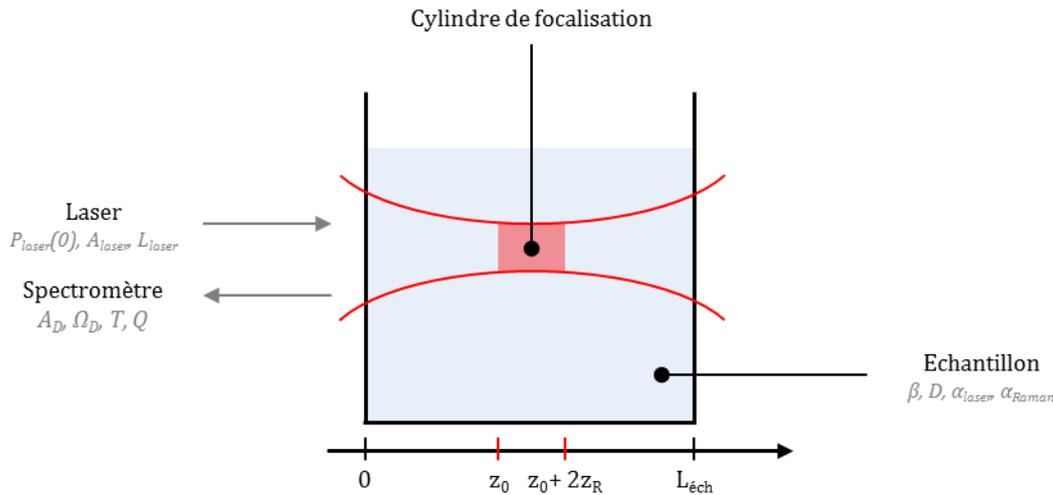


Figure 97 : Schéma du cas étudié pour la détermination du signal Raman détecté pour un milieu diffusant et absorbant.

4.4.2.1 Signal Raman généré au sein du cylindre de focalisation

Au sein du cylindre de focalisation, une fraction des photons incidents est perdue par diffusion ou absorption. Le nombre de photons Raman générés n'est donc pas uniforme au sein de ce volume. De plus, parmi les photons Raman générés et détectés par le spectromètre, une fraction va elle aussi être perdue par diffusion absorption. Le signal généré au sein du cylindre de focalisation et potentiellement détecté par le spectromètre $S_{\text{Raman, cylindre}}$ est déterminé par :

$$S_{\text{Raman,cylindre}} = \int_{z_0}^{z_0+2z_R} \mathcal{P}_{\text{laser}}(z_0) \times \exp(-\alpha_{\text{laser}} \times z) \times \exp(-\alpha_{\text{Raman}} \times z) \times \beta_j \times D \times \frac{A_D}{A_{\text{laser}}} \times \Omega_D \times T \times Q \times t_{\text{acq}} \times dz$$

Après intégration, l'équation devient :

$$S_{\text{Raman,cylindre}} = \mathcal{P}_{\text{laser}}(z_0) \times \beta_j \times D \times \frac{A_D}{A_{\text{laser}}} \times \Omega_D \times T \times Q \times t_{\text{acq}} \times \left[\frac{1 - \exp[-2 \times (\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}}) \times z_R]}{(\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}})} \right]$$

Dans l'équation précédente, $\mathcal{P}_{\text{laser}}(z_0)$ représente le nombre de photons laser arrivant à l'entrée du cylindre de focalisation par seconde, α représente le facteur d'atténuation du nombre de photons par diffusion-absorption à la longueur d'onde du laser (α_{laser}) et à la longueur d'onde des photons Raman (α_{Raman}).

4.4.2.2 Nombre de photons incidents et collectés

Avant d'atteindre le cylindre de focalisation, une fraction des photons laser est diffusée ou absorbée. Pour un cylindre de focalisation situé à une distance z_0 de la paroi du récipient (cuve ou réacteur), le nombre de photons laser atteignant l'entrée du cylindre de focalisation par seconde est :

$$\mathcal{P}_{\text{laser}}(z_0) = \mathcal{P}_{\text{laser}}(0) \times \exp(-\alpha_{\text{laser}} z_0)$$

Dans l'équation précédente, $\mathcal{P}_{\text{laser}}(0)$ représente le nombre de photons laser en sortie de sonde Raman par seconde. Il dépend de la puissance du laser choisie.

On considère que le cylindre de focalisation est la source d'un nombre de photons Raman en z_0 contenu dans l'angle solide de collection Ω_D , le spectromètre ayant une configuration à 180° (étude de la rétrodiffusion). Tout comme pour les photons laser incidents (par rapport au cylindre de focalisation), les photons Raman vont subir des absorption-diffusion en traversant la distance z_0 au sein du milieu. Le nombre de photons Raman rétrodiffusés atteignant la cuve est donc :

$$\mathcal{P}_{\text{Raman}}(0) = \mathcal{P}_{\text{Raman}}(z_0) \times \exp(-\alpha_{\text{Raman}} z_0)$$

En considérant que l'ensemble de ces photons atteint le spectromètre, le signal Raman S détecté par le spectromètre est :

$$S = \mathcal{P}_{\text{laser}}(0) \times \exp[-(\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}}) \times z_0] \times \beta_j \times D \times \left[\frac{1 - \exp[-2 \times (\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}}) \times z_R]}{(\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}})} \right] \times \frac{A_D}{A_{\text{laser}}} \times \Omega_D \times T \times Q \times t_{\text{acq}}$$

Dans l'équation précédente, on peut distinguer des paramètres qui dépendent de l'échantillon et du spectromètre. Parmi les paramètres liés au spectromètre, certains peuvent être modifiés par l'expérimentateur. Ainsi, la section efficace différentielle de diffusion Raman à un nombre d'onde donné β_j , le nombre de diffuseurs Raman D et les facteurs d'atténuation α_{laser} et α_{Raman} sont liés à

la nature de l'échantillon étudié. Les autres sont liés au spectromètre. Parmi eux, l'expérimentateur peut intervenir sur la puissance du laser liée à $\mathcal{P}_{\text{laser}}(0)$, sur le temps d'acquisition t_{acq} , sur la distance entre la sonde et le milieu réactionnel qui impacte z_0 ainsi que sur z_R, A_D, Ω_D en choisissant la lentille de focalisation.

4.4.3 Application au cas de la décomposition de la bande de référence

La bande de référence est décomposée en un mode propre au styrène et un mode propre au PS. Le signal de la bande de référence globale est donc défini comme la somme du signal de la bande associée au styrène et celui de la bande associée au PS :

$$S_{1000} = S_{1000,\text{sty}} + S_{1000,\text{PS}}$$

D'après l'expression du signal Raman d'un mode j donné, les paramètres modifiés au cours d'une synthèse sont les facteurs d'atténuations α_{laser} et α_{Raman} , ces derniers étant liés aux modifications des propriétés diffusantes du milieu (paragraphe 4.3.3) et le nombre de diffuseurs Raman D lié à l'avancement de la réaction. La variation de la puissance laser au cours de la réaction est négligée. Finalement, pour un mode j donné, l'évolution du signal au cours de la réaction est représentée par :

$$S_{1000,j} = B \times \beta_{1000,j} \times D_{1000,j}(t) \times \left[\frac{e^{-z_0 \times (\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t))} - e^{-(z_0 + 2z_R) \times (\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t))}}{\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t)} \right]$$

La variation de chacun de ces signaux Raman en fonction du taux de conversion a été représentée sur la Figure 79. Dans les paragraphes suivants, nous allons tenter d'expliquer ces variations à partir de l'expression du signal Raman d'un mode j développée ci-dessus.

4.4.3.1 Cas du mode au sein du PS

D'après la Figure 79 [b], l'intensité intégrée sur la largeur de la bande présente un saut pour un taux de conversion $X = 26-28\%$. De part et d'autre de cette transition, le signal a un comportement linéaire par rapport à l'avancement de la réaction.

Le PS se situe uniquement au sein des particules. Une unique section efficace $\beta_{1000,\text{PS}}$ peut donc être considérée.

Le signal Raman détecté pour ce mode de vibration est donc :

$$S_{1000,\text{PS}} = B \times \beta_{1000,\text{PS}} \times D_{1000,\text{PS}}(t) \times \left[\frac{e^{-z_0 \times (\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t))} - e^{-(z_0 + 2z_R) \times (\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t))}}{\alpha_{\text{laser}}(t) + \alpha_{\text{Raman}}(t)} \right]$$

Le signal de ce mode de vibration est donc issu de la contribution d'un nombre de diffuseurs Raman $D_{1000,PS}(t)$ croissant tout au long de la réaction et de la variation des propriétés diffusantes du milieu réactionnel. Dans la représentation de la variation de l'aire de la bande Raman associée à ce mode de vibration en fonction du taux de conversion, l'écart au comportement linéaire est donc lié à une transition dans les propriétés diffusantes du milieu réactionnel. Ce taux de conversion correspond à l'intervalle au cours duquel la concentration massique des particules et des gouttelettes est similaire, inversant ainsi l'influence prépondérante des diffuseurs : les particules deviennent les principaux diffuseurs Mie, permettant de diminuer l'effet global de la diffusion élastique de la lumière et ainsi d'augmenter le nombre de photons collectés.

4.4.3.2 Cas du mode au sein du styrène

Dans le cas du styrène, l'évolution du signal Raman en fonction du taux de conversion est plus complexe. Entre 5% et 20% de conversion, l'aire de la bande diminue plus rapidement que la consommation du styrène par la réaction. Entre 20% et 37%, elle est constante, alors que le styrène est toujours consommé par la réaction. Au-delà de 37% de conversion, le signal Raman du mode de respiration du cycle aromatique au sein du styrène est proportionnel au taux de conversion du monomère.

Rappelons qu'au cours de la réaction, le styrène se situe à différents endroits du milieu réactionnel : les micelles gonflées, les particules de PS, les gouttelettes et la phase aqueuse. Dans cette partie nous nous intéressons à des taux de conversion supérieurs à 5 %, nous considérerons donc que le premier intervalle a pris fin. Au cours du second intervalle, le styrène est réparti entre les gouttelettes, les particules et la phase aqueuse. La quantité de styrène en phase aqueuse étant négligeable par rapport à celles au sein des gouttelettes et des particules, la contribution de celle-ci au signal Raman est négligée. Finalement, le signal Raman issu du mode de respiration du cycle aromatique au sein du styrène est :

$$S_{1000,sty}(t) = S_{1000,sty-g}(t) + S_{1000,sty-p}(t)$$

soit :

$$S_{1000,sty}(t) = B \times (\beta_{1000,sty-g} \times D_{1000,sty-g}(t) + \beta_{1000,sty-p} \times D_{1000,sty-p}(t)) \times \left[\frac{e^{-z_0 \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))} - e^{-(z_0 + 2z_R) \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))}}{\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t)} \right]$$

Au cours de l'intervalle cinétique II, la concentration de styrène au sein des particules est considérée constante. Ainsi, le nombre de diffuseurs Raman au sein des particules est constant au cours de cet intervalle. Finalement, le signal Raman devient :

$$S_{1000,sty}(t) = B \times (\beta_{1000,sty-g} \times D_{1000,sty-g}(t) + C) \times \left[\frac{e^{-z_0 \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))} - e^{-(z_0 + 2z_R) \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))}}{\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t)} \right]$$

D'après les mesures *in situ* de la puissance laser transmise, l'évolution des propriétés diffusantes en fonction du taux de conversion peut être divisée en quatre zones (Tableau 26). Entre 10% et 21% de conversion, on peut considérer $\alpha_{laser}(t)$ et $\alpha_{Raman}(t)$ constants. L'expression précédente devient :

$$S_{1000,sty}(t) = B' \times (\beta_{1000,sty-g} \times D_{1000,sty-g}(t) + C)$$

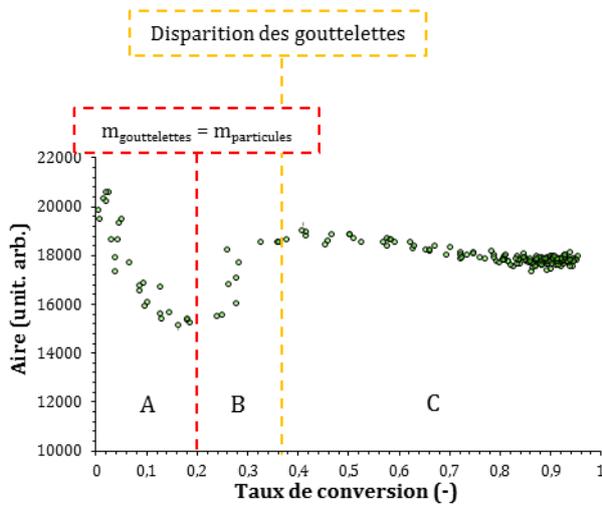
Avec

$$B' = B \times \left[\frac{e^{-z_0 \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))} - e^{-(z_0 + 2z_R) \times (\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t))}}{\alpha_{laser}(t) + \alpha_{Raman}(t)} \right]$$

Dans cet intervalle, la diminution du signal Raman collecté est proportionnelle à la diffusion du styrène des gouttelettes réservoirs vers les particules. Cette diffusion est plus rapide que la consommation du styrène par la réaction (régime chimique). Ainsi, la diminution du signal Raman de ce mode est plus rapide que la consommation du styrène par la réaction (aire réelle inférieure à l'aire théorique qui représente le taux de conversion).

En revanche, entre 21% et 37%, les facteurs d'atténuation $\alpha_{laser}(t)$ et $\alpha_{Raman}(t)$ diminuent avec l'avancement de la réaction (Tableau 26). Aucune simplification ne peut être appliquée. Le signal Raman collecté est le résultat de la compétition entre la diffusion du styrène depuis les gouttelettes vers les particules (diminution du signal) et la diminution du phénomène de diffusion Mie (augmentation du signal). Dans les conditions expérimentales de cette expérience, l'existence du plateau signifie que ces deux phénomènes antagonistes se compensent. Toutefois, dans d'autres conditions expérimentales (position du volume d'analyse, volume d'analyse, ...), il est possible que ces deux phénomènes ne se compensent pas. Le signal Raman global issu du mode de respiration du cycle aromatique sera donc modifié. L'influence des conditions expérimentales sur le signal Raman est développée dans le paragraphe suivant.

La Figure 98 résume la réflexion précédemment développée.



A :

- gouttelettes de styrène = diffuseurs Mie majoritaires
- suivi de la diffusion du styrène depuis les gouttelettes de styrène vers les particules de PS

B : transition dans la nature des diffuseurs Mie majoritaires : des gouttelettes de styrène vers les particules de PS

- particules de PS = diffuseurs Mie majoritaires avec influence des gouttelettes
- diminution du phénomène de diffusion élastique
- augmentation du nombre de photons générés et collectés en compétition avec l'avancement de la réaction

C :

- particules de PS = seuls diffuseurs Mie dont le nombre et la taille ne varient pas (peut-être l'indice de réfraction)
- diminution du signal liée à l'avancement de la réaction (conversion des diffuseurs Raman styrène en diffuseurs Raman PS)

Figure 98 : Influence de la diffusion élastique sur le signal Raman collecté. Schéma récapitulatif.

4.5 Modification du signal Raman en fonction des paramètres expérimentaux

Comme décrit dans l'expression du signal Raman détecté, de nombreux paramètres interviennent dans son amplitude.

4.5.1 Influence de la distance entre la sonde Raman et le réacteur

Dans cette étude décrite au chapitre 3, trois sondes non-contact équipées d'une lentille de même focale ($f = 40$ mm) ont été disposées à des distances différentes par rapport au réacteur. Le signal Raman a été collecté par ces sondes au cours d'une unique synthèse de manière séquentielle. L'évolution de l'aire de la bande de référence globale en fonction du taux de conversion pour chaque distance est représentée sur la Figure 99. L'aire a été normalisée sur l'aire initiale de la bande ($t = 0$ s).

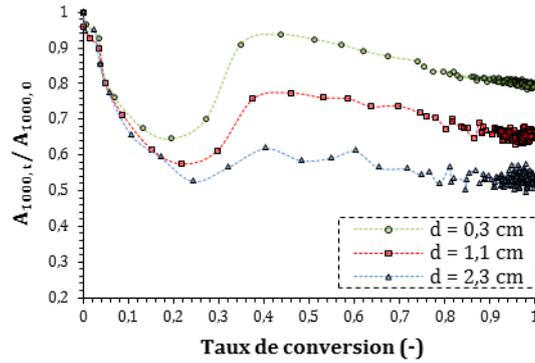


Figure 99 : Evolution de l'aire de la bande de référence globale en fonction du taux de conversion pour différentes distances z_0 .

D'après la Figure 99, toutes les transitions sont détectées : une diminution de l'aire plus importante que celle prévue par la conversion du styrène en PS et associée à la diffusion du styrène des gouttelettes vers les particules, une intensification du signal liée à une augmentation du nombre de photons Raman générés et collectés et donc à une intensification du signal du PS pour une composition constante et enfin, une diminution de l'aire proportionnelle à l'avancement de la réaction reflétant une diminution de l'efficacité de la diffusion Raman pour le mode de respiration considéré au sein du PS par rapport au styrène. Toutefois, l'amplitude du saut n'est pas identique. En effet, plus la distance entre la paroi interne du réacteur et le cylindre de focalisation est grande, plus l'amplitude est faible. D'après le paragraphe 4.3.3.2.b, il a été démontré que plus le chemin optique est grand, plus le nombre de collisions photon-particule est élevé pour un échantillon de composition donnée entraînant ainsi une atténuation plus importante de la puissance laser transmise. Plus la longueur du chemin optique est importante (distance entre le réacteur et le cylindre de focalisation), plus l'exponentielle représentant l'atténuation du signal par la traversée d'une épaisseur z_0 sur les chemins incident et collecté possède une contribution élevée dans le signal Raman collecté. La longueur du chemin optique diminue l'impact de la diminution de l'efficacité de diffusion sur le signal collecté. Cette hypothèse a été vérifiée en mesurant l'aire de la bande globale pour différents échantillons prélevés au cours d'une synthèse en fonction de la position du point focal dans le milieu réactionnel. Le dispositif expérimental utilisé est présenté au paragraphe 4.3.3.2.a et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 100.

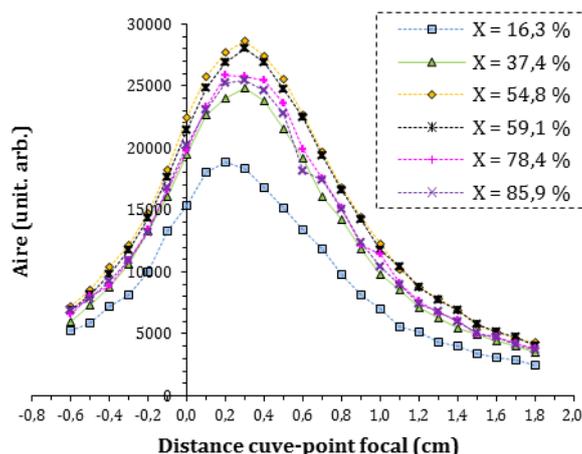


Figure 100 : Evolution du signal Raman détecté en fonction de la distance z_0 pour des échantillons à différents taux de conversion.

D'après la figure ci-dessus, pour une position donnée, l'augmentation du signal collecté par la diminution de l'efficacité de diffusion élastique en fonction du taux de conversion n'est pas identique. Cette augmentation est maximale pour un chemin optique compris entre 2 et 3 mm, correspondant à la distance pour laquelle le signal Raman collecté est maximal. A l'inverse, pour un chemin optique grand (entre 12 et 18 mm), peu de variations du signal Raman collecté sont détectées.

Finalement, pour mettre en évidence l'influence de l'évolution des propriétés diffusantes sur le signal Raman, il est primordial de limiter au maximum l'influence de la traversée du milieu soit pour atteindre le cylindre de focalisation, soit pour atteindre le détecteur (distance z_0). Pour cela, il faut choisir la distance sonde Raman – réacteur qui génère le plus de signal, celle-ci étant associée à une distance z_0 courte (chapitre 2) quelle que soit la focale de la lentille considérée.

Dans le paragraphe suivant, l'impact de la focale de la lentille sur l'évolution de l'aire de la bande est présentée.

4.5.2 Influence du volume d'analyse

Dans cette expérience, trois sondes non-contact équipées de lentilles de focales différentes ($f = 25$ mm, 40 mm, 75 mm) ont été utilisées pour collecter le signal Raman au cours d'une synthèse de PS. L'évolution de l'aire de la bande globale en fonction du taux de conversion pour chaque sonde est représentée sur la Figure 101.

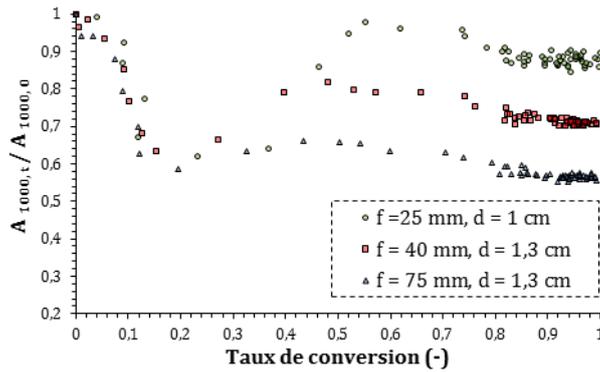


Figure 101 : Evolution de l'aire de la bande de référence globale en fonction du taux de conversion pour différents cylindres de focalisation (différents volumes d'analyse).

Dans l'explication développée par la suite, seules les lentilles de distances focales $f = 40$ mm et $f = 75$ mm vont être considérées, la distance z_0 entre la paroi du réacteur et le cylindre de focalisation étant identique. Ainsi, seul l'effet du volume du cylindre de focalisation peut être considéré. Pour deux lentilles de même diamètre mais de distances focales différentes, l'effet du changement du volume d'analyse se retrouve dans le terme $\left[\frac{1 - \exp[-2 \times (\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}}) \times z_R]}{(\alpha_{\text{laser}} + \alpha_{\text{Raman}})} \right] \times \frac{A_D}{A_{\text{laser}}} \times \Omega_D$ participant au signal Raman collecté. Dans l'expression précédente, une augmentation de la distance focale entraîne une augmentation de la taille du spot laser au point focal (A_{laser}) et une diminution de l'angle de collection Ω_D , ce qui diminue le signal Raman collecté. L'augmentation de la longueur du cylindre $2z_R$ contribue à une augmentation du signal collecté. En général, l'effet des premiers paramètres est majoritaire par rapport au second, entraînant une diminution du signal Raman collecté par augmentation du volume d'analyse. Toutefois, d'après la Figure 34 du chapitre 2, plus le volume d'analyse est petit, plus le signal Raman est impacté par l'absorption - diffusion [99]. D'après la Figure 101, cet effet de volume est confirmé : les variations du signal Raman liées aux modifications de l'efficacité de diffusion élastique ont une amplitude moins importante. A l'inverse, l'effet de l'influence de la répartition du styrène au sein du milieu réactionnel n'est pas impactée par une modification du volume d'analyse.

Finalement, l'impact de la diffusion élastique du laser par le milieu réactionnel sur le signal Raman est maximal pour un volume d'analyse minimal et pour une distance sonde Raman-réacteur optimale (signal Raman maximal).

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été démontré que la spectroscopie Raman était une méthode sensible à l'hétérogénéité du milieu, en particulier au phénomène de diffusion Mie. L'influence de la

diffusion élastique du laser par les gouttelettes de styrène et les particules de polystyrène est détectable par le suivi de l'aire absolue des bandes Raman. En particulier, la décomposition de la bande de référence en deux fonctions Gaussiennes représentatives du mode de respiration du cycle aromatique au sein soit du styrène, soit du PS, nous a permis de décorrélérer la contribution de l'avancement de la réaction de celle de la diffusion élastique, ainsi que de différencier la contribution à ce phénomène physique des gouttelettes de monomère de celle des particules de PS gonflées. La caractérisation de l'évolution des propriétés diffusantes du milieu réactionnel au cours de la réaction associée à un modèle simple de quantification du signal Raman collecté nous a permis de proposer une explication quant à l'évolution de l'aire de la bande de référence.

En se basant sur les conclusions de cette explication, la spectroscopie Raman pourrait être adaptée au suivi en ligne de la taille des particules de PS. En effet, en considérant que l'intensification du signal observé pour $X = 21\%$ environ, taux de conversion pour lequel la contribution des gouttelettes et des particules à la diffusion élastique s'inverse, est principalement liée à la différence de diffusion du laser par les gouttelettes et les particules, cette même efficacité étant liée au paramètre de taille α , alors une modification de la taille des particules devrait induire une modification de l'intensification du signal Raman collecté, pour des conditions expérimentales données (volume d'analyse, distance de travail, ...). Des études expérimentales sont à réaliser pour permettre peut-être par la suite d'associer à une valeur du saut observé, une taille moyenne de particules de PS.

Conclusion générale

Le développement de méthodes de suivi en ligne des réactions de polymérisation en émulsion est un véritable enjeu actuel. D'un point de vue industriel, les principales motivations résident dans l'amélioration de la qualité du produit et l'augmentation de la productivité tout en maintenant un niveau de sécurité maximal et un impact sur l'environnement minimal. L'atteinte de ces objectifs ne peut se faire que par des synthèses plus raisonnées et contrôlées. Pour ce faire, une meilleure compréhension des mécanismes, des phénomènes chimiques et physico-chimiques est primordiale. A l'issue d'une étude bibliographique développée dans le chapitre 1 de ce manuscrit, la spectroscopie Raman a été pressentie pour être une technique adaptée quant à cette problématique. En effet, elle est compatible avec le milieu réactionnel, ne nécessite pas de préparation de l'échantillon et permet de réaliser des mesures *in situ* en immersion ou sans-contact, à une fréquence compatible avec la cinétique de la réaction. Enfin, étant donnée la richesse des informations contenues dans les spectres, la spectroscopie Raman pourrait permettre de suivre plusieurs propriétés simultanément, notamment la concentration des différents constituants du milieu réactionnel et la taille des objets dispersés au sein de la phase aqueuse (gouttelettes de monomère, particules de polymère).

Afin de déterminer le potentiel de la spectroscopie Raman quant au suivi *in situ* des réactions de polymérisation en émulsion, l'homopolymérisation radicalaire en macroémulsion du styrène, stabilisée par du tensioactif, le dodécylsulfate de sodium, de concentration supérieure à sa concentration micellaire critique et amorcée par du persulfate de potassium a été étudiée. Cette formulation modèle est à l'origine de la théorie de référence de ce procédé de polymérisation : la théorie de Smith-Ewart.

Le premier enjeu de ce travail a été de concevoir un pilote de polymérisation n'imposant aucune contrainte pour les mesures spectroscopiques, tout en assurant la stabilité de la synthèse du latex de polystyrène. L'hétérogénéité du milieu réactionnel associée à la faiblesse de l'effet Raman ont imposé un choix méticuleux des conditions d'acquisition des spectres, tant au niveau de la longueur d'onde et de la puissance du laser, qu'au niveau des optiques choisies. Au-delà de la qualité des spectres collectés, il a été démontré que la nature du milieu réactionnel avait un impact direct sur l'évolution de l'intensité des bandes.

A partir d'une étude préliminaire, il a été démontré qu'une des bandes du spectre présentait un intérêt particulier pour notre étude, puisque sensible à la fois à l'avancement de la réaction et à

l'hétérogénéité du milieu. Cette bande, utilisée comme référence dans la plupart des articles antérieurs, est commune au monomère et au polymère et est attribuée au mode de respiration trigone du cycle aromatique. Nous avons démontré qu'elle pouvait être considérée selon deux modèles impliquant une ou deux fonctions Gaussiennes et que chacun de ces modèles permettait d'accéder soit à la composition chimique du milieu, soit aux propriétés optiques de ce dernier.

Le décalage en fréquence entre le mode de respiration du cycle aromatique au sein du styrène et au sein du polystyrène a permis de proposer une méthode innovante pour le suivi *in situ* du taux de conversion du styrène en polystyrène et de la vitesse de la réaction de polymérisation au cours de la synthèse. La performance de cette méthode a été prouvée par comparaison avec une méthode usuelle du suivi du taux de conversion du monomère basée sur le suivi de l'aire d'une bande propre au styrène. Cette étude cinétique a démontré une déviation du comportement expérimental de la synthèse par rapport à la théorie de Smith-Ewart, notamment au cours du second intervalle cinétique. Ces résultats expérimentaux ont remis en cause principalement l'hypothèse d'une nucléation micellaire exclusive au profit d'une coexistence de deux mécanismes de nucléation : homogène et hétérogène. Afin de confirmer ces hypothèses ainsi que les critères de détection des intervalles cinétiques proposés, des analyses supplémentaires permettant la quantification du nombre et de la taille des particules, la détection de la disparition des gouttelettes et la quantification de la concentration en tensioactif libre devront être réalisées.

La décomposition de la bande en deux fonctions Gaussiennes associées chacune au mode de vibration dans une entité chimique (soit le styrène, soit le polystyrène) nous a permis d'étudier l'influence de la diffusion élastique du laser par les objets dispersés sur l'intensité du signal Raman collecté. En nous basant sur un modèle simplifié de quantification de l'intensité du signal Raman collecté incluant l'influence de la diffusion Mie, nous avons pu, d'une part, décorrélérer la variation du signal liée à l'avancement de la réaction de celle liée à la diffusion élastique. D'autre part, ce même modèle nous a permis de dissocier la contribution des gouttelettes de monomère de celle des particules de polymère dans la diffusion Mie. Finalement, l'étude de la réintensification du signal Raman observée entre 20 % et 40 % environ semble être une voie prometteuse pour le suivi *in situ* de la taille des particules au cours de la réaction, moyennant des conditions d'acquisition des spectres adaptées.

Finalement, nous avons démontré au cours de cette thèse que les deux principales propriétés à suivre en ligne dans le cas d'une polymérisation en macroémulsion du styrène pouvaient être quantifiées à partir de l'analyse approfondie d'une unique bande, considérée jusqu'à présent

comme une bande de référence : la bande associée au mode de respiration trigone du cycle aromatique.

Bibliographie

- [1] Harkins WD. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization1. *J Am Chem Soc* 1947;69:1428–44. doi:10.1021/ja01198a053.
- [2] Smith WV, Ewart RH. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J Chem Phys* 1948;16:592–9. doi:10.1063/1.1746951.
- [3] Daniel J-C, Pichot C. *Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications*. Lavoisier / Tec & Doc; 2006.
- [4] Lane WH. Determination of Solubility of Styrene in Water and of Water in Styrene. *Ind Eng Chem Anal Ed* 1946;18:295–6. doi:10.1021/i560153a009.
- [5] Chatterjee SP, Banerjee M, Konar RS. Kinetics and mechanism of the emulsion polymerization of styrene in the aqueous media at 50°C and at low monomer concentration initiated by persulfate. I. Initiation. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1978;16:1517–25. doi:10.1002/pol.1978.170160706.
- [6] Okubo M, Fujimura M, Mori T. The acceleration of decomposition of potassium persulfate in the presence of sodium dodecyl sulfate and polymer particles as a model of emulsion polymerization system. *Colloid Polym Sci* 1991;269:121–3. doi:10.1007/BF00660300.
- [7] Allen PEM, Patrick CR. *Kinetics and Methods of Polymerization Reactions* 1974.
- [8] Harkins WD. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. *J Chem Phys* 1945;13:381–2. doi:10.1063/1.1724054.
- [9] Gardon JL. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. *J Polym Sci [A1]* 1968;6:643–64. doi:10.1002/pol.1968.150060319.
- [10] Smith WV. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization1a. *J Am Chem Soc* 1948;70:3695–702. doi:10.1021/ja01191a045.
- [11] Smith WV. Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerization. *J Am Chem Soc* 1949;71:4077–82. doi:10.1021/ja01180a058.
- [12] Gardon JL. Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory. *J Polym Sci [A1]* 1968;6:623–41. doi:10.1002/pol.1968.150060318.
- [13] Roe CP. SURFACE CHEMISTRY ASPECTS OF EMULSION POLYMERIZATION. *Ind Eng Chem* 1968;60:20–33. doi:10.1021/ie50705a006.
- [14] Priest WJ. Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate. *J Phys Chem* 1952;56:1077–82. doi:10.1021/j150501a010.
- [15] Fitch RM, Tsai C. Polymer colloids: Particle formation in nonmicellar systems. *J Polym Sci [B]* 1970;8:703–10. doi:10.1002/pol.1970.110081007.
- [16] Fitch RM, Tsai CH. Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory. In: Fitch RM, editor. *Polym. Colloids*, Springer US; 1971, p. 73–102. doi:10.1007/978-1-4684-1920-7_5.
- [17] Fitch RM, Tsai CH. Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids, IV: The Role of Soluble Oligomeric Radicals. In: Fitch RM, editor. *Polym. Colloids*, Springer US; 1971, p. 103–16. doi:10.1007/978-1-4684-1920-7_6.
- [18] Fitch RM. The homogeneous nucleation of polymer colloids. *Br Polym J* 1973;5:467–83. doi:10.1002/pi.4980050606.
- [19] Hansen FK, Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1978;16:1953–79. doi:10.1002/pol.1978.170160814.
- [20] Stockmayer WH. Note on the kinetics of emulsion polymerization. *J Polym Sci* 1957;24:314–7. doi:10.1002/pol.1957.1202410619.
- [21] O'toole JT. Kinetics of emulsion polymerization. *J Appl Polym Sci* 1965;9:1291–7. doi:10.1002/app.1965.070090410.
- [22] Ugelstad J, Mörk PC, Aasen JO. Kinetics of emulsion polymerization. *J Polym Sci [A1]* 1967;5:2281–8. doi:10.1002/pol.1967.150050907.

- [23] Friis N, Hamielec AE. Gel effect in emulsion polymerization of vinyl monomers. vol. 24, Washington DC: Piirma I. and Gardon J.L.; 1976, p. 82–91.
- [24] Herrera-Ordóñez J, Olayo R, Carro S. The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects. *J Macromol Sci Part C Polym Rev* 2004;44:207–29. doi:10.1081/MC-200029313.
- [25] Harada M, Nomura M, Kojima H, Eguchi W, Nagata S. Rate of emulsion polymerization of styrene. *J Appl Polym Sci* 1972;16:811–33. doi:10.1002/app.1972.070160402.
- [26] Hansen FK, Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. III. Nucleation in systems with anionic emulsifier investigated by seeded and unseeded polymerization. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1979;17:3047–67. doi:10.1002/pol.1979.170171002.
- [27] Nomura M, Satpathy US, Kouno Y, Fujita K. Investigation on the locus of particle formation in emulsion polymerization containing partially water-soluble monomers. *J Polym Sci Part C Polym Lett* 1988;26:385–90. doi:10.1002/pol.1988.140260902.
- [28] de la Rosa LV, Sudol ED, El-Aasser MS, Klein A. Details of the emulsion polymerization of styrene using a reaction calorimeter. *J Polym Sci Part Polym Chem* 1996;34:461–73. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(199602)34:3<461::AID-POLA15>3.0.CO;2-N.
- [29] De La Rosa LV, Sudol ED, El-Aasser MS, Klein A. Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. III. Effect of initial monomer/water ratio. *J Polym Sci Part Polym Chem* 1999;37:4073–89. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4073::AID-POLA6>3.0.CO;2-X.
- [30] Herrera-Ordóñez J, Olayo R. On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. I. A mathematical model. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2000;38:2201–18. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2201::AID-POLA90>3.0.CO;2-O.
- [31] Herrera-Ordóñez J, Olayo R. On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. II. Comparison with experimental results. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2000;38:2219–31. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2219::AID-POLA100>3.0.CO;2-1.
- [32] Chern C-S, Lin C-H. Using a water-insoluble dye to probe the particle nucleation loci in styrene emulsion polymerization. *Polymer* 1998;40:139–47.
- [33] Lichti G, Gilbert RG, Napper DH. 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* 1983;21:269–91. doi:10.1002/pol.1983.170210126.
- [34] Morrison BR, Maxwell IA, Gilbert RG, Napper DH. Testing Nucleation Models for Emulsion-Polymerization Systems. In: Daniels ES, Sudol ED, El-Aasser MS, editors. *Polym. Latexes*, vol. 492, Washington, DC: American Chemical Society; 1992, p. 28–44.
- [35] De La Rosa LV, Sudol ED, El-Aasser MS, Klein A. Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. I. Above and below critical micelle concentration. *J Polym Sci Part Polym Chem* 1999;37:4054–65. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4054::AID-POLA4>3.0.CO;2-7.
- [36] De La Rosa LV, Sudol ED, El-Aasser MS, Klein A. Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. II. Importance of maximum in rate of polymerization. *J Polym Sci Part Polym Chem* 1999;37:4066–72. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4066::AID-POLA5>3.0.CO;2-#.
- [37] Carro S, Herrera-Ordóñez J, Castillo-Tejas J. On the evolution of the rate of polymerization, number and size distribution of particles in styrene emulsion polymerization above CMC. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2010;48:3152–60. doi:10.1002/pola.24098.
- [38] Morton M, Kaizerman S, Altier MW. Swelling of latex particles. *J Colloid Sci* 1954;9:300–12. doi:10.1016/0095-8522(54)90040-9.
- [39] Chern C-S, Lin S-Y, Hsu T-J. Effects of temperature on styrene emulsion polymerization kinetics. *Polym J* 1999;31:516–23.
- [40] Capek I, Lin S-Y, Hsu T-J, Chern C-S. Effect of temperature on styrene emulsion polymerization in the presence of sodium dodecyl sulfate. II. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2000;38:1477–86. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(20000501)38:9<1477::AID-POLA10>3.0.CO;2-Y.

- [41] Lin S-Y, Chern C-S, Hsu T-J, Hsu C-T, Capek I. Emulsion polymerization of styrene: double emulsion effect. *Polymer* 2001;42:1481–91. doi:10.1016/S0032-3861(00)00526-7.
- [42] Hassell C, Bowman E. Process Analytical Chemistry for Spectroscopists. *Applied Spectroscopy* 1998;52:18A–29A.
- [43] Olsson L, Schulze U, Nielsen J. On-line bioprocess monitoring – an academic discipline or an industrial tool? *TrAC Trends Anal Chem* 1998;17:88–95. doi:10.1016/S0165-9936(97)00125-8.
- [44] Hergert W-D. Process Analytical Chemistry. *Ullmanns Encycl Ind Chem* 2014:1–3.
- [45] Asua JM. Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2004;42:1025–41. doi:10.1002/pola.11096.
- [46] Kammona O, Chatzi EG, Kiparissides C. Recent developments in hardware sensors for the on-line monitoring of polymerization reactions. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys* 1999:57–134.
- [47] Fonseca GE, Dubé MA, Penlidis A. A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations. *Macromol React Eng* 2009;3:327–73. doi:10.1002/mren.200900024.
- [48] Schoenmakers P. Analysis of Polymer Molecules including Reaction Monitoring and Control. *Chem. Technol. Emuls. Polym.* John Wiley & Sons, A.M. van Herk; 2013, p. 187–212.
- [49] McKenna T, Othman NS. Suivi et commande de réacteurs de polymérisation en émulsion. *Latex Synthétiques Élabor. Propr. - Appl.* Lavoisier-Tec & Doc, 2006, p. 727–56.
- [50] Schork FJ, Ray WH. The dynamics of the continuous emulsion polymerization of methylmethacrylate. *J Appl Polym Sci* 1987;34:1259–76. doi:10.1002/app.1987.070340331.
- [51] Schork FJ, Ray WH. On-line monitoring of emulsion polymerization reactor dynamics 1981:505–14.
- [52] Abbey KJ. Polymerization Kinetics by Precision Densimetry 1981:340–56.
- [53] Canegallo S, Storti G, Morbidelli M, Carrà S. Densimetry for on-line conversion monitoring in emulsion homo- and copolymerization. *J Appl Polym Sci* 1993;47:961–79. doi:10.1002/app.1993.070470603.
- [54] Guyot A, Guillot J, Pichot C, Guerrero L. New design for producing constant-composition copolymers in emulsion polymerization 1981:415–36.
- [55] Alonso M, Oliveres M, Puigjaner L, Recasens F. Estimating copolymer compositions from on-line headspace analysis in emulsion polymerization. *Ind Eng Chem Res* 1987;26:65–72. doi:10.1021/ie00061a012.
- [56] De La Rosa LV, Sudol ED, El-Aasser MS, Klein A. Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. III. Effect of initial monomer/water ratio. *J Polym Sci Part Polym Chem* 1999;37:4073–89. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4073::AID-POLA6>3.0.CO;2-X.
- [57] Gugliotta LM, Leiza JR, Arotçarena M, Armitage PD, Asua JM. Copolymer Composition Control in Unseeded Emulsion Polymerization Using Calorimetric Data. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:3899–906. doi:10.1021/ie00038a029.
- [58] Saenz De Buruaga I, Arotçarena M, Armitage PD, Gugliotta LM, Leiza JR, Asua JM. On-line calorimetric control of emulsion polymerization reactors. *Chem Eng Sci* 1996;51:2781–6. doi:10.1016/0009-2509(96)00152-2.
- [59] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. In Situ Near-Infrared Spectroscopy for Simultaneous Monitoring of Multiple Process Variables in Emulsion Copolymerization. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:7243–50. doi:10.1021/ie034277u.
- [60] Vieira RAM, Sayer C, Lima EL, Pinto JC. In-line and in situ monitoring of semi-batch emulsion copolymerizations using near-infrared spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 2002;84:2670–82. doi:10.1002/app.10434.
- [61] Gossen PD, Macgregor JF, Pelton RH. Composition and Particle Diameter for Styrene/Methyl Methacrylate Copolymer Latex Using UV and NIR Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 1993;47:1852–70. doi:10.1366/0003702934066154.

- [62] Hua H, Dubé MA. In-Line Monitoring of Emulsion Homo- and Copolymerizations Using Atr-Ftir Spectrometry. *Polym React Eng* 2002;10:21–39. doi:10.1081/PRE-120002903.
- [63] Hua H, Dubé MA. Terpolymerization monitoring with ATR-FTIR spectroscopy. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2001;39:1860–76. doi:10.1002/pola.1164.
- [64] Jovanović R, Dubé MA. In-Line Monitoring of Butyl Acrylate/Vinyl Acetate Emulsion Copolymerizations Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Polym React Eng* 2003;11:233–57. doi:10.1081/PRE-120023901.
- [65] Stavropoulos Y, Kammona O, Chatzi EG, Kiparissides C. Multivariate statistical analysis of mid-infrared spectra for the online monitoring of 2-ethylhexyl acrylate/styrene emulsion copolymerization. *J Appl Polym Sci* 2001;82:1776–87. doi:10.1002/app.2020.
- [66] Colomban P. The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields. *J Raman Spectrosc* 2012;43:1529–35. doi:10.1002/jrs.4042.
- [67] Elizalde O, Azpeitia M, Reis MM, Asua JM, Leiza JR. Monitoring Emulsion Polymerization Reactors: Calorimetry Versus Raman Spectroscopy. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:7200–7. doi:10.1021/ie050451y.
- [68] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. Comparing near infrared and Raman spectroscopy for on-line monitoring of emulsion copolymerization reactions. *Macromol Symp* 2004;206:165–78. doi:10.1002/masy.200450213.
- [69] Leiza JR, Pinto JC. Control of Polymerization Reactors. *Polym. React. Eng.*, John Wiley & Sons; 2008, p. 315–56.
- [70] Kourti T. Polymer Latexes: Production by Homogeneous Nucleation and Methods for Particle Size Determination. thesis. 1989.
- [71] Thomas JC, Dimonie V. Fiber optic dynamic light scattering from concentrated dispersions. 3: Particle sizing in concentrates. *Appl Opt* 1990;29:5332–5. doi:10.1364/AO.29.005332.
- [72] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. Correlation between Polymer Particle Size and in-situ NIR Spectra. *Macromol Rapid Commun* 2003;24:620–4. doi:10.1002/marc.200350004.
- [73] Brillouin L. Diffusion of Light and X-rays by a Transparent Homogeneous Body. *Ann Phys (Paris)* 1922;17:88.
- [74] Smekal A. The quantum theory of dispersion. *Naturwissenschaften* 1923;11:873.
- [75] Raman CV, Krishnan KS. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 1928;121:501–2. doi:10.1038/121501c0.
- [76] Landsberg G, Mandelstam L. A novel effect of light scattering in crystals. *Naturwissenschaften* 1928:557.
- [77] Dalibart M, Servant L. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* 2000;P 2845:1–26.
- [78] BARBILLAT J, BOUGEARD D, BUNTINX G, DELHAYE M, DHAMELINCOURT P, FILLAUX F. Spectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* 1999;P 2 865:1–31.
- [79] Colomban P, Gouadec G. RAMAN SCATTERING THEORY AND ELEMENTS OF RAMAN INSTRUMENTATION. *Raman Spectrosc. Soft Matter Appl.* John Wiley & Sons, Maher S. Amer; 2009, p. 11–29.
- [80] Amer M. Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications. John Wiley & Sons; 2009.
- [81] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: Chemometric challenges. *Anal Chim Acta* 2007;595:257–65. doi:10.1016/j.aca.2007.04.048.
- [82] McCaffery TR, Durant YG. Monitoring of Seeded Batch, Semi-batch, and Second Stage Emulsion Polymerization by Low Resolution Raman Spectroscopy. *Polym React Eng* 2003;11:507–18. doi:10.1081/PRE-120024423.
- [83] Brun N, Youssef I, Chevrel M-C, Chapron D, Schrauwen C, Hoppe S, et al. In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. Multi-scale approach of

- homogeneous and heterogeneous polymerization processes. *J Raman Spectrosc* 2013;44:909–15. doi:10.1002/jrs.4279.
- [84] Wang C, Vickers TJ, Schlenoff JB, Mann CK. In situ Monitoring of Emulsion Polymerization using Fiber-Optic Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 1992;46:1729–31. doi:10.1366/0003702924926961.
- [85] van den Brink M, Pepers M, van Herk AM, German AL. Emulsion (co) polymerization of styrene and butyl acrylate monitored by on-line Raman spectroscopy. *Macromol Symp* 2000;150:121–6. doi:10.1002/1521-3900(200002)150:1<121::AID-MASY121>3.0.CO;2-X.
- [86] Reis MM, Uliana M, Sayer C, Araújo PHH, Giudici R. Monitoring emulsion homopolymerization reactions using FT-Raman spectroscopy. *Braz J Chem Eng* 2005;22:61–74. doi:10.1590/S0104-66322005000100007.
- [87] Wang C, Vickers TJ, Mann CK. Use of Water as an Internal Standard in the Direct Monitoring of Emulsion Polymerization by Fiber-Optic Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 1993;47:928–32. doi:10.1366/0003702934415183.
- [88] Al-Khanbashi A, Dhamdhare M, Hansen M. Application of In-Line Fiber-Optic Raman Spectroscopy to Monitoring Emulsion Polymerization Reactions. *Appl Spectrosc Rev* 1998;33:115–31. doi:10.1080/05704929808002627.
- [89] Brookes A, Dyke JM, Hendra PJ, Strawn A. The investigation of polymerisation reactions in situ using FT-Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 1997;53:2303–11. doi:10.1016/S1386-1425(97)00170-4.
- [90] Özpozan T, Schrader B, Keller S. Monitoring of the polymerization of vinylacetate by near IR FT Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 1997;53:1–7. doi:10.1016/S1386-1425(97)83003-X.
- [91] Bauer C, Amram B, Agnely M, Charmot D, Sawatzki J, Dupuy N, et al. On-Line Monitoring of a Latex Emulsion Polymerization by Fiber-Optic FT-Raman Spectroscopy. Part I: Calibration. *Appl Spectrosc* 2000;54:528–35.
- [92] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. Development of calibration models for estimation of monomer concentration by Raman spectroscopy during emulsion polymerization: Facing the medium heterogeneity. *J Appl Polym Sci* 2004;93:1136–50. doi:10.1002/app.20474.
- [93] Elizalde O, Azpeitia M, Reis MM, Asua JM, Leiza JR. Monitoring Emulsion Polymerization Reactors: Calorimetry Versus Raman Spectroscopy. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:7200–7. doi:10.1021/ie050451y.
- [94] Elizalde O, Asua JM, Leiza JR. Monitoring of High Solids Content Starved-Semi-Batch Emulsion Copolymerization Reactions by Fourier Transform Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2005;59:1270–9. doi:10.1366/000370205774431025.
- [95] Elizalde O, Leiza JR, Asua JM. On-line monitoring of all-acrylic emulsion polymerization reactors by Raman spectroscopy. *Macromol Symp* 2004;206:135–48. doi:10.1002/masy.200450211.
- [96] Elizalde O, Asua JM, Leiza JR. Monitoring of Emulsion Polymerization Reactors by Raman Spectroscopy: Calibration Model Maintenance. *Appl Spectrosc* 2005;59:1280–5.
- [97] Claybourn M, Massey T, Highcock J, Gogna D. Analysis of processes in latex systems by Fourier transform Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 1994;25:123–9. doi:10.1002/jrs.1250250118.
- [98] Reis MM, Araújo PHH, Sayer C, Giudici R. Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering. *Polymer* 2003;44:6123–8. doi:10.1016/S0032-3861(03)00669-4.
- [99] van den Brink M, Pepers M, van Herk AM. Raman spectroscopy of polymer latexes. *J Raman Spectrosc* 2002;33:264–72. doi:10.1002/jrs.834.
- [100] Ito K, Kato T, Ona T. Non-destructive method for the quantification of the average particle diameter of latex as water-based emulsions by near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 2002;33:466–70. doi:10.1002/jrs.860.

-
- [101] Houben C, Nurumbetov G, Haddleton D, Lapkin AA. Feasibility of the Simultaneous Determination of Monomer Concentrations and Particle Size in Emulsion Polymerization Using in Situ Raman Spectroscopy. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:12867–76. doi:10.1021/acs.iecr.5b02759.
- [102] Masseur S. Optimisation multicritère de procédés discontinus d'homopolymérisation et de copolymérisation en émulsion. INPL, 2000.
- [103] Ginsburger E. Définition et mise au point d'une méthodologie pour l'extrapolation de procédés de copolymérisation en émulsion. INPL, 2001.
- [104] Canselier J-P, Poux M. Procédés d'émulsification Mécanismes de formation des émulsions. *Tech Ing* 2004.
- [105] Poux M, Canselier J-P. Procédés d'émulsification Techniques et appareillage. *Tech Ing* 2004.
- [106] ROUSTAN M, PHARAMOND J-C, LINE A. Agitation. Mélange Concepts théoriques de base. *Tech Ing* 1999.
- [107] ROUSTAN M. Agitation. Mélange Caractéristiques des mobiles d'agitation. *Tech Ing* 2005.
- [108] Shunmukham SR, Hallenbeck VL, Guile RL. Emulsion polymerization of styrene. II. Effect of agitation. *J Polym Sci* 1951;6:691–8. doi:10.1002/pol.1951.120060603.
- [109] Nomura M, Harada M, Eguchi W, Nagata S. Effect of stirring on the emulsion polymerization of styrene. *J Appl Polym Sci* 1972;16:835–47. doi:10.1002/app.1972.070160403.
- [110] Omi S, Shiraishi Y, Sato H, Kubota H. The Effect of Agitation on the Rate of Emulsion Polymerization of Styrene. *J Chem Eng Jpn* 1969;2:64–70. doi:10.1252/jcej.2.64.
- [111] Halász G, Gyüre B, Jánosi IM, Szabó KG, Tél T. Vortex flow generated by a magnetic stirrer. *Am J Phys* 2007;75:1092–8. doi:10.1119/1.2772287.
- [112] Pelletier C. Mesure de turbidité. *Tech Ing* 2009.
- [113] McCaffery TR, Durant YG. Application of low-resolution Raman spectroscopy to online monitoring of miniemulsion polymerization. *J Appl Polym Sci* 2002;86:1507–15. doi:10.1002/app.10773.
- [114] Smith E, Dent G. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley and Sons; 2013.
- [115] Sorensen CM. Scattering and absorption of light by particles and aggregates. *Handb. Surf. Colloid Chem.*, 1997, p. 533–58.
- [116] Condirston DA, Laposa JD. Vibrational spectra of styrene-H8, -D3, -D5, and -D8. *J Mol Spectrosc* 1976;63:466–77. doi:10.1016/0022-2852(76)90308-8.
- [117] Marchand A, Quintard J-P. Vibrational spectra of styrene and its seven deuterated vinylic isotopomers: Complete assignment of the spectra by valence force field calculations. *Spectrochim Acta Part Mol Spectrosc* 1980;36:941–56. doi:10.1016/0584-8539(80)80173-5.
- [118] Hargitai R, Szalay PG, Pongor G, Fogarasi G. Scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational assignment for styrene. *J Mol Struct THEOCHEM* 1994;306:293–311. doi:10.1016/0166-1280(94)80049-9.
- [119] Granadino-Roldán JM, Fernández-Gómez M, Navarro A. The vibrational analysis of styrene, revisited. *Chem Phys Lett* 2003;372:255–62. doi:10.1016/S0009-2614(03)00416-0.
- [120] Jasse B, Lety A, Monnerie L. Influence de la structure conformationnelle sur les spectres de vibration de molécules modèles du polystyrène. *J Mol Struct* 1973;18:413–20. doi:10.1016/0022-2860(73)85091-4.
- [121] Jasse B, Lety A, Monnerie L. Influence de la structure conformationnelle sur les spectres de vibration de molécules modèles du polystyrène—II. Région 1000–1200 cm⁻¹. *Spectrochim Acta Part Mol Spectrosc* 1975;31:391–8. doi:10.1016/0584-8539(75)80031-6.
- [122] Kellar EJC, Galiotis C, Andrews EH. Raman Vibrational Studies of Syndiotactic Polystyrene. 1. Assignments in a Conformational/Crystallinity Sensitive Spectral Region. *Macromolecules* 1996;29:3515–20. doi:10.1021/ma950772t.
-

- [123] Torres FJ, Civalleri B, Meyer A, Musto P, Albuñia AR, Rizzo P, et al. Normal Vibrational Analysis of the Syndiotactic Polystyrene $s(2/1)_2$ Helix. *J Phys Chem B* 2009;113:5059–71. doi:10.1021/jp809043w.
- [124] Sears WM, Hunt JL, Stevens JR. Raman scattering from polymerizing styrene. I. Vibrational mode analysis. *J Chem Phys* 1981;75:1589–98. doi:10.1063/1.442262.
- [125] Wilson EB. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Phys Rev* 1934;45:706–14. doi:10.1103/PhysRev.45.706.
- [126] Gardner AM, Wright TG. Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes. *J Chem Phys* 2011;135:114305. doi:10.1063/1.3638266.
- [127] Sears WM, Hunt JL, Stevens JR. Raman scattering from polymerizing styrene. II. Intensity changes as a function of conversion. *J Chem Phys* 1981;75:1599–602. doi:10.1063/1.442263.
- [128] Miller FA. Misassignment of the strong Raman band near 1000 cm^{-1} in some substituted benzenes, and the Herzberg versus Wilson convention for numbering the vibrations of benzene. *J Raman Spectrosc* 1988;19:219–21. doi:10.1002/jrs.1250190313.
- [129] Fontana M, Chapron D, Kauffmann T, Bourson P. Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux. *Tech Ing à paraître*.
- [130] Dorobantu Bodoc M, Prat L, Xuereb C, Gourdon C, Lasuye T. Online Monitoring of Vinyl Chloride Polymerization in a Microreactor Using Raman Spectroscopy. *Chem Eng Technol* 2012;35:705–12. doi:10.1002/ceat.201100564.
- [131] Santos JC, Reis MM, Machado RAF, Bolzan A, Sayer C, Giudici R, et al. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:7282–9. doi:10.1021/ie034278m.
- [132] Xu L, Li C, Ng KYS. In-Situ Monitoring of Urethane Formation by FTIR and Raman Spectroscopy. *J Phys Chem A* 2000;104:3952–7. doi:10.1021/jp992622g.
- [133] Fischer D, Sahre K, Abdelrhim M, Voit B, Sadhu VB, Pionteck J, et al. Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements. *Comptes Rendus Chim* 2006;9:1419–24. doi:10.1016/j.crci.2006.06.006.
- [134] Chevrel M-C, Brun N, Hoppe S, Falk L, Chapron D, Bourson P, et al. Rheo-Raman: A Promising Technique for In Situ Monitoring of Polymerization Reactions in Solution. *IndEngChemRes* 2012;51:16151 – 16156. doi:10.1021/ie302054k.
- [135] Parnell S, Min K, Cakmak M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. *Polymer* 2003;44:5137–44. doi:10.1016/S0032-3861(03)00468-3.
- [136] McCreery RL. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons; 2005.
- [137] Maréchal A. Relations entre caractéristiques de la pollution particulaire et paramètres optiques dans les eaux résiduaires urbaines. phdthesis. Institut national polytechnique de Lorraine, 2000.
- [138] Birdi KS. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, Fourth Edition. CRC Press; 2015.
- [139] Tontrup C. Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée. phdthesis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.
- [140] Vanous RD. Understanding nephelometric instrumentation. *Am Lab* 1978;10:67.
- [141] Berrocal E, Sedarsky DL, Paciaroni ME, Meglinski IV, Linne MA. Laser light scattering in turbid media Part I: Experimental and simulated results for the spatial intensity distribution. *Opt Express* 2007;15:10649–65. doi:10.1364/OE.15.010649.
- [142] Mokhtari T, Sorensen CM, Chakrabarti A. Multiple-scattering effects on static light-scattering optical structure factor measurements. *Appl Opt* 2005;44:7858–61. doi:10.1364/AO.44.007858.

Résumé

Mots-clés : suivi *in situ*, macroémulsion du styrène, spectrométrie Raman, diffusion élastique

Le développement de techniques de suivi *in situ* de réactions de polymérisation en émulsion est un véritable enjeu, motivé par le désir d'établir des relations entre structure, propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage du latex final. Par ailleurs, ces techniques fournissent des informations sur les phénomènes chimiques et physico-chimiques mis en jeu qui contribuent à une meilleure compréhension. Des études récentes montrent que la spectroscopie Raman peut être une technique adaptée à cette problématique, de par sa simplicité de mise en œuvre (transportabilité, adaptabilité de l'appareillage, etc.), la performance de la mesure (temps d'acquisition de l'ordre de la seconde) et la richesse des informations fournies (de l'échelle moléculaire à celle du matériau).

L'objectif de notre travail a été de déterminer le potentiel de la spectroscopie Raman quant au contrôle de la polymérisation en macroémulsion du styrène tant au niveau du bon déroulement de la réaction (conversion...) qu'au niveau des propriétés du latex formé (stabilité...).

Pour réaliser ce travail expérimental, un pilote de polymérisation a été installé pour la première fois au sein du laboratoire des Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS). La particularité de notre système est qu'il a été conçu pour conserver le maximum de liberté pour la réalisation de l'étude spectroscopique (montages optiques). La première partie de notre projet a donc été de déterminer un protocole adapté à ce pilote, tant au niveau de la réalisation de la synthèse de latex de polystyrène stabilisé qu'au niveau de l'acquisition de données spectroscopiques.

Par la suite, nous avons démontré que la spectroscopie Raman était une technique adaptée au suivi *in situ* de la cinétique de polymérisation du styrène en macroémulsion. Le suivi du taux de conversion du styrène en polystyrène a été réalisé selon deux méthodes qui reposent sur des principes différents : la première basée sur la variation de l'aire de bandes spécifiques est une approche classique de la quantification de cette grandeur alors que la deuxième, basée sur la modification de la position d'une bande commune au monomère et à son polymère est une méthode innovante. A partir de ces données expérimentales et grâce à une méthode de filtrage adaptée, la quantification de la vitesse de polymérisation a été proposée pour la première fois. Ces données expérimentales ont été comparées à la théorie mécanistique et cinétique de référence de ce procédé, ainsi qu'à de précédents résultats expérimentaux, obtenus par d'autres

techniques. Alors que les résultats expérimentaux s'accordent, ils montrent tous une déviation par rapport à la théorie.

Enfin, par l'étude approfondie de la variation de l'aire d'une bande de référence, commune au monomère et au polymère, nous avons démontré que la spectroscopie Raman était sensible au phénomène de diffusion élastique, diffusion du faisceau laser par les éléments dispersés dans le milieu réactionnel. Cela se traduit par une modification de l'intensité du signal collecté et permet donc de détecter une transition caractéristique du procédé de polymérisation étudié : la disparition des gouttelettes réservoir de monomère, qui apparaît vers 40% de conversion dans le cas du styrène.

Summary

Keywords : *in situ* monitoring, styrene macroemulsion, Raman spectrometry, elastic light scattering

The development of *in situ* monitoring techniques of emulsion polymerization reactions is a real current challenge. First, it may help establish relations between the structure, the physicochemical properties and the performance properties of final latexes. Moreover, it brings a better understanding of chemical and physicochemical phenomenon that happened. Easy installation, performance of measures and abundance of information gathered (from molecular to material scales) make the Raman spectroscopy an adequate technique for this kind of issue, as shown in recent studies.

The main goal of that work was to demonstrate the capacity of the Raman spectroscopy to control the polymerization of styrene via macroemulsion process, in terms of smooth reaction process (conversion, ...) and final properties of the latex (stability, ...).

This work was carried in the laboratoire des Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) where a polymerization pilot was implemented for the first time. The latest has been designed in order to ensure a maximum freedom for spectroscopic measurements (optical setup). Because of this special design, the first part of this work was to adapt experimental conditions, in terms of polymer latex synthesis and spectroscopic data acquisition.

Thereafter, we proved that Raman spectroscopy could be a suitable technique for real time *in situ* conversion monitoring in the case of the polymerization of styrene via macroemulsion process. The monomer conversion monitoring has been realized in two different methods: the first one is well-known and is based on monitoring changes in the normalized Raman signal of

specific band and the second one is an innovative method that is based on the Raman shift of a common band of styrene and polystyrene. On the basis of these experimental data and using a suitable smoothing method, the polymerization rate was quantified for the first time. The results were compared to the theory of this polymerization process and previous experimental results from other experimental techniques. Whereas experimental results show similarities, they all show a deviation from the theory.

Finally, an in-depth study of the impact of the heterogeneity of the reaction media on the Raman signal has been made. We have demonstrated that this latest was sensitive to elastic scattering of light by dispersed particles. The influence of elastic scattering on the intensity of the collected Raman signal makes the Raman spectroscopy a suitable method to detect a specific transition of the polymerization process: the disappearance of monomer droplets around 40 % of conversion in case of styrene.